

М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

**О ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАТ
ЛЕГКИХ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ ХЛОРОАММИНОВЫХ РЯДОВ**

За последние годы в результате работы коллектива лаборатории кристаллографии ИОНХ под руководством проф. Г. Б. Бокия, было определено строение целой серии кристаллов хлороамминовых соединений четырех- и двухвалентной платины [1, 2, 3, 4]. Обзор кристаллохимии этих соединений дан в обобщающей работе проф. Г. Б. Бокия [5].

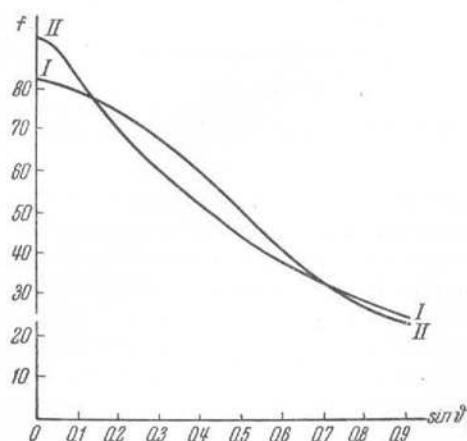
Существенное значение имеет второй этап исследования — уточнение междуатомных расстояний. Достаточно прецизионное определение расстояний в комплексах позволило бы дать ответы на целый ряд тонких кристаллохимических вопросов; например, позволило бы выявить влияние различных химических факторов на междуатомные расстояния металла-аддена: влияние валентности комплексообразующего атома, наличия или отсутствия ионов внешней сферы, количества их, величины и знака их заряда и, наконец, влияние такого фактора, как химическая индивидуальность других аддендов комплекса (в особенности адденда, расположенного в транс-положении). В лаборатории кристаллографии ИОНХ был проведен ряд исследований в направлении уточнения расстояний в решенных ранее структурах. Этим вопросам были посвящены дипломные работы студентов МГУ Г. Н. Тищенко (о транс-тетраглородиамминплатине) и Е. М. Романовой (о транс-дихлоротетраминхлориде четырехвалентной платины), выполненные под руководством автора [6, 7], и работа автора по исследованию дихлородиамминплатины. Накопленный материал позволяет сделать некоторые общие заключения о точности определения координат атомов хлора и аммиачных групп в присутствии атома платины. Эти заключения могут иметь общее значение при оценке величины вероятной ошибки при определении междуатомных расстояний в аналогичных случаях: при соотношении между атомными номерами элементов порядка 4 : 1 (Pt и Cl) и порядка 8 : 1 (Pt и NH₃).

1. Теоретический расчет средней ошибки в определении координат атомов по формулам, предложенными А. И. Китайгородским [8], в данном случае наталкивается на целый ряд затруднений.

Формулы А. И. Китайгородского основаны на определенной аппроксимации кривой атомного рассеяния; предполагается, что f — кривая, атомный фактор в функции $\frac{\sin \Phi}{\lambda}$, может быть представлена зависимостью типа $f = Ke^{-as}$, где $s = 2\pi \frac{2 \sin \Phi}{\lambda}$, а K и a — параметры, различные для разных элементов.

Робертсоном в связи со структурным исследованием платинового фталоцианина (излучение λ_{Cu}) на основе его экспериментальных данных была построена кривая рассеяния атома платины [9]. Как видно из фиг. 1, аппроксимация этой экспериментальной кривой (кривая I) формулой типа Ke^{-as} (кривая II) является чрезвычайно грубой. К такому же результату привели попытки использования данных, полученных из экспериментальных значений структурных факторов в случае трансдихлородиаминплатины (излучение λ_{Mo}).

Существенно отметить также, что значение параметра α получилось во всех трех случаях различным: 0,19 (кривая Робертсона), 0,07 и 0,10 (наши данные). Поскольку в формулу средней ошибки в определении координаты параметр α входит в степени $5/2$, это различие становится довольно существенным.



Фиг. 1. Кривая рассеяния атома платины I — экспериментальная кривая по данным Робертсона; II — аппроксимация кривой рассеяния формулой Ke^{-as}

о подобии кривых рассеяния разных соединений. Выражается это подобие в равенстве параметров α для всех атомов. Такое приближение можно считать справедливым для структур чисто органических соединений (без тяжелых атомов); однако оно безусловно неверно при наличии столь разных по рассеивающей способности атомов, как Pt, Cl и группы NH_3 . Правда, при расчете слагаемого формулы, связанного с первым из указанных источников ошибок, можно в качестве α взять его значение для атомной кривой самого тяжелого атома, так как обрыв ряда Фурье обусловливается главным образом присутствием атомов, обладающих наибольшей рассеивающей способностью. Но подобное упрощение не будет сколько-нибудь справедливым в применении ко второму слагаемому той же формулы. Необходимо учесть, что кривые рассеяния тяжелых атомов идут более полого, чем легких, т. е. характеризуются меньшими по величине значениями α . И если с увеличением α уменьшаются ошибки, связанные с обрывом ряда, то, наоборот, ошибки, обусловленные неточностью оценки интенсивности, с возрастанием α увеличиваются.

Таким образом, параметры α кривых рассеяния легких атомов должны играть более существенную роль при расчете второго слагаемого формулы.

Нет необходимости подчеркивать, что в настоящее время мы еще не умеем достоверно определять форму кривых атомного рассеяния разных

Следует остановиться и на другой стороне вопроса. Схема А. И. Китайгородского учитывает два источника ошибок: 1) обрыв ряда Фурье, суммированием которого получено распределение электронной плотности или «междудатомной функции», 2) ошибки измерения интенсивности и расчета структурных факторов (неучет поглощения, экстинкции и других факторов). Соответственно этому, формула ошибки в координатах максимумов состоит из двух слагаемых. Параметр α входит в каждое из этих слагаемых. В процессе расчета ошибки в определении координат приходится делать предположение

элементов, входящих в состав сложного соединения. Таким образом, применение существующих теоретических формул к соединениям рассматриваемого типа наталкивается на значительные затруднения и может дать лишь очень приблизительный критерий точности. Повидимому, это применение следует ограничить областью сопоставления величин ошибок (вычисление их отношения) в разных условиях: для различных атомов в одной и той же структуре, для одинаковых атомов в родственных структурах, при работе методом проекций и методом сечений и т. д. При вычислении относительных ошибок неточность самих формул становится не столь существенной.

Формулы А. И. Китайгородского дают среднее значение ошибки в определении координат максимумов. Эта величина имеет непосредственный практический смысл при условии наличия многих максимумов, по которым могут быть найдены одни и те же координаты или одно и то же междуатомное расстояние. При наличии же лишь одного максимума действительная ошибка может быть и меньше и больше этого среднего значения. Обрыв ряда Фурье и неточное знание величины структурных факторов приводят к значительной неравномерности хода значений электронной плотности $\rho(\vec{r})$ (междуатомной функции $-P(\vec{r})$) между максимумами, отвечающими атомам. Этот неравномерный фон накладывается на реальные максимумы электронной плотности, в результате чего происходит смещение максимумов. Величина смещения всецело зависит от того, на каком расстоянии находятся реальный максимум и ложный максимум фона и каковы их относительные высоты. Если реальный максимум находится между двумя гребнями фона или если, наоборот, имеет место точное совпадение максимумов, исследователь находится в благоприятных условиях; если происходит частичное наложение, смещение может быть очень большим (тем большим, чем выше ложный максимум).

Если неравномерности фона невелики по сравнению с высотами реальных максимумов, действительная ошибка в определении положений этих максимумов будет близка к средней ошибке, рассчитываемой теоретически. Если же ложные максимумы имеют высоты того же порядка величины, что и максимумы, соответствующие атомам, реальная ошибка при определении координат атомов может отличаться от среднего значения очень сильно. В этих условиях понятие средней ошибки почти ничего не говорит исследователю.

Для того чтобы иметь хотя бы качественную оценку надежности получаемого в каждом конкретном случае результата, полезно строить графики значений функции $\rho(x, y, z)$ и $P(u, v, w)$ в районе каждого реального максимума. Графическое изображение ряда параллельных друг другу разрезов максимума вдоль каждого из координатных направлений позволяет судить о наличии или отсутствии существенных искажений в форме и положении максимума.

2. Анализ накопленного опытного материала по определению координат атомов Cl и группы NH₃ в комплексных соединениях платины позволяет на основе чисто экспериментальных данных дать некоторую оценку определения точности положений этих атомов в присутствии тяжелого атома. В настоящей статье будут использованы лишь результаты работ, к которым имел отношение автор — данные по структурам транс-тетрахлородиамминплатины [(NH₃)₂Cl₄Pt] (соли Жерара), транс-дихлоротетрамминхлорида платины [(NH₃)₄Cl₂Pt]Cl₂ (соли Гро) и транс-дихлородиамминплатины [(NH₃)₂Cl₂Pt] (хлорида второго основания Рейзе).

Исследование первого соединения производилось методом проекции электронной плотности и междуатомной функции по данным рентгенограмм, снятых на медном и молибденовом излучениях [6]. Проектирование произ-

водили вдоль направления [111], что позволило вычислить параметры каждого атома дважды по двум независимым максимумам.

Исследование транс- $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ производилось методом проекции и методом одномерных сечений междуатомной функции [7]. Исходные данные для построения одномерных сечений были взяты из рентгенограмм вращения при вращении кристалла вокруг направлений [001] и [100] на медном излучении. Параметры атомов были рассчитаны дважды — по различным исходным экспериментальным данным (по интенсивностям пятен рентгенограмм вращения вокруг [001] с привлечением недостающих отражений из второй рентгенограммы, и наоборот). Следует отметить, что вследствие несовершенства строения кристаллов пятна рентгенограммы были очень сильно размыты; поэтому точность оценки интенсивностей в этом случае была сравнительно низка.

Кристаллы транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ исследовались как методом проекций, так и методом расчета трехмерной междуатомной функции. Исходные данные были получены из серий рентгенограмм, снятых в камере фотографирования обратной решетки на молибденовом излучении. Проектирование вдоль трех различных направлений позволило получить несколько значений для каждого параметра атомов. В случае трехмерного синтеза междуатомной функции координаты атомов были получены по одному разу.

3. На фиг. 2—18 изображены некоторые наиболее типичные из максимумов, соответствующих атомам Cl и группам NH_3 и междуатомным расстояниям Pt—Cl и Pt— NH_3 в трех указанных структурах. Конкретные пояснения по каждому максимуму даны в подписях к рисункам.

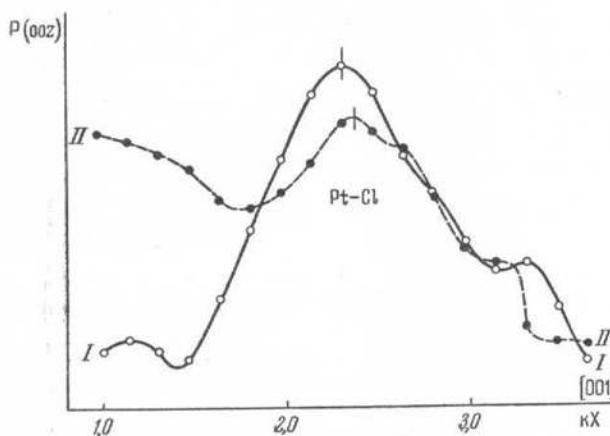
Ход кривых между максимумами, отвечающими центрам тяжести электронного облака атомов или концам междуатомных векторов, во всех случаях является неравномерным. Ложные максимумы обнаруживаются не только на кривых, представляющих результат исследования на медном излучении, но и на кривых, построенных на основании данных рентгенограмм, снятых на излучении λMo .

Одной из причин неравномерности хода кривых являются ошибки, допускаемые при оценке интенсивности отражений, и погрешности, связанные с трудностью учета фактора поглощения и других факторов интенсивности. Кривые фиг. 2, 3 и 4 иллюстрируют значение ошибок этого рода. Кривые фиг. 3 и 4 (сплошная и пунктирная) представляют собой результат расчета при разных способах оценки интенсивности: в одном случае интенсивности оценивались по маркам почернения (сплошная кривая), в другом — на основании сопоставления яркости α - и β -пятен рентгенограммы (пунктирная кривая).

Две кривые фиг. 2 изображают распределение междуатомной функции вдоль одной и той же прямой ячейки кристалла соли Гро (λCu), полученное из разных экспериментальных данных (разные рентгенограммы). Низкая точность оценки интенсивности (о причинах указывалось выше) и существенный обрыв ряда сильно сказались на контурах кривых. На обеих кривых фиг. 2 достаточно ясно выступает ложный максимум, накладывающийся на основной. На одной кривой он сдвигает основной максимум сильнее, на другой — значительно слабее. Расхождение равно $0,05 \text{ k}\ddot{\text{A}}$. Это число дает представление о возможном влиянии ошибок в оценке интенсивности в неблагоприятных условиях.

Второй, более существенной причиной присутствия ложных максимумов является обрыв ряда Фурье при расчете соответствующей функции $\rho(\vec{r})$ или $P(\vec{r})$. Этот обрыв ряда сохраняет свое значение и при работе на молибденовом излучении, несмотря на то, что при съемке кристаллов комплексных

соединений отражения никогда не охватывают всего дифракционного поля. Обрыв ряда в этом случае связан с быстрым убыванием кинематического фактора при увеличении угла отражения, что приводит к полному исчезновению всех отражений в области углов порядка $30-40^\circ$, хотя теоретический расчет (с учетом температурной поправки) показывает, что в этой области структурные факторы должны были бы иметь значения, лежащие в пределах отношения 1:100, где 100 принято значение наибольшего структурного фактора. Естественно, что последующий расчет структурных факторов путем деления интенсивности отражений на кинематический фактор приводит к возникновению обрыва ряда: весьма слабые, но замеченные



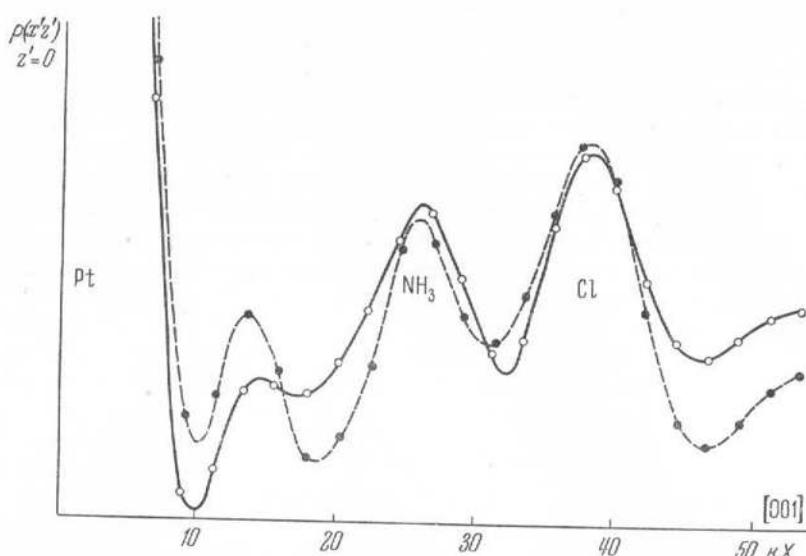
Фиг. 2. Транс- $[(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Pt}] \text{Cl}_2$; $\lambda \text{Сн}$. Распределение междуатомной функции вдоль прямой [001]

I — по пятнам рентгенограммы вращения вокруг [100] с привлечением недостающих отражений из рентгенограммы вращения вокруг [001]; II — по пятнам рентгенограммы вращения вокруг [001] с привлечением недостающих отражений из рентгенограммы вращения вокруг [100]

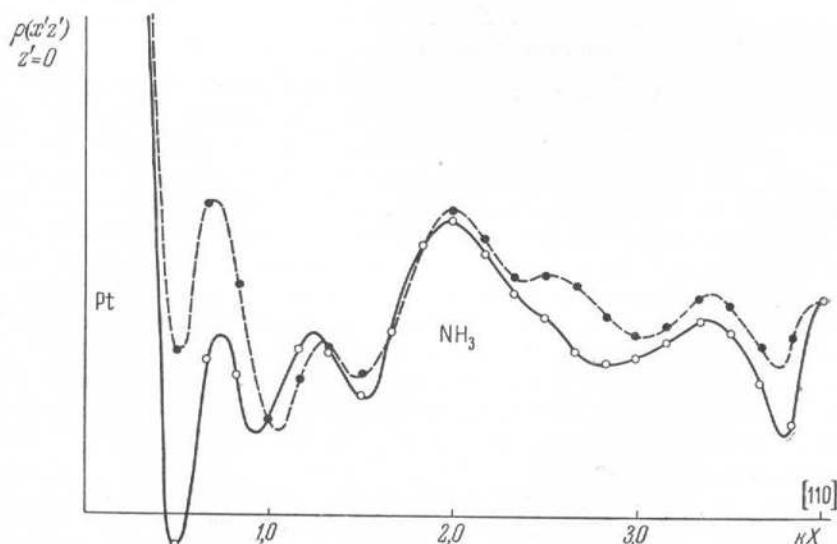
исследователем наиболее удаленные по ϑ отражения делятся на малый по величине кинематический фактор, в результате чего получаются $|F|^2$ -величины не столь уже малые, а незамеченные отражения остаются неучтеными. По этой же причине возрастает значение ошибок при оценке интенсивностей последних отражений. Для любого слабого отражения относительная ошибка при оценке интенсивности велика. После деления на кинематический фактор, она оказывается ощутимой и по абсолютной величине. С этой точки зрения крайне важно добиться увеличения интерференционного поля рентгенограммы до таких углов ϑ , при которых кинематический фактор начинает возрастать. Это позволит резко уменьшить ошибки, связанные как с погрешностями оценки интенсивности, так и обрывом ряда. Будущее покажет, позволит ли развивающаяся сейчас техника съемок при низких температурах ($\sim -100^\circ\text{C}$) достигнуть желательного в этом отношении эффекта.

Обычно $|F|^2$ -ряды используются лишь на предварительной стадии структурного исследования, при выяснении структурного типа кристалла. Для уточнения координат атомов строится распределение электронной плотности, поскольку максимумы электронной плотности являются более острыми, чем максимумы междуатомной функции.

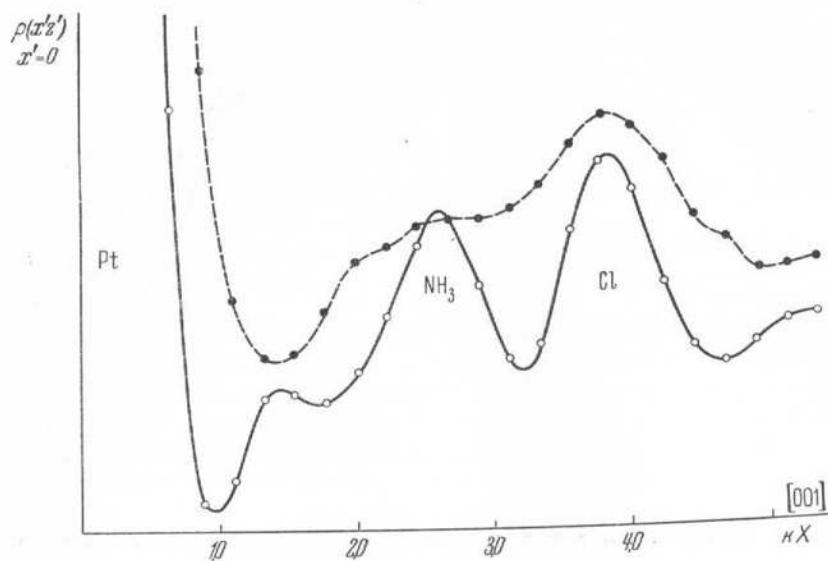
Сопоставление кривых, показанных на фиг. 9 и 10, 11 и 12, 13 и 14, с точки зрения сравнительной неравномерности фона, высоты ложных максимумов, искажающего влияния фона на профиль основного



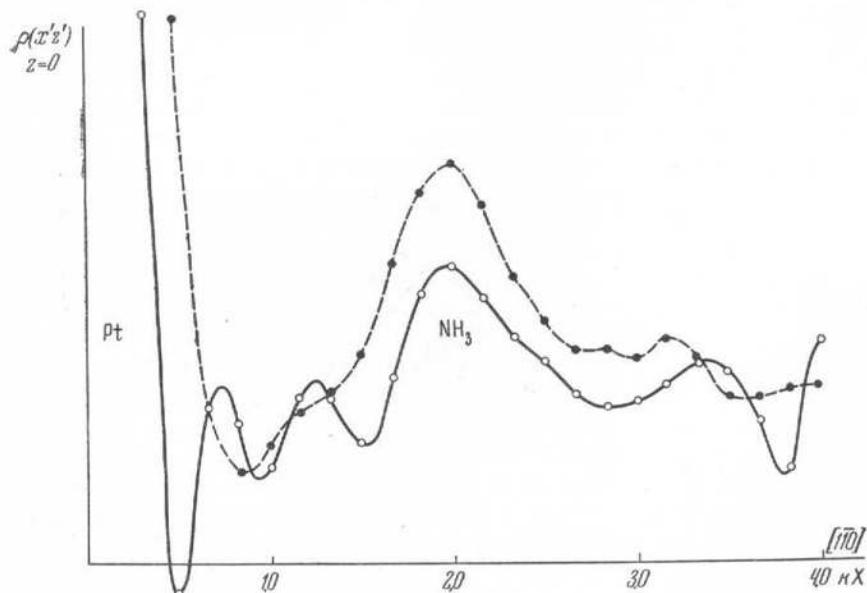
Фиг. 3. Транс- $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_4 \text{Pt}]$. Проекция электронной плотности на плоскость (110) при проектировании вдоль [111]; разрез через начало координат вдоль [001].
 — расчет при оценке интенсивностей по маркам почернения; - - - расчет при оценке интенсивностей путем сопоставления α - и β -отражений



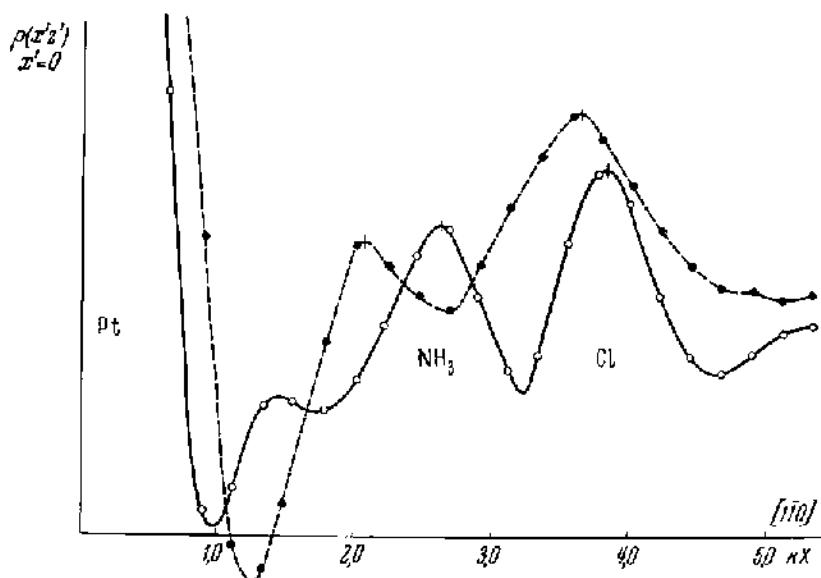
Фиг. 4. То же, что и фиг. 3. Разрез через начало координат вдоль [110]



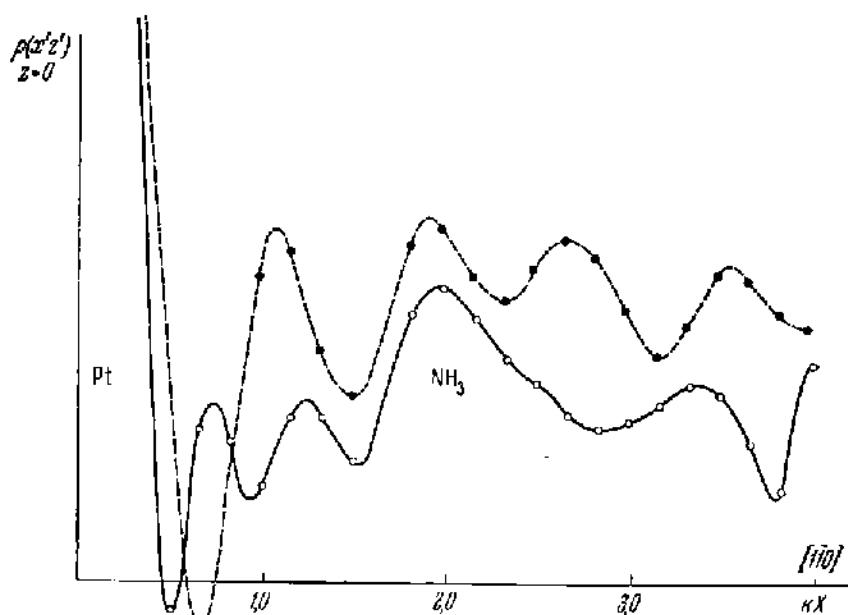
Фиг. 5. То же, что и фиг. 3. Разрез через начало координат вдоль [001]
 λ Mo; — расчет по экспериментальным данным; — — расчет по экспериментальным
 данным с температурной поправкой для повышения сходимости ряда



Фиг. 6. То же, что и фиг. 5. Разрез через начало координат вдоль [110]



Фиг. 7. То же, что и фиг. 3. Разрез через начало координат вдоль [001]:
— расчет по данным рентгенограммы, снятой на молибденовом излучении;
- - - расчет по данным рентгенограммы, снятой на медном излучении



Фиг. 8. То же, что и фиг. 7. Разрез через начало координат вдоль [110]

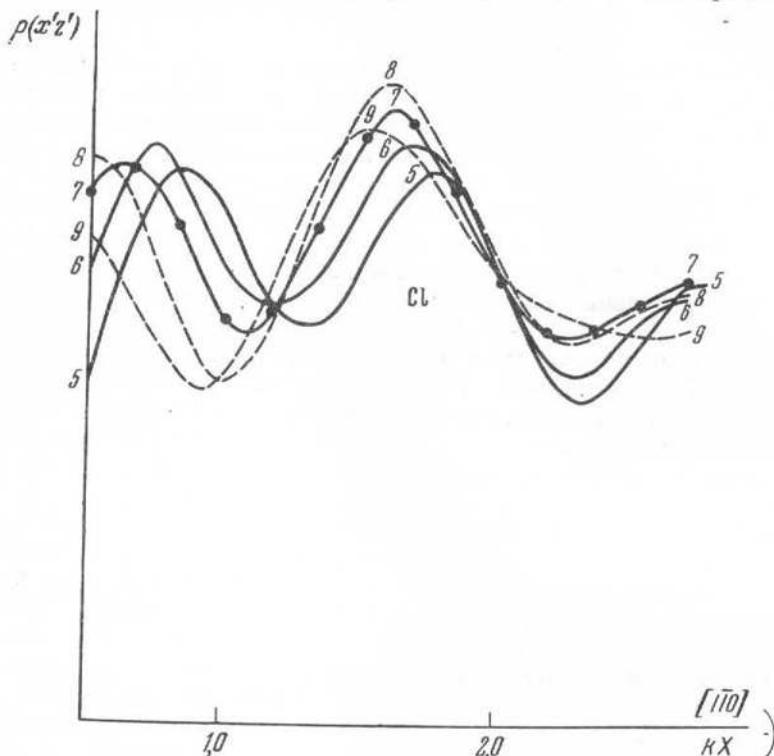
максимума, позволяет прийти к несколько неожиданному заключению, что во многих случаях построение междуатомной функции дает лучшие результаты, чем построение электронной плотности в аналогичных условиях. Это связано, повидимому, с тем, что при переходе от $|F|^2$ -величин к F -величинам происходит уменьшение интервала значений, в котором лежат все коэффициенты ряда Фурье, и, следовательно, отрицательная роль обрыва ряда резко возрастает. Если, например, коэффициент, при котором происходит обрыв $|F|^2$ -ряда, составляет 0,01 от наибольшего по величине коэффициента, то при построении F -ряда из тех же экспериментальных данных обрыв будет происходить при коэффициенте, равном лишь 0,1 наибольшего.

Поскольку в соединениях рассматриваемого типа речь идет об определении положений небольших по величине максимумов, обязанных атомам Cl и группам NH_3 , искажения, вносимые волнами обрыва, могут быть очень велики. Расчет междуатомной функции должен поэтому давать лучшие результаты, чем вычисление электронной плотности. С другой стороны, вследствие меньшей остроты максимумов, распределение междуатомной функции часто скрывает детали картины, в особенности при частичном наложении реальных максимумов на проекции. Вопрос о выборе того или другого распределения следует решать отдельно в каждом конкретном случае.

В связи с изложенным приобретает некоторый интерес проверка на исследуемых кристаллах отвергнутого в последнее время метода повышения сходимости ряда путем введения искусственной температурной поправки. Такая проверка была проведена для кристаллов соли Жерара. На фиг. 5 и 6 сплошные кривые изображают результат расчета $\rho(x)$ и $\rho(y)$ без введения температурной поправки, пунктирные — с учетом такой поправки. Хотя величина введенного температурного фактора была сравнительно невелика (неравномерности хода кривых не уничтожены до конца), размытие максимумов настолько значительно, что два пика, расположенные на расстоянии $1,8 kX$, практически не разрешаются. Даже при отсутствии такого наложения точность определения положения максимумов резко понижается. Таким образом, введение температурной поправки в качестве средства повышения сходимости ряда здесь рекомендовать нельзя. Для достижения этой цели, как было отмечено выше, может оказаться более целесообразным использование междуатомной функции, а не электронной плотности.

4. На всех кривых, изображающих распределение электронной плотности вокруг атома хлора или междуатомной функции вблизи максимума Pt—Cl, реальный максимум выявляется четко. Однако вид кривых существенно зависит от того, какое излучение было использовано: медное или молибденовое. При работе методом проекций на медном излучении, как видно из фиг. 9 и 10 ложные максимумы имеют высоты, сопоставимые с высотами реальных максимумов, а в последовательных разрезах распределений положения максимумов сильно смещаются. Искажающее влияние ложных максимумов очень значительно. В особенности это относится к кривой распределения электронной плотности. Правда, распределение, показанное на фиг. 9, является самым искаженным из всех случаев распределения электронной плотности вблизи атомов хлора, с которыми нам приходилось встречаться. Но и в любом случае, при использовании медного излучения для построения проекций, точность фиксации положения атома Cl чрезвычайно низка; повидимому, она не превышает $0,1 kX$. Ясно, что метод проекций на медном излучении может быть использован лишь при поисках принципиального мотива структуры — для нахождения позиции атомов хлора, но не для уточнения координат этих атомов.

Проекции, построенные по отражениям, полученным при работе на молибденовом излучении, несравненно лучше. Ложные максимумы значительно ниже и, как следствие, контуры основного максимума гораздо ровнее и симметричнее (фиг. 11, 12, 13, 14 и 15). Данные по транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$ [6] и кристаллам транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ дают представление о точности определения координат в этом случае. При исследовании соли Жерара одна и та же, по существу, проекция строилась пять раз: проекция электронной плотности при оценке интенсивности по маркам почертования без учета и с учетом температурного фактора; та же проекция при

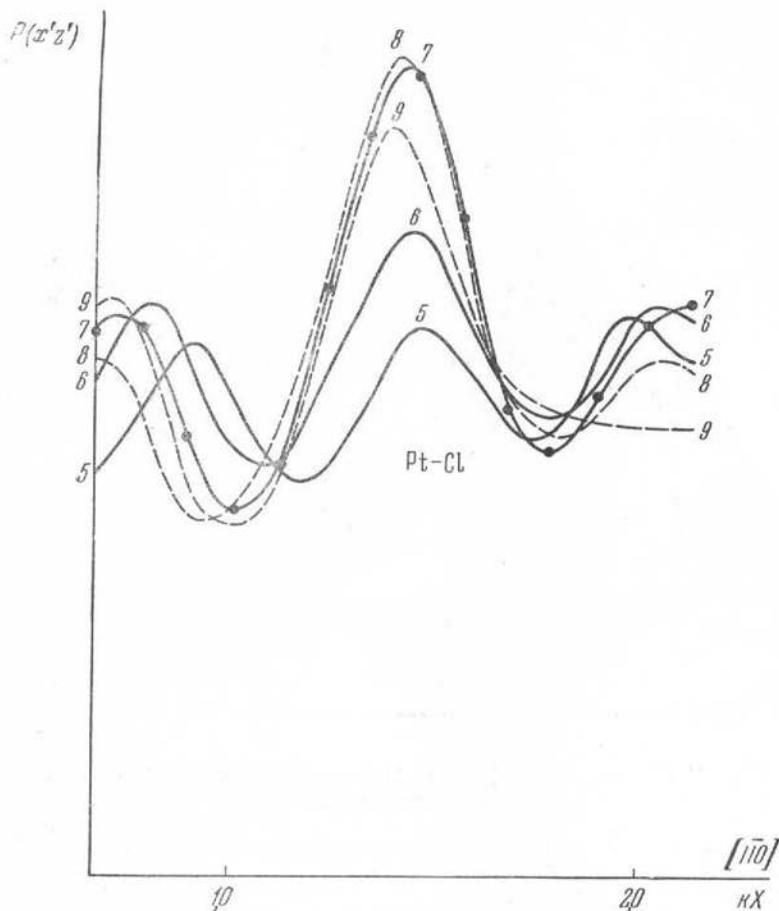


Фиг. 9. Транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$. Проекция на плоскость (110) при проектировании вдоль [111]; параллельные разрезы проекции вдоль [110]; расстояния между разрезами $0,22 \text{ kX}$, проекция электронной плотности на медном излучении

оценке интенсивности по шкале $\alpha-\beta$ -отражений; проекция междуатомной функции при тех же двух способах оценки интенсивности. Проекция содержит два независимых максимума, соответствующих атомам хлора. Минимальное из 10 значений, полученных для расстояния Pt—Cl, оказалось равным 2,23, максимальное — 2,34. Если не учитывать этих двух наиболее резко отклоняющихся от остальных значений, числа ложатся довольно кучно: от 2,27 до 2,325 kX . Среднее значение расстояния Pt—Cl равно 2,30 kX , среднее отклонение от этого значения — 0,025 kX , максимальное отклонение — 0,07 kX .

При исследовании кристаллов транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ координаты атомов хлора были определены по проекциям дважды: по проекциям на плоскости (001) и (010) и при проектировании вдоль направления [110]. В первом случае расстояние Pt—Cl оказалось равным 2,31 kX , во втором — 2,33 kX . По отдельным координатам максимальное расхождение равно 0,04 kX .

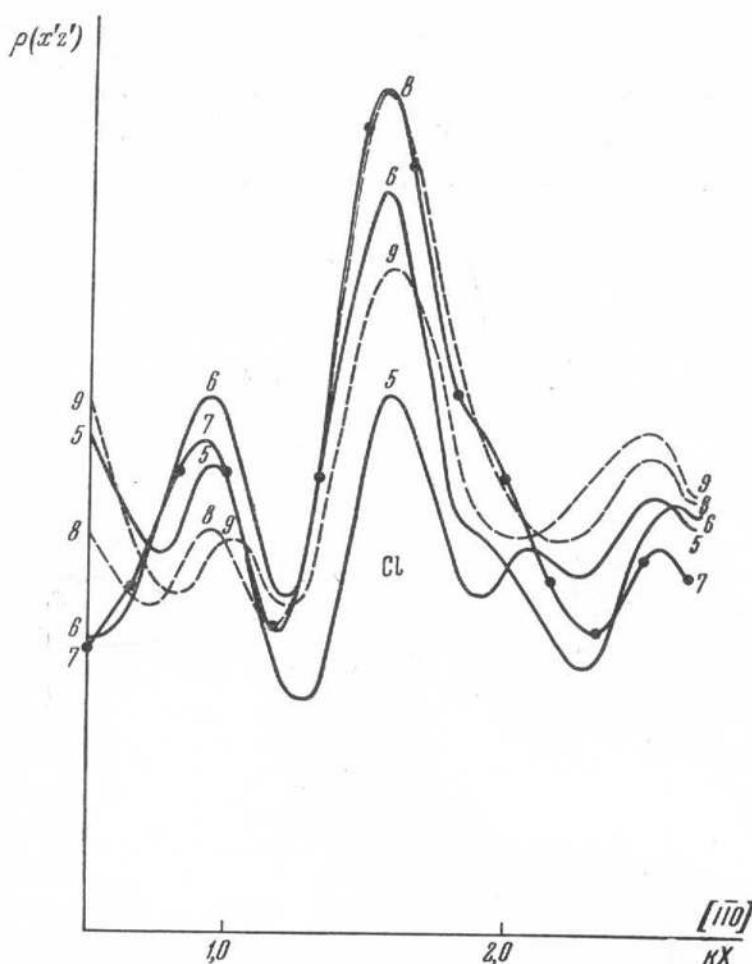
Эти результаты приводят к заключению, что при определении положения атома Cl по индивидуальному максимуму на проекции, построенной по данным, полученным на молибденовом излучении, возможная ошибка обычно составляет не более 0,04—0,05 kX . При усреднении результата определения координат нескольких максимумов — средняя ошибка снижается приблизительно до 0,02—0,03 kX .



Фиг. 10. То же, что и фиг. 9. Проекция междуатомной функции на медном излучении.

В структуре соли Рейзе междуатомные расстояния определялись не только методом проекций, но и методом расчета трехмерной междуатомной функции. Полностью симметричный и очень острый максимум кривой фиг. 17 говорит сам за себя. Если сопоставить средние ошибки, рассчитанные по теоретическим формулам, предложенными А. И. Китайгородским для двумерного и трехмерного случая, то для данного соединения они будут относиться приблизительно как 2 : 1. Поэтому для трехмерного случая реальны значения 0,01 kX при усреднении нескольких результатов и 0,02—0,025 kX при наличии одного лишь результата, как это имеет место в данном случае.

В таблице указаны расстояния Pt—Cl, в разных комплексных соединениях платины. Анализ возможных ошибок показывает, что в общем



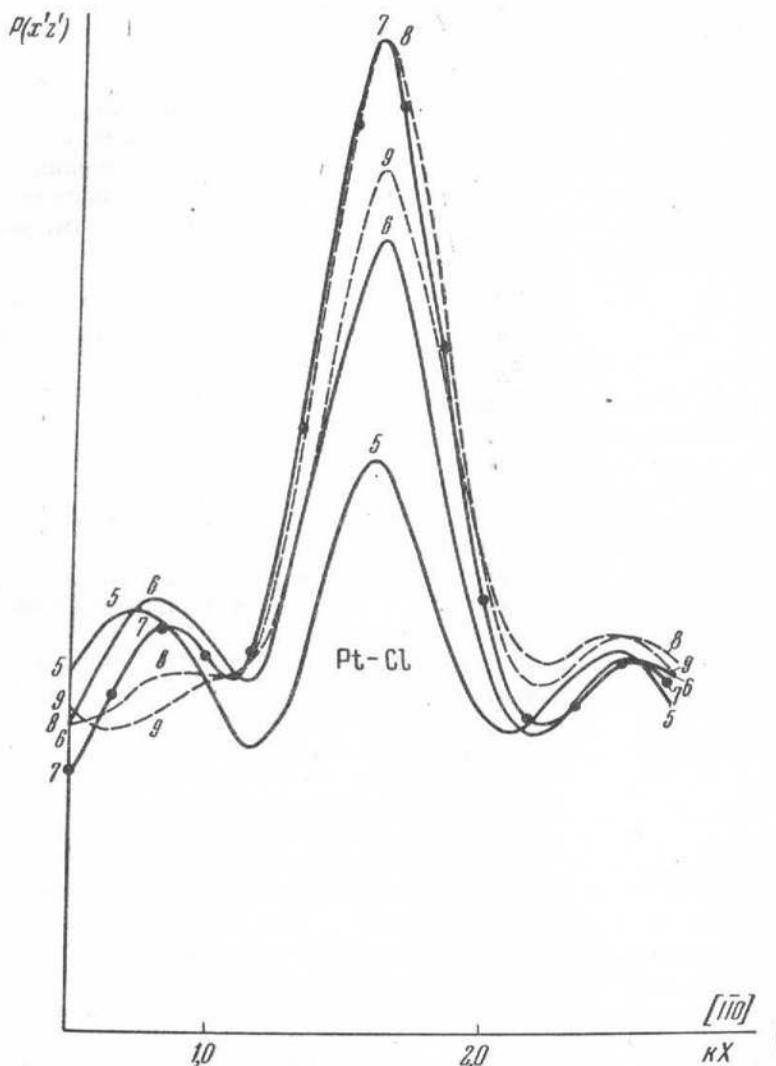
Фиг. 11. То же, что и фиг. 9. Проекция электронной плотности на молибденовом излучении

Таблица

Наименование соли	Расстояние Pt—Cl kX	Метод исследования	Реальная точность kX	
$K_2[PtCl_6]$	2,33 [5]	Сечение междуатомной функции	0,02—0,03	[10]
Транс- $[(NH_3)_2Cl_4Pt]$	2,30 [4]	Проекция электронной плотности и междуатомной функции	0,02—0,03	[6]
Транс- $[(NH_3)_4Cl_2Pt]Cl_2$	2,32 [2]	Сечение междуатомной функции	0,05	[7]
Транс- $[(NH_3)_2Cl_2Pt]$	2,32 [2]	Проекция междуатомной функции	0,04	Автор
Транс- $[(NH_3)_2Cl_2Pt]$	2,30 [2]	Сечение междуатомной функции	0,02—0,03	»
$K [PtCl_3(NH_3)]$	2,32 [1]	Сечение междуатомной функции *	—	[4]
$K [PtCl_3(NH_3)]$	2,35 [2]	Сечение междуатомной функции	0,03	[4]

* Электронографическое исследование

нет оснований утверждать, что в разных соединениях это расстояние вариирует. Практически расстояние Pt — Cl во всех случаях одно и то же — порядка $2,32 \text{ \AA}$ с точностью до $0,02 \text{ \AA}$, независимо от валентности атома Pt.



Фиг. 12. То же, что и фиг. 9. Проекция междуатомной функции на молибденовом излучении

5. Теоретические формулы для средней ошибки позволяют сопоставить точность определения координат различных атомов. Средние ошибки для атомов с атомными номерами Z_1 и Z_2 должны относиться друг к другу как

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{Z_i}{Z_1}\right)^2} : \sqrt{\sum_{i=1}^n n_i \left(\frac{Z_i}{Z_2}\right)^2} = z_2 : z_1$$

Здесь n — число атомов одного сорта; суммирование производится по всем сортам атомов (i). Это отношение следует считать лишь приближенным.

Для отношения средних ошибок в определении положений групп NH_3 и атомов Cl в структурах транс- $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_4\text{Pt}]$ и транс- $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2\text{Pt}]$ оно дает значение 1,7. Таким образом, согласно теоретической формуле, точность определения координат групп NH_3 должна быть лишь немногого ниже той точности, с которой фиксируются атомы хлора. В действительности положение совсем иное.

В соли Жерара расстояние Pt— NH_3 удалось определить сравнительно точно. При различных условиях расчета проекций по данным рентгенограмм (молибденовое излучение) были получены значения 1,93; 1,95; 1,99; 2,01; 2,02; 2,07 kX [7]. Среднее значение равно 2,00 kX . Средняя ошибка 0,05, максимальное отклонение от среднего значения 0,07 kX .

При исследовании кристаллов транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ расхождения в координатах групп NH_3 , полученных по разным проекциям, оказались гораздо большими:

$$x_N = 1,47; 1,47; 1,43$$

$$y_N = -0,94; -1,10$$

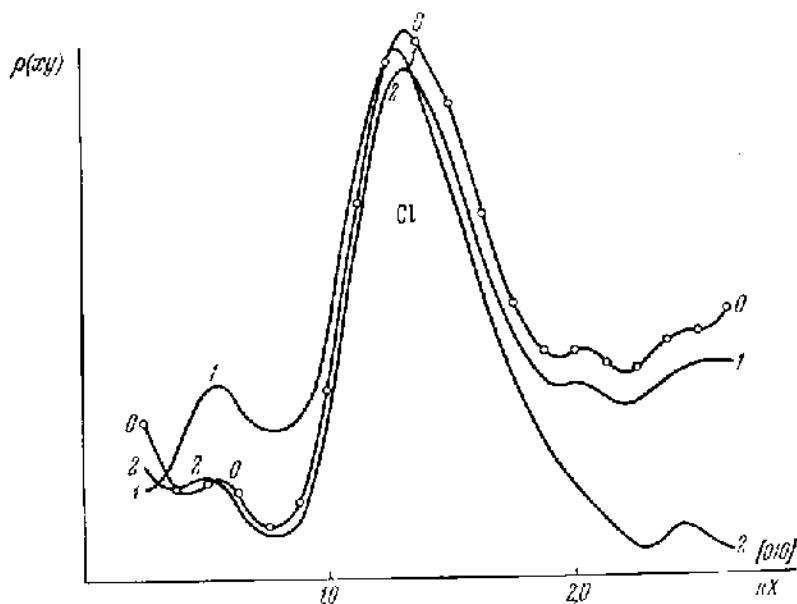
$$z_N = 1,26; 1,40$$

Расстоянию Pt— NH_3 можно приписать любое значение от 2,05 до 2,24 kX . Низкая точность определения координат групп NH_3 связана, повидимому, с тем обстоятельством, что ложные максимумы проекций имеют высоты одного порядка с высотами максимумов, соответствующих группам NH_3 , что хорошо видно на фиг. 6 и 16. В этих условиях все зависит от характера наложения реальных и ложных максимумов. Например, кривые фиг. 16 имеют очень неправильные контуры, что свидетельствует о наложении максимумов и о большом смещении положения реального максимума.

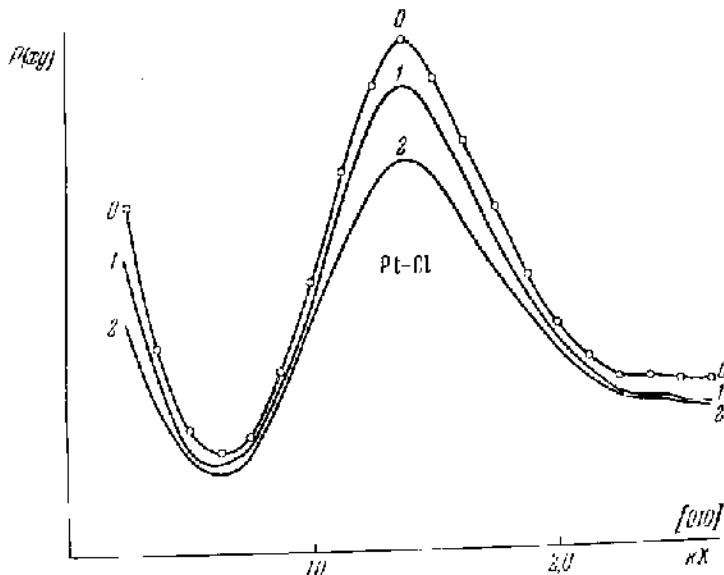
Метод сечений дает значительно лучшие результаты. Максимум кривой фиг. 18 вполне симметричен. Однако колебания фона и здесь очень значительны. В данном случае реальный максимум не искажен; однако с такой возможностью приходится считаться. Таким образом, и в трехмерном случае при определении координат групп NH_3 ошибка может быть довольно значительна. Построение разрезов максимума позволяет ориентироваться в величинах возможных ошибок.

Пунктирные кривые фиг. 7 и 8 дают представление об искажающем влиянии обрыва ряда на положении максимумов, соответствующих группам NH_3 при работе на медном излучении. Максимум на графике фиг. 7 смещен на 0,53 kX . На фиг. 8 кривая имеет три равных по высоте максимума. Если не знать заранее, где должна быть расположена амиачная группа, то любой из этих максимумов можно приписать этой группе. Медное излучение не только не позволяет уточнить координат групп NH_3 в присутствии атомов Pt, но подчас не позволяет даже фиксировать их приблизительное положение, как это было при первоначальном исследовании структуры соли Жерара [1].

В отношении расстояний Pt— NH_3 в настоящее время имеются лишь два результата, за достоверность которых мы могли бы ручаться. Это расстояние в $2,00 \pm 0,04 kX$ в структуре соли Жерара, определенное по проекциям электронной плотности и междугородней функции в разных условиях (λ Mo), и расстояние в $2,17 \pm 0,04 kX$ в структуре кристаллов транс- $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2\text{Pt}]$, определенное путем расчета трехмерной междугородней функции (λ Mo). Можно таким образом утверждать, что в отличие от расстояния Pt—Cl расстояние Pt— NH_3 меняется при переходе от одной структуры к другой довольно существенно. Остается неясным, связано ли это изменение с различием валентности атома Pt или с чисто структурными особенностями кристаллов.

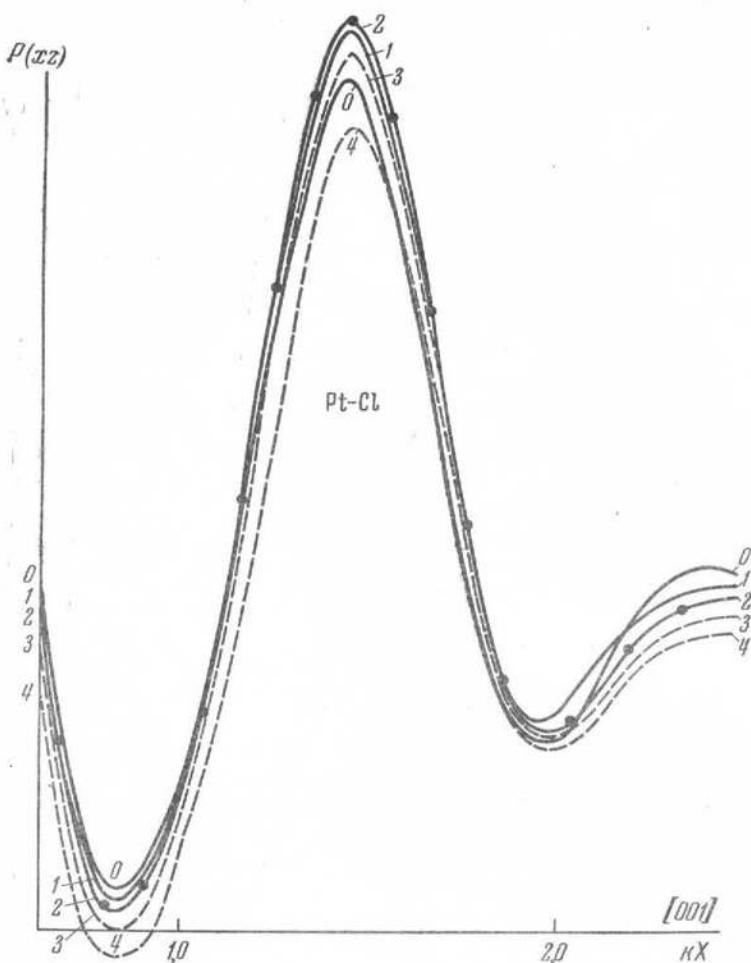


Фиг. 13. Транс- $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}] \cdot 2\text{Mo}$. Проекция на плоскость (001); параллельные разрезы вдоль [010]; расстояния между разрезами $0,17 \text{ } \kappa X$; проекция электронной плотности



Фиг. 14. То же, что и фиг. 13. Проекция межатомной функции

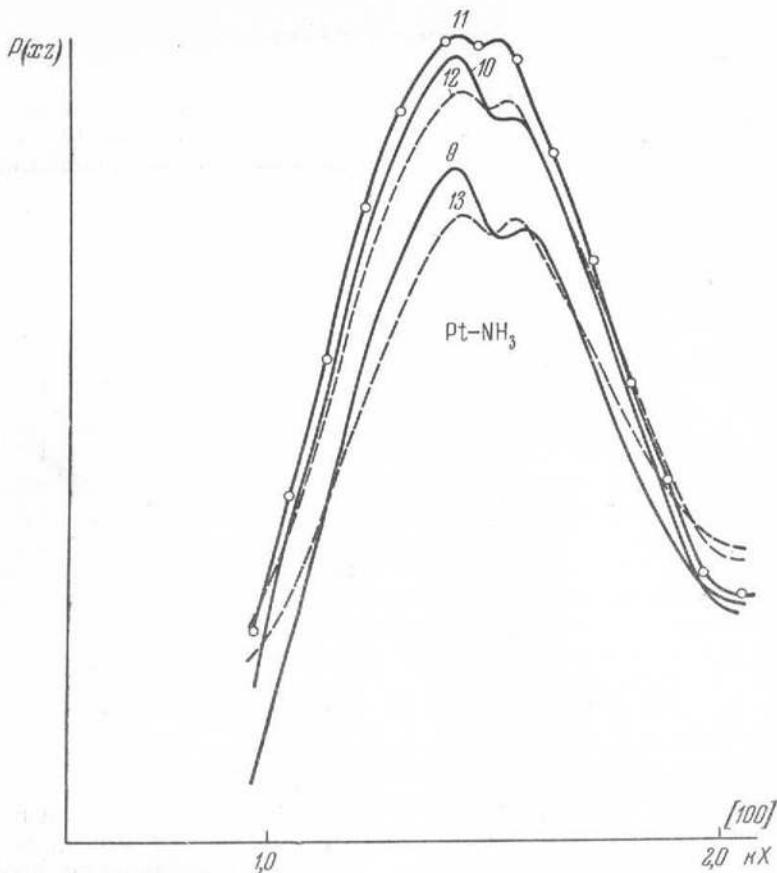
6. Полученные результаты дают представление о возможности выявления структурной характеристики одного из важнейших законов химии комплексных соединений — закона трансвлияния. Требуется показать, существует ли какая-нибудь разница в расположении металла — адденд в зависимости от того, какой второй адденд находится в транс-положении



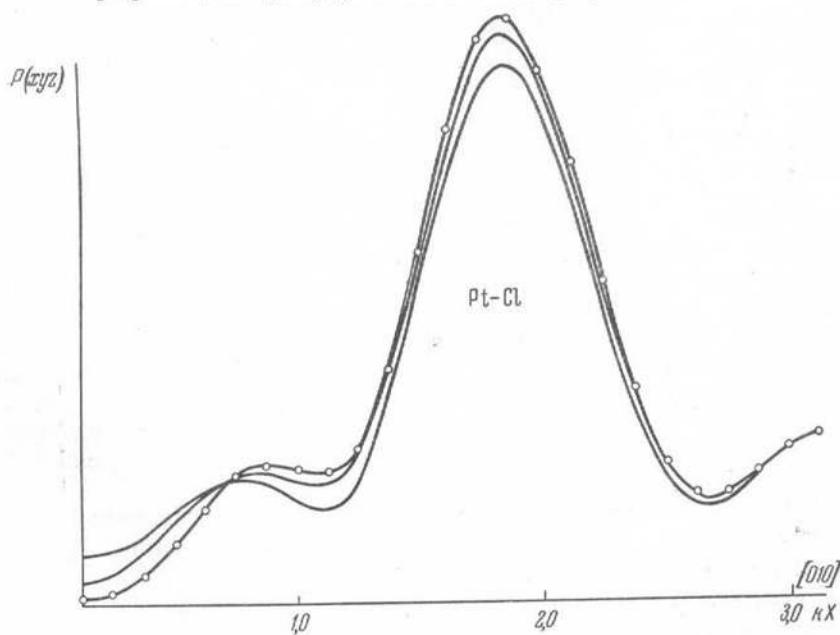
Фиг. 15. Транс- $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Pt}] \cdot \lambda \text{Mo}$. Проекция междуатомной функции на плоскость (010); максимум Pt—Cl; параллельные разрезы вдоль [001]; расстояния между разрезами $0,11 \text{ } \text{\AA}$

по отношению к первому. Достаточно очевидно, что на хлороаммиачных соединениях платины такая зависимость выяснена быть не может. Из устойчивости расстояний Pt—Cl в разных соединениях следует, что изменение расстояния Pt—Cl вследствие трансвлияния не может превышать $0,01$ — $0,02 \text{ } \text{\AA}$, тогда как точность определения расстояний даже при работе методом сечений не выше двух сотых ангстрема. Группы NH_3 еще менее пригодны для обнаружения этого эффекта, так как почти невозможно предвидеть заранее вероятную ошибку результата.

Для улучшения условий обнаружения эффекта трансвлияния на междуатомные расстояния, нужно идти по пути уменьшения атомного номера комплексообразующего атома, увеличения атомного номера тех

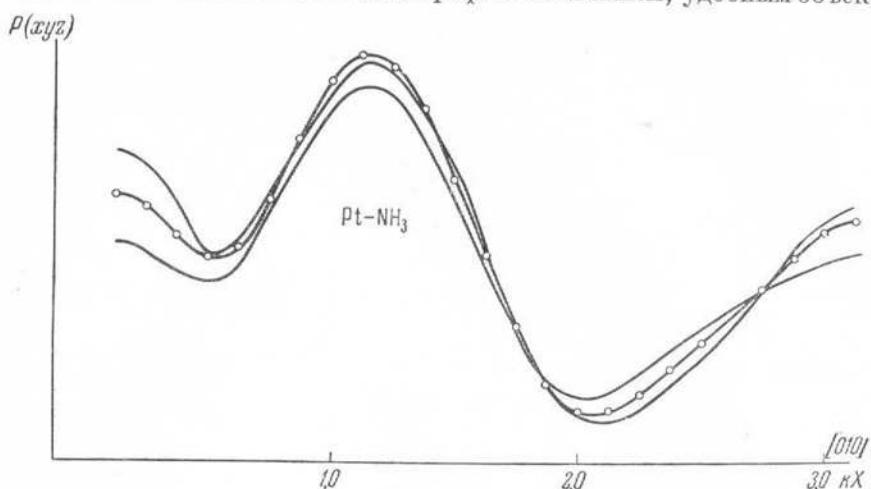


Фиг. 16. То же, что и фиг. 15. Максимум Pt—NH₃; параллельные разрезы вдоль [100]; расстояния между разрезами 0,09 kX



Фиг. 17. Транс-[(NH₃)₂Cl₂Pt]; λMo. Распределение междуатомной функции в пространстве; последовательные разрезы вдоль [010]; разрезы смещаются по направлению [001]; расстояния между разрезами 0,11 kX; максимум Pt—Cl

аддендов, расстояние до которых желательно определить, и введения в комплекс в транс-положении к ним аддендов с очень сильным или со слабым трансвлиянием. Как было отмечено проф. Г. Б. Бокилем, удобным объектом-



Фиг. 18. То же, что и фиг. 17. Максимум Pt — NH₃

явилось бы соединение типа пис-[NH₃NO₂ Br₂ Pd] NH₄. Однако введение плоской группы NO₂ безусловно понизит симметрию кристалла и создаст, возможно, новые, чисто структурные трудности для исследования. Во всяком случае пробные эксперименты в этом направлении необходимо производить.

ВЫВОДЫ

1. Теоретические формулы для средней ошибки в определении координат атомов, предложенные А. И. Китайгородским, мало пригодны к соединениям, в состав которых входят атомы с резко различными атомными номерами.

2. Для косвенной оценки надежности получаемых результатов полезно графическое построение параллельных друг другу разрезов максимумов электронной плотности и междудатомной функции, что позволяет судить о степени искажения кривой ложными максимумами.

3. При проведении исследования на молибденовом излучении неравномерности хода кривой распределения связаны не только с ошибками в оценке структурных факторов, но и с обрывом ряда Фурье, обусловленным малой величиной кинематического фактора на границе наблюдаемого дифракционного поля. Для существенного уменьшения ошибок, связанных с обрывом ряда на молибденовом излучении, необходимо добиваться расширения области наблюдаемых отражений до таких углов θ , при которых кинематический фактор начинает возрастать (низкотемпературные камеры).

4. Уточнение координат легких атомов в присутствии тяжелого следует производить по кривым распределения междудатомной функции, а не электронной плотности, так как отрицательное влияние обрыва ряда в последнем случае играет более существенную роль, чем повышение остроты максимумов.

5. На основании экспериментального материала представляется возможным дать приблизительную оценку точности определения координат атомов хлора в присутствии атома платины (отношение атомных номеров 1:4).

а) При проведении исследования на медном излучении проекции электронной плотности и междуатомной функции позволяют получить лишь грубое представление о местонахождении атомов хлора. Точность определения положения атома хлора не выше $0,1 \text{ kX}$.

б) Построение проекций на основе данных, полученных на молибденовом излучении, позволяет оценить координаты каждого индивидуального максимума с ошибкой, не превышающей $0,04\text{--}0,05 \text{ kX}$ (средняя ошибка — порядка $0,02\text{--}0,03 \text{ kX}$).

в) Расчет трехмерного распределения электронной плотности или междуатомной функции (λMo), повидимому, дает возможность определить положение максимумов с ошибкой не более $0,02\text{--}0,025 \text{ kX}$. Средняя ошибка, повидимому, близка к $0,01 \text{ kX}$.

6. Точность определения координат группы NH_3 в присутствии Pt (отношение атомных номеров 1:8) значительно ниже, чем для атомов хлора.

а) При проведении исследования на медном излучении максимумы проекций, отвечающие группам NH_3 , могут вовсе не выявиться; смещение максимума может достигать $0,3\text{--}0,4 \text{ kX}$.

б) Ошибки в определении положения максимумов на проекциях, построенных по отражениям на излучении λMo , также могут достигать больших величин ($0,1\text{--}0,2 \text{ kX}$) в зависимости от характера наложения реальных и ложных максимумов.

в) При расчете трехмерного распределения ρ или P точность значительно выше. В благоприятных условиях ошибка, повидимому, не должна превышать $0,03\text{--}0,04 \text{ kX}$, при неудачном наложении ложных максимумов на основной — она может достигать $0,1 \text{ kX}$.

7. Хлороаммиачные соединения платины являются неподходящими объектами для обнаружения связи между структурой и закономерностью трансвлияния. Различие в расстоянии металл — адденд, в зависимости от аддена, находящегося в транс-положении по отношению к первому, лежит в пределах ошибки измерения расстояний.

Для выявления структурной характеристики трансвлияния следует итии по пути уменьшения атомного номера комплексообразующего атома, увеличения атомного номера тех аддендов, расстояние до которых желательно определить, и введения в комплекс в транс-положении по отношению к ним аддена с очень сильным и аддена со слабым трансвлиянием.

Поступило в редакцию
4 декабря 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Белов, Г. Б. Бокий, Л. А. Попова. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, вып. 3, 249.
2. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 52.
3. Г. Б. Бокий, Л. А. Попова. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 156.
4. Г. Б. Бокий, Б. К. Вайнштейн, А. А. Бабарэко. Изв. АН СССР, ОХН 1951, вып. 6, 667.
5. Г. Б. Бокий. Изв. АН СССР, Отд. физ.-мат. наук, 1954, вып. 2.
6. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Г. И. Тищенко. Изв. АН СССР, ОХН 1951, вып. 5, 481.
7. М. А. Порай-Кошиц, Е. М. Романова. Наст. вып., стр. 281.
8. А. И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. Гос. Изд. тех.-теор. лит., М., 1950, 512.
9. J. M. Robertson, J. Woodword. J. Chem. Soc., 1940, 36.
10. Н. В. Белов, В. И. Макеева. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1949, вып. 5, 13.