

В. И. БУКИН

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИЛ-ХЛОРИДА НЕОДИМА $Nd(OH)_2Cl$

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 2 IV 1971)

Для гидроксил-хлоридов редких земель (в том числе иттрия) характерны две модификации: моноклинная и ромбическая. Рентгенографическое изучение моноклинных гидроксил-хлоридов иттрия ⁽¹⁾, празеодима, самария и гадолиния ⁽²⁾ не было доведено до координат атомов водорода. Определение последних было целью настоящей работы.

Кристаллы Nd-гидроксил-хлорида выращены в гидротермальных условиях в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР ⁽³⁾. Параметры элементарной ячейки, уточненные на дифрактометре УРС-50И: $a = 6,213 \pm 0,003$, $b = 3,876 \pm 0,002$, $c = 6,821 \pm 0,003$ Å, $\beta = 113^\circ 11' \pm 2'$, $V = 151,0 \pm 0,3$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 4,727$ г/см³. Из двух возможных по погасаниям федоровских групп мы выбрали центросимметричную $C_{2h}^2 = P2_1/m$, в согласии с данными гониометрических измерений

Таблица 1

Координаты атомов Nd-гидроксил-хлорида и температурные факторы со стандартными отклонениями (для сравнения приведены координаты атомов в Pr-гидроксил-хлориде по ⁽²⁾)

Атом	Координаты	$Nd(OH)_2Cl$		$Pr(OH)_2Cl$ данные рентгенографии
		данные нейтронографии	данные рентгенографии	
Nd	x	0,3102(12)	0,3103	0,3113(5)
	y	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	z	0,1344(10)	0,1337	0,1340(4)
Cl	B	0,40(14)	—	1,38
	x	0,2446(9)	0,245	0,245(2)
	y	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
O_1	z	0,4419(8)	0,441	0,440(2)
	B	0,30(12)	—	2,10
	x	0,4044(16)	0,402	0,402(5)
O_2	y	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
	z	—0,0840(15)	—0,082	—0,082(5)
	B	0,46(18)	—	0,53
H_{11}	x	0,5653(18)	0,568	0,575(5)
	y	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
	z	0,1642(16)	0,167	0,169(5)
H_{22}	B	0,68(20)	—	0,91
	x	0,126(3)	—	—
	y	$\frac{3}{4}$	—	—
H_{22}	z	—0,228(3)	—	—
	B	1,40(34)	—	—
	x	—0,302(3)	—	—
H_{22}	y	$\frac{3}{4}$	—	—
	z	0,294(3)	—	—
	B	1,34(34)	—	—

Nd-гидроксил-хлорид изоструктурен соответствующим гидроксил-хлоридам Pr, Sm, Gd и Y. Во всех этих структурах все атомы расположены в зеркальных плоскостях симметрии, и мы сочли возможным ограничиться для определения координат атомов Nd, Cl и двух O разверткой нулевой слоевой линии вокруг оси b (кфорограмма, $\lambda Mo K_{\alpha}$). Интенсивности 146 ненулевых отражений оценивались по маркам почернения. На патерсоновской проекции $P(uv)$ очень хорошо выявились пики, соответствующие векторам Nd—Nd, Nd—Cl, Nd—O₁ и Nd—O₂. По координатам, найденным из этой проекции, была построена проекция электронной плотности, которая позволила уточнить положения атомов Cl, O₁ и O₂ с дальнейшим их уточнением методом наименьших квадратов (табл. 1).

Вторым этапом работы было получение нейтронографического массива интенсивностей от двух монокристаллов: один ($2 \times 7 \times 3$ мм) для зоны $h0l$ и другой ($2 \times 4 \times 2$ мм) для зоны $0kl$. Набор интенсивностей получен на дифрактометре конструкции Физико-химического института им. Л. Я. Карпова на реакторе ВВР-Ц по методу $\theta - 2\theta$, λ 1,145 Å, максимальное $\sin \theta / \lambda = 0,663$. Для основной проекции вдоль $[010]$ зарегистрировано 86 ненулевых отражений, а для проекции вдоль $[100]$ 19 отражений. В зоне $0k0$ присутствуют только отражения с $k = 2n$, в согласии с рентгенографическими данными. Первоначально для построения F-синтеза Фурье проекции ($h0l$) использовались структурные факторы, вычисленные по «рентгенографическим» координатам Nd, Cl, O₁ и O₂. Амплитуды когерентного рассеяния для атомов, входящих в Nd-гидроксил-хлорид, взяты из работы ⁽²⁾: $b_{Nd} = 0,72$, $b_{Cl} = 0,99$, $b_O = 0,557$, $b_H = -0,378 \cdot 10^{-12}$ см. На проекции ядерной плотности выявились два минимума, которые были приняты за положения атомов водорода. Построен-

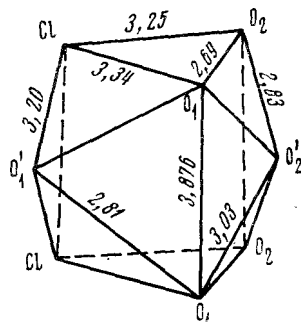


Рис. 1. Координационный полиэдр атома неодима

Таблица 2

Межатомные расстояния и углы по окончательным значениям координат.

В координационном Nd-полиэдре

Nd—Cl 3,00 Å (2×)	Cl—O ₁ ' 3,20 Å (2×)	O ₁ —O ₂ ' 3,03 Å (2×)
Nd—O ₁ 2,47 (2×)	Cl—O ₁ 3,34 (2×)	O ₂ —O ₂ ' 2,83 (2×)
Nd—O ₂ 2,46 (2×)	Cl—O ₂ 3,25 (2×)	Cl—Cl' } 3,876
Nd—O ₁ ' 2,46	O ₁ —O ₂ 2,69 (2×)	O ₁ —O ₁ ' }
Nd—O ₂ ' 2,45	O ₁ —O ₁ ' 2,81 (2×)	O ₂ —O ₂ ' }

Cl—Nd—Cl 80°	O ₁ —Nd—O ₂ 66°
O ₁ —Nd—O ₁ 103°	Cl—Nd—O ₁ ' 71°
O ₂ —Nd—O ₂ 104°	O ₁ —Nd—O ₁ ' 70°
Cl—Nd—O ₁ 75°	O ₁ —Nd—O ₂ ' 76°
Cl—Nd—O ₂ 72°	O ₂ —Nd—O ₂ ' 70°

Между соседними Nd-полиэдрами

O ₁ —Cl 3,66 Å	H ₁₁ —Cl 2,63 Å	Nd—Nd 3,876 Å
O ₂ —Cl 3,14	H ₂₂ —Cl 2,57	Nd—Nd 4,01

В гидроксильных группах

O ₁ —H ₁₁ 1,04 Å	O ₂ —H ₂₂ 0,95 Å
Водородная связь: O ₂ —H ₂₂ . . . Cl 3,14 Å	
Угол водородной связи: O ₂ —H ₂₂ . . . Cl 119°	
Короткое плечо: O ₂ —H ₂₂ 0,95 Å, длинное плечо: H ₂₂ . . . Cl 2,57 Å	

ная по координатам Nd, Cl, O₁, O₂, H₁₁ и H₂₂ проекция ядерной плотности позволила уточнить положения атомов Cl, O и H. Для дальнейшего уточнения координат с учетом изотропных температурных поправок использован метод наименьших квадратов. Заключительное значение фактора расходимости $R = 0,08$. Координаты атомов, найденные из проекции ($h0l$), хорошо согласуются с полученными из проекции ($0kl$). В табл. 1 сведены окончательные значения координат атомов, найденных по нейтронографическим данным со стандартными отклонениями при задании весовой функ-

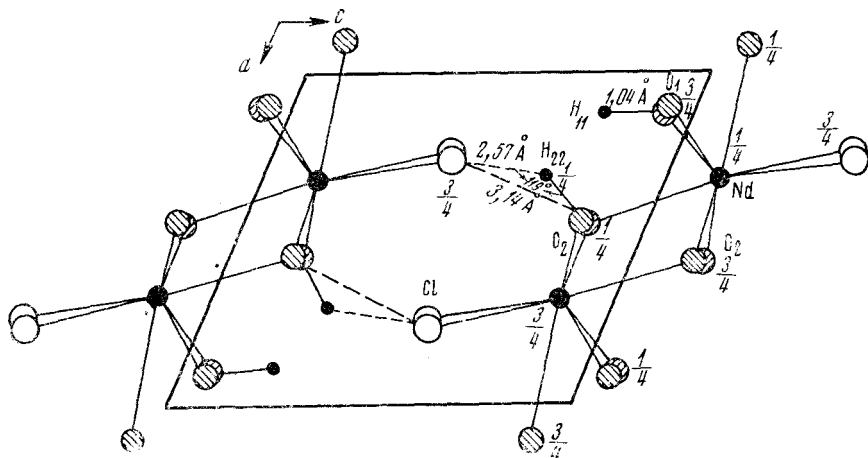


Рис. 2. Проекция структуры на плоскость (010)

ции $\omega = 1$ и изотропных температурных факторов. Для сравнения приведены данные рентгенографического исследования Nd-гидроксил-хлорида автором и Rg-аналога по (²). В табл. 2 даны межатомные расстояния и валентные углы.

В структуре Nd-гидроксил-хлорида атомы неодима окружены по восьмивершиннику — тригональная призма с полуоктаэдрами на двух боковых гранях — шестью атомами O из гидроксильных групп и двумя атомами Cl (рис. 1). Восьмивершинники в направлении $[010]$ соединены друг с другом основаниями призм в бесконечные колонки, которые в свою очередь общими ребрами связаны в сплошную слегка гофрированную стенку, параллельную плоскости xu (рис. 2). Соседние стенки связаны трансляциями. Гидроксильные группы кристаллографически неэквивалентны. Расстояние $O_1 - H_{11} = 1,04$ Å, а $O_2 - H_{22} = 0,95$ Å. Расстояние $O_1 - C = 3,66$ Å, причем атом водорода H_{11} лежит на линии связи, но это расстояние слишком велико для водородной связи, т. е. гидроксильную группу нужно считать свободной. Кратчайшие расстояния от атома O_2 из одной стенки до двух атомов хлора из другой стенки 3,14 Å, $H_{22} \dots Cl = 2,57$ Å при угле $O_2 - H_{22} \dots Cl$ 119° близки к установленным значениям в структурах $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (⁵) ($O \dots Cl$ 3,30 и 3,24 Å, $H \dots Cl$ 2,66 и 2,49 Å при углах $O-H \dots Cl$ 125° и 135°) и $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (⁶) ($O \dots Cl$ 3,28 и 3,30 Å, $H \dots Cl$ 2,63 и 2,49 Å при углах $O-H \dots Cl$ 125° и 142°). В этих соединениях молекулы воды образуют с атомами хлора вилочные (bifurcated) водородные связи. Если также учесть, что гидроксильная группа $O_2 - H_{22}$ в Nd-гидроксил-хлориде образует две связи с атомами Cl, связанные вдоль оси b трансляцией, то можно предположить наличие слабых вилочных водородных связей (рис. 2).

Наличие в структуре двух неэквивалентных групп OH с расстояниями 1,04 и 0,95 Å подтверждается данными и.-к. спектроскопии (⁷): с двумя полосами поглощения в области валентных колебаний гидроксила: 3576 и 3553 cm^{-1} .

В заключение автор приносит глубокую благодарность проф. Е. С. Макарову за постоянный интерес к теме, Л. Н. Демьянец за монокристаллы Nd-гидроксил-хлорида, С. П. Соловьеву, Н. В. Ранневу и Р. П. Озерову за возможность получения нейтронографического набора интенсивностей.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, ЖСХ, **7**, № 4, 556 (1966). ² Р. Ф. Клевцова, Л. А. Глипская, ЖСХ, **10**, № 3, 494 (1969). ³ Л. Н. Демьянец, Е. Н. Емельянова, Кристаллография, **14**, № 7, 753 (1969). ⁴ International Tables for X-ray Crystallography, 3, Birmingham, 1952, p. 230. ⁵ V. M. Radmanabhan, W. R. Busing, H. A. Levy, Acta crystallogr., **16**, A26 (1963). ⁶ W. H. Baur, Inorg. Chem., **3**, 529 (1964). ⁷ П. В. Клевцов, В. М. Бембель, З. А. Гранкина, ЖСХ, **10**, № 4, 638 (1969).