

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРРЕНАТА ЛАНТАНА $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Объектом исследования были монокристаллы одного из трех индивидуальных соединений $\text{TR}=\text{La}$ и Re , а именно: высшего кристаллогидрата перрената лантана $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (¹). Бесцветные, прозрачные, хорошо растворимые в воде (а также в спирте и ацетоне), вытянутые пластинки на воздухе постепенно выветриваются, что делает невозможным механическую обработку образцов и существенно осложняет рентгеновский эксперимент. При незначительном (до 50°С) нагревании тетрагидрат теряет три молекулы H_2O , четвертую молекулу — при 140°, переходя в безводный перренат лантана $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$.

Тетрагидрат кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами ячейки

$$a=11,861 \pm 0,005; \quad b=16,125 \pm 0,005; \quad c=7,546 \pm 0,001 \text{ \AA}, \\ \gamma=94^\circ \pm 0,03^\circ.$$

Федоровская группа определяется достаточно однозначно, по погасаниям: $C_{2h}^5 = P2_1/b$. При плотности $\rho=4,445 \text{ г/см}^3$, $Z=4 \text{ La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальный рентгеновский материал — 2540 ненулевых отражений F_{hkl}^2 (MoK_α -излучение, $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$, Спитекс $P\bar{1}$). Анализ трехмерной функции Патерсона $P(uvw)$ (первый этап) осуществлен по методике (²⁻⁴). Координаты фиксированных 4 тяжелых атомов были отправными для синтезов $\rho(xyz)$, однако на них даже при достаточно низком

Таблица 1

Перренат лантана. Координаты базисных атомов и тепловые поправки

Атом	x	y	z	B_j
Re ₁	0,05614(9)	0,16700(9)	0,12560(20)	0,53(1)
Re ₂	0,13460(10)	0,42615(8)	0,13530(20)	0,89(2)
Re ₃	0,3080(10)	0,06442(8)	0,29080(20)	0,81(2)
La	0,79490(10)	0,34294(9)	0,11630(20)	0,27(2)
O ₁	0,193(3)	0,354(2)	0,008(2)	3,3(6)
O ₂ (H ₂ O)	0,705(2)	0,202(2)	0,025(4)	1,7(4)
O ₃	0,347(3)	0,072(2)	0,102(5)	2,5(6)
O ₄	0,985(3)	0,412(2)	0,103(5)	1,9(5)
O ₅	0,953(2)	0,234(2)	0,117(4)	1,9(4)
O ₆	0,421(2)	0,462(2)	0,139(4)	1,5(4)
O ₇	0,002(3)	0,067(2)	0,168(5)	3,2(6)
O ₈ (H ₂ O)	0,413(3)	0,279(2)	0,169(4)	2,0(5)
O ₉	0,568(3)	0,094(2)	0,228(5)	3,0(6)
O ₁₀ (H ₂ O)	0,744(3)	0,469(2)	0,280(5)	2,3(5)
O ₁₁	0,149(2)	0,194(1)	0,303(3)	1,2(3)
O ₁₂ (H ₂ O)	0,632(2)	0,290(2)	0,314(4)	2,7(5)
O ₁₃	0,168(2)	0,408(2)	0,349(4)	2,1(5)
O ₁₄	0,186(2)	0,027(1)	0,425(3)	0,8(3)
O ₁₅	0,871(3)	0,336(2)	0,427(4)	2,3(5)
O ₁₆	0,385(2)	0,131(2)	0,452(4)	1,7(4)

R_{hkl} (0,13–0,15) было нелегко зафиксировать положение более легких атомов (прежде всего из-за невозможности учесть поглощение ввиду резко выраженной пластинчатой формы кристалла), и на втором этапе раскрытия межатомной функции мы обратились к разностным патерсоновским рядам с коэффициентами $(F_o^2 - F_{La+3Re}^3)$ и $(F_o - F_{La+2Re})^2$, на которых достаточно четко проявились векторы «тяжелый – легкий атом». Координаты

Рис. 1. $La(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$. Координационный полиэдр вокруг атома La

Рис. 2. $La(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$. Проекция структуры на (001). Выделены Re-тетраэдры и связи La-лигандов. Молекулы H_2O из окружения La показаны двойными кружками у свободной молекулы H_2O , внутренний кружок залит

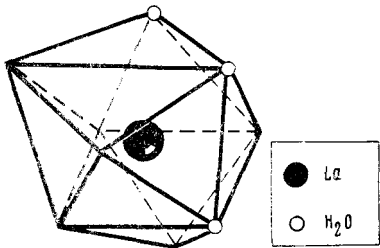


Рис. 1

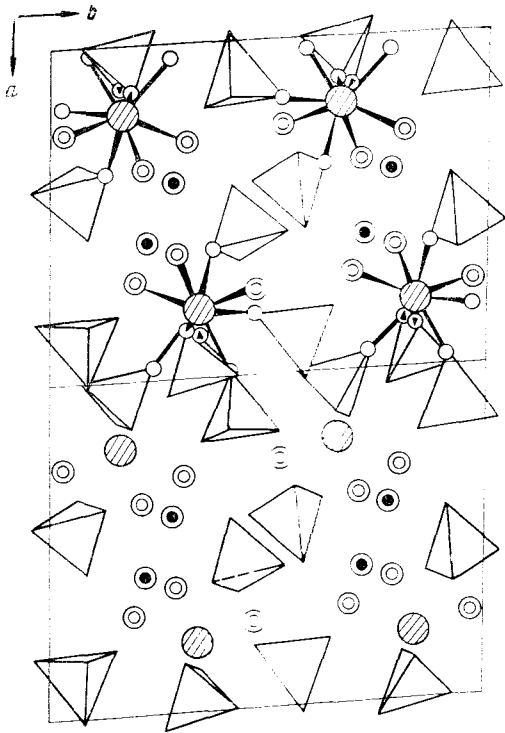


Рис. 2

легких атомов уточнены сначала по разностным рядам электронной плотности до $R_{hkl}=0,08$. Обращение к методу наименьших квадратов (уточнение позиционных и изотропных тепловых параметров) снизило R до 0,057. Отвечающие этому коэффициенту расходимости координаты базисных атомов (со стандартными отклонениями) и межатомные расстояния сведены

Таблица 2

Перренат лантана. Межатомные расстояния, Å

La-полиэдр		Re-тетраэдры			
La—O ₄	2,45 ₇	Re ₁ —O ₅	1,68 ₇	Re ₂ —O ₁	1,68 ₆
O ₁₀ (H ₂ O)	2,50 ₉	O ₁₅	1,72 ₉	O ₁₃	1,69 ₁
O ₁₅	2,51 ₉	O ₇	1,73 ₄	O ₁₄	1,75 ₉
O ₁₂ (H ₂ O)	2,53 ₀	O ₁₁	1,78 ₃	O ₄	1,77 ₈
O ₂ (H ₂ O)	2,53 ₄	O ₃ —O ₇	2,80 ₆	O ₁ —O ₁₃	2,73 ₅
O ₁₆	2,53 ₆	O ₁₁	2,82 ₇	O ₄	2,78 ₃
O ₁₁	2,53 ₈	O ₁₅	3,83 ₂	O ₁₄	2,82 ₃
O ₁₄	2,54 ₁	O ₁₅ —O ₇	2,78 ₅	O ₁₃ —O ₁₄	2,82 ₀
O ₅	2,65 ₆	O ₁₅ —O ₁₁	2,88 ₈	O ₄	2,85 ₇
		O ₇ —O ₁₁	2,82 ₃	O ₁₄ —O ₄	2,91 ₆
				Re ₃ —O ₆	1,72 ₄
				O ₃	1,73 ₇
				O ₁₆	1,73 ₃
				O ₉	1,71 ₁
				O ₆ —O ₃	2,81 ₂
				O ₉	2,84 ₅
				O ₁₆	2,87 ₇
				O ₃ —O ₉	2,78 ₉
				O ₁₆	2,83 ₂
				O ₁₆ —O ₉	2,84 ₇

в табл. 1 и 2. Как и в перренатах более тяжелых редких земель (^{5, 6}), семивалентные Re^{7+} окружены почти правильными тетраэдрами: $\text{Re}_1\text{—O} = 1,68_7\text{—}1,78_5$ при ребрах $\text{O—O} = 2,78_5\text{—}2,88_8$ Å; $\text{Re}_2\text{—O} = 1,68_8\text{—}1,77_8$, $\text{O—O} = 2,73_5\text{—}2,91_8$ Å и $\text{Re}_3\text{—O} = 1,72_4\text{—}1,74_1$ Å при $\text{O—O} = 2,78_9\text{—}2,87_7$ Å.

В окружении крупного La участвуют 6 атомов O и три молекулы H_2O ; координационный многогранник — трехшапочная призма (рис. 1) с почти равными отстояниями семи вершин — лигандов от центрального ядра — $2,50_6\text{—}2,54_1$ Å (среднее $2,53_6$ Å), — при двух незначительных отклонениях: $2,45_7\text{—}2,65_6$ Å. Каждый из атомов O служит мостиком между редкоземельным ядром и одним Re и все кислородные вершины у La-призмы поделены с Re-тетраэдрами. При этом Re-тетраэдры монодентатны по отношению к La, но La связывает в комплекс один Re_3 -тетраэдр, два Re_2 -тетраэдра и три Re_1 -тетраэдра. La, Re-комплексы связаны через Re_1 -тетраэдры в направлениях [001] и [100] и через Re_2 -тетраэдры вдоль [010]. Тем самым мотивное содержание этого La-перрената сводится к четырем связанным между собой элементами симметрии $(\text{La}_3+\text{Re}_1+\text{Re}_2)$ -комплексам с крыльями из четырех Re_3 -тетраэдров, расположенных приблизительно на двух уровнях: $\sim 1/4z$ и $\sim 1/2z$.

Авторы приносят благодарность Н. Б. Шамрай и М. Б. Варфоломееву за предоставление кристаллов и интерес к работе.

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

Поступило
18 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Плющев, М. Б. Варфоломеев, Журн. неорг. хим., т. 10, 103 (1965). ² В. П. Головачев и др., Кристаллография, т. 16, № 4, 725 (1971). ³ Э. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 201, № 5, 109 (1971). ⁴ Э. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 206, № 2, 343 (1972). ⁵ В. П. Машонкин, В. В. Плещин, Н. В. Белов, ДАН, т. 218, № 5 (1974). ⁶ В. П. Машонкин, В. В. Илюхин и др., ДАН, т. 222, № 5 (1975).