

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. П. МАШОНКИН, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРРЕНАТА  
ИТТЕРБИЯ  $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

Перренаты тяжелых редких земель были синтезированы и предварительно описаны лишь в самое последнее время (<sup>1-3</sup>). Наряду с безводными соединениями, как наиболее распространенные отмечены две формы кристаллогидратов с брутто-формулой  $\text{TR}(\text{ReO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : слабогигроскопичные дигидраты и негигроскопичные (по (<sup>3</sup>)) тетрагидраты. Последние при нагревании постепенно теряют воду и через дигидраты переходят в устойчивые (в значительном интервале температур) безводные соединения. Частичное выветривание тетрагидратов наблюдалось и при длительной выдержке их на открытом воздухе. По порошкограммам соединения с  $\text{TR} = \text{Ho-Lu}$  были отнесены к одному структурному типу (<sup>1-3</sup>).

Объектом нашего структурного исследования послужили монокристаллы перрената иттербия  $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , любезно переданные нам М. Б. Варфоломеевым. Параметры триклинной ячейки определены на автоматическом дифрактометре «Ригаку Дэнки»:  $a = 7,169 \pm 0,002$ ;  $b = 8,696 \pm 0,002$ ;  $c = 11,884 \pm 0,004$  Å;  $\alpha = 74^\circ, 47 \pm 0^\circ, 02$ ;  $\beta = 96^\circ, 54 \pm 0^\circ, 02$ ;  $\gamma =$

Таблица 1

$\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Координаты базисных атомов

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j$
Re <sub>1</sub>	0,821	0,333	0,879	1,25	O <sub>7</sub>	0,447	0,346	0,422	2,61
Re <sub>2</sub>	0,223	0,353	0,461	1,55	O <sub>8</sub>	0,050	0,226	0,399	1,02
Re <sub>3</sub>	0,309	0,212	0,093	1,36	O <sub>9</sub>	0,140	0,150	0,199	2,20
Yb	0,850	0,227	0,229	1,03	O <sub>10</sub>	0,528	0,239	0,163	4,02
O <sub>1</sub>	0,841	0,268	0,028	2,18	O <sub>11</sub>	0,278	0,399	0,990	3,34
O <sub>2</sub>	0,918	0,220	0,823	3,89	O <sub>12</sub>	0,294	0,066	0,027	4,25
O <sub>3</sub>	0,577	0,315	0,835	3,64	O <sub>13</sub> =H <sub>2</sub> O	0,666	0,059	0,395	3,25
O <sub>4</sub>	0,927	0,544	0,827	1,99	O <sub>14</sub> =H <sub>2</sub> O	0,770	0,421	0,300	2,90
O <sub>5</sub>	0,208	0,287	0,606	2,74	O <sub>15</sub> =H <sub>2</sub> O	0,250	0,041	0,791	4,54
O <sub>6</sub>	0,182	0,546	0,409	2,94	O <sub>16</sub> =H <sub>2</sub> O	0,712	0,111	0,623	5,39

Таблица 2

Межатомные расстояния, Å

Yb-полиэдр						Re-тетраэдры					
Yb - O <sub>11</sub>	2,19	O <sub>14</sub> - O <sub>10</sub>	2,71	O <sub>4</sub> - O <sub>6</sub>	2,67	Re <sub>1</sub> - O <sub>3</sub>	1,73	Re <sub>2</sub> - O <sub>5</sub>	1,64	Re <sub>3</sub> - O <sub>12</sub>	1,63
O <sub>1</sub>	2,25	O <sub>4</sub>	2,78	O <sub>5</sub>	2,96	O <sub>2</sub>	1,75	O <sub>6</sub>	1,66	O <sub>10</sub>	1,71
O <sub>4</sub>	2,30	O <sub>6</sub>	2,84	O <sub>8</sub> - O <sub>13</sub>	2,81	O <sub>1</sub>	1,77	O <sub>7</sub>	1,66	O <sub>9</sub>	1,73
O <sub>6</sub>	2,32	O <sub>13</sub>	2,86	O <sub>8</sub> - O <sub>9</sub>	2,84	O <sub>4</sub>	1,78	O <sub>4</sub>	1,72	O <sub>11</sub>	1,76
O <sub>10</sub>	2,32	O <sub>1</sub> - O <sub>4</sub>	2,75	O <sub>10</sub> - O <sub>13</sub>	2,89	O <sub>3</sub> - O <sub>2</sub>	2,80	O <sub>5</sub> - O <sub>7</sub>	2,70	O <sub>12</sub> - O <sub>10</sub>	2,65
O <sub>16</sub>	2,33	O <sub>10</sub>	2,79	O <sub>15</sub>	3,03	O <sub>4</sub>	2,81	O <sub>8</sub>	2,72	O <sub>9</sub>	2,75
O <sub>13</sub>	2,39	O <sub>6</sub>	2,81	O <sub>15</sub> - O <sub>13</sub>	2,75	O <sub>1</sub>	2,85	O <sub>6</sub>	2,78	O <sub>11</sub>	2,87
O <sub>7</sub>	2,40	O <sub>15</sub>	2,82	O <sub>9</sub>	2,89	O <sub>2</sub> - O <sub>1</sub>	2,90	O <sub>5</sub> - O <sub>7</sub>	2,70	O <sub>11</sub> - O <sub>11</sub>	2,79
						O <sub>4</sub>	2,94	O <sub>8</sub>	2,76	O <sub>9</sub>	2,82
						O <sub>1</sub> - O <sub>1</sub>	2,91	O <sub>7</sub> - O <sub>8</sub>	2,77	O <sub>8</sub> - O <sub>11</sub>	2,85

$=102^{\circ},32 \pm 0,02$ . При плотности  $d=5,831 \text{ г./см}^3$  в ней содержится  $Z=2$  единицы  $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

По 1100 ненулевым экспериментальным отражениям ( $\text{Mo K}\alpha$ -излучение, дифрактометр), исправленным на фактор поглощения ( $\mu r=5,4$ ), была построена трехмерная функция Патерсона  $P(uv\omega)$ . Ее расшифровка выполнена в рамках нижней федоровской группы (ф.г.)  $P1$ . С использованием методики произвольных (кратных) пиков (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) была выделена копия основной системы из 8 точек, координаты которых были приняты за исходные для построения (при рассеивающей способности  $f=f_{\text{Re}}$ ) первых синтезов  $\rho(xyz)$ . При высоком отношении  $Z_{\text{Re}}/Z_{\text{O}} > 9$  локализация легких атомов O в присутствии тяжелых (Re, Yb) на обычных синтезах электронной плотности затруднялась волнами обрыва, и поэтому мы прибегали к помощи разностных рядов  $\Delta\rho(xyz)$ . На этой стадии, когда оказалось возможным разделить тяжелые Yb и Re и выделить Re-тетраэдры, в структуре проявился центр симметрии, и дальнейшее уточнение модели было проведено в рамках ф.г.  $P1$ . Заключительные координаты базисных атомов, которым отвечает  $R_{\text{hkl}}=0,059$ , и соответствующие межатомные расстояния сведены в табл. 1 и 2.

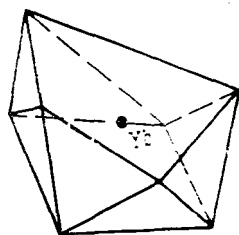


Рис. 1. Yb-восьмивершинник

Три кристаллографически различных катиона Re размещены в тетраэдрах:

- $\text{Re}_1\text{-O}=1,73\text{--}1,78$  при  $\text{O-O}=2,80\text{--}2,94 \text{ \AA}$ ,
- $\text{Re}_2\text{-O}=1,64\text{--}1,72$  при  $\text{O-O}=2,67\text{--}2,75 \text{ \AA}$ .
- $\text{Re}_3\text{-O}=1,63\text{--}1,76$  при  $\text{O-O}=2,65\text{--}2,82 \text{ \AA}$  соответственно.

Редкоземельный атом Yb окружен 8 лигандами: три — молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , остальные — атомы O из Re-тетраэдров. Неправильную формулу Yb-полиэдра можно считать промежуточной между скрученным кубом и тетрагональной антипризмой (рис. 1): грани  $\text{O}_{13}\text{--O}_{15}\text{--O}_9\text{--O}_8$  и  $\text{O}_{10}\text{--O}_{14}\text{--O}_3\text{--O}_1$  почти плоские четырехугольники, свернутые один относительно другого.

Первый расшифрованный Yb-перенат (в ряду редкоземельных соединений рения) представляет собой четкий пример островной структуры (рис. 2): в ячейке выделены два изолированных, непосредственно не контактирующих Yb-восьмивершинника, т. е. ни один из лигандов не играет

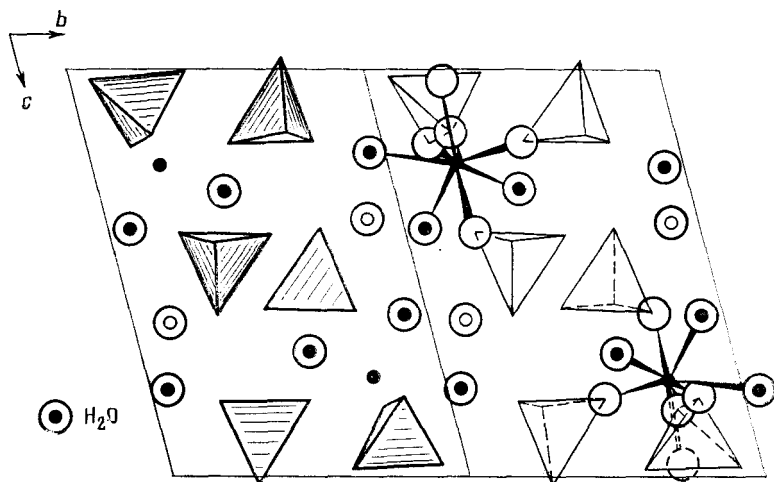


Рис. 2

Рис. 2.  $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Проекция структуры на плоскость (100). Выделены Re-тетраэдры. Связи Yb-ядра с лигандами отмечены стрелками. У изолированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  внутренний кружок пустой

роли мостикового между двумя TR-ядрами. Из 5 атомов O, входящих во внутреннюю сферу Yb, два принадлежат  $Re_3$ -тетраэдру, один  $Re_2$ -тетраэдру; при этом обе эти рениевые группы связаны только с одним катионом Yb и могут считаться бидентатными и монодентатными сложными лигандами соответственно. Два оставшихся кислородных лиганда — от двух связанных центром симметрии  $Re_1$ -тетраэдров — служат бифуркатным мостом между двумя атомами Yb (также связанными между собой тем же центром инверсии). По отношению к каждому из Yb любая  $Re_1$ -группа монодентатна.

Таким образом, все полиэдры объединяются в крупный комплекс-остров из двух Yb-восьмивершинников, соединенных мостом из двух  $Re_1$ -тетраэдров, и четырех  $Re$ -тетраэдров на крыльях комплекса.

Из 4 молекул  $H_2O$  в брутто-формуле соединения три входят (как уже подчеркивалось выше) во внутреннюю сферу Yb, а четвертая — изолирована — удалена от ближайших соседей — вершин  $Re$ -тетраэдров — на 2,95 ( $O_3$ ), 2,92 ( $O_2$ ), 2,85 ( $O_6$ ), и, по-видимому, именно она выделяется в первую очередь при дегидратации<sup>(3)</sup>.

В заключение авторы выражают благодарность М. Б. Варфоломееву за предоставленные образцы и интерес к результатам.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Е. Плющев, В. М. Амосов, М. Б. Варфоломеев, ДАН, т. 150, 105 (1963).  
<sup>2</sup> В. Е. Плющев, М. Б. Варфоломеев, ЖНХ, т. 11, 1045 (1966). <sup>3</sup> М. Б. Варфоломеев,  
В. Е. Плющев, ЖНХ, т. 12, 1471 (1957). <sup>4</sup> Э. А. Кузьмин, В. В. Илюгин, Н. В. Белов,  
ДАН, т. 182, 1067 (1968). <sup>5</sup> В. П. Головачев и др., Кристаллография, т. 16, № 4, 725  
(1971).