

Кристална структура на $3\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 13\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Р. Николова, Б. Шивачев

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;

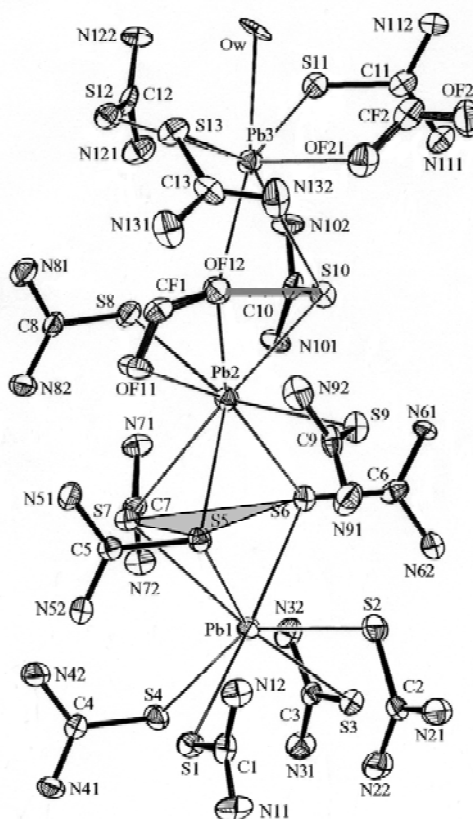
e-mail: rosica.pn@clmc.bas.bg

Във връзка с изследването на съединенията на оловни соли с тиокарбамид (tu) бяха изучени термичната стабилност и границите на съществуване на съединенията от системата $\text{Pb}(\text{COOH})_2\text{-tu-H}_2\text{O}$. Освен описаните досега две съединения - $\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 16\text{tu}$ (Boyens, Herbstein, 1966; Goldberg, Herbstein, 1972, Goldberg, Herbstein, 1973) от авторите на настоящата работа бе изолирана нова фаза - $3\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 13\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристализираща под формата на прозрачни призматични кристали.

В елементарната клетка на новото съединение има три симетрично нееквивалентни атома олово, означени по-долу като Pb1, Pb2 и Pb3. Първият от тях е координиран от седем атома сяра, три от които са мостови и го свързват с атома Pb2, докато останалите четири допълват координационната сфера. Разстоянията Pb-S варира от 2.89(1) до 3.15(1) Å и от 3.03(1) до 3.32(1) Å, съответно за мостовите и крайните атоми сяра. Координационният полиедър на атома Pb1 може да бъде описан като тригонална призма с един допълнителен връх, и ъгъл между основите на призмата - 1.5(2)°. Вторият оловен атом Pb2 е координиран с шест атома сяра и два атома кислород от формиатния анион. Само четири от участващите шест молекули тиокарбамид са мостови. Дължината на връзките Pb2-S варира между 2.88(1) и 3.49(1) Å. Координационният полиедър на втория атом олово се описва като деформирана тетрагонална антипризма с базален ъгъл от 10.1(6)°. Координационният полиедър на третия оловен атом е октаедър с един допълнителен връх и се формира от четири серни атома, три кислородни атома от формиатните аниони и една водна молекула. Само една молекула тиокарбамид играе ролята на мостов лиганд. Разстоянията Pb-S са в границите на 2.88(1) и 3.62(1) Å, а разстоянията Pb-O варира между 2.46(1) и 2.70(1) Å.

Трите оловни полиедъра са подредени един над друг и образуват линейен кластер (фиг. 1). В него два от полиедрите - Pb1S_7 и $\text{Pb1S}_6\text{O}_2$, имат обща стена, формирана от три серни атома (S5, S6, S7), докато

другите два - $\text{Pb1S}_6\text{O}_2$ и $\text{Pb1S}_3\text{O}_3$ имат общ връх, образуван от един кислороден OF12 и един серен атом S10. Подобни, но центросиметрични тримери изграждат кристалната структура на $3\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 16\text{tu}$. Разстоянията между оловните атоми в тримерите са: $\text{Pb1} \dots \text{Pb2}$ 4.57(1) Å и $\text{Pb2} \dots \text{Pb3}$ 4.77(1) Å, а това между оловните атоми от два съседни тримера е 6.98(1) Å. Тези стойности са сходни със съответните в структурата на $3\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 16\text{tu}$ (2 x 4.84(1) и 6.76(1) Å).



Фиг. 1. Координация на оловните атоми и образуване на линейни кластери в структурата на $3\text{Pb}(\text{COOH})_2 \cdot 13\text{tu} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Катионните тримери са подредени по продължението на кристалографската ос c в редици, така че всеки четири образуват кухини, в които са разположени некоординираните формиатни аниони. Образването на такива кухини е характерно за съединения от типа MX_4tu (M-метален катион, X-анионна група), където металните полиедри споделят общи стени и образуват непрекъснати вериги. За разлика от тях, в описваната структура има разкъсване на веригите, което се дължи на по-ниското съдържание на тиокарбамид.

Литература

- Boeyens, J. C. A., F. H. Herbstein. 1967. Ionic complexes of thiourea II. Chemical and crystallographic survey and determination of the crystal structures of some representative complexes. - *Inorg. Chem.*, 6, 1408-1425.
- Goldberg, I., F. H. Herbstein. 1972. Thiourea complexes of Pb(II) salts III. Eightfold coordination in $s\text{-Pb}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{ thiourea}$. - *Acta Cryst.* B28, 410-415.
- Goldberg, I., F. H. Herbstein. 1973. Thiourea complexes of Pb(II) salts IV. Irregular coordination in bis(thiourea) lead formate monohydrate. - *Acta Cryst.* B29, 246-250.