

Р. Г. СИЗОВА, А. А. ВОРОНКОВ, академик Н. В. БЕЛЮВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Среди ряда сульфатов скандия, синтезированных из водных растворов авторами (1), описан и пентагидрат $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В результате предварительного рентгенографического исследования (2) установлена гексагональная симметрия этой фазы $C_6^h = P6_3$, параметры решетки $a = 9,56 \pm 0,04$; $c = 9,55 \pm 0,04 \text{ \AA}$ при $Z = 2$. Для полной структурной расшифровки кристаллы были переданы в распоряжение авторов Л. Н. Комиссаровой.

Экспериментальный материал — рентгенгонометрические развертки $hk0 - hk6$ и $0kl - 3kl$ (камера КФОР-3, Mo-излучение). Трехмерный набор интенсивностей, измеренных по шкале марок почернения, содержал 263 независимых отражения с $F_0 \neq 0$. При вычислении F^2 учтены лишь факторы Лоренца и поляризации.

Согласно приведенной формуле, в элементарной ячейке содержится 2 атома Sc, по 6 атомов S и Na, 24-0 и 10 молекул H_2O . Положение более тяжелых Sc и S установлено из трехмерной функции Патерсона по пикам связи и взаимодействия. Серия обычных и разностных синтезов электронной плотности привела к локализации всех легких атомов. Позиционные параметры структуры (табл. 1) уточнены методом наименьших квадратов (м.н.к.) до $R(hkl) = 0,117$ при $V_{\text{общ}} = 3,2 \text{ \AA}^3$. Важнейшие межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 2.

В полученной модели несколько неожиданным было размещение молекул воды в двух общих шестикратных позициях. Это не противоречит исходной химической формуле лишь при оговорке о статистическом распределении 10 молекул H_2O по 12 точкам обеих названных правильных систем, либо 4 молекул H_2O по 6 точкам одной из них (второй шестикратный комплекс при этом использован полностью, без вакансий). Последний вариант представляется предпочтительным в свете данных ПМР-спектроскопии (2), согласно которым структура содержит два неэквивалентных сорта кристаллизационной воды.

Специальный цикл уточнения кратностей (м.н.к.) показал, что дефицит атомов более вероятен в позиции, отвечающей молекулам $(\text{H}_2\text{O})_2$ (табл. 1). Вместе с тем из кристаллохимических особенностей структуры не вытекает безусловной необходимости какого бы то ни было дефицита

Таблица 1

Позиционные параметры структуры $R = 11,7\%$; $V_{\text{общ}} = -3,17 \text{ \AA}^3$

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
Sc	2(a)	0	0	0	O ₂	та же	0,212	0,096	0,390
S	6(c)	0,297	0,178	0,253	O ₃	» »	0,308	0,330	0,258
Na ₁	2(b)	2/3	1/3	0,090	O ₄	» »	0,452	0,187	0,265
Na ₂	та же	2/3	1/3	0,418	(H ₂ O) ₁	» »	0,506	0,384	0,915
Na ₃	» »	2/3	1/3	0,760	(H ₂ O) ₂	» »	0,480	0,337	0,582
O ₁	6(c)	0,203	0,065	0,131					

вообще. Можно утверждать, что найденный структурный тип не изменится и при стопроцентном заполнении всех атомных позиций, т. е. при составе $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хотя существование такого соединения не подтверждено, вероятность его представляется достаточно высокой и не исключено,

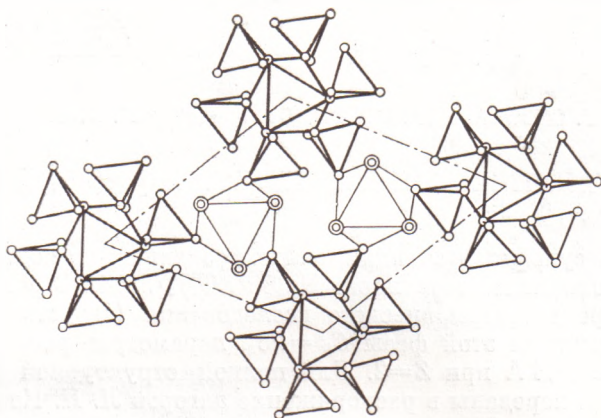


Рис. 1. План структуры $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ф.г. P6₃). Жирной линией выделены бесконечные колонки — радикалы $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]_{\infty}^{3-}$, нанизанные на винтовые оси 6₃; тонкой линией обозначены октаэдры, участвующие в формировании Na-стерней и скрепляющие Sc, S-фрагменты в единый гексагональный мотив; двойные окружности — молекулы H_2O , показанные на одной вертикали лишь для удобства изображения

что исследованный пентагидрат $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ есть лишь дефектная форма гексагидрата. Для дальнейшего описания удобно исходить из бездефектной модели, оговорив лишь возможность дефицита в ее гидратной части.

Т а б л и ц а 2

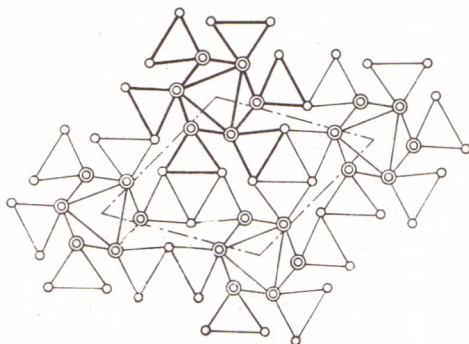
Межатомные расстояния r , Å и валентные углы α .

АТОМЫ	r	α	АТОМЫ	r	АТОМЫ	r
Sc-октаэдр			Na-октаэдры			
Sc—O ₁	2,12 (3)		Na ₁ —O ₄	2,46 (3)	Na ₂ —O ₄	2,33 (3)
O ₂	2,05 (3)		(H ₂ O) ₁ *	2,47 (3)	(H ₂ O) ₂	2,39 (3)
O ₁ —O ₁ *	2,97 (3)	88°47'	O ₄ —O ₄ *	3,13 (3)	O ₄ —O ₄ *	3,13 (3)
O ₂ *	3,02 (3)	92 51	(H ₂ O) ₁ *—(H ₂ O) ₁ *	3,15 (3)	(H ₂ O) ₂ —(H ₂ O) ₂ *	3,14 (3)
O ₂ *	2,75 (3)	82 31	O ₄ —(H ₂ O) ₁ *	3,74 (3)	O ₄ —(H ₂ O) ₂	3,31 (3)
O ₂ —O ₂ *	3,04 (3)	96 00	(H ₂ O) ₁ *	3,87 (3)	O ₄ —(H ₂ O) ₂ *	3,78 (3)
S-тетраэдр			Na ₃ -призма			
S—O ₁	1,54		Na ₃ —(H ₂ O) ₁	2,35 (3)		
O ₂	1,53		(H ₂ O) ₂	2,48 (3)		
O ₃	1,40		(H ₂ O) ₁ —(H ₂ O) ₁ *	3,15 (3)		
O ₄	1,45		(H ₂ O) ₂ —(H ₂ O) ₂ *	3,14 (3)		
O ₁ —O ₂	2,49	108°19'	(H ₂ O) ₁ —(H ₂ O) ₂	3,21 (3)		
O ₃	2,52	117 53				
O ₄	2,43	108 53				
O ₂ —O ₃	2,32	104 15				
O ₄	2,34	103 10				
O ₃ —O ₄	2,38	113 03				

Примечания. 1) Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными операциями симметрии. 2) В графе r в скобках помечено число кристаллографически эквивалентных расстояний. 3) В графе α приведены валентные углы O—Me—O, опирающиеся на соответствующее ребро полиэдров O—O.

План кристаллической структуры Na, Sc-сульфата представлен на рис. 1. Атомы Sc в слабо искаженных дискретных октаэдрах нанизаны на оси b_3 . Длина связей Sc—O ограничена пределами 2,05–2,12 Å при валентных углах, опирающихся на ребра октаэдра, 82,5–96°,0. Соседние

Рис. 2. Проекция вадитового каркаса $[\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)]^{2-}$ на плоскость xy (Федорова группа $P6_3/m$). Жирной линией выделена бесконечная вдоль Z колонка из Zr-октаэдров и SiO_4 -тетраэдров. На стыке трех таких колонок возникают кольца Si_3O_9 .



(вдоль Z) Sc-полиэдры скреплены между собой тройками S-ортотетраэдров в реберной ориентации, и вдоль всех осей b_3 возникают бесконечные колонки из заселенных октаэдров, чередующихся с пустыми тригональными призмами. Вертикальные ребра последних — ребра тетраэдров SO_4 (рис. 3). Подобные архитектурные фрагменты были выделены ранее в структуре Zr-силиката вадейта (3).

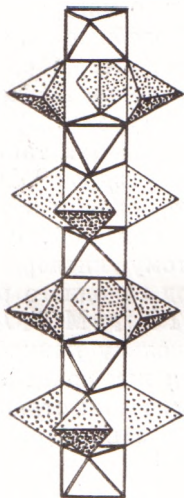


Рис. 3. Бесконечная колонка из октаэдров и тетраэдров — общая архитектурная деталь в структурах вадейта и $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку в рассматриваемом случае Sc, SO_4 -колонки изолированы от себе подобных, у каждого S-тетраэдра остаются две «свободные» O-вершины, не принадлежащие Sc-октаэдрам. Это подтверждает высказанное ранее предположение (2) о бидентатном характере связи групп SO_4 со скандием в комплексных соединениях типа $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$. Вследствие кристаллохимической неравнозначности лигандов S-тетраэдры заметно искажены, причем расстояния S—O до свободных вершин (1,40 и 1,45 Å) существенно короче «мостиковых» связей (1,53 и 1,54 Å). Пределы колебания валентных углов O—S—O составляют 103,2–117°,8.

Объединение колонок из Sc-октаэдров и SO_4 -тетраэдров в единый гексагональный мотив осуществляется за счет целочных катионов Na^+ , расположенных на осях 3_2 . Эти три независимые пары атомов* характеризуются координационным числом 6 и близкими длинами связей Na—O: 2,33–2,48 Å. В формировании искаженных октаэдров вокруг Na_1 и Na_2 участвуют 3 атома O и 6 молекул H_2O . Грань — тройка атомов O является общей для двух октаэдров разного сорта. Между такими парами возникает тригональная призма, образованная 6 молекулами H_2O вокруг атома Na_3 . Таким образом, вдоль двух осей 3_2 порядка в ячейке тянутся два бесконечных стержня из Na-шестиугольников с общими треугольными основаниями.

В объединении Sc, S-фрагментов структуры участвуют лишь катионы Na_1 и Na_2 , поскольку именно в их координации участвуют «чистые» атомы кислорода. Из двух свободных O-вершин каждого S-тетраэдра (рис. 1) лишь одна связана с ионами Na^+ , тогда как вторая отходит в сторону и остается «висячей», т. е. принадлежит только центральному S-атому. В итоге все S-тетраэдры представляются как бы закрученными по часовой

* Весьма вероятно, что цементирующую роль в структуре играют также и водородные связи O— H_2O .

стрелке вокруг колонки из Sc-октаэдров, что также напоминает соответствующую деталь структуры вадейта (рис. 2).

Второе правило Паулинга выполняется в структуре вполне удовлетворительно: формальные отклонения от двойки суммы валентных усилий, сходящихся на анионах, не превышает допустимых 25%. При этом наибольший (предельный) дефицит плюсовых валентностей наблюдается на атоме O_3 — висячей вершине S-тетраэдра. По-видимому, значительная часть этого дефицита покрывается за счет сокращения связи S— O_3 . Здесь, возможно, играет роль и другая форма компенсации, а именно водородная связь O_3 —(H_2O)₁; соответствующее межмолекулярное расстояние 2,84 Å. Из других коротких контактов O— H_2O с вероятной водородной связью отметим O_4 —(H_2O)₁=3,05; O_1 —(H_2O)₂=2,88 и O_2 —(H_2O)₂=3,05 Å.

Особенности строения $Na_3Sc(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ подтверждают прогнозы (4) о существовании в растворах Sc-сульфатов устойчивых анионных комплексов $[Sc(SO_4)_3]^{3-}$. В структуре кристалла им отвечают дискретные колонки — радикалы смешанного типа $[Sc(SO_4)_3]_{\infty}^{3-}$, построенные из прочно связающих O-вершинами Sc-октаэдров и S-тетраэдров.

Описанная кристаллическая постройка — новый структурный тип, еще не встречавшийся среди сульфатов и других неорганических соединений. Можно еще раз подчеркнуть его тесное геометрическое родство с цирконосиликатом — вадейтом $K_2ZrSi_3O_9$. Выше отмечалось, что в основе обеих структур лежат только что упомянутые и геометрически подобные колонки из октаэдров и тетраэдров, что определяет близость с-параметров соответствующих гексагональных ячеек (9,55 и 10,172 Å). Мысленно перейти от одного мотива к другому (рис. 1 и 2) можно, если в структуре сульфата сблизить все дискретные колонки $[Sc(SO_4)_3]_{\infty}$ до соприкосновения таким образом, чтобы на их стыке возникли тройные кольца из тетраэдров*. Последние теряют свободные вершины и прежде дискретные колонки объединяются в смешанный гетерогенный каркас вадейтового типа (3). При этом на каждый тетраэдр будет потеряно по одному атому кислорода. Абстрагируясь от химической сущности катионов, переход от одного радикала к другому можно записать, как $M(TO_4)_3 - 3O = M(TO_3)_3 = M(T_3O_9)$.

Описанное построение носит условный характер, поскольку конкретные валентности ионов S^{6+} и Si^{4+} делают маловероятными как конденсацию SO_4^{2-} , так и висячие вершины SiO_4 -тетраэдров, но все же иллюстрирует механизм приспособления к различным условиям целых готовых архитектурных деталей.

Уточнение структуры продолжается.

В заключение авторы выражают признательность Л. Н. Комиссаровой за предоставление образцов и Ю. А. Пятенко за содействие в проведении настоящей работы.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов и
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Комиссарова, Б. И. Блишков, В. М. Шацкий, ЖНХ, т. 15, 2945 (1970).
² Л. Н. Комиссарова, В. Р. Чуваев и др., ЖНХ, т. 16, № 5, 1258 (1971). ³ Н. Г. Шу-
мляккая, В. А. Блинов и др., ДАН, т. 208, № 3, 591 (1973). ⁴ Б. Н. Иванов-Эмин,
Л. Г. Коротаева и др., ЖНХ, т. 11, № 3, 511 (1966).

* Или, наоборот, разорвать кольца Si_3O_9 в структуре вадейта, раздвинув соседние колонки.