

УДК 546.271

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. СОЛНЦЕВ, Н. Т. КУЗНЕЦОВ, Н. В. РАННЕВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЕСТИВОДНОГО ГИДРАТА  
ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТА БАРИЯ**

(Представлено академиком Г. Г. Девятым 10 I 1975)

Своеобразие полиэдрической группировки  $B_{12}H_{12}^{2-}$  и малая изученность структурных особенностей соединений, содержащих этот анион <sup>(1)</sup>, побудили нас выполнить рентгеноструктурное исследование  $BaB_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$  и сопоставить его результаты с некоторыми физико-химическими свойствами. Монокристаллы соединения, полученные при изотермическом упарива-

Таблица 1

Координаты, изотропные тепловые поправки и стандартные отклонения для неводородных атомов

АТОМЫ	$x/a$	$(\sigma_x)$	$y/b$	$(\sigma_y)$	$z/c$	$(\sigma_z)$	$u_j$	$(\sigma u_j)$
Ba	0	(0)	0,1515	(2)	1/4	(0)	2,32	(2)
O <sub>1</sub>	0,130	(1)	0,038	(1)	0,8690	(8)	5,6	(2)
O <sub>2</sub>	0,235	(2)	0,187	(2)	1/4	(0)	5,7	(4)
B <sub>1</sub>	0,126	(1)	0,591	(2)	0,481	(1)	3,5	(2)
B <sub>2</sub>	0,078	(1)	0,443	(2)	0,407	(1)	2,9	(2)
B <sub>3</sub>	0	(0)	0,318	(2)	0,472	(2)	3,1	(4)
B <sub>4</sub>	0	(0)	0,391	(2)	0,590	(2)	3,3	(4)

Таблица 2

Координаты и стандартные отклонения атомов водорода

АТОМЫ	$x/a$	$(\sigma_x)$	$y/b$	$(\sigma_y)$	$z/c$	$(\sigma_z)$
H <sub>1</sub>	0,211	(7)	0,653	(8)	0,468	(7)
H <sub>2</sub>	0,131	(6)	0,403	(8)	0,343	(8)
H <sub>3</sub>	0	(0)	0,197	(8)	0,453	(7)
H <sub>4</sub>	0	(0)	0,308	(7)	0,658	(9)

Таблица 3

Межатомные расстояния в  $BaB_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$

АТОМЫ	Расстояния	АТОМЫ	Расстояния	АТОМЫ	Расстояния
Ba—O <sub>1</sub>	2,86 (1)	B <sub>1</sub> —B <sub>3</sub>	1,84 (2)	B <sub>3</sub> —B <sub>4</sub>	1,79 (2)
Ba—O <sub>2</sub>	2,80 (2)	B <sub>1</sub> —B <sub>4</sub>	1,80 (2)	B <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	1,19 (5)
Ba—B <sub>2</sub>	3,59 (1)	B <sub>2</sub> —B <sub>2</sub>	1,85 (2)	B <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	1,16 (5)
Ba—B <sub>3</sub>	3,46 (2)	B <sub>2</sub> —B <sub>3</sub>	1,72 (2)	B <sub>3</sub> —H <sub>3</sub>	1,14 (5)
B <sub>1</sub> —B <sub>1</sub>	1,76 (2)	B <sub>2</sub> —B <sub>4</sub>	1,78 (2)	B <sub>4</sub> —H <sub>4</sub>	1,21 (5)
B <sub>1</sub> —B <sub>2</sub>	1,70 (2)				

нии водного раствора соли, представляли собой призмы, вытянутые вдоль оси  $C$  и отнесенные к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a=11,880(2)$  Å,  $b=9,185(1)$  Å,  $c=14,020(3)$  Å,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{расп}}=1,675$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}}=1,690$  г/см<sup>3</sup>. По данным фотометода было установлено, что кристаллы относятся к рентгеновой группе № 29, в которую входят пространственные группы  $Cmct$ ,  $Cmc2_1$ ,  $C2ct$ . Последующая расшифровка структуры однозначно определила пр.гр.  $Cmct$ . Набор модулей структурных амплитуд ( $776 |E| \neq 0$ ) получен на автоматическом дифрактометре  $P1$  с использованием молибденового излучения с графитовым монохроматором, на образце размеров  $0,3 \times 0,3 \times 0,2$  мм, вырезанном из призмы.

Координаты тяжелого атома бария определены из анализа функции Паттерсона. Положения атомов кислорода и бора найдены из последующих синтезов электронной плотности: на заключительном этапе из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода (12 из 24). Уточнение позиционных и тепловых параметров (табл. 1, 2) методом наименьших квадратов в изотропном приближении привело к  $R_{\text{ф}}=0,084$ ,  $V_{\text{общ}}=2,41$ . Все расчеты выполнены по программе «Рентген-70»<sup>(2, 3)</sup>.

Упаковку данной соли (рис. 1) удобно рассматривать как состоящую из анионов  $V_{12}H_{12}^{2-}$  и катионов  $[Ba(H_2O)_6]^{2+}$ . Борный остов аниона  $V_{12}H_{12}^{2-}$  в соединении представляет собой несколько деформированный икосаэдр с расстояниями В—В в пределах 1,70—1,85 Å. Все шесть молекул воды, входящих в одну формульную единицу исследуемого соединения, входят в первую координационную сферу и образуют форму ванны (рис. 1). Эта гидратная оболочка закрывает только часть

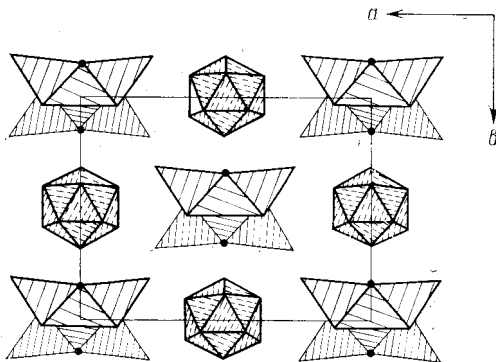


Рис. 1. Кристаллическая структура  $BaV_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$ . Полиэдры с прерывной штриховкой — икосаэдры  $V_{12}H_{12}^{2-}$ , полиэдры с непрерывной штриховкой — катионы  $[Ba(H_2O)_6]^{2+}$ , черные точки — ион бария

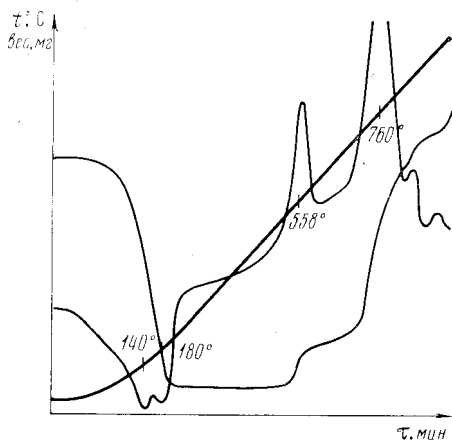


Рис. 2. Дериватограмма  $BaV_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$

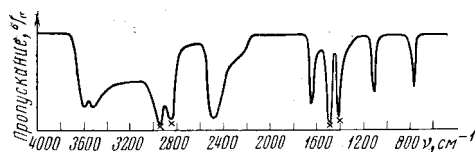


Рис. 3. И.-к. спектры  $BaV_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$

иона бария, а с другой стороны барий соприкасается с икосаэдрическим анионом  $V_{12}H_{12}^{2-}$ . На основании значительного различия длин связей  $Ba-O_1$  и  $Ba-O_2$  (табл. 3), а также различных кристаллографических позиций, занимаемых атомами  $O_1$  и  $O_2$  мы сделали вывод о наличии в кристаллогидрате двух сортов воды.

Из дериватограммы (рис. 2), снятой на воздухе при скорости записи 9 град/мин, видно, что удаление воды из кристаллогидрата идет в две стадии: при  $T_1=140^\circ$  удаляется четыре молекулы воды и при  $T_2=180^\circ$

оставшиеся две молекулы воды, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного исследования, зафиксировавшего наличие в структуре двух сортов воды (четыре молекулы одного сорта и две молекулы второго сорта). Выше  $180^\circ$  существует безводная соль  $BaV_{12}H_{12}$ , которая при  $T_3=558^\circ$  подвергается термоокислительной деструкции с экзотермическим эффектом.

Наличие двух сортов воды в  $BaV_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$  подтверждается также и и.-к. спектрами (рис. 3). В области валентных колебаний гидроксильных групп воды наблюдается два четко выраженных пика при 3450 и 3600  $cm^{-1}$ . Таким образом, для данной соли имеется хорошая корреляция между результатами всех трех используемых методов.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
11 XII 1974

Физико-химический институт им. Л. Я. Карнова  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. A. Wundelich, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 4427 (1960).   <sup>2</sup> М. Е. Андрианова, И. А. Кудряшов, Д. М. Хейкер, Кристаллография, т. 16, 899 (1971).  
<sup>3</sup> В. И. Андрианов, Э. Ш. Сафина, Б. Д. Тарнопольский, ЖСХ, т. 12, 1052 (1971).