

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Б. БОКИЙ и М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ СОЛИ ГРО $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 XI 1948)

Соль состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ⁽¹⁾ выпадает в виде мелкокристаллического порошка желтого цвета.

По внешней форме кристаллики представляют собой почти правильные октаэдры. Измерение углов под микроскопом показывает, что соотношение осей c/a равно приблизительно 0,75. По оптическим данным кристаллы являются одноосными. $N_g > 1,85$; $N_m = N_p = 1,73$.

По данным, полученным при рентгенографическом изучении методом Дебая-Шеррера на хромовом излучении, решетка кристаллов является тетрагональной, объемноцентрированной. Пространственная группа $D_{4h}^{17} = I, \frac{4}{mmm}$; $a = 7,44 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c = 7,98 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $z = 2$, $c/a = 1,072$, а в гранецентрированном аспекте $c/a' = 0,76$ в согласии с результатом измерений углов под микроскопом.

Были предложены две модели структуры, одна из которых исходила из структуры кристаллов K_2PtCl_6 ⁽²⁾, вторая — из структуры соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{-trans}$ ^(3, 4).

Примерный расчет междуатомных расстояний и сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных интенсивностей отражений доказали правильность первой модели (табл. 1).

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения интенсивностей отражений *

№ п. п.	hkl	I эксп.	I расч.	№ п. п.	hkl	I эксп.	I расч.
1	101	140	114	14	224	88	111
2	110	60	57	15	105	37	20
3	002	25	10	16	422	41	3
4	200	129	76	17	314	50	52
5	112	109	77	18	215	41	36
6	211	110	95	19	512	84	108
	202	—	0	20	006	16	10
7	220	134	116	21	116	73	109
8	103	150	91	22	325	62	90
9	213	143	118	23	600	61	99
10	303	47	44	24	523	77	209
11	402	34	12	25	532	61	180
12	420	93	76	26	611	73	173
13	323	134	130	27	415	70	123

* Значительные расхождения в области больших углов θ являются результатом того, что при расчете не учитывался температурный фактор.

Структура соли Гро может быть получена из структуры хлороплатината калия путем замены в каждом комплексе четырех расположенных в одной плоскости атомов Cl четырьмя группами NH_3 , а ионов K^+ внешней сферы — ионами Cl^- . Этот мотив структуры описан в "Strukturbericht" как тип $J_{15} - \text{K}_2\text{OsO}_2\text{Cl}_4$ (6). Элементарная ячейка кристалла изображена на рис. 1.

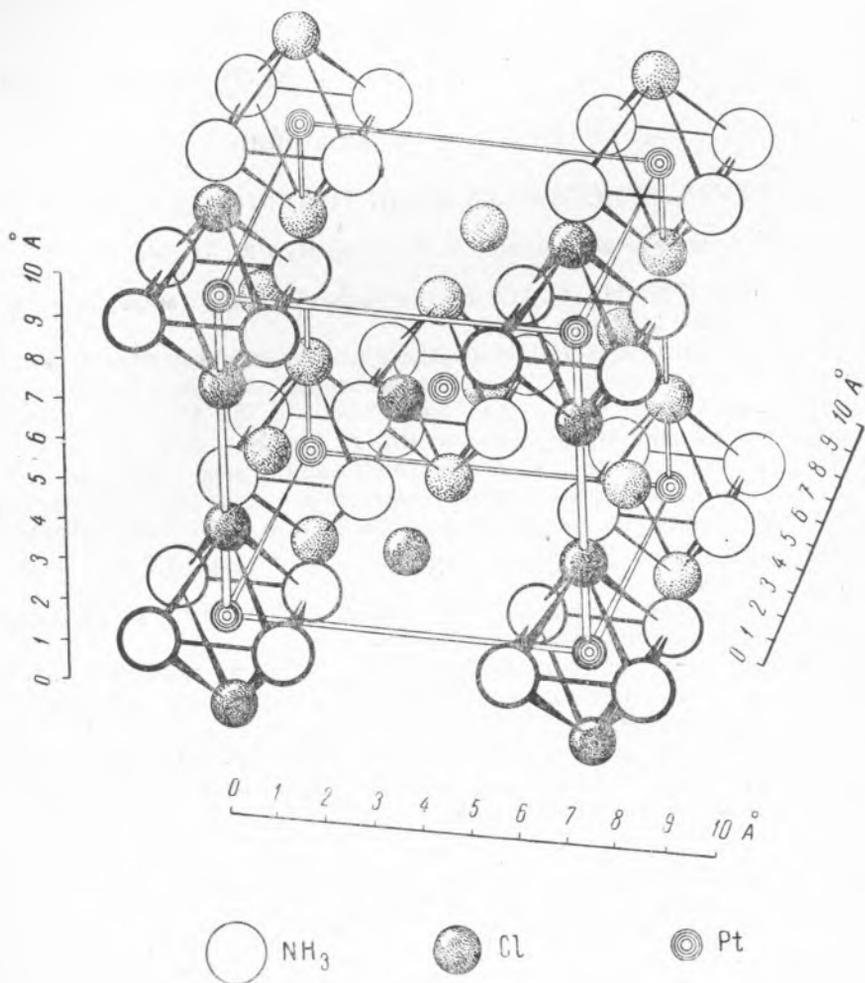


Рис. 1

Для уточнения параметров атомов Cl и групп NH_3 комплексов были построены одномерные сечения Харкера — Паттерсона (?) вдоль прямых $[001]$ и $[110]$, проходящих через атомы платины.

Окончательные координаты атомов в элементарной ячейке даны в табл. 2.

Расстояния между атомами в комплексе: $\text{Pt} - \text{NH}_3 = 2.03 \text{ \AA}$, $\text{Pt} - \text{Cl} = 2.25 \text{ \AA}$, $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 = 2.86 \text{ \AA}$, $\text{NH}_3 - \text{Cl} = 3.04 \text{ \AA}$.

Расстояния между атомами соседних комплексов: $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 = 4.16 \text{ \AA}$, $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 = 4.54 \text{ \AA}$, $\text{NH}_3 - \text{Cl} = 3.65 \text{ \AA}$, $\text{Cl} - \text{Cl} = 3.48 \text{ \AA}$.

Расстояния между атомами комплексов и ионами внешней сферы: $\text{NH}_3 - \text{Cl}^- = 3.36 \text{ \AA}$, $\text{Cl} - \text{Cl}^- = 3.73 \text{ \AA}$.

Ионы Cl^- имеют координационное число 12, причем 8 групп NH_3 находятся ближе, чем 4 атома Cl. Наименьшее расстояние между ионами Cl^- равно 3.99 \AA .

Таблица 2

Координаты атомов в элементарной ячейке

Атом	Параметры	
	в долях оси	в ангстремах
Pt (2)	$x = y = z = 0$	$x = y = z = 0$
NH ₃ (8)	$x = y = 0,194,$ $z = 0$	$x = y = 1,55,$ $z = 0$
Cl _I (4)	$x = y = 0,$ $z = 0,281$	$x = y = 0,$ $z = 2,25$
Cl _{II} (4)	$x = 0,5, y = 0,$ $z = 0$	$x = 3,72, y = 0,$ $z = 2,00$

Настоящая статья является предварительным сообщением. Детальное описание определения структуры соли Гро будет опубликовано в Известиях Сектора платины ИОНХ АН СССР.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Gros, Ann. chem. Pharm., 27, 249 (1838). ² F. J. Ewing и L. Pauling, Z. Kristallogr., 68, 223 (1928). ³ E. G. Cox and G. H. Preston, J. Chem Soc., 2, part II (1953). ⁴ Н. В. Белов, Г. Б. Бокий и Г. Л. Трусевич, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, в. 20, 125 (1947). ⁵ Н. В. Белов, Г. Б. Бокий и Л. А. Попова, Изв. АН СССР, ОХН, в. 3 (1947). ⁶ Strukturbericht, 3, 122, 487 (1935—1935). ⁷ D. Harcker, J. chem. Phys., 4, 381 (1936).