

四水合硫酸铈(Ⅲ)的晶体结构

施彼得

(厦门大学化学系,福建)

本文报导了四水合硫酸铈(Ⅲ) $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 及其变体的晶体结构。晶体属单斜晶系,空间群 PZ^1/n , 晶胞参数分别为: $a = 12.336(1) \text{ \AA}$, $b = 7.144(1) \text{ \AA}$, $c = 14.296(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.68(1)^\circ$; 及 $a = 13.117(2) \text{ \AA}$, $b = 7.243(1) \text{ \AA}$, $c = 13.364(2) \text{ \AA}$, $\beta = 92.54(1)^\circ$, $z = 4$ 。结果表明结构中存在有硫酸根氧桥联,而含有氧桥的希土硫酸盐水合物的晶体结构尚未见报导过,我们认为是一种变体。

关键词: 四水合物 空间群 单斜晶系 氧桥

引言

镧系元素正三价离子常常可与多种阴离子结合生成带有 x 个 H_2O 分子的水合物结晶化合物,结构上这类化合物具有高配位数,且同晶现象十分普遍,这对了解高配位数化合物的结构无疑是十分重要的。

三价希土硫酸盐水合物的制备和晶体结构时有报导^[2-5],我们采用热流法(hydrothermal hydrolysis)制取了一系列三价镧系希土硫酸盐四水合物,本文报导了 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 及其变体的晶体结构,并对其键联情况略加讨论。

文献^[1]曾报导过 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 的晶体结构,该文作者认定两个Ce原子均为9配位,我们采用了与之不同的制备方法和结构解析方法,不仅晶胞结构参数的精确度明显提高,而且得出了分子内两个Ce原子的配位数比为8:9的结论,尤其重要的是我们发现了晶体结构中 $Ce-O(SO_4^{2-})-Ce$ 氧桥的存在,这是未有报导过的,这一结论在我们其他研究工作中也得到证实。

实验

测定用的晶体是以 $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 为原料配制成 2 M HCl 溶液,密封于厚壁玻璃管内用油溶于 $180^\circ C$ 下持续加热数天而生成:



晶体呈无色针状,在空气中稳定。

本文于1987年1月5日收到。

把所得晶体分成两部份,依不同方法进行处理:

(I): 于室温下自然干燥。

(II): 于~200°C经短时间烘干,此时晶体变成乳白色。

衍射强度的收集和晶胞参数的测定是在NONIUS CAD-4 四圆衍射仪上进行的,采用MoK α 射线, $\theta/2\theta$ 扫描方式,二者都是单斜晶系,空间群同属 Pz^1/n ,晶胞中有4个式单位,主要晶体学参数列于表1,表2列出主要键长和键角的数据。

结构的解析采用直接法,经用全矩阵最小二乘法修正程序对全部非氢原子的坐标和各向异性温度因子进行修正,最后的偏离因子 R 分别为0.032(I)和0.029(II)。

全部计算工作是在配有SDP程序包的PDP11/44计算机上完成的。

表1 主要晶体学参数
Table 1 Crystallographic Parameters

	(I)	(II)		(I)	(II)
$a(\text{Å})$	12.336(1)	13.117(2)	space group	Pz^1/n	Pz^1/n
$b(\text{Å})$	7.144(1)	7.243(1)	D_{calc} (g/cm^3)	3.377	3.354
$c(\text{Å})$	14.296(2)	13.364(2)	consistence factor R	0.032	0.029
$\beta(^{\circ})$	90.68(1)	92.54(1)	reflections	2774	3581
Z	4	4	unique reflect.	2298	2735
$V(\text{Å}^3)$	1259.7	1268.4	($I > 3\sigma$)		

表2(a) 主要键长(Å)
Table 2(a) Bond Lengths

(I)	(II)
Ce(1)—O(2) 2.563(2)	Ce(1)—O(3) 2.469(2)
Ce(1)—O(9) 2.465(3)	Ce(1)—O(8) 2.535(2)
Ce(1)—O(5) 2.468(3)	Ce(1)—O(9) 2.499(2)
Ce(1)—O(10) 2.578(2)	Ce(1)—O(15) 2.483(2)
Ce(1)—O(14) 2.593(3)	Ce(2)—O(6) 2.453(2)
Ce(2)—O(2) 2.590(2)	Ce(2)—O(14) 2.562(3)
Ce(2)—O(8) 2.679(3)	
Ce(2)—O(13) 2.532(3)	
Ce(2)—O(15) 2.495(2)	
Ce(2)—O(12) 2.586(3)	

表 2(b) 主要键角(°)

Table 2(b) Bond Angles

(I)		(I)	
O(2)—Ce(1)O(3)	78.59(9)	O(8)—Ce(1)—O(9)	69.67(7)
O(2)—Ce(1)O(9)	139.86(9)	O(8)—Ce(1)—O(13)	79.81(8)
O(2)—Ce(1)O(14)	70.63(9)	O(8)—Ce(1)—O(15)	94.13(8)
O(3)—Ce(1)O(5)	140.76(9)	O(13)—Ce(1)—O(15)	144.61(9)
O(3)—Ce(1)O(14)	65.4(1)	O(1)—Ce(2)—O(4)	147.28(7)
O(2)—Ce(2)O(4)	78.80(8)	O(4)—Ce(2)—O(6)	150.05(8)
O(2)—Ce(2)O(12)	140.10(8)		
O(2)—Ce(2)O(13)	137.5(1)		
O(10)—Ce(2)O(13)	75.60(9)		
Ce(1)—O(2)—Ce(2)	119.4(2)		

结构描述与讨论

测定结果表明,分子中两个Ce原子的氧配位数比为8:9,其相应的氧离子多面体分别为扭曲的正方错柱和三加冠三方柱。

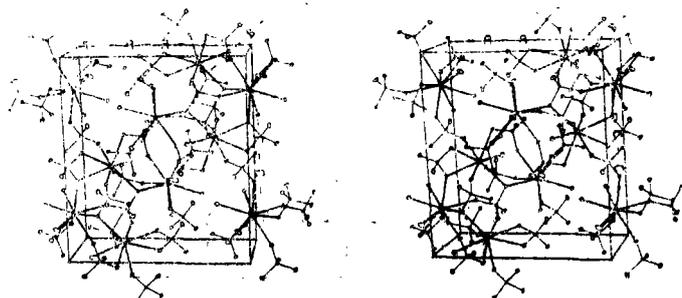
图1 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 晶胞空间视图

Fig. 1 Packing arrangement of crystal (I) in unit cell

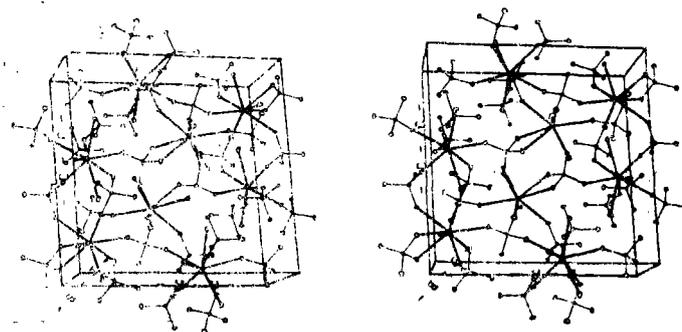
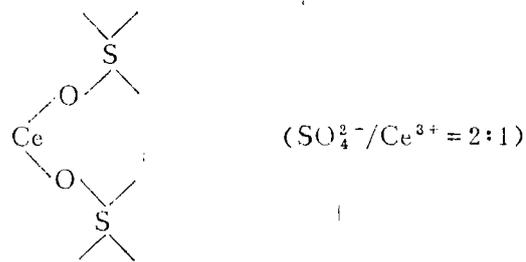
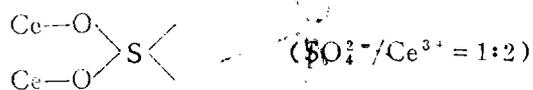
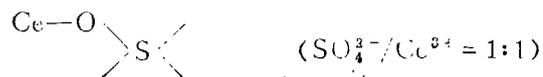
图2 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 晶胞空间视图

Fig. 2 Packing arrangement of crystal (II) in unit cell

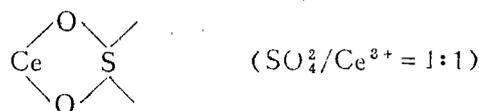
由图 1 可见, 晶体(I)含有Ce—O(SO₄²⁻)—Ce 氧桥, 这种键联方式在稀土硫酸盐水合物中尚属罕见。

晶体(I)中Ce³⁺离子与硫酸根的配位方式还有如下几种:



(以上单齿配位)

及



(双齿配位)

通过这些方式的键联形成了骨架状的结构。分子中的一个Ce原子与 6 个硫酸根氧(其中之一为双齿配位)、3 个水分子氧形成 9 配位, 另一个Ce原子则与 6 个硫酸根氧和 2 个水分子氧形成 8 配位(见图 3)。

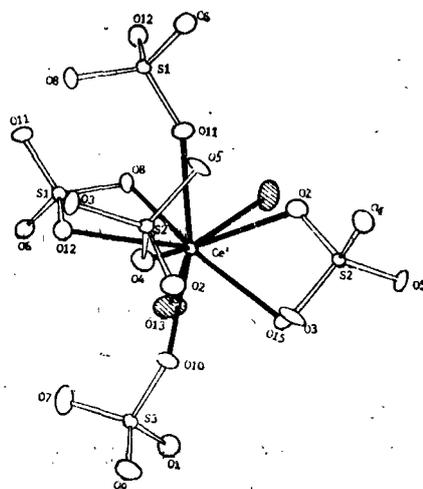


图 3 晶体(I)中Ce³⁺的配位情况(a) 9 配位

Fig. 3 The configuration in crystal(I)

(a) nine-coordinated

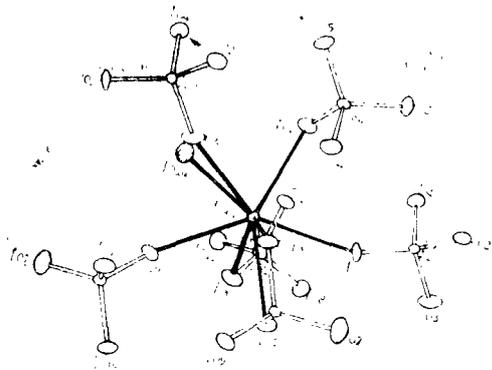


图3 晶体(I)中 Ce^{3+} 的配位情况(b)8配位
Fig. 3 The configuration in crystal(I)
(b) eight-coordinated

晶体(II)没有氧桥(图2),其他配位方式与晶体(I)相同,不过Ce原子的直接配位方式略有差别。分子中的一个Ce原子与7个硫酸根氧(其中之一为双齿配位)和2个水分子氧形成9配位,另一个Ce原子则与6个硫酸根氧和2个水分子氧形成8配位(图4)。

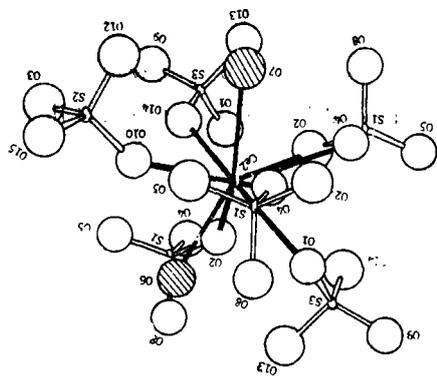


图4 晶体(II)中 Ce^{3+} 的配位情况
(a)9配位
Fig. 4 The configuration
in crystal(II)
(a) nine-coordinated

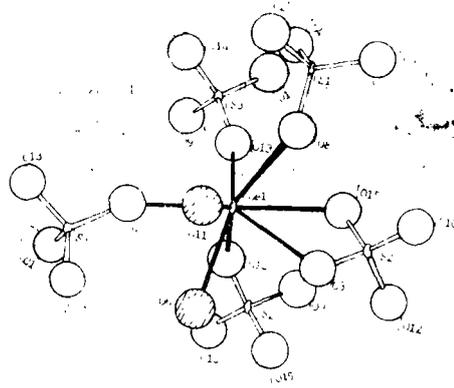


图4 晶体(II)中 Ce^{3+} 的配位情况
(b)8配位
Fig. 4 The configuration
in crystal(II)
(b) eight-coordinated

可以看出,经适当加热处理后晶体结构中原有的氧桥〔晶体(I)〕遭到破坏,转变为没有氧桥的构型〔晶体(II)〕,我们认为它是结构上的一种变体。

致谢: 衍射强度的收集和结构的解析得到厦门大学化学系四园衍射仪实验室的大力支持,在此谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] DEREIGNE, A., MANOLI, J.M., PANNETIER, G., and HERPIN, P., *Bull.Soc.Fr.Mineral.Crist.*, 95, 269—280(1972).
- [2] DEREIGNE, A., and PANNETIER, G., *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 174—180 (1968).
- [3] LARSSON, L.O., LINDERBANT, S., NIINISTÖ and SKOGLUND, U., *Suomen Kemist.*, 46(B), 314—322(1973).
- [4] HILTUNEN, L., and NIINISTÖ, L., *Cryst.Struc.Comm.*, 5, 561—566 (1976).
- [5] SHERRY, E.G., *J.Solid State Chem.*, 19, 271—279(1976).

CRYSTAL STRUCTURE OF CERIUM(Ⅲ) SULPHATE TETRAHYDRATE $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$

Shi Bide

(*Department of Chemistry, Xiamen University*)

The geometry of high-coordination polyhedra have not been systematically analyzed, probably because of the relatively small number of structure determinations available. In addition, a high-coordination character is probable if the central ion is large, e.g. La^{3+} or Ce^{3+} , and the ligands are compact. The sulphate group is a suitable one with a view to elucidation the character, an investigation into the hydrate of trivalent cerium was initiated as part of the programme for us.

The structure of the title compound have been solved and is reported here.

The crystals belong to monoclinic system, space group $P2_1/n$, with unit cell dimensions: $a=12.336(1)\text{Å}$, $b=7.144(1)\text{Å}$, $c=14.296(2)\text{Å}$, $\beta=90.68(1)^\circ$ for (I) and $a=13.117(2)\text{Å}$, $b=7.243(1)\text{Å}$, $c=13.361(2)\text{Å}$, $\beta=92.54(1)^\circ$ for (II), $z=4$ for both.

Intensity data were collected on a CAD-4 diffractometer with MoK_α radiation, $\theta/2\theta$ scans. The structure was solved by the direct methods and refined by full-matrix least-squares method to final $R=0.032$ for (I) and 0.029 for (II).

The result shows that the character of crystal (I) is the existence of the oxygen-bridge with the mean distance $Ce-O \approx 2.58\text{Å}$. This type of structure has been less reported.

Keywords tetrahydrate spacegroup monoclinic system oxygen-bridge