

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Б. БОКИЙ и Л. А. ПОПОВА

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ СОЛИ ЧУГАЕВА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 3 V 1949)

Пентаммин Чугаева — соль состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, кристаллизующаяся из водных растворов с одной молекулой воды кристаллы бесцветны, прозрачны, имеют форму игл. Гониометрическое и оптическое

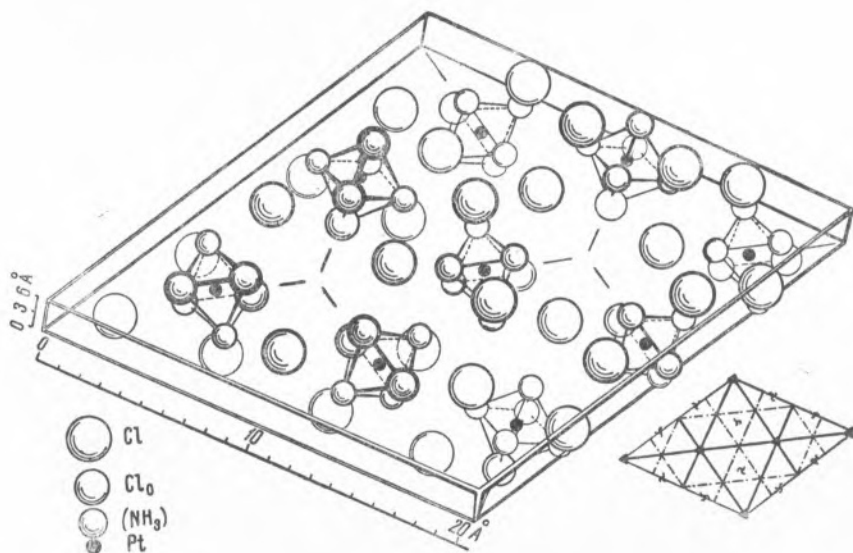


Рис. 1. Кристаллическая структура соли Чугаева

исследование этих кристаллов было проведено Г. Б. Бокием и М. Н. Ляшенко в 1940 г. (1). По гониометрическим данным кристаллы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ принадлежат к дитригонально-пирамидальному виду симметрии гексагональной сингонии. Отношение осей (в гексагональной системе координат) $c : a' = 0,371$.

Оптические измерения показали, что кристаллы одноосные, положительны, с очень малым двупреломлением. Оба показателя преломления лежат в пределах между 1,722 — 1,718.

Нами было проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов пентаммина Чугаева. В качестве экспериментального материала были использованы рентгенограммы качания, полученные вдоль направлений a_2 , $a_2\sqrt{3}$ и c_2 , и две вейсенбергограммы по направлениям c_2 и $a_2\sqrt{3}$, снятые на Fe- и Co-излучениях.

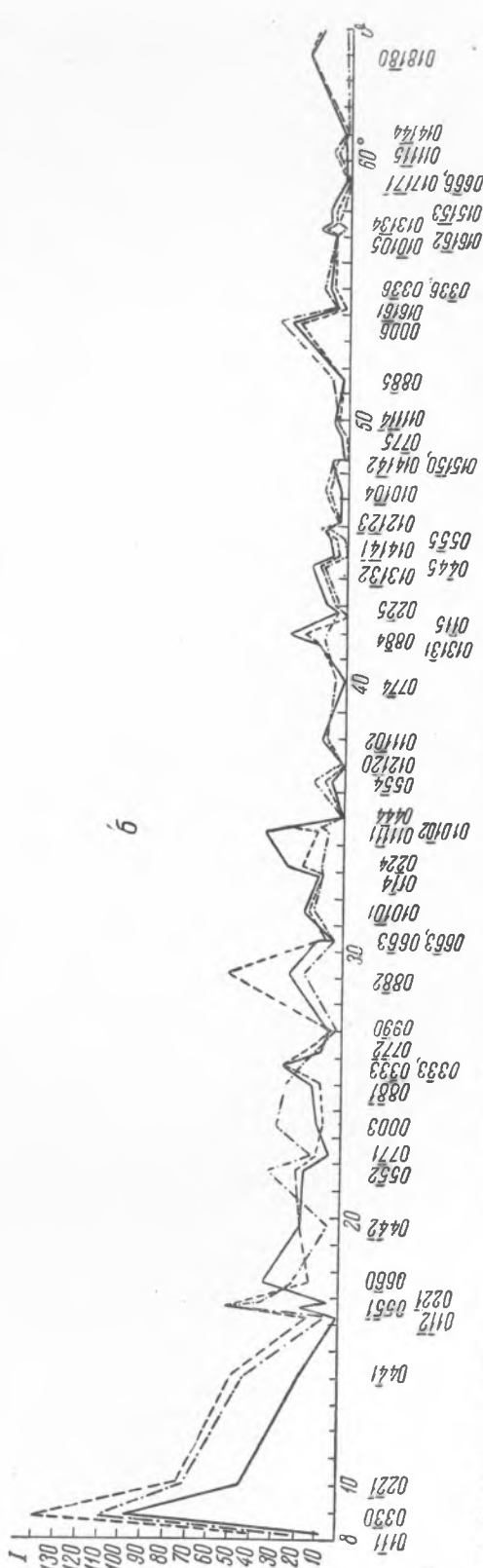
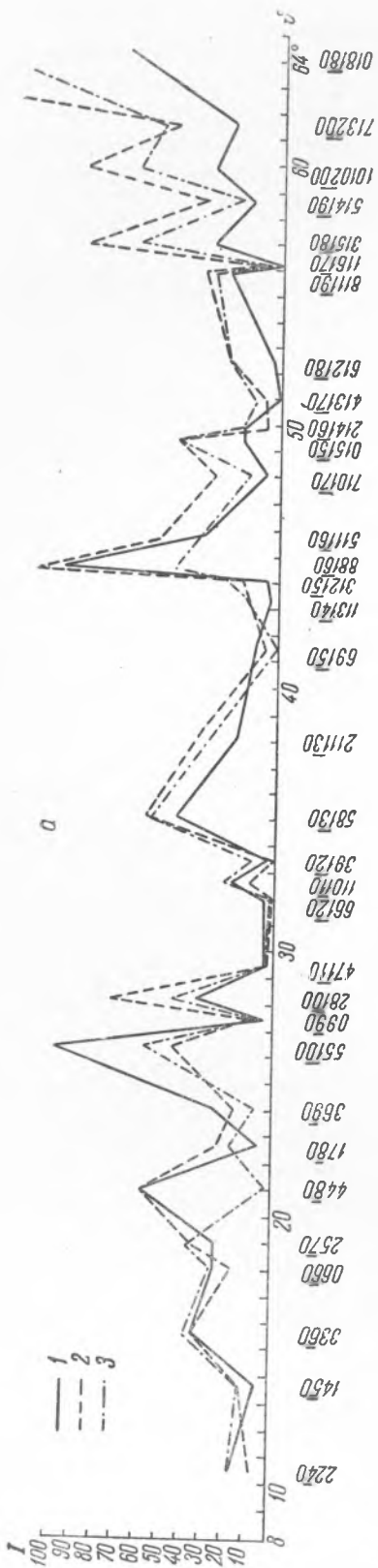


Рис. 2. Сравнение экспериментально полученных и теоретически вычисленных значений интенсивностей: а — отражений типа M_{210} , б — типа Pt . 1 — экспериментальные значения интенсивностей, 2 — теоретически вычисленные, 3 — интенсивность, обусловленная атомами Pt

По данным рентгенографического исследования, пентамин Чугаева имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку с $a_R = 12,07 \pm 0,03 \text{ \AA}$ и $\alpha = 116^\circ 12'$, что в гексагональной системе координат дает: $a = 20,50 \pm 0,03 \text{ \AA}$ и $c = 6,64 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Отношение осей $c:a = 0,323$ согласуется с гониометрическими данными, если учесть, что при гониометрических исследованиях за ось a была выбрана $a' = a\sqrt{3}/2 = 17,75 \text{ \AA}$, откуда $c:a' = 0,374$.

Определено число молекул в элементарной ячейке: $z = 3$ для ромбоэдрической и $z = 9$ для примитивной гексагональной.

Пространственная группа симметрии $C_{3v}^5 = R3m$.

Для определения положений атомов в элементарной ячейке нами были построены проекции Паттерсона на плоскости (xOy) и (zOy) (для ортогогексагональной элементарной ячейки). По данным, полученным из этих проекций, удалось определить, что атомы платины занимают следующие положения (в гексагональной системе координат): $x\ x\ 0$, $x\ 2x\ 0$, $2x\ x\ 0 + (000, 1/3\ 2/3\ 1/3, 2/3\ 1/3\ 2/3)$, где $x = 0,129$.

Посредством тех же проекций, а также пространственных моделей, кристаллохимических соображений и метода проб и ошибок удалось определить параметры и всех остальных атомов (табл. 1).

Таблица 1

Атом или группа атомов	Кратность	П а р а м е т р ы	
		в долях оси	в \AA
Pt	9(b)	$x=2,636; z=0$	$x=0,129; z=0$
Cl _{II} внешн.	9(b)	$x=4,990; z=3,400$	$x=0,243; z=0,513$
Cl _{II} внешн.	18(c)	$x=5,080; y=5,380;$ $z=3,240$	$x=0,248; y=0,233;$ $z=0,488$
Cl ₀ внутр.	9(b)	$x=1,619; z=-1,479$	$x=0,079; z=-0,223$
(NH ₃) ₀	9(b)	$x=1,895; z=1,532$	$x=0,092; z=0,231$
(NH ₃) _I	9(b)	$x=3,530; z=1,286$	$x=0,172; z=0,193$
(NH ₃) _{II}	9(b)	$x=3,380; z=-1,532$	$x=0,165; z=0,231$
(NH ₃) _{III}	18(c)	$x=4,690; y=5,270;$ $z=0$	$x=0,229; y=0,257;$ $z=0$
H ₂ O	9(b)	$x \cong 4,99; z \cong 0,08$	$x \cong 0,243; z \cong 0,012$

Примитивная гексагональная ячейка изображена на рис. 1*.

Расстояния между атомами внутри комплекса: Pt — N = 2,00 \AA ;
Pt — Cl₀ = 2,30 \AA ; N — N = 2,82 \AA ; N — Cl₀ = 3,04 \AA .

Внешний Cl_I⁻ (положение 9(b)) имеет координационное число 8 и расстояния между Cl_I⁻ и атомами азота из шести групп (NH₃) лежат в пределах 3,26 — 3,30 \AA , а расстояния до атомов кислорода из двух групп H₂O приблизительно равны 3,32 \AA .

Внешний Cl_{II}⁻ (18(c)) имеет в отношении групп (NH₃) координационное число 8 и расстояния между Cl_{II}⁻ и N, лежащие в пределах 3,24 — 3,42 \AA .

Если вычислять координационное число внешних ионов в отношении всех внутрисферных аддендов, то для ионов Cl_{II}⁻ придется считать его равным не 8, как только что было указано, а равным 9. Девятое

* На рис. 1 показаны положения всех атомов или атомных групп в ячейке, за исключением групп H₂O. Последние располагаются по вертикали между Cl_I⁻ и имеют координационное число 4.

место будет занято внутрисферным хлором. Расстояние $Cl_{II}^- - Cl_0$ равно 3,58 Å, т. е. оно немного меньше расстояния между двумя внешними ионами $Cl_{II}^- - Cl_{II}^- = 3,60$ Å.

Данное расположение атомов в структуре соли Чугаева дает вполне удовлетворительное совпадение теоретически вычисленных интенсивностей с экспериментальными (рис. 2).

Поступило
28 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Б. Бокий и М. Н. Ляшенко, Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, в. 3, 39 (1947).