

УДК 546.311.133.3:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ХЛОРИТОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2008 А.И. Смоленцев*, Д.Ю. Наумов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 9 октября 2007 г.

Синтезированы и методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа исследованы хлориты рубидия и цезия. Соединения являются изоструктурными, кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа *Smct*, $Z = 4$. Параметры элементарных ячеек: $a = 6,3464(8)$, $b = 6,4223(8)$, $c = 7,7493(9)$ Å для RbClO_2 и $a = 6,5998(9)$, $b = 6,6116(9)$, $c = 8,3161(11)$ Å для CsClO_2 . Структуры представляют собой трехмерные каркасы, образованные катионами металлов и хлорит-анионами, выполняющими тетрадентатно-мостиковую и бидентатно-циклическую функции по кислороду.

Ключевые слова: кристаллическая структура, хлориты, рубидий, цезий.

ВВЕДЕНИЕ

Соли кислородсодержащих кислот хлора находят широкое применение в промышленности, различных областях химии благодаря высокой окислительной способности входящих в их состав оксоанионов. Между тем, большинство структурных исследований в данной области ограничено хлоратами и перхлоратами. Соли хлористой кислоты HClO_2 — хлориты — изучены в гораздо меньшей степени, что, по-видимому, объясняется малой устойчивостью большинства из них по отношению к температурным воздействиям (диспропорционирование с образованием хлоратов и хлоридов нередко наблюдается при комнатной температуре), рентгеновскому излучению, сложностями с получением и сохранением монокристаллов. В связи с этим в периодической литературе имеется небольшое количество работ, посвященных определению структур хлоритов, а именно: AgClO_2 [1—3], NH_4ClO_2 [4], NaClO_2 [5], $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6, 7], $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ [3], $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8], $\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3, 9] и $\text{La}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10, 11]. Это позволило нам начать систематическое исследование соединений хлористой кислоты, в ходе которого к настоящему времени уже установлены структуры LiClO_2 и KClO_2 [12], $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ и $\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$ [13, 14], $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ [15]. Продолжая исследование, мы синтезировали соли рубидия и цезия и определили их структурные характеристики, представленные в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлориты рубидия и цезия синтезировали обменным взаимодействием эквимольных количеств соответствующих сульфатов (квалификация "х.ч.") с хлоритом бария $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$. Выход в обоих случаях близок к количественному. Соединения гигроскопичны. Бесцветные игольчатые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, получали упариванием небольших количеств водных растворов при комнатной температуре. Промежуточный реагент $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ предварительно синтезировали по методике, описанной в работах [12—15].

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, шаг $0,02^\circ$, диапазон измерений 2θ от

* E-mail: smolentsev@ngs.ru

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для RbClO_2 и CsClO_2

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
RbClO_2					CsClO_2				
Rb(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0239(4)	Cs(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0213(4)
Cl(1)	0,0000	0,4692(3)	0,2500	0,0228(6)	Cl(1)	0,0000	0,48309(2)	0,2500	0,0281(10)
O(1)	0,2005(8)	0,3239(8)	0,2500	0,0330(14)	O(1)	0,1928(14)	0,3408(8)	0,2500	0,041(3)

Примечание. U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализованного U_{ij} тензора.

Т а б л и ц а 2

Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для RbClO_2 и CsClO_2

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
RbClO_2						
Rb(1)	0,0293(7)	0,0310(6)	0,0115(6)	-0,0003(4)	0,000	0,000
Cl(1)	0,0259(14)	0,0227(12)	0,0198(14)	0,000	0,000	0,000
O(1)	0,030(3)	0,039(3)	0,030(3)	0,000	0,000	0,004(2)
CsClO_2						
Cs(1)	0,0238(15)	0,0281(16)	0,0120(6)	-0,0015(5)	0,000	0,000
Cl(1)	0,027(4)	0,037(5)	0,020(2)	0,000	0,000	0,000
O(1)	0,026(7)	0,050(8)	0,048(6)	0,000	0,000	0,007(6)

Примечание. $T = \exp(-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}])$.

5 до 60° . Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ($a = 5,4309 \text{\AA}$).

Строение соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{\AA}$) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные для RbClO_2 : ромбическая сингония, пространственная группа $Cmcm$, $Z = 4$, $a = 6,3464(8)$, $b = 6,4223(8)$, $c = 7,7493(9) \text{\AA}$; $V_{\text{яч}} = 315,85(7) \text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 3,216 \text{ г/см}^3$, $\mu = 16,265 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,18 \times 0,03 \times 0,02$ мм. Всего измерено 405 отражений в области съемки 2θ от $4,52$ до $25,35^\circ$ ($-3 \leq h \leq 7$, $-7 \leq k \leq 3$, $-8 \leq l \leq 9$), из которых 166 независимых и 148 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составляют: $R_1 = 0,0322$, $wR_2 = 0,0774$ для 148 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0361$, $wR_2 = 0,0779$ для всех 166 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составляет 1,123.

Кристаллографические данные для CsClO_2 : ромбическая сингония, пространственная группа $Cmcm$, $Z = 4$, $a = 6,5998(9)$, $b = 6,6116(9)$, $c = 8,3161(11) \text{\AA}$; $V_{\text{яч}} = 362,88(8) \text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 3,667 \text{ г/см}^3$, $\mu = 10,718 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,22 \times 0,05 \times 0,05$ мм. Всего измерено 739 отражений в области съемки 2θ от $2,45$ до $25,26^\circ$ ($-7 \leq h \leq 6$, $-7 \leq k \leq 6$, $-9 \leq l \leq 9$), из которых 206 независимых и 167 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составляют: $R_1 = 0,0293$, $wR_2 = 0,0773$ для 167 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0353$, $wR_2 = 0,0855$ для всех 206 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составляет 1,219.

Поглощение учтено эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [16]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для всех атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [16]. Координаты атомов и анизотропные параметры атомных смещений приведены в табл. 1 и 2 соответственно, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в структурах RbClO_2 и CsClO_2

Связь, угол	RbClO_2	CsClO_2	Связь, угол	RbClO_2	CsClO_2
M(1)—O(1)	3,115(4)	3,319(2)	Cl(1)—O(1)	1,578(6)	1,582(10)
M(1)—O(1)#1	2,940(4)	3,089(5)	O(1)—Cl(1)—O(1)#2	107,5(4)	107,0(2)

Примечание. Операторы симметрии для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x+1/2, y-1/2, z$; #2 $-x, y, z$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА, хлориты рубидия и цезия изоструктурны ранее исследованному хлориту калия [12]. В ряду трех соединений параметры элементарной ячейки практически линейно увеличиваются с увеличением радиуса катиона и, кроме того, наблюдается сближение параметров a и b . Таким образом, происходит постепенное изменение метрики ячеек от ромбической в сторону тетрагональной. При переходе от хлорита калия к хлориту цезия объем ячейки возрастает приблизительно на 25 %, но структурный тип сохраняется.

В рассматриваемых структурах атомы металла занимают частные позиции с симметрией $2/m$; атомы Cl и O расположены в частных позициях с симметрией $m2m$ и m соответственно. Координационное окружение катиона металла включает 8 атомов кислорода, принадлежащих шести хлорит-анионам. Атомы кислорода располагаются в вершинах искаженного куба. Анализируя значения длин связей M—O (см. табл. 3), можно заметить, что в каждой структуре имеются более длинные связи, отличающиеся от остальных примерно на 0,2 Å. В пределах координационного куба 4 атома O, участвующие в образовании более длинных связей, лежат на диагональной плоскости. Основываясь на кратчайших расстояниях M—O, в исследуемых структурах можно выделить гофрированные псевдослои, образованные катионами металлов и координированными к ним хлорит-анионами (рис. 1). Полученные таким образом слои перпендикулярны оси b . При этом большие расстояния M—O реализуются между катионами одного слоя и анионами соседних слоев. Слои располагаются так, что каждый следующий слой смещен относительно предыдущего на $1/2$ трансляции в направлении оси a .

Хлорит-анион имеет угольковое строение (а с учетом двух неподеленных электронных пар на атоме хлора — тетраэдрическое). Он связывает между собой 6 катионов металла: 4 тетраэдратно-мостиковым способом и 2 — бидентатно-циклическим (рис. 2). Координационное число каждого атома кислорода по металлу равно 4. Геометрические параметры аниона хорошо согласуются как с нашими значениями, полученными для ряда хлоритов, так и с литературными-

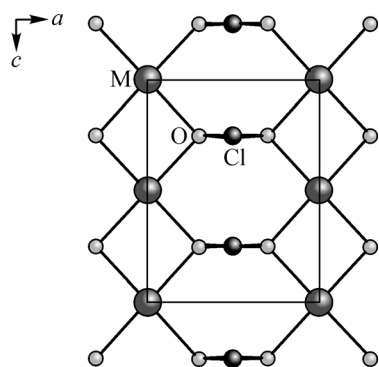


Рис. 1. Проекция слоя (010) в структурах RbClO_2 , CsClO_2

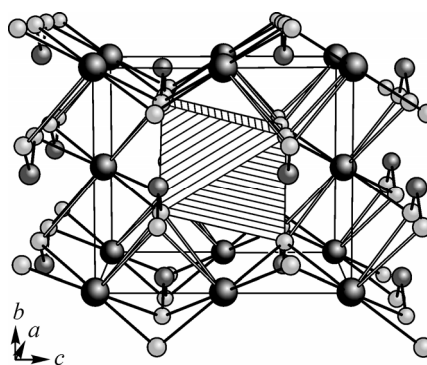


Рис. 2. Общий вид структур RbClO_2 , CsClO_2 вдоль оси a . Более длинные связи M—O выделены серым цветом. Показан полиэдр вокруг атома металла; отклонение верхней грани псевдокуба от идеальной определяется углом между двумя треугольными гранями, составляющим $154,5^\circ$ для RbClO_2 и $151,3^\circ$ для CsClO_2

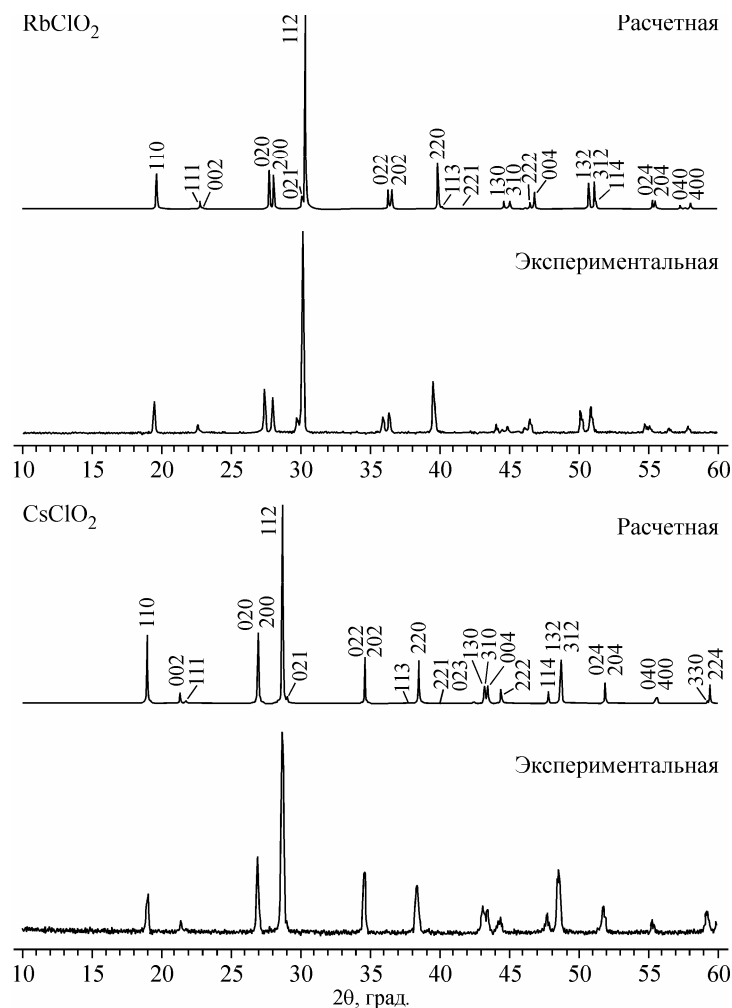


Рис. 3. Дифрактограммы RbClO_2 и CsClO_2

ми. Для сравнения можно привести средние значения длины связи Cl—O и валентного угла O—Cl—O , рассчитанные исходя из известных в настоящее время данных: $1,57(2) \text{ \AA}$ и $110(2)^\circ$ (использованы наиболее поздние литературные источники [3, 5—9, 11, 12, 15]). При исследовании структур соединений, содержащих анион фосфорноватистой кислоты, имеющий форму тетраэдра и схожий по геометрическим параметрам и функциональной роли с хлорит-анионом, было обнаружено подобное окружение катионов металлов в изоструктурных гипофосфитах рубидия и цезия [17].

Рентгенографическое исследование поликристаллических образцов, проведенное непосредственно после синтеза и кристаллизации соединений, показало их однофазность, т.е. отсутствие признаков разложения (в пределах чувствительности метода РФА). Можно отметить хорошее соответствие экспериментальных и расчетных дифрактограмм (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curti R., Riganti V., Locchi S. // *Acta Crystallogr.* – 1957. – **B10**, N 11. – P. 687 – 691.
2. Cooper J., Marsh R.E. // *Ibid.* – 1961. – **B14**, N 2. – P. 202 – 203.
3. Okuda M., Ishihara M., Yamanaka M. et al. // *Ibid.* – 1990. – **C46**, N 10. – P. 1755 – 1759.
4. Gillespie R.B., Sparks R.A., Trueblood K.N. // *Ibid.* – 1959. – **B12**, N 11. – P. 867 – 872.
5. Tarimci C., Rosenstein R.D., Schempp E. // *Ibid.* – 1976. – **B32**, N 2. – P. 610 – 612.
6. Tazolli V., Riganti V., Giuseppetti G., Coda A. // *Ibid.* – 1975. – **B31**, N 4. – P. 1032 – 1037.
7. Tarimci C., Schempp E. // *Ibid.* – 1975. – **B31**, N 8. – P. 2146–2149.
8. Pakkanen T. // *Ibid.* – 1979. – **B35**, N 11. – P. 2670 – 2672.
9. Marsh R.E. // *Ibid.* – 1991. – **C47**, N 8. – P. 1775.
10. Coda A., Giuseppetti G., Tadini C. // *Periodico di Mineralogia.* – 1965. – **34**. – P. 27 – 47.
11. Castellani Bisi C. // *Acta Crystallogr.* – 1984. – **C40**, N 7. – P. 1120 – 1121.
12. Smolentsev A.I., Naumov D.Yu. // *Ibid.* – 2005. – **C61**, N 2. – P. i17 – i19.
13. Smolentsev A.I., Naumov D.Yu. // *Ibid.* – **E61**, N 11. – P. i246 – i248.
14. Smolentsev A.I., Naumov D.Yu. // *Ibid.* – P. i249 – i250.
15. Smolentsev A.I., Naumov D.Yu. // *Ibid.* – **C61**, N 5. – P. i49 – i50.
16. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
17. Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В. // *Журн. структур. химии.* – 2004. – **45**, № 1. – С. 110 – 117.