

§ 研究简报 §
§ §
§ §

六水合硝酸钆(III)的晶体结构

马怀让 高胜利

(西北大学化学系, 西安 710069)

杨祖培

(陕西师范大学实验中心, 西安 710062)

关键词: 晶体结构 X射线衍射 配合物 六水合硝酸钆

文献已报道六水合硝酸铈的晶体结构, 配位数为 11, 并认为六水合硝酸铈与其共结构^[1]; 六水合硝酸镨、钕、钇的晶体结构为 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}$), 配位数是 10^[2-4]。而重铈系硝酸盐水合物的结构未见文献报道。本文报道六水合硝酸钆的晶体结构。

实 验 部 分

硝酸钆水合物溶于水, 置于盛有 50% H_2SO_4 的干燥器中培养单晶。晶体在空气中不稳定, 易吸水。晶粒 $0.15 \times 0.20 \times 0.13 \text{ mm}$, 毛细管封闭。单晶衍射强度在 RASA-II S (RIGAKU) 四圆衍射仪上用 $\text{MoK}\alpha$ 辐射收集。在 $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$ 范围共收集 2652 个衍射点, 其中 1962 个独立衍射点进行强度计算。强度进行 LP 因子校正。结构用 Patterson 法解出, 经各向异性温度因子及坐标参数的最小二乘法修正后, 最终 R 因子为 0.076。

标题化合物晶体属三斜晶系, 空间点群 $P1$, 晶胞参数 $a = 6.712(3) \text{ \AA}$, $b = 9.110(6) \text{ \AA}$, $c = 11.607(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 70.17(5)^\circ$, $\beta = 88.80(5)^\circ$, $\gamma = 69.04(5)^\circ$, $Z = 2$, $V = 619.40(\text{Å})^3$, $D_x = 2.42 \text{ g/cm}^3$ 。

表 1~3 分别列出原子坐标和热振动参数, 主要键长及键角数据。

结 果 和 讨 论

图 1 是其分子结构图, 可见它是由 $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3$ 与两个外界水分子组成, 分子式为 $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 外界水分子是通过氢键与配合物联接起来的。配合物是以 Gd^{3+} 离子为中心的畸变二十面体。在 $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3$ 中, 水分子的氧比双齿硝酸根中的氧较接近 Gd^{3+} , 平均 $\text{Gd}-\text{O}(\text{水})$ 键长 $2.392 \text{ \AA}$, 而平均 $\text{Gd}-\text{O}(\text{硝酸根})$ 键长 $2.551 \text{ \AA}$ 。三个硝酸根中的键长差分别为 $0.182 \text{ \AA}$, $0.095 \text{ \AA}$, $0.045 \text{ \AA}$ 。正常情况下, 硝酸根呈平面状, $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 之间的键角为 120° , $\text{N}-\text{O}$ 平均键长为 $1.245 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 。但在参加配位的硝酸根里, 虽仍保持着平面状, 但 $\text{N}-\text{O}$ 键长和 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 键角已改变。从表 3 可知: 三个硝酸根里, 未参加配位的氧其 $\text{N}-\text{O}$ 键要比正常平均键长短些 (为 $1.188 \text{ \AA}$), 参加配位的氧要比正常平均键长长些 (为 $1.287 \text{ \AA}$), 与文献 [5] 一致。

表 1 原子坐标及热振动参数($\times 10^4$)Table 1 Final Positional and Thermal Parameters($\times 10^4$)

atom	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Gd	1984(1)	4025(1)	2746(1)	1038(21)	0852(18)	1237(6)	-0424(18)	076(9)	-187(8)
O6	2862(25)	4455(21)	4566(12)	1769(431)	0866(318)	0185(103)	-0481(336)	-011(173)	-328(149)
O2	9217(31)	3603(25)	6985(14)	2359(540)	0842(366)	0238(116)	-0019(396)	208(205)	-704(161)
O3	4267(29)	7577(31)	6785(17)	1683(486)	2551(562)	0651(155)	-1592(487)	422(235)	-788(253)
O4	2646(28)	1361(22)	2336(16)	1515(460)	0318(331)	0718(161)	0151(350)	-609(220)	-033(175)
O5	4635(252)	6938(22)	5737(13)	1140(395)	0579(314)	0345(117)	023(320)	048(175)	-068(150)
O1	5967(261)	6744(23)	8311(15)	1206(414)	0414(315)	0595(143)	457(323)	-250(199)	-287(172)
O8	3301(28)	1461(28)	8469(17)	1118(440)	0826(424)	0600(160)	1089(377)	-245(210)	205(210)
O9	3095(24)	4367(22)	7132(119)	1486(411)	1293(335)	0089(95)	-0223(165)	223(165)	-299(150)
O10	7606(307)	3425(25)	8878(14)	2338(531)	0893(376)	0311(123)	0132(188)	-126(210)	-313(176)
N1	8255(28)	1648(25)	5010(16)	2397(494)	1188(388)	0942(171)	-0251(395)	128(241)	-554(214)
N2	1798(33)	2651(32)	8162(16)	3171(634)	2674(614)	0740(165)	-1529(576)	-156(263)	-006(241)
N3	7271(35)	1825(29)	1792(14)	4077(713)	2040(510)	0493(137)	-1528(555)	-321(246)	214(193)
O7	2702(29)	1235(29)	4785(18)	1267(452)	1434(470)	0832(182)	-0445(431)	537(244)	-470(239)
O13	4072(29)	7775(23)	3644(14)	2189(520)	0876(358)	0416(130)	-0750(398)	038(213)	-251(173)
O15	4502(34)	8054(26)	1387(16)	3433(692)	1246(415)	0647(161)	-1395(495)	-066(272)	-574(214)
O14	3635(27)	6053(20)	2210(12)	2161(474)	0555(294)	0267(109)	-0738(344)	188(187)	-142(142)
O11	3738(31)	7986(25)	9856(15)	2457(562)	0973(374)	0454(136)	-0753(423)	310(230)	-300(183)
O12	1708(35)	8899(29)	5872(16)	3082(658)	1691(473)	0495(149)	-1580(520)	874(265)	-241(212)

表 2 主要键长(Å)

Table 2 Bond Lengths(Å)

Gd-O1 2.558(56)	Gd-O5 2.535(71)	Gd-O10 2.538(112)	N1-O5 1.279(57)	N3-O1 1.254(52)
Gd-O2 2.444(86)	Gd-O6 2.396(34)	Gd-O14 2.384(49)	N2-O10 1.304(44)	N3-O4 1.304(49)
Gd-O3 2.376(82)	Gd-O7 2.717(39)	N1-O7 1.229(35)	N2-O2 1.353(44)	N3-O15 1.242(41)
Gd-O4 2.513(31)	Gd-O9 2.412(43)	N1-O12 1.184(38)	N2-O8 1.138(56)	

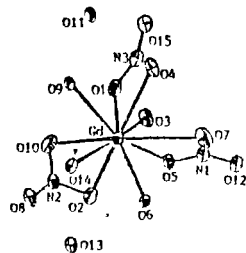
图 1 晶体中 Gd^{3+} 的配位情况Fig.1 Coordination of Gd^{3+} in crystal

表3 主要键角(°)

Table 3 Bond Angles(°)

O5-Gd-O7 47.4(22)	O4-Gd-O9 71.1(10)	O2-Gd-O7 109.2(29)	O2-Gd-O4 141.3(13)	O7-N1-O5 115.4(35)
O2-Gd-O10 51.0(21)	O3-Gd-O4 72.9(28)	O4-Gd-O10 111.9(19)	O3-Gd-O10 142.0(25)	O5-N1-O12 119.1(22)
O1-Gd-O4 51.1(22)	O3-Gd-O14 75.0(20)	O6-Gd-O10 115.6(19)	O7-Gd-O10 147.0(15)	O7-N1-O12 125.5(36)
O2-Gd-O5 60.2(17)	O5-Gd-O6 75.3(15)	O3-Gd-O5 117.6(19)	O2-Gd-O3 143.9(18)	O2-N2-O10 107.9(30)
O4-Gd-O7 64.8(9)	O1-Gd-O9 75.9(19)	O2-Gd-O9 117.7(24)	O1-Gd-O6 145.3(16)	O8-N2-O10 125.8(27)
O1-Gd-O10 67.2(20)	O10-Gd-O14 76.5(11)	O1-Gd-O3 123.2(16)	O5-Gd-O9 146.0(16)	O2-N2-O8 125.9(35)
O9-Gd-O10 68.7(19)	O3-Gd-O6 77.4(30)	O4-Gd-O6 130.8(16)	O7-Gd-O10 147.0(15)	O4-N3-O15 115.2(32)
O6-Gd-O7 68.7(12)	O3-Gd-O9 78.5(32)	O7-Gd-O9 131.5(14)		O4-N3-O1 117.5(36)
O2-Gd-O6 69.7(27)	O2-Gd-O14 80.4(13)	O7-Gd-O14 131.8(18)		O1-N3-O15 127.2(27)
O1-Gd-O5 70.3(11)	O4-Gd-O5 84.8(19)	O4-Gd-O14 134.0(14)		
O3-Gd-O7 70.5(37)	O1-Gd-O7 90.9(28)	O1-Gd-O14 137.6(13)		
O6-Gd-O14 70.7(13)	O1-Gd-O2 92.7(16)	O6-Gd-O9 138.7(9)		
O9-Gd-O14 70.9(16)	O5-Gd-O10 100.4(13)	O5-Gd-O14 139.9(12)		

参 考 文 献

- [1] Eriksson, B. et al., *Inorg. Chem.*, **19**, 1207(1980).
- [2] Fuller, C.C. et al., *Cryst. Struct. Comm.*, **5**, 349(1976).
- [3] Caro, P. et al., *J. Chem. Phys.*, **66**, (12), 5284(1977).
- [4] Ribar, B. et al., *Cryst. Struct. Comm.*, **9**, 203(1980).
- [5] Addison, C.C. et al., *Rev. Chem. Soc.*, **25**, 289(1971).

CRYSTAL STRUCTURE OF GADOLINIUM(III) NITRATE HEXAHYDRATE

Ma Huairang Gao Shengli

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

Yang Zupci

(Test Centre, Shannxi Teachers University, Xian 710062)

The preparation and crystal structure of title compound are reported. The structural determination was carried out on a RASA-IIS(RIGAKU) diffractometer with X-ray intensity data collected in $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$. The space group is $P\bar{1}$ with $a = 6.712(3)\text{\AA}$, $b = 9.110(6)\text{\AA}$, $c = 11.607(8)\text{\AA}$, $\alpha = 70.17(5)^\circ$, $\beta = 88.80(5)^\circ$, $\gamma = 69.04(5)^\circ$, $Z = 2$. the structure was solved by Patterson method and refined with a full matrix least-squares procedure to $R = 0.076$. Each Gd(III) ion is coordinated with ten oxygen atoms from three nitrate groups and four water molecules, forming a distorted icosahedron.

Keywords: crystal structure X-ray diffraction complex gadolinium nitrate hexahydrate