

Ю. З. НОЗИК, В. И. БУКИН, Л. Е. ФЫКИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНОГО БИХРОМАТА НАТРИЯ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура натриевого хромпика $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ недавно определена на основе анализа функции Паттерсона рентгенографическим методом ⁽¹⁾. Установлены координаты всех атомов кроме водорода (77 независимых позиционных параметров) в моноклипной элементарной ячейке (федоровская группа $P2_1$): $a=6,21$ Å; $b=10,90$ Å, $c=12,94$ Å; $\beta=95^\circ$, $Z=4$. В структуре основная архитектурная деталь: колонки-цепочки из искаженных NaO_4 -октаэдров, связанных диортогруппами Cr_2O_7 . Анализ геометрии связей $\text{O} \cdots \text{O}_\text{в}$ и баланса валентностей позволил сделать предположение о характере водородных связей в Na-хромпике: в окружении каждого из четырех кристаллографически независимых атомов натрия участвуют два иона кислорода из молекул воды и четыре иона кислорода из диортогрупп.

Исходя из этой схемы и в соответствии с методом ⁽²⁾, при помощи протонного магнитного резонанса (п.м.р.) были локализованы ⁽³⁾ атомы водорода в структуре $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В данной работе приводятся результаты непосредственного определения координат протонов нейтронографическим методом. Монокристалл Na-хромпика выращен из водного раствора при комнатной температуре. Образцу для исследования была придана форма шарика диаметром 2–5 мм. Ввиду гигроскопичности, поверхность кристалла была покрыта парафином. Интенсивности нейтронной дифракции измерялись на автоматическом дифрактометре фирмы «Syntex». Длина волны монохроматических нейтронов 1,167 Å, $2\theta_{\text{max}}=114^\circ$. Размеры элементарной ячейки исследуемого кристалла: $a=6,132$ Å; $b=10,77$ Å; $c=12,74$ Å; $\beta=95,06^\circ$. Зарегистрированы интегральные интенсивности 1673 пепулевых дифракционных отражений.

Координаты 5 независимых атомов водорода определены из обычного и разностного синтезов ядерной плотности. Значения позиционных и тепловых параметров атомов водорода, совместно с ранее определенными рентгеновским методом координатами других атомов, уточняли методом наименьших квадратов по программам комплекса «Кристалл». В расчетах использовали следующие значения амплитуд когерентного рассеяния тепловых нейтронов ядрами (в единицах 10^{-12} см): $b_{\text{Cr}}=0,352$; $b_{\text{Na}}=0,362$; $b_{\text{O}}=0,580$, $b_{\text{H}}=-0,378$.

В табл. 1 приведены координаты атомов и индивидуальные изотропные температурные поправки для структуры $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поправки на поглощение и экстинкцию не вводили. Значение фактора расходимости $R=11,2\%$. В табл. 2 приведены расстояния и валентные углы в молекулах воды и водородные связи в дигидрате бихромата натрия по данным нейтронографии и п.м.р. ⁽³⁾. Сопоставление результатов, полученных обоими методами, показывает удовлетворительное совпадение для двух из четырех молекул воды. Для молекул воды $\text{H}_3-\text{O}_{16}-\text{H}_1$ и $\text{H}_7-\text{O}_{18}-\text{H}_8$ расстояния $\text{O}_{16}-\text{H}_3$ и $\text{O}_{18}-\text{H}_8$ равны соответственно 1,095 и 1,173 Å, что существенно превышает обычно регистрируемые в кристаллогидратах и может быть объяснено недостаточно надежной локализацией атомов водорода методом протонного магнитного резонанса.

Таблица 1

Координаты атомов и индивидуальные изотропные температурные факторы для структуры $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	B, Å	Атом	x	y	z	B, Å
Cr ₁	0,155	0	0,952	0,87	O ₁₀	0,3910	0,9200	0,6264	1,24
Cr ₂	0,046	0,458	0,834	1,22	O ₁₁	0,0933	0,9174	0,4538	2,32
Cr ₃	0,342	0,947	0,487	1,06	O ₁₂	0,4955	0,3634	0,5724	1,98
Cr ₄	0,346	0,449	0,306	0,93	O ₁₃	0,3862	0,0931	0,4665	2,11
Na ₁	0,197	0,766	0,725	1,74	O ₁₄	0,1231	0,8594	0,2215	2,47
Na ₂	0,376	0,299	0,031	1,84	O ₁₅ (H ₂ O)	0,3684	0,6923	0,0748	2,48
Na ₃	0,152	0,254	0,517	2,06	O ₁₆ (H ₂ O)	0,1918	0,1744	0,6943	2,25
Na ₄	0,472	0,769	0,256	1,85	O ₁₇ (H ₂ O)	0,1514	0,6447	0,5695	2,04
O ₁	0,3883	0,9709	0,0140	2,17	O ₁₈ (H ₂ O)	0,4858	0,1722	0,1870	2,67
O ₂	0,1226	0,9394	0,8381	2,23	H ₁	0,379	0,607	0,072	4,20
O ₃	0,1153	0,1514	0,9413	2,18	H ₂	0,203	0,705	0,069	5,28
O ₄	0,0222	0,0999	0,1988	2,51	H ₃	0,920	0,702	0,270	5,45
O ₅	0,3062	0,4263	0,8025	2,38	H ₄	0,800	0,580	0,309	4,22
O ₆	0,3797	0,4397	0,1828	1,89	H ₅	0,906	0,061	0,424	3,14
O ₇	0,2768	0,5913	0,3329	2,32	H ₆	0,715	0,137	0,458	3,87
O ₈	0,0615	0,4436	0,9744	1,59	H ₇	0,513	0,091	0,177	5,88
O ₉	0,1741	0,3524	0,3436	2,32	H ₈	0,344	0,168	0,218	5,27

Таблица 2

Расстояния и валентные углы в молекулах воды и водородные связи в дигидрате бихромата натрия по данным нейтронографии и п.м.р. ⁽³⁾ (в скобках)

Межатомные расстояния, Å

O ₁₅ —H ₁	0,92	(0,99)	H ₃ ...O ₁₄	2,22	(2,15)
H ₂	1,02	(0,99)	H ₄ ...O ₁₀	2,28	(2,40)
O ₁₆ —H ₃	0,91	(1,09)	H ₅ ...O ₁₁	1,95	(1,98)
H ₄	1,01	(1,00)	H ₆ ...O ₁₃	2,09	(2,03)
O ₁₇ —H ₅	0,97	(0,99)	H ₇ ...O ₅	2,09	(2,11)
H ₆	0,92	(0,99)	H ₈ ...O ₄	2,10	(2,04)
O ₁₃ —H ₇	0,91	(0,98)	O ₁₅ ...O ₆	3,046	(3,076)
H ₈	0,99	(1,17)	O ₁₅ ...O ₃	2,987	(2,932)
H ₁ —H ₂	1,51	(1,560)	O ₁₆ ...O ₁₄	3,036	(3,034)
H ₃ —H ₄	1,61	(1,586)	O ₁₆ ...O ₁₀	3,151	(3,287)
H ₅ —H ₆	1,52	(1,584)	O ₁₇ ...O ₁₄	2,873	(2,916)
H ₇ —H ₈	1,46	(1,729)	O ₁₇ ...O ₁₃	2,965	(2,944)
H ₁ ...O ₆	2,30	(2,43)	O ₁₈ ...O ₅	2,937	(2,988)
H ₂ ...O ₃	2,03	(2,07)	O ₁₈ ...O ₄	2,964	(3,041)

Валентные углы

H ₁ —O ₁₅ —H ₂	102,1	O ₁₆ —H ₃ ...O ₁₄	149,1
H ₃ —O ₁₆ —H ₄	113,9	O ₁₆ —H ₄ ...O ₁₀	142,8
H ₅ —O ₁₇ —H ₆	107,1	O ₁₇ —H ₅ ...O ₁₁	158,6
H ₇ —O ₁₈ —H ₈	101,1	O ₁₇ —H ₆ ...O ₁₃	159,9
O ₁₅ —H ₁ ...O ₆	138,7	O ₁₈ —H ₇ ...O ₁₅	163,9
O ₁₅ —H ₂ ...O ₃	155,6	O ₁₈ —H ₈ ...O ₄	144,8

Для кристаллической структуры Na-хромика характерна поочередная укладка кислородных и кислородно-водных слоев. Согласование этих слоев осуществляется водородными связями O—H...O. Молекула воды H₁—O₁₅—H₂ образует только одну водородную связь O₁₅—H₂...O₃. Вторая связь в этой молекуле сильно изогнута (138,7°), имеет необычно длинное плечо H...O₆ (2,30 Å) и не укладывается в рамки традиционной геометрии водородных связей в кристаллогидратах ⁽⁴⁾. По этой же причине мо-

лекула воды $\text{H}_2-\text{O}_{16}-\text{H}_2$ также не участвует в образовании водородных связей (см. табл. 2).

По-видимому, эти особенности молекул воды в кристаллической структуре дигидрата бихромата натрия определяют гигроскопичность кристаллов.

Авторы выражают благодарность Л. А. Мурадян за помощь в работе, О. Г. Козловой за предоставленные монокристаллы и проф. Е. С. Макарову за интерес к теме.

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

Поступило
19 V 1975

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Харламова, Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 15, 942 (1970). ² Z. M. El-Sayyar, J. Chem. Phys., v. 45, 4643 (1966). ³ Г. Р. Булка, В. М. Винокуров и др., Кристаллография, т. 18, 984 (1973). ⁴ G. Ferraris, M. Franchini-Angela, Acta crystallogr. B. 28, № 12, 3572 (1972).