

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ, Т. Л. ХОЦЯНОВА и Ю. Т. СТРУЧКОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИОДОФОРМА \***

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 28 III 1951)

Изучение кристаллической структуры иодоформа ( $\text{CHI}_3$ ) было предпринято нами с целью выяснения роли стерических препятствий, которые могут возникнуть в молекуле между тремя атомами иода, а также с целью определения межмолекулярных расстояний  $\text{J} \cdots \text{J}$ . Исследование структуры иодоформа интересно и с методической точки зрения (определение координат атома углерода в присутствии тяжелых атомов иода; построение трехмерных рядов электронной плотности для нецентросимметричного кристалла). Кристаллы  $\text{CHI}_3$  относятся к гексагонально-пирамидальному классу  $C_6$ :  $a = 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Число молекул в ячейке  $Z = 2$  (1,92); объем элементарной ячейки  $V = 305 \pm 3 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{вычисл}} = 394 \text{ см}^{-1}$  (для  $\lambda \text{ Cu} - \text{K}$ ).

Пространственная группа  $C_6^6(C_6)$  выбрана однозначно из двух возможных на основании собственной симметрии молекулы.

Структура является трехпараметровой, поскольку координата  $z_{\text{J}}$  может быть выбрана произвольно, а координаты  $x_{\text{C}}$  и  $y_{\text{C}}$  определяются тем, что молекула расположена на оси  $Z$ .

Для определения  $x$  и  $y$  координат атома иода была построена проекция ряда межатомных векторов ( $F^2$ -ряд) на грань  $ab$ . Значения координат, полученные из этого ряда:  $x_{\text{J}} = 0,360 \pm 0,001$ ;  $y_{\text{J}} = 0,048 \pm 0,001$ . Приводимая здесь и в дальнейшем точность является точностью интерполирования. После определения знаков  $F_{hko}$  была построена проекция ряда электронной плотности ( $F$ -ряд) на грань  $ab$ , которая дала для координат атома иода следующие величины:  $x_{\text{J}} = 0,355 \pm 0,001$ ;  $y_{\text{J}} = 0,042 \pm 0,001$ .

Повторное определение знаков структурных амплитуд на основании координат, полученных из этого ряда, показало, что ни один из них не переменялся; следовательно, никаких иных результатов проекция дать уже не может.

С целью учета ошибки в значениях координат  $x_{\text{J}}$  и  $y_{\text{J}}$ , вносимой обрывом ряда и неточностью в определении  $F_{\text{опытн}}$ , был построен теоретический  $F_{hk0}$ -ряд. Теоретические значения структурных амплитуд  $F_{hk0}$  были рассчитаны при учете атомов иода и углерода. Для углерода была взята опытная  $f$ -кривая, а для иода табличная  $f$ -кривая с введением температурной поправки  $e^{-M}$ , где  $M = B(\sin \vartheta / \lambda)^2$ . Для

\* Рентгеновское исследование кристаллов иодоформа проводилось и ранее (1). Были определены параметры элементарной ячейки, пространственная группа и координаты атомов иода (методом проб). Эти результаты в пределах ошибок опыта совпадают с нашими.

примерной оценки  $B$  мы исходили из характеристической температуры  $\theta_J = 106^\circ \text{K}$ , откуда  $B = 2,28 \text{ \AA}^{-2}$ .

Координаты атома иода из этого ряда:  $x_J = 0,354 \pm 0,002$ ;  $y_J = 0,040 \pm 0,002$ .

Таким образом, «истинные» значения координат с устранением влияния обрыва ряда равны:  $x_J = 0,356 \pm 0,002$ ,  $y_J = 0,044 \pm 0,002$ .

Для нахождения  $z_C$  было построено сечение трехмерного  $F^2$ -ряда осью 3:

$$P(x'_J y'_J z) = \sum_l A_{hk} \cos 2\pi lz,$$

где  $x'_J$  и  $y'_J$  — координаты атома иода относительно оси 3, а

$$A_{hk} = \sum_h \sum_k F_{hkl}^2 \cos 2\pi (hx'_J + ky'_J).$$

Такое сечение должно обнаружить максимумы, соответствующие межатомным векторам, исходящим из атома иода и оканчивающимся на оси 3. Результаты ряда дают для  $z_C$  значение, равное 0,099. Приняв для удобства расчетов  $z_J = 0,250$ , имеем  $z_C = 0,349 \pm 0,001$ .

С целью проверки результатов подсчета  $F_{hkl}^2$ -ряда, а главным образом из-за методического интереса, было построено также сечение трехмерного  $F_{hkl}$ -ряда осью 3.

Определение фаз для построения первого варианта сечения проводилось нами без учета атома С. При этом структура относится к centrosymmetricной группе  $C_{6h}^2$  ( $C 6_3 / m$ ) и, следовательно,

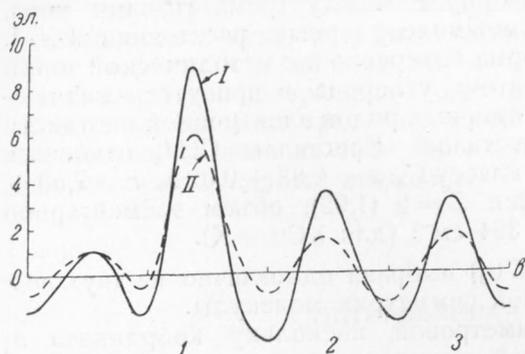


Рис. 1. Сечения опытного (I) и теоретического (II) рядов электронной плотности осью 3  $[001]_{1/3, 1/3}$ . Масштаб по оси ординат в абсолютных единицах

подсчет фаз  $F_{hkl}$  сводится к определению их знаков. Формула этого ряда имеет вид:

$$\rho(2/3, 1/3, z) = \sum_l A_l \cos 2\pi lz - \sum_l B_l \sin 2\pi lz$$

( $A_l \neq 0$  только для  $l = 2n$ ;  $B_l \neq 0$  только для  $l \neq 2n$ ). Здесь

$$A_l = \sum_h \sum_k |F_{hkl}| \cos 2\pi (2/3 h + 1/3 k) \cos \delta_{hkl},$$

$$B_l = \sum_h \sum_k |F_{hkl}| \sin 2\pi (2/3 h + 1/3 k) \cos \delta_{hkl},$$

$$\cos \delta_{hkl} = \frac{A_J}{|A_J|} = \pm 1,$$

а  $A_J$  — действительная часть структурной амплитуды, вносимая атомами J. Координата  $z$  атома углерода из этого ряда равна  $z_C = 0,349 \pm 0,001$ , что уже превосходно совпадает с результатом  $F_{hkl}^2$ -ряда.

В качестве следующего приближения нами было проведено построение сечения трехмерного  $F_{hkl}$ -ряда осью 3 с учетом атома углерода. Ряд строился по экспериментальным значениям  $F_{hkb}$ , а расчет фаз производился, исходя из найденных значений координат. В качестве  $f$ -кривой для углерода была взята опытная  $f$ -кривая, а  $f$ -кривая для иода принималась параллельной ей.

Формула ряда дается следующим выражением:

$$\begin{aligned} \rho(2/3 \ 1/3 \ z) = & \frac{4}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} |F_{hkl}| \cos 2\pi(2/3 h + 1/3 k) \cos 2\pi lz \cos \delta_{hkl} - \\ & - \frac{4}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} |F_{hkl}| \cos 2\pi(2/3 h + 1/3 k) \sin 2\pi lz \sin \delta_{hkl} - \\ & - \frac{4}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} |F_{hkl}| \sin 2\pi(2/3 h + 1/3 k) \sin 2\pi lz \cos \delta_{hkl} - \\ & - \frac{4}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} |F_{hkl}| \sin 2\pi(2/3 h + 1/3 k) \cos 2\pi lz \sin \delta_{hkl}. \end{aligned}$$

Фазы рассчитываются по формуле:

$$\operatorname{ctg} \delta_{hkl} = \frac{|J_{hkl}|}{\sin 2\pi(lz_c - l/4) [C_{hkl}]} + \operatorname{ctg} 2\pi \left( lz_c - \frac{l}{4} \right),$$

где

$$\begin{aligned} |J_{hkl}| = & f_J [\cos 2\pi(hx'_j + ky'_j + l/4) + \cos 2\pi(kx'_j + iy'_j + l/4) + \\ & + \cos 2\pi(ix'_j + hy'_j + l/4)], \end{aligned}$$

$$[C_{hkl}] = f_C \cos 2\pi(2/3 h + 1/3 k + l/4),$$

$x'_j$  и  $y'_j$  — координаты атома иода относительно оси 3  $[001]_{1/3, 1/3}$ ; координата  $z_j$  равна  $1/4$ . Первая и вторая суммы ряда равны нулю при  $l \neq 2n$ , третья и четвертая — при  $l = 2n$ .

Картина ряда изображена на рис. 1, I. Максимум I, соответствующий атому углерода, выражен вполне отчетливо и обладает правильной симметричной формой. Максимумы 2 и 3, значительно меньшие по высоте, являются побочными максимумами, появление которых вызвано, по видимому, обрывом ряда. Координата  $z_c$  из этого ряда:  $z_c = 0,347 \pm 0,001$ .

Для определения точности было построено сечение трехмерного ряда осью 3 по вычисленным значениям  $F_{hkl}$  (значения фаз те же, что и ранее). Этот теоретический ряд, представленный на рис. 1, II, полностью подобен опытному, но является менее «острым» в силу более быстрой сходимости ( $B$  взято равным  $4 \text{ \AA}^{-2}$ ). Здесь  $z_c = 0,348 \pm 0,001$ .

Окончательное (исправленное на обрыв) значение координаты атома углерода  $z_c = 0,346 \pm 0,001$ . Можно считать, что приводимая нами точность в определении координат атомов составляет  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Результаты показывают, что молекула иодоформа является тетраэдрической. Валентные углы  $\text{H}-\text{C}-\text{J}$  и  $\text{J}-\text{C}-\text{J}$  равны  $109^\circ 24' \pm 0^\circ 30'$ ,

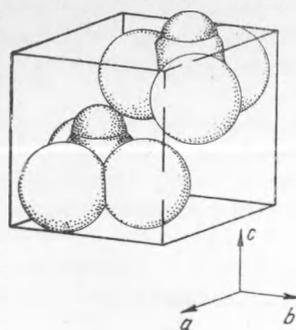


Рис. 2. Расположение молекул в элементарной ячейке

длина связи С—J составляет  $2,18 \pm 0,02$  Å. Расположение молекул в элементарной ячейке показано на рис. 2. На рис. 3 изображена упаковка молекул в слое *ab*. Наложение слоев осуществляется осью  $2_1$ .

Расстояние J...J внутри самой молекулы составляет 3,56 Å. Расстояние между атомами иода молекул, связанных (в слое *ab*) осью  $6_3$ , равно 3,98 Å. Каждый атом иода одной молекулы касается двух атомов иода двух соседних молекул. Таким образом, в слое *ab* имеется молекулярная координация 6. Расстояние между атомами иода молекул, связанных в слое *ab* осью 3, равно 4,34 Å.

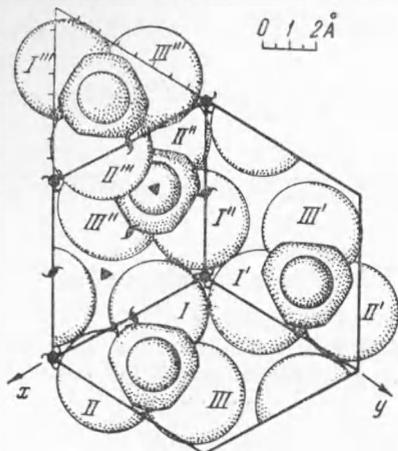


Рис. 3. Упаковка в слое. Расстояния: I—III''—4,34 Å; I—I'—3,98 Å; II''—II''' и III''—III'''—4,42 Å

Расстояние между атомами J молекул, связанных осью  $2_1$  (т. е. расстояния J...J между слоями), равны 4,41 и 4,43 Å (рис. 3).

Атом углерода находится на расстоянии 3,95 Å от ближайшего атома иода соседней молекулы, а атом водорода на расстоянии 3,18 Å (считая  $d_{C-H} = 1,08$  Å).

Единственным видом касаний между слоями являются касания H...J. Каждый атом водорода касается трех атомов иода трех молекул следующего слоя. Каждый атом иода участвует в одном касании J...H. Таким образом, молекулярное координационное число равно 12. Подобная упаковка является, очевидно, наиболее плотной из всех возможных в данном случае.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
22 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. L. Huggins and B. A. Noble, *Am. Min.*, **16**, 519 (1931).