

УДК 548.735

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Т. Ф. РАУ, Е. Н. КУРКУТОВА

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

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 XI 1971)

В результате рентгенографического исследования нитрата тетрааква-дикарбамида кобальта * (II) установлено, что ⁽¹⁾: триклинная элементарная ячейка характеризуется размерами $a = 5,41$; $b = 7,16$; $c =$

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и индивидуальные тепловые поправки u_j

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	u_j	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	u_j
Co	0	0	0	+1,07	O ₁	0,852	0,446	0,167	-2,84
O ₁	0,219	0,085	0,824	-1,33	N ₁	0,899	0,370	0,292	-0,85
O ₂ (H ₂ O)	0,760	0,182	0,930	-1,15	N ₂ (NH ₂)	0,883	0,069	0,647	-1,34
O ₃ (H ₂ O)	0,290	0,248	0,083	-1,55	N ₃ (NH ₂)	0,327	0,268	0,614	-1,74
O ₄	0,706	0,248	0,357	-2,52	C	0,142	0,142	0,696	0,00
O ₅	0,140	0,416	0,326	-3,67					

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Со-октаэдр		N-треугольник	
Co — O ₁	2,06	N ₁ — O ₄	1,22
Co — O ₂ *	2,07	N ₁ — O ₅	1,17
Co — O ₃ *	2,09	N ₁ — O ₆	1,28
Среднее	2,07	Среднее	1,22
O ₁ — O ₂ *	2,73	O ₄ — O ₅	2,14
O ₁ — O ₃ *	2,90	O ₅ — O ₆	2,05
O ₁ — O ₂ **	2,84	O ₄ — O ₆	2,16
O ₁ — O ₃ **	2,97	Среднее	2,12
O ₂ — O ₃ *	2,86	CO(NH ₂) ₂ -группа	
O ₂ — O ₃ **	3,02	C — O ₁	1,31
Среднее	2,89	C — N ₂	1,31
		C — N ₃	1,30

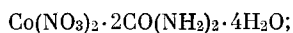
Таблица 3

Водородные связи в структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Вектор	Длина вектора, Å	Донор и протона
O ₂ * — O ₁	3,00	O ₂ *
O ₂ * — O ₆ '	2,80	O ₂ *
O ₃ * — O ₅	3,13	O ₃ *
O ₃ * — O ₆	2,81	O ₃ *
N ₂ — O ₄	3,10	N ₂
N ₂ — O ₄ '	3,07	N ₂
N ₃ — O ₅	3,02	N ₃
N ₃ — O ₅ '	2,95	N ₃

Примечание. Здесь и в табл. 2 звездочкой обозначен атом O молекулы воды, штрихом — атомы, связанные с базисными центром симметрии.

$= 9,84$ Å; $\alpha = 80^\circ 14'$; $\beta = 96^\circ 46'$; $\gamma = 110^\circ 37'$; $V = 332$ Å³. В ячейке содержится одна формульная единица состава



* В работе ⁽¹⁾ исследуемое соединение полагали безводным (по данным Н. Г. Кондратьевой), что не подтвердилось в конечной стадии расшифровки структуры.

измеренная пикнометрическим методом плотность $d_{\text{изм}} = 1,88 \text{ г/см}^3$ ⁽¹⁾ удовлетворительно согласуется с $d_{\text{теор}} = 1,875 \text{ г/см}^3$. Федоровская группа $P\bar{1}$ была выбрана в процессе изучения трехмерного патерсоновского синтеза.

В рентгеногониометре типа РГИК на неотфильтрованном Мо-излучении были получены развертки плоскостей обратной решетки: $h0l - h5l$, $0kl - 4kl$, $hk0 - hkl$ — всего 1600 независимых ненулевых отражений; $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$. Интенсивности рефлексов оценивались визуально при помощи марок почернений с шагом $2^{1/4}$, учитывались поляризационный и кинематический факторы.

Структура $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определена методом тяжелого атома с учетом характерных кристаллохимических закономерностей, найденных в других нитратах кобальта ^(2,3). Анализ трехмерной функции межатомных векторов завершился локализацией всех атомов структуры, кроме водорода. Отчетливо проявились пики, соответствующие кислородным вершинам Со-октаэдра ($\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3$) и тройка максимумов (C, N_2, N_3) карбамидной молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; без особого труда удалось также фиксировать NO_3 -треугольник ($\text{N}_1, \text{O}_4, \text{O}_5, \text{O}_6$). Найденная модель атомного строения свидетельствовала, что в структуре исследуемого соединения имеются молекулы воды (O_2 и O_3). Следовательно, химическую формулу следует записать в виде $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

По координатам найденных базисных атомов (Co, 6O, 3N, C) был рассчитан трехмерный синтез электронной плотности с R_{hkl} фактором, равным 23,9%.

Уточнение структуры проводилось методом наименьших квадратов по всем ненулевым hkl в изотропном приближении; $R_{hkl} = 14,9\%$; $B_{hkl} = 1,59 \text{ \AA}^2$.

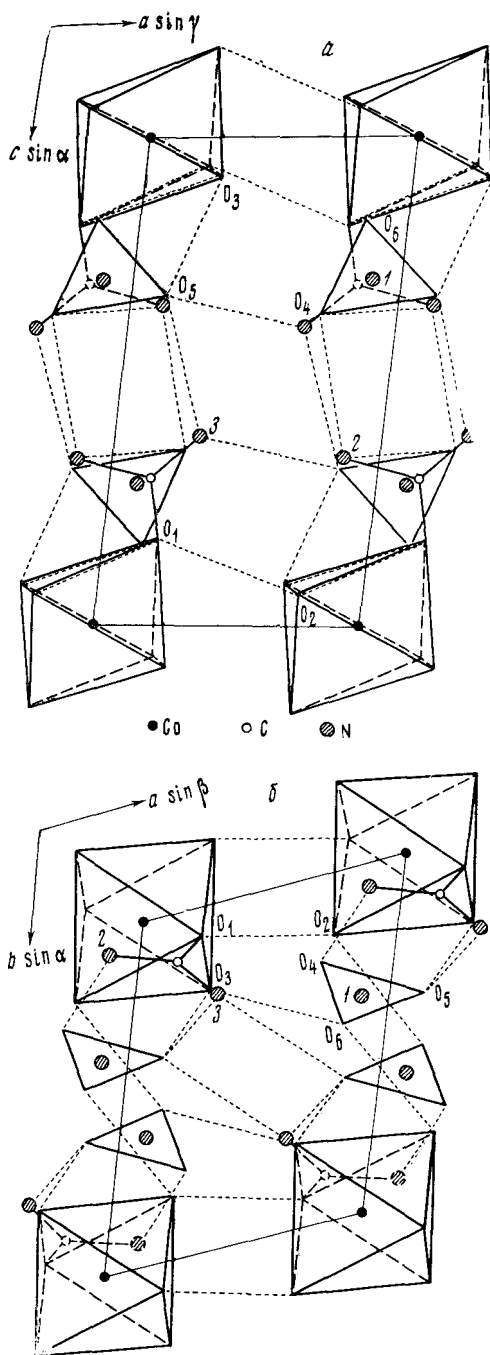


Рис. 1. Проекция структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на плоскость xz (а) и xy (б). Пунктиром показаны водородные связи

В табл. 1 приведены координаты атомов в структуре нитрата тетраэква-дикарбамида кобальта и индивидуальные изотропные температурные поправки u_j . Межатомные расстояния собраны в табл. 2.

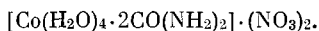
Основные черты структуры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ видны на рис. 1. Атом Co располагается в центре симметрии внутри октаэдра, образованного двумя атомами O молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и четырьмя H_2O (внутренняя координационная сфера). Атомы C присоединяют по два атома N к одному атому O, образуя «вилки», которые характерны также для других комплексов кобальта с карбамидом (^{2,3}). Внешняя координационная сфера представлена NO_3 -треугольниками.

Согласно табл. 2, расстояния в Co-октаэдре остаются в узких пределах: $\text{Co}-\text{O} = 2,06 - 2,09 \text{ \AA}$ при $\text{O}-\text{O} = 2,73 - 3,02 \text{ \AA}$; длины связей $\text{N}-\text{O}$ в треугольнике составляют $1,17 - 1,28 \text{ \AA}$ при $\text{O}-\text{O} = 2,05 - 2,16 \text{ \AA}$. Все межатомные расстояния вполне удовлетворительно соответствуют расстояниям, обычно приводимым в литературе (²⁻⁵).

В структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеются многочисленные водородные связи типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (рис. 1). Эти расстояния приведены в табл. 3, где в каждом конкретном случае указывается донор протона. Длины векторов $\text{O}-\text{O}$ и $\text{N}-\text{O}$ составляют соответственно $2,80 - 3,13 \text{ \AA}$ и $2,95 - 3,10 \text{ \AA}$.

Отдельные фрагменты структуры (Co-октаэдр, NO_3 -треугольники и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -«вилки») объединяются водородными связями.

Исходя из найденной модели, структурную формулу исследуемого соединения можно записать в виде



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

Поступило
9 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Ф. Рау, Е. Н. Куркутова и др., ЖНХ, 16, 6, 1756 (1971). ² Е. Н. Куркутова, Т. Ф. Рау, X Совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, Тез. докл., М., 1971, стр. 237. ³ Е. Н. Куркутова, Т. Ф. Рау, ДАН, 200, № 6, 1340 (1971). ⁴ Mario Nardelli, Antonio Braibanti, Ines Chierici, Gazz. chem. Ital., 87, 11, 1226 (1957). ⁵ F. A. Cotton, J. G. J. Bergman, Am Chem. Soc., 86, 14, 2941 (1964).