

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

R. K. Rastsvetaeva, V. I. Andrianov, A. N. Volodina,
Crystal structure of $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1986, Volume 291,
Number 2, 352–356

<https://www.mathnet.ru/eng/dan47738>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.168

April 25, 2025, 02:39:47



Р.К. РАСЦВЕТАЕВА, В.И. АНДРИАНОВ, А.Н. ВОЛОДИНА
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком И.В. Тананаевым 13 VIII 1985)

Монокристаллы тригидрата среднего селенита галлия в виде прозрачных бесцветных коротких призм впервые получены гидротермальной рекристаллизацией мелкодисперсной фазы $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе H_2SeO_3 , а также — Li_2SeO_3 и Na_2SeO_3 . Результаты химического анализа привели к формуле соединения с двумя молекулами воды [1].

Для рентгеноструктурного анализа использован образец размером $0,2 \times 0,15 \times 0,1$ мм³. Параметры элементарной ячейки, уточненные на автодифрактометре "Энраф-Нониус": $a = 9,223$ (2), $c = 19,941$ (5) Å, $V = 1469$ Å³. В полной ячейке содержится 6 единиц состава $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (уточненного в результате рентгеноструктурного анализа), что приводит к рентгеновской плотности $\rho_{\text{выч}} = 3,91$ г/см³.

Дифракционный материал (554 независимых $I_{hkl} \geq 2,5\sigma_I$, $\sin\theta/\lambda \leq 0,7$ Å⁻¹) получен на том же приборе (Mo K_α -излучение). Анализ экспериментальных данных выявил наличие систематических погасаний рефлексов, которые указывали на дважды центрированную гексагональную ячейку с возможными группами $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}c$. Во избежание предвзятости расшифровка структуры проводилась в ацентричной группе.

Структура решена прямым методом по системе программ AREN-85 (развитие системы "Рентген-75" [2] для ЭВМ NORD, ЕС и СМ-4, выполненное В.И. Андриановым). Попытка расшифровать структуру в автоматическом режиме не привела к успеху. Анализ набора $|F_3|$ показал, что средние значения $|F|$ отражений с $l = 4n$ примерно в 1,5 раза превосходят средние значения $|F|$ с $l \neq 4n$, что могло быть обусловлено наличием трансляционной псевдосимметрии. Это предположение подтвердилось распределением $|E|$ — нормированных структурных амплитуд: большинство $|E|$ в упорядоченном по модулю списке $|E| > 1$ имели индекс с $l = 2n$ (в большинстве случаев с $l = 4n$), в частности, среди 80 наибольших $|E|$ зарегистрировано только 18 рефлексов с $l = 2n + 1$.

Чтобы ослабить влияние эффекта псевдотрансляции на процесс тангенс-итераций, набор наибольших $|E|$ был отредактирован специальным образом: из списка $|E| > 1$ исключена часть наименьших величин с четными индексами l , так что оставшийся набор содержал 100 величин $|E|$ с примерно одинаковым количеством индексов с четными и нечетными l . К полученному набору $|E|$ применена стандартная процедура определения фаз прямым методом: составлены тройные фазовые соотношения, выбраны опорные отражения, посчитаны 1024 варианта фаз и среди них отобраны 12 наиболее достоверных наборов. Первый E -синтез отвечал R -фактору 15% по участвовавшим в расчете $|E|$. Последующие синтезы Фурье выявили все неводородные атомы структуры. Как оказалось, атомы Ga в структуре находятся в частных позициях на тройных осях и образуют слои, отстоящие один от другого на $1/4$ по Z , что и явилось причиной трансляционной псевдосимметрии (рис. 1).

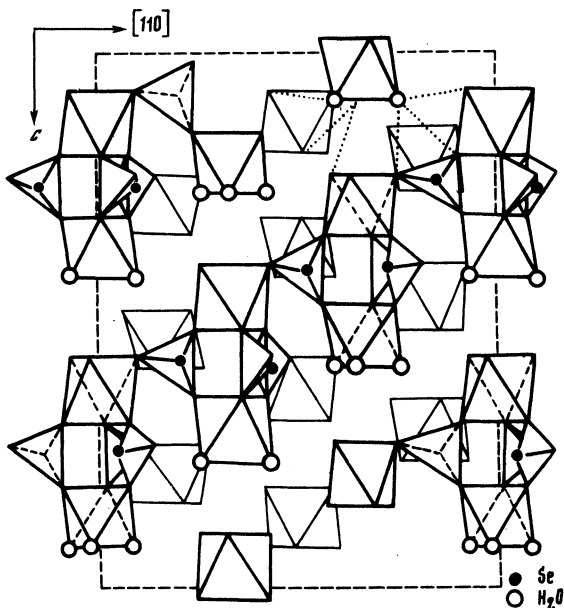


Рис. 1. $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Проекция структуры на (110). Точечный пунктир – водородные связи

Анализ модели установил ее ацентричность, и структура уточнена в рамках пр.гр. $R3c$ МНК в полноматричном приближении до $R = 3,1\%$, учет анизотропии привел к $R = 2,62\%$ (при $\mu = 175,5 \text{ см}^{-1}$ поправка на поглощение не вводилась). На этом этапе из разностного синтеза локализованы оба атома Н. Учет их вклада с присвоенными им значениями $B_j = 3$ снизил R -фактор до $2,54\%$.

Заключительные координаты базисных атомов и их тепловые параметры приведены в табл. 1, а соответствующие им межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

Оба кристаллографически независимых атома Ga^{3+} в селените локализованы в достаточно правильных октаэдрах. Ga_1 находится на расстояниях $1,932$ – $1,986 \text{ \AA}$ до окружающих лигандов при ребрах полиэдра $2,694$ – $2,809 \text{ \AA}$. В координацию второго атома галлия наряду с атомами кислорода входят молекулы H_2O , что приводит к более заметному искажению полиэдра: расстояние Ga_2 до молекул H_2O больше ($2,016 \text{ \AA}$), чем до атомов О ($1,941 \text{ \AA}$), при соответствующих значениях ребер $2,705$ – $2,886 \text{ \AA}$. Средние значения длин $\text{Ga}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$ в полиэдрах близки: $1,959$ и $1,979$ при ребрах $2,770$ и $2,791 \text{ \AA}$ для Ga_1 - и Ga_2 -октаэдров соответственно. Валентные углы OGaO изменяются от 87 до 93 в первом октаэдре и от 84 до 96° во втором при соответствующих осевых углах 177 и 171° .

Атом Se^{4+} с тремя наиболее близкими лигандами образует характерную для него пирамидальную конфигурацию. Основание пирамиды – три атома О, отстоящих от Se на $1,675$ – $1,724 \text{ \AA}$. Расстояния $\text{O}-\text{O}$ находятся в пределах $2,484$ – $2,636 \text{ \AA}$, а валентные углы OSeO 90 – 102° .

Вдоль тройной оси $\text{Ga}_{1,2}$ -октаэдры соединяются попарно тремя Se-пирамидами в группы – “фонарики” состава $[\text{Ga}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_3]$. В ячейке размещается 6 таких групп (рис. 1). Торцы их в проекции на плоскость (001) имеют вид “вертушки” (рис. 2). Подобные группировки известны и в других классах соединений, в частности в сульфатах, где они состоят из двух М-октаэдров и трех S-тетраэдров [3]. На базе таких инкрементов формируются либо каркасные соединения со струк-

Т а б л и ц а 1

Ga₂(SeO₃)₃ · 3H₂O. Координаты атомов и индивидуальные изотропные тепловые характеристики

Атом	x/a	y/b	z/c	B _j , Å ²
Ga ₁	0	0	0,1259 (0)	0,28
Ga ₂	0,3333	0,6667	0,0260 (1)	0,50
Se	0,3868 (1)	0,2325 (1)	0,0786 (1)	0,45
O ₁	0,1958 (6)	0,0530 (7)	0,0681 (2)	0,67
O ₂	0,1499 (7)	0,1936 (7)	0,1785 (3)	1,16
O ₃	0,4678 (7)	0,1792 (7)	0,1428 (2)	1,07
O ₄ (H ₂ O)	0,1950 (8)	0,4778 (8)	0,0899 (3)	1,52
H ₁	0,126	0,393	0,069	3,0
H ₂	0,236	0,475	0,136	3,0

Т а б л и ц а 2

Ga₂(SeO₃)₃ · 3H₂O. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (градусы)

Ga-октаэдр				Se-пирамида	
Ga ₁ -O ₂	1,932(6)	Ga ₂ -O ₃	1,941(6)	Se-O ₂	1,724(7)
O ₁	1,986(5)	O ₄	2,016(7)	O ₁	1,724(4)
Среднее	1,959	Среднее	1,979	O ₃	1,675(7)
O ₁ -O ₁ *	2,802(10)	O ₃ -O ₃ *	2,886(9)	Среднее	1,708
O ₂	2,694(9)	O ₄	2,749(8)	O ₁ -O ₃	2,636(8)
O ₂ *	2,773(7)	O ₄ *	2,823(9)	O ₂	2,484(7)
O ₂ -O ₂ *	2,809(9)	O ₄ -O ₄ *	2,705(10)	O ₂ -O ₃	2,611(8)
Среднее	2,770	Среднее	2,791	Среднее	2,577
O ₁ Ga ₁ O ₂	176,6(3)	O ₃ Ga ₂ O ₄	171,3(3)	O ₁ SeO ₂	92,2(3)
O ₂ *	86,9(3)	O ₄ *	91,0(2)	O ₃	101,7(3)
O ₂ *	90,1(2)	O ₄ *	88,0(3)	O ₂ SeO ₃	100,4(4)
O ₁ *	89,7(3)	O ₃ *	96,1(2)	Среднее	98,1
O ₂ Ga ₁ O ₂ *	93,3(3)	O ₄ Ga ₂ O ₄ *	84,3(2)		

Примечание. Звездочками отмечены атомы, связанные с базисными элементами симметрии.

Т а б л и ц а 3

Геометрические характеристики водородных связей в структуре Ga₂(SeO₃)₃ · 3H₂O

Д-Н...А	Д-Н	Н...А	Д-А	Н-Н	ДНА	НДН
	Å				градусы	
O ₄ -H ₁ ...O ₁ *	0,83	2,06	2,810(6)	1,62	150	124
O ₄ -H ₂ ...O ₁ *	1,00	2,02	3,004(8)		169	
O ₄ -H ₂ ...O ₂		2,45	3,013(10)		115	

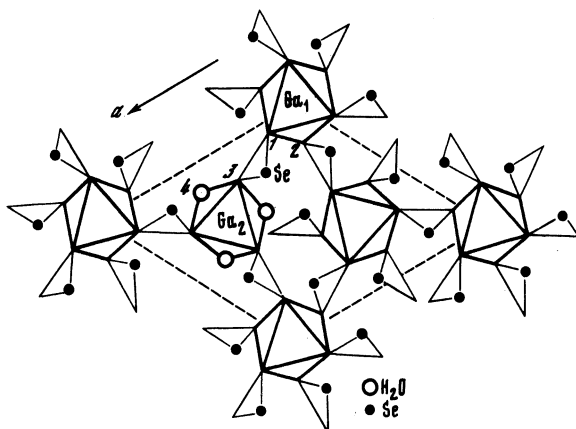


Рис. 2. $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Проекция структуры на (001)

турным типом $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [4], как, например, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ [5], либо бесконечные смешанные радикалы линейного типа $[\text{M}(\text{TO}_4)_3]_\infty^{3-}$ ("вадеитовые" колонки). Примером может служить колонка $[\text{In}(\text{SO}_4)_3]_\infty$ в $\text{NaIn}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6]. Присутствие молекул H_2O в составе фонариков селенита исключает возможность полимеризации их в бесконечные колонки, а также затрудняет образование каркасной структуры.

Фонарики, "нанизанные" на ось 3, чередуются вдоль этого направления с пустыми тригональными антипризмами и соединяются с фонариками соседних осей через свободную третью вершину каждой Se-пирамиды. Таким образом формируется трехмерная постройка смешанного типа, в которой Se-пирамиды и Ga_1 -октаэдры обобществляют все вершины, а Ga_2 -октаэдры отдают для связи лишь половину (три свободные вершины отождествляются с молекулами H_2O). Слоистый характер такой постройки выражен в значительно меньшей степени, чем в смешанных селенитах, например в $\text{CsGa}_2\text{H}(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7], где слои разделены крупными катионами Cs^+ .

Селенит галлия не идентичен сходному с ним по химическому составу $\text{Mn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8]. В последнем молекулы H_2O входят в координацию всех трех независимых атомов Mn^{3+} : в двух Mn-октаэдрах содержатся по 2 молекулы H_2O , в третьем — одна. Это приводит к существенным различиям в строении ромбоэдрического селенита галлия и моноклинного селенита марганца.

Se-пирамиды в структуре $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выполняют 2 функции: связывают Ga -октаэдры в группы и объединяют эти группы в трехмерную постройку. В осуществлении второй функции принимают участие и водородные связи.

Прямая локализация атомов H позволяет построить систему H-связей в структуре соединения (табл. 3). Один из протонов (H_2) образует слабую бифуркированную водородную связь вдоль ребра пустой тригональной антипризмы, формируя из фонариков колонки, "надетые" на тройные оси. Второй (H_1) устанавливает нормальную водородную связь с O_1 соседней колонки, тем самым принимая участие в сочленении колонок. Бифуркация водородной связи нормализует баланс валентностей (по [9]) на атоме O_2 , что приводит к величине максимального индивидуального отклонения 6%.

Критерий общего качества баланса $D = 3,5\%$ подтверждает надежность полученных структурных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Танаев И.В., Володина А.Н., Большакова Н.К. и др. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, т. 11, № 6.
2. Андрианов В.И., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л. Рентген-75. Автоматизированная система программ для расшифровки структур кристаллов. Черноголовка, 1975.
3. Расцветаева Р.К., Мухтарова Н.Н., Илюхин В.В. – Минерал. журн., 1983, т. 5, № 4.
4. Christidis P.C., Rentzeperis P.J. – Z. Kristallogr., 1975, Bd. 141, № 3/4.
5. Roux M.A., Watelle-Marion G. – C.R., Ser. C, 1967, vol. 264, № 15.
6. Мухтарова Н.Н., Расцветаева Р.К., Илюхин В.В., Белов Н.В. – ДАН, 1979, т. 244, № 3.
7. Расцветаева Р.К., Петрова Г.К., Андрианов В.И. – ДАН, 1983, т. 270, № 4.
8. Koskenlinna M., Valkonen J. – Acta chem. scand., 1977, vol. A31, № 8.
9. Пятенко Ю.А. – Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4.