

Т. Ф. РАУ, Е. Н. КУРКУТОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 IV 1971)

В работах (¹, ²) приведены результаты изучения гетерогенных равновесий в водно-солевой системе из нитрата кобальта, карбамида и воды $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$. При этом установлено образование пяти твердых фаз, имеющих по данным химического анализа формулы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Для всех этих соединений рентгенографически определены параметры элементарных ячеек и пространственные группы (³).

В данной работе описываются исследования кристаллической структуры тетракарбамида нитрата кобальта, который согласно (¹, ²) предполагался безводным. Размеры моноклинной ячейки: $a = 6,59$; $b = 17,86$; $c = 7,61$ Å; $\beta = 85^\circ$; $Z = 2$; федоровская группа $C_{2h}^5 = P2_1/n$ определяется по систематическим погасаниям однозначно (³). При исследовании привлекал внимание тот факт, что измеренная Н. Г. Кондратьевой пикнометрическим методом плотность ($d_{\text{изм}} = 1,711$) заметно отличалась от плотности, вычисленной на основании рентгенографических данных ($d_{\text{выч}} = 1,570$). После расшифровки атомного строения выяснилось, что в состав структуры исследуемого комплекса входят молекулы воды, поэтому истинная формула соединения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычисленная с учетом этой формулы плотность ($d_{\text{выч}} = 1,707$) вполне удовлетворительно согласуется с опытными данными.

Экспериментальным материалом для определения атомной структуры служили интенсивности вейсенбергограмм $0kl - 5kl$, $hkl - hk5$, $h0l - h1l$, полученных с монокристалла $0,4 \times 0,6 \times 0,5$ мм³ на неотфильтрованном молибденовом излучении. Измеренные по маркам почернения (с шагом $\frac{1}{\sqrt{2}}$) и (с учетом кинематического и поляризационного факторов) интенсивности дали 1117 независимых ненулевых экспериментальных структурных амплитуд, $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} = 0,7$ Å⁻¹. Поглощение не учитывали.

Поиск модели атомной структуры был начат с анализа трехмерной функции Патерсона. Число и взаимное расположение наиболее мощных пиков на патерсоновской диаграмме позволило обосновать предположение, что атомы кобальта занимают положение с координатами (000); ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). При нахождении координат более легких атомов оказались полезными пики взаимодействия и кристаллохимические соображения. В результате тщательного анализа функции Патерсона удалось определить положения десяти базисных атомов: Co, 3·O, 2·C, 4·N. Остальные четыре атома (3·O и N) были найдены из трехмерной функции электронной плотности, рассчитанной по координатам известных атомов. Один цикл уточнения структуры, проведенный методом наименьших квадратов по всем ненулевым hkl , снизил R-фактор с 0,294 до 0,192 ($B_{hkl} = 1,22$ Å²).

Координаты атомов в структуре двухводного тетракарбамида нитрата кобальта и межкатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2. Основные черты структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ видны из рис. 1.

Два атома Co располагаются в центрах симметрии внутри октаэдров, образованных четырьмя атомами O от карбамидных групп $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

и двумя H_2O (внутренняя координационная сфера). Поскольку Co координирует около себя атомы O из лигандов разных сортов, в октаэдре возникают некоторые искажения. Так, расстояние до атома O из H_2O составляет 2,16 Å, а из карбамидной группы $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ — 2,08 Å. Атомы C

Таблица 1

Атомы	x/a	y/b	z/c	u_j	Атомы	x/a	y/b	z/c	u_j
O_1^{**}	0	0	0	0,07	N_1	0,379	0,339	0,981	—0,23
O_2^{**}	0,139	0,024	0,240	—0,30	N_2	0,346	0,179	0,731	—1,33
O_3^{**}	0,247	0,436	0,593	—0,48	N_3	0,392	0,053	0,675	—2,66
O_4^{**}	0,133	0,095	0,878	—0,33	N_4	0,280	0,321	0,471	—1,56
O_5^{**}	0,258	0,291	0,041	—3,09	N_5	0,482	0,148	0,148	—1,59
O_6^{**}	0,037	0,171	0,387	—2,15	C_2	0,178	0,371	0,566	0,05
O_7^{**}	0,308	0,409	0,018	—1,86	C_1	0,285	0,106	0,769	0,20

Примечание. Двумя звездочками отмечен кислород молекулы воды.

$(\text{NH}_2)_2$, соединяясь с находящимися в вершинах октаэдров атомами O_2 образуют «вилки», межатомные расстояния в которых вполне удовлетворительно согласуются с данными (⁴). Группа NO_3 входит во внешнюю сферу и удерживается только водородными связями. В треугольнике NO_3 межатомные расстояния соответствуют приведенным в (⁵).

Таблица 2

СО-октаэдр (Å)		СО (NH ₂) ₂ -группы (Å)	
СО — О ₁ **	2,16	С ₁ — О ₃	1,27
СО — О ₂ "	2,08	С ₁ — N ₃	1,35
СО — О ₃	2,08	С ₁ — N ₂	1,39
О ₁ ** — О ₂ "	3,02	N ₂ — N ₃	2,30
О ₁ ** — О ₂ '''	2,88	О ₃ — N ₂	2,29
О ₁ ** — О ₃	3,03	О ₃ — N ₃	2,32
О ₁ ** — О ₃ '	2,87		
О ₂ — О ₃	2,86	С ₂ — О ₂	1,27
О ₃ — О ₂ '''	2,95	С ₂ — N ₄	1,29
N-треугольник		С ₂ — N ₅	1,43
N ₁ — О ₄	1,23	N ₄ — N ₅	2,35
N ₁ — О ₆	1,35	О ₂ — N ₄	2,25
N ₁ — О ₅ '''	1,23	О ₂ — N ₅	2,32

Примечания. 1. Двумя звездочками отмечен кислород молекулы воды. 2. Одним, двумя и тремя штрихами обозначены атомы, связанные с базисными соответственно центром симметрии, двойной винтовой осью и плоскостью n.

В структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются многочисленные водородные связи между анионами CoO_6^{2-} , группами NO_3 и молекулами $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (рис. 1). Возможные водородные связи были фиксированы в результате нахождения кратчайших векторов $\text{O} - \text{O}$, $\text{O} - \text{N}$, $\text{N} - \text{N}$, не являющихся ребрами координационных полиэдров, при условии, что хотя бы один из двух рассматриваемых O (или N) входит в группу H_2O (или NH_2). Эти расстояния приведены в табл. 3; в каждом конкретном случае указывается H_2O или NH_2 — донор протона. Расстояние $\text{O}_1^{**} - \text{O}_6''' = 3,14$ Å, однако протоны атома O_1^{**} , по-видимому, уже участвуют в водородных связях, поскольку $\text{O}_1^{**} - \text{O}_3$ и $\text{O}_1^{**} - \text{O}_6''$ короче, чем 3,14 Å.

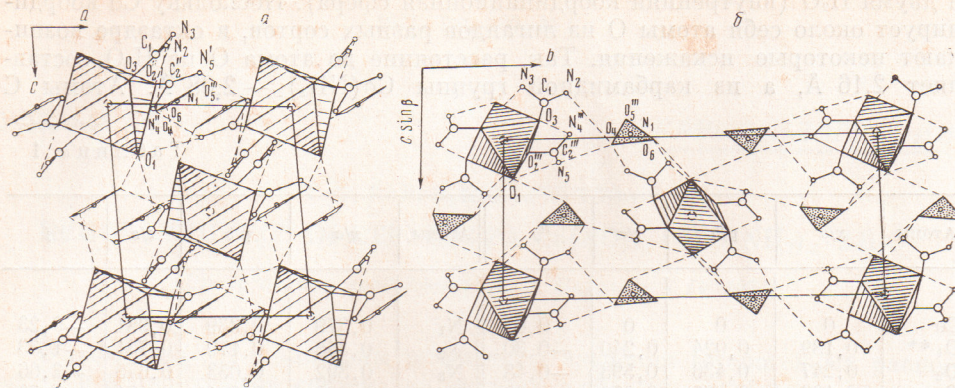


Рис. 1. Проекция структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: а — вдоль оси y , б — на плоскость yz

Водородная связь с N_4 (группа NH_2) определяется неоднозначно ($\text{N}_4 - \text{N}_2$ или $\text{N}_4 - \text{O}_5$). Прочие расстояния $\text{O} - \text{O}$, $\text{O} - \text{N}$, $\text{N} - \text{N}$ превышают соответственно 3,14 Å; 3,23 Å; 3,48 Å. После уточнения структурных параметров мы проведем повторно детальный анализ водородных связей.

Таблица 3

Вектор	Длина вектора, Å	Донор протона	Вектор	Длина вектора, Å	Донор протона
$\text{O}_1^{**} - \text{O}_6''$	2,81	O_1^{**}	$\text{N}_3 - \text{O}_6'''$	2,97	N_3
$\text{O}_1^{**} - \text{O}_5$	2,91	O_1^{**}	$\text{N}_4 - \text{O}_3'''$	2,80	N_4
$\text{N}_2 - \text{O}_4'''$	3,01	N_2	$\text{N}_4 - \text{N}_2$	3,27	N_4
$\text{N}_2 - \text{O}_4$	3,11	N_2	$\text{N}_4 - \text{O}_5$	3,21	
$\text{N}_3 - \text{O}_2''$	2,84	N_3	$\text{N}_5 - \text{O}_4$	3,00	N_5
			$\text{N}_5 - \text{O}_1^{**}$	3,20	N_5

Исходя из найденной модели структуры, формулу двуводного тетракарбамида нитрата кобальта можно записать в виде $[\text{Co} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$.

Авторы выражают искреннюю благодарность акад. Н. В. Белову за постоянный интерес к работе и обсуждение статьи.

Владимирский государственный педагогический институт
им. Н. П. Лебедева-Полянского

Поступило
7 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Кузнецов, Н. Г. Кондратьева, И. Г. Дружинин, ЖНХ, 12, 5, 1255 (1967). ² Н. Г. Кондратьева, С. Д. Бесков, ЖНХ, 15, 4, 1090 (1970). ³ Т. Ф. Рэй, Е. Н. Куркутова и др., ЖНХ, 16, № 6 (1971). ⁴ M. Nardelli, A. Braibanti, I. Chierici, Gazz. chem. Ital., 87, 11, 1226 (1957). ⁵ F. A. Cotton, J. G. J. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 86, 14, 2941 (1964).