

М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ и А. С. АНЦИШКИНА

О СТРОЕНИИ КРИСТАЛЛОВ ДИХЛОРОТЕТРАПИРИДИН-НИКЕЛЯ И ДИХЛОРОТЕТРАПИРИДИН-КОБАЛЬТА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 3 VII 1953)

1. Рентгеноструктурное исследование соединений $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ представляет интерес в свете решения некоторых общих стереохимических вопросов в области комплексных соединений двухвалентных кобальта и никеля — таких, как вопросы о распространенности изоморфизма среди этих соединений, о строении комплексов типа MeX_4^{--} , MeA_4^{++} и MeA_4X_2 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$), о характере химических связей никеля и кобальта с их аддендами. Количество структурных исследований, освещающих эти вопросы, очень незначительно. Изучено лишь несколько соединений с комплексными ионами типа MeX_4^{--} : $\text{K}_2\text{Ni}(\text{COS})_4$ (1); $\text{BaMe}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$ (2); $\text{SrMe}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$ (3); $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4$ (4); $\text{Cs}_3\text{CoCl}_4\text{Cl}$ (5); $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ (6); $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (7), причем в первых трех обнаружена плоскостная конфигурация комплекса, а в остальных — тетраэдрическая. Структурных исследований соединений типа MeA_4X_2 , по видимому, вообще не производилось.

2. Авторами было проведено подробное рентгеноструктурное исследование двух соединений: $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$.

Сопоставление гониометрических, кристаллооптических и рентгенографических данных, полученных при изучении кристаллов этих соединений, с полной очевидностью говорит об изоморфизме кристаллов. Типичная огранка кристалла показана на рис. 1. Кристаллы принадлежат к дитетрагонально-дипирамидальному виду симметрии, пространственная группа $D_{4h}^{20} = 14/acd$.

В элементарных ячейках с размерами: для никелевого соединения $a = 15,8 \text{ \AA}$; $c = 16,9 \text{ \AA}$, для кобальтового соединения $a = 15,9 \text{ \AA}$, $c = 17,0 \text{ \AA}$ размещается по восемь молекул.

3. Полное рентгеногониометрическое исследование на молибденовом излучении с использованием данных проекций междуатомной функции вдоль направлений [001], [100] и [110] позволило найти общий мотив расположения атомов в элементарной ячейке и однозначно показать, что атомы хлора входят во внутреннюю сферу комплекса. Структура рассматриваемых кристаллов построена из молекулярных октаэдрических комплексов транс- MePy_4Cl_2 , расположенных так, как показано на рис. 2.

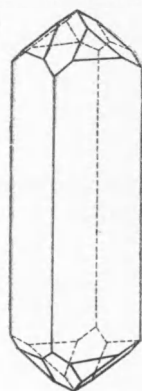


Рис. 1. Огранка кристалла $\text{Me}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$)

4. Далее были построены проекции электронной плотности на плоскость (001) $\sigma_{\text{эксп}} = f(x, y)$ и «разностная» проекция $\Delta\sigma = \sigma_{\text{эксп}} - \sigma_{\text{теор}}(\text{Ni, Cl})$, где $\sigma_{\text{теор}}(\text{Ni, Cl})$ — электронная плотность «теоретической» проекции, построенной по значениям $F_{\text{теор}}(h, k, 0)$ с учетом только атомов Ni и Cl. «Разностная» проекция, максимумы которой должны соответствовать атомам N, C и H пиридиновых колец, изображена на рис. 3. Анализ ее позволяет сделать заключение, что собственные плоскости всех четырех пиридиновых колец повернуты относительно

плоскости координационного квадрата $\text{N} - \text{M} - \text{e} - \text{N}$ в одном и том же направлении на углы $\sim 45^\circ$.

В половине комплексов ячейки группы Ру повернуты по часовой стрелке, в половине — против. В комплексах,

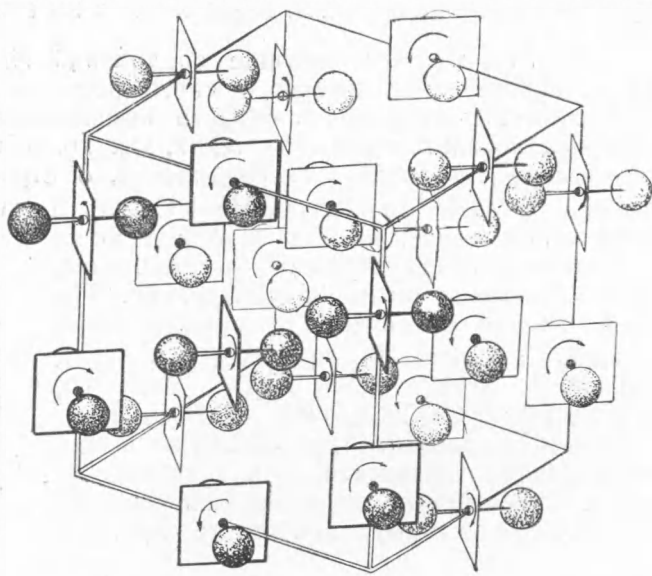


Рис. 2. Структура кристаллов $\text{Me}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ ($\text{Me} = \text{Ni, Co}$)

расположенных друг под другом вдоль оси z , эти повороты чередуются (рис. 2).

5. Использование ряда методических приемов: приведения к абсолютной шкале, построения проекции производной $d\sigma/dx$, учета искажающего влияния волн обрыва и частичного наложения максимумов⁽⁸⁾, учета экстинкции и оценки вероятной ошибки⁽⁹⁾ — позволило с большой точностью определить расстояния между комплексообразующим атомом и его аддендами. Эти расстояния таковы:

$$\text{Ni} - \text{Cl} = 2,387 \pm 0,005 \text{ кХ} \quad \text{Co} - \text{Cl} = 2,32 \pm 0,01 \text{ кХ}$$

$$\text{Ni} - \text{N} = 2,00 \pm 0,05 \text{ кХ} \quad \text{Co} - \text{N} = 1,99 \pm 0,05 \text{ кХ}$$

что свидетельствует о ковалентном характере сил связи атома Me со всеми шестью его аддендами. Межуатомные расстояния внутри пиридиновых колец приблизительно такие же, как и в структурах органических кристаллов. Расстояния между ближайшими атомами C и H двух разных Ру-групп одной молекулы и атомами H и Cl одной молекулы существенно меньше суммы межмолекулярных радиусов

(в среднем на 0,35 кХ), что говорит о наличии значительных сил отталкивания внутри молекулы и возможности отделения ионов Cl^- при растворении.

6. Молекулы, несмотря на их неправильную форму, упакованы весьма плотно (коэффициент упаковки $k = 0,73$). Характер упаковки

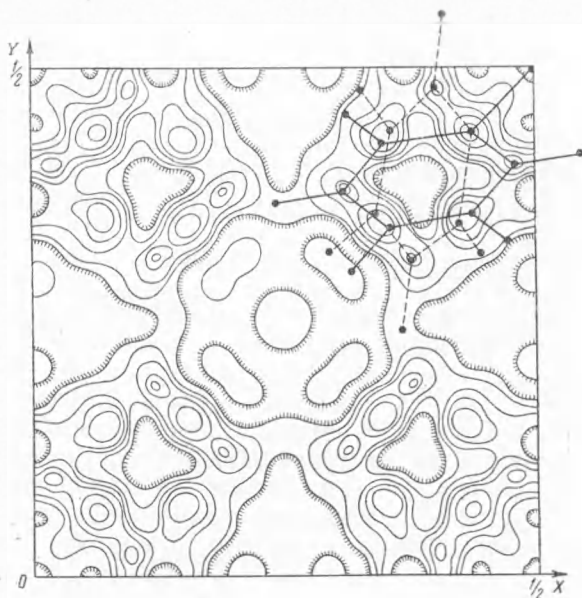


Рис. 3. «Разностная» проекция электронной плотности вдоль оси z : $\sigma_a - \sigma_T$ (Ni, Cl)

их вполне соответствует найденной у кристаллов совершенной спайности по граням призмы $\{100\}$ и находится в соответствии с габитутом кристалла.

Поступило
3 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. G. Cox, W. Wardlaw, K. C. Webster, J. Chem. Soc. London, 1475 (1935).
- ² H. Brasseur, A. de Rassenfosse, Bull. Soc. Franc. Minéral., 61, 129 (1938).
- ³ H. Lambot, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 12, 522 (1943).
- ⁴ Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Усп. хим., 22, 3 (1953).
- ⁵ H. M. Powell, A. F. Wells, J. Chem. Soc. London, 359 (1935).
- ⁶ R. V. G. Ewens, M. W. Lister, Trans. Farad. Soc., 35, 681 (1939).
- ⁷ J. Ladell, B. Post, J. Fankuchen, Acta cryst., 5, 795 (1952).
- ⁸ A. D. Booth, Nature, 156, 51 (1945).
- ⁹ А. И. Китайгородский, Г. Л. Хоянова и Ю. Т. Стручкова, ЖФХ, № 6, 780 (1953).