

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 тетрааквадикарбамида кобальта \* (II) установлено, что <sup>(1)</sup>: триклиническая элементарная ячейка характеризуется размерами  $a = 5,11$ ;  $b = 7,16$ ;  $c =$

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 <sub>1</sub>	0,852	0,446	0,167	-2,84
O <sub>1</sub>	0,219	0,085	0,824	-1,33	N <sub>1</sub>	0,899	0,370	0,292	-0,85
O <sub>2(H2O)</sub>	0,760	0,182	0,930	-1,15	N <sub>2(NH2)</sub>	0,883	0,069	0,647	-1,34
O <sub>3(H2O)</sub>	0,290	0,248	0,083	-1,55	N <sub>3(NH2)</sub>	0,327	0,268	0,614	-1,74
O <sub>4</sub>	0,706	0,248	0,357	-2,52	C	0,142	0,142	0,696	0,00
O <sub>5</sub>	0,140	0,416	0,326	-3,67					

Таблица 2

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

Co-октаэдр	N-треугольник
Co — O <sub>1</sub>	2,06
Co — O <sub>2</sub> *	2,07
Co — O <sub>3</sub> *	2,09
Среднее	2,07
O <sub>1</sub> — O <sub>2</sub> *	2,73
O <sub>1</sub> — O <sub>3</sub> *	2,90
O <sub>1</sub> — O <sub>2</sub> **	2,84
O <sub>1</sub> — O <sub>3</sub> **	2,97
O <sub>2</sub> — O <sub>3</sub> *	2,86
O <sub>2</sub> — O <sub>3</sub> **	3,02
Среднее	2,89
N <sub>1</sub> — O <sub>4</sub>	1,22
N <sub>1</sub> — O <sub>5</sub>	1,47
N <sub>1</sub> — O <sub>6</sub>	1,28
Среднее	1,22
O <sub>4</sub> — O <sub>5</sub>	2,14
O <sub>5</sub> — O <sub>6</sub>	2,05
O <sub>4</sub> — O <sub>6</sub>	2,16
Среднее	2,12
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -группа	
C — O <sub>1</sub>	1,31
C — N <sub>2</sub>	1,31
C — N <sub>3</sub>	1,30

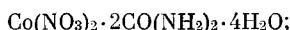
Таблица 3

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 $\ddot{\text{H}}$ протона
O <sub>2</sub> * — O <sub>1</sub>	3,00	O <sub>2</sub> *
O <sub>2</sub> * — O <sub>6</sub> '	2,80	O <sub>2</sub> *
O <sub>3</sub> * — O <sub>5</sub>	3,43	O <sub>3</sub> *
O <sub>3</sub> * — O <sub>6</sub>	2,81	O <sub>3</sub> *
N <sub>2</sub> — O <sub>4</sub>	3,40	N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> — O <sub>4</sub> '	3,07	N <sub>2</sub>
N <sub>3</sub> — O <sub>5</sub>	3,02	N <sub>3</sub>
N <sub>3</sub> — O <sub>5</sub> '	2,95	N <sub>3</sub>

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2 звездочкой обозначен атом О молекулы воды, штрихом — атомы, связанные с базисными центром симметрии.

$= 9,84$  Å;  $\alpha = 80^\circ 14'$ ;  $\beta = 96^\circ 46'$ ;  $\gamma = 110^\circ 37'$ ;  $V = 332$  Å<sup>3</sup>. В ячейке содержится одна формульная единица состава



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

измеренная пикнометрическим методом плотность  $d_{изм} = 1,88 \text{ г/см}^3$  <sup>(1)</sup> удовлетворительно согласуется с  $d_{теор} = 1,87_5 \text{ г/см}^3$ . Федоровская группа  $P\bar{1}$  была выбрана в процессе изучения трехмерного патерсоновского синтеза.

В рентгенгононитре типа РГИК на неотфильтрованном Мо-излучении были получены развертки плоскостей обратной решетки:  $h0l - h5l$ ,  $0kl - 4kl$ ,  $hk0 - hk1$  — всего 1600 независимых ненулевых отражений;  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ . 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 <sup>(2, 3)</sup>. 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 ( $\text{C}, \text{N}_2, \text{N}_3$ ) карбамидной молекулы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; без особого труда удалось также фиксировать  $\text{NO}_3$ -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 ( $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$ ). 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 ( $\text{Co}, 6\text{O}, 3\text{N}, \text{C}$ ) 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;  $R_{hkl} = 14,9\%$ ;  $B_{hkl} = 1,59 \text{ \AA}^2$ .

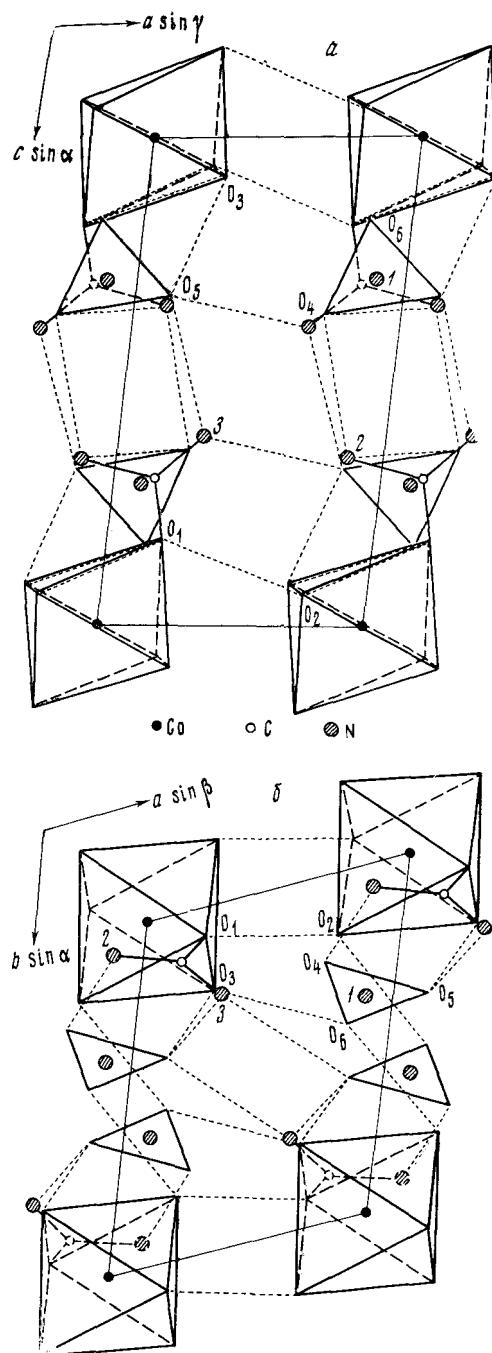


Рис. 1. Проекции структуры  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на плоскость  $xz$  (a) и  $xy$  (b). Пунктиром показаны водородные связи

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

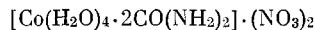
Основные черты структуры  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  видны на рис. 1. Атом Co располагается в центре симметрии внутри октаэдра, образованного двумя атомами O молекул  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и четырьмя  $\text{H}_2\text{O}$  (внутренняя координационная 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  $\text{NO}_3$ -треугольниками.

Согласно табл. 2, расстояния в Со-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 N—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 O—H...O и N—H...O (рис. 1). Эти расстояния приведены в табл. 3, где в каждом конкретном случае указывается донор протона. Длины векторов O—O и N—O составляют соответственно  $2,80 - 3,13 \text{ \AA}$  и  $2,95 - 3,10 \text{ \AA}$ .

Отдельные фрагменты структуры (Со-октаэдр,  $\text{NO}_3$ -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

- <sup>1</sup> Т. Ф. Рау, Е. Н. Куркутова и др., ЖНХ, **16**, 6, 1756 (1971). <sup>2</sup> Е. Н. Куркутова, Т. Ф. Рау, Х. Совец, по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, Тез. докл., М., 1971, стр. 237. <sup>3</sup> Е. Н. Куркутова, Т. Ф. Рау, ДАН, **200**, № 6, 1340 (1971). <sup>4</sup> Mario Nardelli, Antonio Braibanti, Ines Chierici, Gazz. chem. Ital., **87**, 11, 4226 (1957). <sup>5</sup> F. A. Cotton, J. G. J. Bergman, Am Chem. Soc., **86**, 14, 2941 (1964).