

УДК 548.735 : 541.49 : 546.657

ХИМИЯ

Л. А. АСЛАНОВ, В. Б. РЫБАКОВ, В. М. ИОНОВ,
М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ, В. И. ИВАНОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Октагидрата сульфата НЕОДИМА $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком И. В. Тананасвым 13 XII 1971)

Строение октагидратов сульфатов редкоземельных элементов (р.з.э.) уже давно привлекало внимание исследователей (^{1, 2}), однако до сих пор их кристаллическая структура оставалась неизвестной. Для рентгеноструктурного анализа были отобраны призматические кристаллы сульфата неодима размерами $0,2 \times 0,2 \times 1,0$ мм. Параметры элементарной ячейки, определенные в камере КФОР (с точностью $\pm 0,3\%$) ($a = 13,65$, $b = 18,42$, $c = 6,80$ Å, $\gamma = 102,1^\circ$, пространственная группа B^2/b , $N = 4$), хорошо совпадали с параметрами кристаллической решетки, приведенными в (²).

Трехмерный набор отражений получен в камере КФОР на молибденовом излучении. Были сняты слои обратной решетки $hk0 - hk5$, $h0l - h3l$, количество ненулевых независимых отражений равно 1884, $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1,01$, $|F|^2_{\max} / |F|^2_{\min} = 160$.

Кристаллическое строение сульфата неодима определено методом тяжелого атома. Координаты атома металла были найдены по трехмерному распределению межатомной функции, а затем из трехмерного распределения электронной плотности выявлено положение в элементарной ячейке двух сульфатных групп — одной в общем и другой в частном положениях. Последующее приближение электронной плотности позволило локализовать все четыре молекулы воды.

Уточнение структуры велось методом наименьших квадратов в изотропном приближении до $R = 0,106$. Полученные в результате уточнения позиционные и тепловые параметры атомов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Позиционные и тепловые параметры атомов

Атом	x	y	z	B_j , Å ²
Nd	0,1683 (0)	0,3926 (0)	0,0254 (2)	0,8 (1)
S ₁	0,2854 (3)	0,4115 (2)	0,5316 (10)	0,8 (1)
S ₂	0	0,250	0,3255 (15)	1,1 (3)
O ₁	0,2027 (11)	0,3951 (8)	-0,3284 (26)	1,8 (2)
O ₂	0,2457 (12)	0,4188 (9)	0,3360 (28)	2,2 (3)
O ₃	0,3396 (10)	0,3518 (7)	0,5340 (26)	1,7 (2)
O ₄	0,1470 (10)	0,5189 (7)	-0,0870 (24)	1,5 (2)
O ₅	0,0796 (10)	0,2898 (8)	0,1983 (26)	2,4 (2)
O ₆	0,0379 (12)	0,1963 (9)	0,4431 (28)	2,0 (2)
O _{7H₂O}	0,0433 (14)	0,3571 (10)	-0,1671 (34)	2,0 (3)
O _{8H₂O}	0,0360 (12)	0,4363 (9)	0,2389 (29)	1,6 (2)
O _{9H₂O}	0,3475 (12)	0,4577 (9)	-0,0198 (32)	2,0 (2)
O _{10H₂O}	0,2625 (12)	0,2957 (9)	0,0001 (32)	2,1 (3)

Примечание. В скобках здесь и в табл. 3 указаны вероятные погрешности.

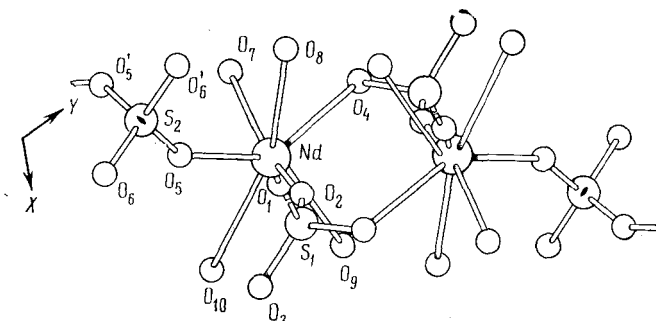
Таблица 2

Двугранные углы координационного многогранника

Обозначение угла	Атомы	Величина угла, град.
δ_1	$O_1, O_7, O_{10} - O_7, O_{10}, O_5$	16,4
δ_2	$O_8, O_4, O_2 - O_4, O_2, O_9$	19,7
δ_3	$O_2, O_{10}, O_9 - O_2, O_{10}, O_5$	41,6
δ_4	$O_4, O_7, O_1 - O_4, O_7, O_8$	43,2
φ_1	$O_2, O_7, \frac{O_9 + O_1}{2} - \frac{O_2 + O_7}{2}, O_9, O_1$	7,9
φ_2	$\frac{O_5 + O_8}{2}, O_{10}, O_4 - \frac{O_{10} + O_4}{2}, O_5, O_8$	14,7
ω	$O_2, O_7, O_9, O_1 - O_{10}, O_4, O_5, O_8$	84,1

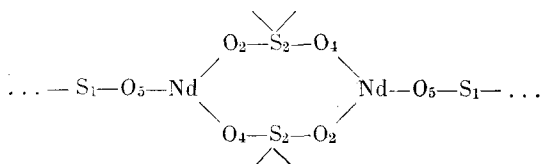
* Дробные выражения обозначают точку, лежащую посередине прямой, соединяющей соответствующие атомы кислорода.

В октагидрате сульфата неодима атомы лантанида связаны с 8 кислородными атомами — 4 атомами кислорода сульфатных групп и 4 молекулами воды, так что все молекулы воды входят во внутреннюю сферу атома металла. Сульфатные группы выполняют в структуре разные функции. Группа, лежащая на оси второго порядка (S_2), является бидентатно-мостиковой и связывает два атома неодима при помощи атомов O_5 и O_5' (рис. 1). Два другие атома кислорода этой группы (O_6 и O_6') с лантанидом не связаны. Сульфат-ион, находящийся в общем положении (S_1), имеет только один атом кислорода, не связанный с металлом (O_3). Три других входят по одному во внутренние сферы трех атомов лантанида. Атом O_2

Рис. 1. Фрагмент структуры $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в проекции на плоскость (001)

связан с атомом неодима, координаты которого приведены в табл. 1, атом O_1 присоединяется к другому атому неодима, отстоящего от первого на величину трансляции по оси c , а атом O_4 имеет связь с атомом металла, полученным из исходного центром симметрии $\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$. Таким образом, эта сульфатная группа (S_1) является тридентатно-мостиковой.

Ионы неодима и сульфатные группы образуют слои, параллельные плоскости (110). В слоях можно выделить цепи с двухъядерными фрагментами



Цепи вытянуты вдоль $[1\bar{1}0]$ и соединены между собой в слое в направлении осп с мостиками $\text{Nd} - \text{O}_1 - \text{S}_2 - \text{O}_2 - \text{Nd}$. Слой связан системой водородных связей $\text{O}_3 - \text{O}_7''$ (атом O_7 размножен трансляцией $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$), $\text{O}_3 - \text{O}_{10}'''$ (атом O_{10} размножен осью $2, \frac{1}{4} \frac{1}{4} z$), $\text{O}_6 - \text{O}_{10}''$. Водородные связи имеются также внутри слоя. Например, атом O_6 связан с атомами O_7 (2,87 Å) и O_8 (2,81 Å) из соседней цепи.

Определение формы координационного многогранника атома неодима велось с помощью критерия, предложенного ранее (³). Результаты расчетов двугранных углов (табл. 2) свидетельствуют о том, что координационный полиэдр атома лантанида следует описывать как промежуточный

Таблица 3

Межатомные расстояния

Атомы	Расстояния, Å	Атомы	Расстояния, Å
Nd — O ₁	2,45 (2)	S ₁ — O ₁	1,46 (2)
Nd — O ₂	2,37 (2)	S ₁ — O ₂	1,45 (2)
Nd — O ₄	2,51 (1)	S ₁ — O ₃	1,45 (2)
Nd — O ₅	2,34 (2)	S ₁ — O ₄	1,46 (2)
Nd — O ₇	2,45 (2)	S ₂ — O ₅	1,46 (2)
Nd — O ₈	2,57 (2)	S ₂ — O ₆	1,45 (2)
Nd — O ₉	2,50 (2)		
Nd — O ₁₀	2,40 (2)		

Таблица 4

Валентные углы

Атомы	Угол *, град.
O ₁ — S ₁ — O ₂	109,2
O ₁ — S ₁ — O ₃	109,3
O ₁ — S ₁ — O ₄	109,4
O ₂ — S ₁ — O ₃	109,9
O ₂ — S ₁ — O ₄	109,4
O ₃ — S ₁ — O ₄	109,5
O ₅ — S ₂ — O ₆	107,3
O ₅ — S ₂ — O ₆	109,6
O ₆ — S ₂ — O ₆ '	113,0

* Стандартные отклонения валентных углов лежат в пределах 0,9—1,0°.

между тетрагональной антипризмой и додекаэдром. Однако близость величин углов δ_1 и δ_2 и их резкое отличие от углов δ_3 и δ_4 придает ему большее сходство с тетрагональной антипризмой. В такой искаженной антипризме четыре атома кислорода сульфатных групп и молекулы воды поровну поделены между двумя «четырёхугольными» гранями антипризмы и расположены поочередно по углам этих граней. Межатомные расстояния $\text{Nd} - \text{O}_{\text{SO}_4}$ в среднем несколько короче, чем $\text{Nd} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (табл. 3). Длины связей $\text{S} - \text{O}$ и валентные углы в сульфатных группах (табл. 3 и 4) совпадают с приводимыми в литературе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Geller, Acta crystallogr., 10, 713 (1957). ² В. И. Иванов, Кристаллография, 9, 655 (1964). ³ М. А. Порай-Кошиц, Л. А. Аслапов, ЖСХ, 13, № 2 (1972).