

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ α - ^{34}S В ИНТЕРВАЛЕ 100—363 КС. А. Громилов^{1,2*}, Д. А. Пирязев^{1,2}, Н. Б. Егоров³, Д. В. Акимов³¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

Статья поступила 23 октября 2015 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование α - ^{34}S в интервале 100—363 К. Изучена анизотропия изменения параметров ромбической элементарной ячейки. Абсолютное увеличение объема ячейки составило 154 \AA^3 , а относительное 4,8 %. Показано, что в изученном интервале температур внутримолекулярные межатомные расстояния S—S в молекуле S_8 при нагревании в среднем уменьшаются на $0,006 \text{ \AA}$. В то же время межмолекулярные контакты S...S, длины которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, в среднем увеличиваются на $0,097 \text{ \AA}$.

DOI: 10.15372/JSC20160824

Ключевые слова: сера, изотоп, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Среди проблем современного материаловедения исследования свойств изотопно-чистых соединений, в том числе серы, относятся к тем, которые в будущем могут лечь в основу технологий получения функциональных материалов. Литературные данные по строению серы представлены достаточно широко [1—8], однако аналогичные данные для изотопно-чистой серы отсутствуют. В [4] были проведены исследования структуры натуральной серы в интервале 100—300 К. Цель настоящей работы — изучение кристаллохимических особенностей α - ^{34}S при нагревании в интервале 100—363 К, т.е. практически вплоть до температуры плавления.

Эксперимент. В исследованиях использовали изотоп ^{34}S производства АО "Сибирский химический комбинат" с изотопной чистотой 99,9 %. Для получения химически чистых образцов ромбической модификации серы (α - ^{34}S) проводили их трехкратную дистилляцию в вакууме с последующей кристаллизацией из толуола, как описано в [9]. Полученные таким образом образцы α - ^{34}S имели химическую чистоту не менее 99,9 %.

Исследование трех монокристаллов (далее А, В и С) было проведено на дифрактометрах Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, температурная приставка Cryostream 800 Plus) и Bruker DUO (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, температурная приставка Cobra). Кристаллографические данные, полученные в интервале температур 100—363 К, приведены в табл. 1. Уточнение 38 структурных параметров проведено по комплексу программ SHELX-97 [10]. Характеристики образца А, полученные при 363 К, депонированы в Неорганический банк кристаллоструктурных данных ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de) [11] под номером 430340.

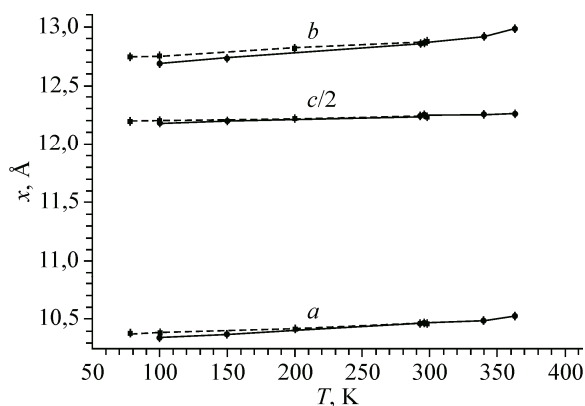
Кристаллоструктурные характеристики α - $^{34}\text{S}^*$

| <i>T</i> , К | 100 | 143 | 150 | 243 | 293 | 296 | 340 | 363 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Кристалл | В | С | А | С | А | В | В | А |
| <i>a</i> , Å | 10,3409(7) | 10,3651(4) | 10,3725(4) | 10,4295(5) | 10,4636(5) | 10,4672(3) | 10,487(2) | 10,5274(19) |
| $\Delta a/a_{100\text{К}}$, % | — | 0,2 | 0,3 | 0,9 | 1,2 | 1,2 | 1,4 | 1,8 |
| <i>b</i> , Å | 12,6903(8) | 12,7231(5) | 12,7339(6) | 12,8143(5) | 12,8623(7) | 12,8676(4) | 12,918(3) | 12,984(3) |
| $\Delta b/b_{100\text{К}}$, % | — | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 1,1 | 1,2 |
| <i>c</i> , Å | 24,3710(13) | 24,3958(9) | 24,4030(10) | 24,4584(10) | 24,4870(12) | 24,5015(6) | 24,512(4) | 24,523(5) |
| $\Delta c/c_{100\text{К}}$, % | — | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 3,7 | 4,1 | 4,5 | 4,8 |
| <i>V</i> , Å ³ | 3198,2(3) | 3217,2(2) | 3223,2(2) | 3268,8(2) | 3295,6(3) | 3300,05(16) | 3320,7(11) | 3352,0(11) |
| ΔV , Å ³ | — | 19 | 25 | 70 | 97 | 102 | 123 | 154 |
| $\Delta V/V_{100\text{К}}$, % | — | 0,6 | 0,8 | 2,2 | 3,0 | 3,2 | 3,8 | 4,8 |
| <i>d</i> _{выч} , г/см ³ | 2,131 | 2,118 | 2,114 | 2,085 | 2,068 | 2,065 | 2,052 | 2,033 |
| μ , мм ⁻¹ | 2,129 | 2,117 | 2,113 | 2,083 | 2,066 | 2,063 | 2,051 | 2,032 |
| Интервал θ , град. | 3,34÷31,66 | 2,67÷30,86 | 2,67÷30,53 | 2,65÷30,76 | 2,64÷30,51 | 2,64÷36,68 | 2,64÷31,79 | 2,63÷30,84 |
| <i>N</i> _{изм.} / <i>N</i> _{независ.} | 8462 / 1203 | 3372 / 1135 | 3426 / 1115 | 3444 / 1152 | 3539 / 1148 | 9532 / 1918 | 7345 / 1225 | 3572 / 1176 |
| Полнота сбора, % ($2\theta < 50^\circ$) | 99,4 | 99,9 | 99,7 | 100 | 99,9 | 99,8 | 100 | 99,8 |
| <i>R</i> _{инт.} , % | 2,97 | 2,40 | 2,15 | 2,16 | 2,42 | 3,52 | 3,16 | 2,38 |
| <i>N</i> , ($I \geq 2\sigma(I)$) | 1114 | 989 | 1000 | 967 | 947 | 1613 | 976 | 912 |
| <i>S</i> по <i>F</i> ² | 1,071 | 1,044 | 1,039 | 1,018 | 1,031 | 1,171 | 1,214 | 1,014 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ , % | 1,63 / 3,12 | 2,54 / 4,32 | 2,23 / 4,34 | 2,94 / 4,91 | 3,25 / 5,32 | 3,07 / 9,63 | 3,69 / 7,52 | 3,70 / 6,01 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ , % ($I \geq 2\sigma(I)$) | 1,41 / 2,99 | 1,95 / 4,09 | 1,89 / 4,14 | 2,17 / 4,56 | 2,37 / 4,84 | 2,31 / 7,45 | 2,45 / 4,82 | 2,44 / 5,49 |

* Пространственная группа *Fddd*, *Z* = 16.

Анализируя рис. 1, построенный по данным [4] для натуральной серы и нашим данным для α - ^{34}S , можно сделать вывод, что в пределах погрешности экспериментов значение параметров элементарной ромбической ячейки не отличается. При нагревании увеличение параметров *a*, *b* и *c* происходит анизотропно. Так, в изученном интервале 100—363 К относительный прирост составляет 1,8, 1,2 и 4,9 % соответственно. Абсолютное увеличение объема элементарной ячейки 153,8 Å³, относительное — 4,8 %.

Строение молекулы *S*₈ и нумерация атомов показаны на рис. 2. Изменения основных межатомных расстояний и валентных углов в интервале 100—363 К приведены в табл. 2. С учетом величин стандартных отклонений можно констатировать, что внутримолекулярные межатомные расстояния *S—S* при нагревании немного уменьшаются. В двух случаях — *S*(1)—*S*(1a) и *S*(4)—*S*(3) — наблюдается "прогиб" зависимости, минимальные значения получены в районе



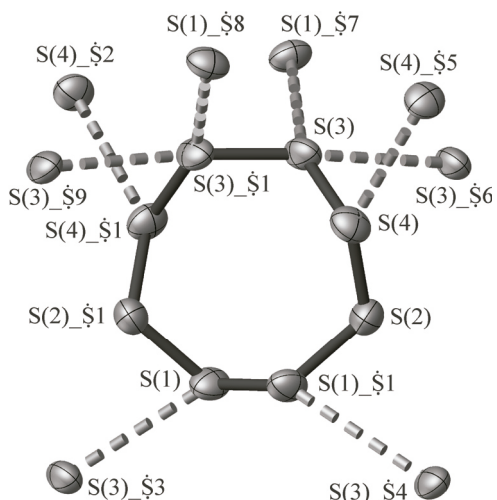
комнатной температуры. Среднее значение *S—S* в интервале 100—296 К уменьшается на 0,005 Å, что согласуется с данными [4]. Общее уменьшение *S—S*_{ср} в интервале 100—383 К составило 0,006 Å. Отклонения атомов серы от среднеквадратичной плоскости (Δ) на всем интервале практически не меняются и не превышают 0,494 Å.

Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки α - ^{34}S от температуры.

Штриховыми линиями показаны данные работы [4] для природной серы

Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры α - ^{34}S .

Показано строение молекулы, нумерация атомов, эллипсоиды тепловых колебаний и межмолекулярные контакты, у которых расстояния S...S меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов



Из данных табл. 2 следует, что при повышении температуры от 100 до 363 К длины межмолекулярных контактов S...S увеличиваются примерно на 0,1 Å. В табл. 2 выделены контакты, длина которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Схема таких контактов показана на рис. 2.

Работа выполнена за счет субсидии в рамках реализации программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

Т а б л и ц а 2

Изменения межатомных расстояний и валентных углов в структуре α - ^{34}S при повышении температуры

| T, К | 100 | 143 | 150 | 243 | 293 | 296 | 340 | 363 | %* |
|------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| Кристалл | B | C | A | C | A | B | B | A | |
| S(1)—S(1a), Å | 2,0496(5) | 2,0485(7) | 2,0479(6) | 2,0449(7) | 2,0410(8) | 2,0434(7) | 2,0416(14) | 2,0466(10) | 0,1 ∪ |
| S(1)—S(2), Å | 2,0556(3) | 2,0551(5) | 2,0549(5) | 2,0516(6) | 2,0510(6) | 2,0517(5) | 2,0482(10) | 2,0489(7) | 0,3 ↓ |
| S(2)—S(4), Å | 2,0534(3) | 2,0513(5) | 2,0530(5) | 2,0492(5) | 2,0476(6) | 2,0482(5) | 2,0437(10) | 2,0445(7) | 0,4 ↓ |
| S(4)—S(3), Å | 2,0532(3) | 2,0515(5) | 2,0513(5) | 2,0485(6) | 2,0466(6) | 2,0492(5) | 2,0463(10) | 2,0482(8) | 0,2 ∪ |
| S(3)—S(3a), Å | 2,0520(5) | 2,0519(7) | 2,0509(6) | 2,0497(8) | 2,0474(8) | 2,0460(7) | 2,0425(14) | 2,0454(9) | 0,3 ↓ |
| ⟨S—S⟩, Å | 2,053 | 2,052 | 2,052 | 2,049 | 2,047 | 2,048 | 2,044 | 2,047 | 0,3 ↓ |
| ∠S(1a)—S(1)—S(2) | 108,295(15) | 108,31(2) | 108,34(2) | 108,39(3) | 108,39(3) | 108,40(2) | 108,46(5) | 108,38(3) | ~ |
| ∠S(4)—S(2)—S(1) | 107,203(15) | 107,26(2) | 107,235(19) | 107,30(2) | 107,36(2) | 107,36(2) | 107,48(4) | 107,40(3) | ~ |
| ∠S(3)—S(4)—S(2) | 107,958(14) | 107,97(2) | 107,98(2) | 107,94(2) | 107,98(3) | 108,02(2) | 108,04(4) | 107,83(3) | ~ |
| ∠S(3a)—S(3)—S(4) | 109,022(15) | 109,02(2) | 109,05(2) | 108,99(2) | 109,00(3) | 109,06(2) | 109,10(4) | 109,06(3) | ~ |
| Δ, Å | 0,494 | 0,494 | 0,493 | 0,493 | 0,492 | 0,492 | 0,491 | 0,492 | ~ |
| S(1)...S(1), Å | 3,6830(5) | 3,6993(7) | 3,7031(6) | 3,7422(7) | 3,7616(8) | 3,7640(6) | 3,7827(13) | 3,7940(11) | 3,0 ↑ |
| S(1)...S(2), Å | 3,8425(4) | 3,8482(5) | 3,8512(5) | 3,8657(6) | 3,8757(7) | 3,8770(5) | 3,8866(12) | 3,9007(10) | 1,5 ↑ |
| S(1)...S(3), Å | 3,4371(3)** | 3,4493(5) | 3,4533(5) | 3,4830(5) | 3,5005(6) | 3,5011(5) | 3,5169(10) | 3,5341(8) | 2,8 ↑ |
| | 3,7376(4) | 3,7489(5) | 3,7534(5) | 3,7805(6) | 3,7970(6) | 3,7987(5) | 3,8148(10) | 3,8297(8) | 2,5 ↑ |
| S(1)...S(4), Å | 3,7776(4) | 3,7895(5) | 3,7919(5) | 3,8176(6) | 3,8323(6) | 3,8357(6) | 3,8470(13) | 3,8593(10) | 2,2 ↑ |
| S(2)...S(3), Å | 3,7532(4) | 3,7680(5) | 3,7698(5) | 3,8000(5) | 3,8141(6) | 3,8148(5) | 3,8285(10) | 3,8417(8) | 2,4 ↑ |
| | 3,7582(4) | 3,7704(5) | 3,7723(5) | 3,8041(5) | 3,8219(6) | 3,8223(5) | 3,8381(10) | 3,8537(8) | 2,5 ↑ |
| | 3,8932(4) | 3,9003(5) | 3,9030(5) | 3,9217(5) | 3,9325(6) | 3,8771(5) | 3,9403(10) | 3,9515(8) | 1,5 ↑ |
| S(2)...S(4), Å | 3,6331(4) | 3,6482(5) | 3,6515(5) | 3,6844(6) | 3,7048(6) | 3,7058(5) | 3,7260(14) | 3,7435(8) | 3,0 ↑ |
| S(3)...S(3), Å | 3,3165(5) | 3,3269(7) | 3,3316(6) | 3,3566(8) | 3,3735(8) | 3,3765(7) | 3,3886(15) | 3,4044(10) | 2,7 ↑ |
| S(3)...S(4), Å | 3,8160(4) | 3,3411(5) | 3,8266(5) | 3,8464(6) | 3,8575(6) | 3,8589(5) | 3,8656(12) | 3,8820(9) | 1,7 ↑ |
| S(4)...S(4), Å | 3,3410(5) | 3,3543(7) | 3,357(6) | 3,3903(7) | 3,4095(8) | 3,4123(6) | 3,4306(13) | 3,4467(10) | 3,2 ↑ |

* Относительное изменение величины: ∪ — прогиб; ↑ — увеличение; ↓ — уменьшение; ~ — практически не меняется.

** Выделены контакты, у которых расстояния S...S меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrahams S.C.* // *Acta Cryst.* – 1955. – **8**. – P. 661 – 667.
2. *Abrahams S.C.* // *Acta Cryst.* – 1961. – **14**. – P. 311 – 313.
3. *Caron A., Donohue J.* // *Acta Cryst.* – 1965. – **18**. – P. 562 – 565.
4. *Coppens P., Yang Y.W., Blessing R.H., Cooper W.F., Larsen F.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – **99**. – P. 760 – 766.
5. *Pawley G.S., Rinaldi R.P.* // *Acta Cryst.* – 1972. – **B28**. – P. 3605 – 3609.
6. *Rettig S.J., Trotter J.* // *Acta Cryst.* – 1987. – **C43**. – P. 2260 – 2262.
7. *Cameron T.S., Decken A., Dionne I., Krossing I., Min Fang, Passmore J.* // *Chemistry — Europ. J.* – 2002. – **8**, N 15. – P. 3386 – 3401.
8. *Santiso-Quinones G., Brueckner R., Knapp C., Dionne I., Passmore J., Krossing I.* // *Angew. Chem. Internat. Ed.* – 2009. – **48**, N 6. – P. 1133 – 1137.
9. *Андрюенко О.С., Егоров Н.Б., Акимов Д.В., Жерин И.И., Журавлев Н.А.* // *Изв. вузов. Физика.* – 2015. – **58**, № 2/2. – С. 117 – 121.
10. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
11. *Inorganic Crystal Structure Database.* / ICSD. Release 2014, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2014.