

The  $Zn^{2+} \cdot 2(fac-M(etm)_3)$  was found to form in the solutions. The composition of the crystals of zinc-cobalt complexes corresponds to that formed in the solution. Compounds with Zn:Cr atomic ratios of 1:1 and 2:3 were isolated from the solution after the reaction of Zn salts with  $fac-[CrEtM_3]$ . The value of stability constant was determined for zinc-cobalt compound. The rate constants of the reactions of  $Zn^{2+} \cdot 2(fac-Co(etm)_3)$  isomerization and  $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CrEtM_3)$  aquation were determined and compared with the rate constants of the corresponding processes for "free" tris-aminoethylates. The effect of  $Zn^{2+}$  on the rate of these processes was discussed.

1. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г. Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
2. Рижкова А.Є., Поліщук В.П., Будзанівська І.Г. та ін. // Бюл. Ін-ту сільськогосподарської мікробіології УААН. -2000. -№ 7. -С. 38, 39.
3. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N.

*et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -P. 4253—4259.

4. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047—1052.
5. Рейтер Л.Г., Бутова Е. Д., Шульженко Е.А. // Там же. -2004. -**70**, № 6. -С. 71—76.
6. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 9. -С. 2446—2449.
7. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. // Координац. химия. -2001. -**27**, № 3. -С. 193—197.
8. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 71—75.
9. Удовенко В.В., Рейтер Л.Г., Шерстюк А.И., Степаненко О.Н. // Координац. химия. -1978. -**4**, № 11. -С. 1705—1709.
10. Рейтер Л.Г., Померанц Г.Б. // Там же. -1991. -**17**, № 5. -С. 690—693.
11. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 8. -С. 2106—2110.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.;Л.: Химия, 1965.

Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 15.09.2004

УДК 546.185.07.7

**Р.В. Лаврик, П.Г. Нагорний, М.С. Слободяник**

### **ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ НОВИХ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ $MMn_6P_7O_{24}$ , ДЕ М — Na, K**

Проведено повний рентгеноструктурний аналіз монокристалів фосфатів  $MMn_6P_7O_{24}$  (де М — Na, K). Сполуки відносяться до моноклінної сингонії,  $P2_1/m$ , параметри кристалічної ґратки для  $NaMn_6P_7O_{24}$ :  $a=5.350 \text{ \AA}$ ,  $b=26.643 \text{ \AA}$ ,  $c=6.566 \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.25^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $\rho=3.575 \text{ г/см}^3$ ; для  $KMn_6P_7O_{24}$ :  $a=5.358 \text{ \AA}$ ,  $b=26.697 \text{ \AA}$ ;  $c=6.575 \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.22^\circ$ ,  $\rho=3.568 \text{ г/см}^3$ . Основою структури є тривимірний каркас, що складається з октаєдрів  $[MnO_6]$  (об'єднаних ребрами) та дискретних аніонних груп  $P_3O_{10}$  (які розташовані в площинах симетрії) і аніонів  $P_2O_7$ , що зв'язують окремі ланцюжки  $[MnO_6]$ . Встановлено ряд особливостей кристалічної будови нових подвійних фосфатів.

Подвійні фосфати лужних та полівалентних металів характеризуються рядом цінних електрофізичних властивостей, особливо ті з них, що мають в своєму структурному каркасі з'єднані через вершини октаєдри полівалентного елемента. Це ряд подвійних фосфатів, що мають структуру відомого нелінійно-оптичного кристалу  $KTiOPO_4$  (КТР) [1]. Досліджені сполуки, так як і КТР, мають в своєму складі нескінченні ланцюжки деформованих октаєдрів мангану і тому встановлення особливостей їх будови становить значний науковий інтерес.

Один з найбільш поширених способів одержання подвійних фосфатів лужних та  $3d$ -металів

є метод синтезу сполук з розчинів-розплавів фосфатних та фторидофосфатних систем лужних металів шляхом спонтанної кристалізації при повільному охолодженні розплавів [2—4]. Відомо, що системи типів  $M^I_2O-P_2O_5-Me_xO_y$  та  $M^I_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$  (де М — Li, Na, K) є не тільки універсальними розчинниками оксидів  $3d$ -металів, а виступають як реакційне середовище для синтезу різних подвійних фосфатів. Метод має істотні переваги в порівнянні з іншими і при програмованому охолодженні дає змогу отримувати речовини у вигляді якісних та високочистих кристалів, з високими кінцевими виходами продуктів взаємодії [4—7], що в свою чергу відображається на

© Р.В. Лаврик, П.Г. Нагорний, М.С. Слободяник, 2006

фізико-хімічних характеристиках одержаних речовин.

При систематичному дослідженні розчинності та фазоутворення оксиду  $Mn_2O_3$  в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  (де  $M$  —  $Na, K$ ) встановлені області кристалізації нових подвійних фосфатів  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  та  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ .

Монокристали згаданих вище подвійних фосфатів одержані при повільній кристалізації гомогенних розплавів наведених систем (в інтервалах мольних співвідношень  $M_2O : P_2O_5$  0.60—0.72 та 0.56—0.66; для  $M$  —  $Na, K$  відповідно), насичених оксидом мангану (III) в кількості 21—30 % мас. Кристалічну будову монокристалів сполук встановлено методом повного рентгеноструктурного аналізу. Рентгеноструктурні дослідження проведено на чотириколовому дифрактометрі Siemens P3/PC (молібденове випромінювання, графітовий монохроматор). Для структурних досліджень  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  було відібрано монокристал розміром 0.2×0.4×0.1 мм. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, одержана сполука ізоструктурна з відповідною натрієвою сполукою і належить до моноклінної сингонії, пр.гр.  $P2_1/m$ . Параметри елементарної комірки одержаних фосфатів уточнені методом найменших квадратів по 24 рефлексах в діапазоні кутів  $24^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$  і дорівнюють для  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ :  $a=5.350$ ,  $b=26.643$ ,  $c=6.566$  Å,  $\beta=107.25^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $\rho=3.575$  г/см<sup>3</sup>; для  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ :  $a=5.358$ ,  $b=26.697$ ,  $c=6.575$  Å;  $\beta=107.22^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $\rho=3.568$  г/см<sup>3</sup>. Інтегральні інтенсивності виміряні  $2\theta:\theta$  методом в інтервалі кутів  $3.05^\circ \leq 2\theta \leq 30.07^\circ$ , швидкість сканування становила 2—29 град/хв. В результаті отримано 5515 рефлексів (в межах  $7 \leq h \leq 0$ ;  $-37 \leq k \leq 37$ ;  $-8 \leq l \leq 9$ ), з яких для розрахунків використано 2587 незалежних рефлексів з  $I > 2\delta(I)$ . В масив даних було введено поправку на фактор Лоренца та враховано корекцію на поглинання.

Структура вирішена прямим методом, уточнення проводили повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів. Остаточне значення фактора розбіжності ( $R$ ) для  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  дорівнює 0.026. Всі

Т а б л и ц я 1

Координати атомів ( $\cdot 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) для структури  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Mn(1)	3811(1)	6832(1)	7198(1)	6(1)
Mn(2)	-2922(1)	5979(1)	10853(1)	6(1)
Mn(3)	3145(1)	5445(1)	3142(1)	7(1)
K(1)	-2194(1)	7500	3714(1)	17(1)
P(1)	-1824(1)	6093(1)	6168(1)	4(1)
P(2)	2087(1)	5243(1)	7949(1)	3(1)
P(3)	-398(1)	7500	9044(1)	3(1)
P(4)	2484(1)	6681(1)	11902(1)	4(1)
O(1)	162(3)	6483(1)	6159(2)	14(1)
O(2)	-3448(3)	6223(1)	7650(2)	7(1)
O(3)	-3574(3)	5956(1)	3956(2)	7(1)
O(4)	-460(3)	5575(1)	7071(2)	15(1)
O(5)	3700(3)	5481(1)	10015(2)	7(1)
O(6)	3573(3)	5217(1)	6315(2)	9(1)
O(7)	891(3)	4741(1)	8258(2)	7(1)
O(8)	-3238(4)	7500	7809(3)	8(1)
O(9)	1536(4)	7500	7786(3)	6(1)
O(10)	38(3)	7036(1)	10572(2)	8(1)
O(11)	3611(3)	6946(1)	13979(2)	9(1)
O(12)	4383(3)	6664(1)	10574(2)	7(1)
O(13)	1099(3)	6194(1)	12010(2)	7(1)

розрахунки проведені за комплексом програм SHELX-97 [8].

Координати атомів зі стандартними відхиленнями та еквівалентні теплові поправки для струк-

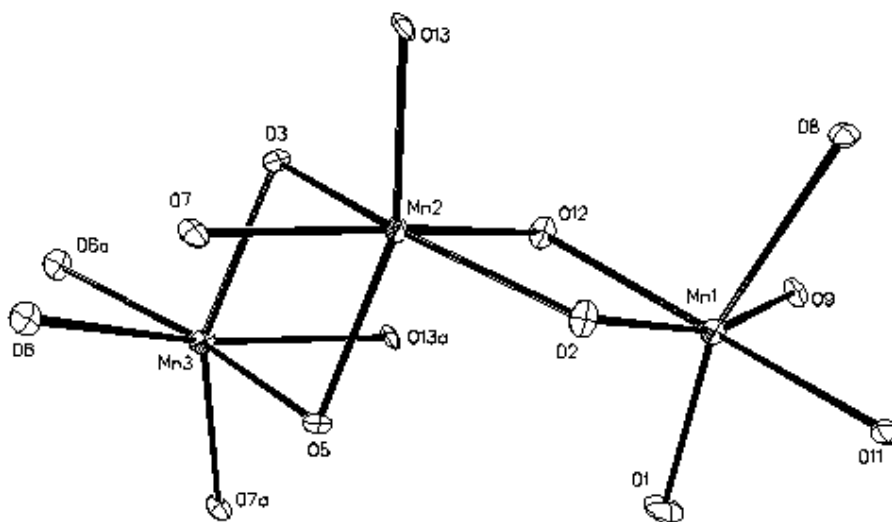


Рис. 1. Елементарна ланка ланцюжка полієдрів мангану в структурі  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ .

тури  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  наведено в табл. 1.

Просторовий каркас кристалічної структури досліджених сполук містить в своєму складі три структурно незалежні атоми мангану, чотири структурно різні атоми фосфору і один атом луж-

Т а б л и ц я 2

Довжини зв'язків (Å) у структурі  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Вид атомів	Відстань в Å	Вид атомів	Відстань в Å
Mn(1)–O(1)	2.090(0)	P(1)–O(1)	1.490(0)
Mn(1)–O(11)# 1	2.109(9)	P(1)–O(3)	1.523(0)
Mn(1)–O(2)# 2	2.151(4)	P(1)–O(2)	1.526(8)
Mn(1)–O(12)	2.195(9)	P(1)–O(4)	1.593(3)
Mn(1)–O(9)	2.257(8)	P(2)–O(7)	1.525(6)
Mn(1)–O(8)# 2	2.338(5)	P(2)–O(5)	1.516(4)
Mn(1)–K(1)	3.797(3)	P(2)–O(6)	1.516(4)
Mn(1)–K(1)# 2	3.989(8)	P(2)–O(4)	1.585(2)
Mn(2)–O(13)	2.139(7)	P(3)–O(8)	1.498(2)
Mn(2)–O(2)	2.141(9)	P(3)–O(9)	1.505(2)
Mn(2)–O(3)# 3	2.170(6)	P(3)–O(10)	1.568(7)
Mn(2)–O(5)# 4	2.181(7)	P(3)–O(10)# 11	1.568(7)
Mn(2)–O(7)# 5	2.201(5)	P(3)–K(1)# 3	3.479(7)
Mn(2)–O(12)# 4	2.301(9)	P(4)–O(11)	1.496(8)
Mn(3)–O(6)	2.119(9)	P(4)–O(13)	1.510(8)
Mn(3)–O(7)# 6	2.142(9)	P(4)–O(12)	1.525(3)
Mn(3)–O(3)# 2	2.164(6)	P(4)–O(10)	1.643(0)
Mn(3)–O(5)# 1	2.165(2)	P(4)–K(1)# 12	3.509(2)
Mn(3)–O(13)# 1	2.296(5)	P(4)–K(1)# 3	3.774(7)
Mn(3)–O(6)# 7	2.442(4)	O(2)–Mn(1)# 4	2.151(4)
K(1)–O(11)# 8	2.738(8)	O(3)–Mn(3)# 4	2.164(6)
K(1)–O(11)# 9	2.738(8)	O(3)–Mn(2)# 1	2.170(6)
K(1)–O(9)	2.828(2)	O(5)–Mn(3)# 3	2.165(2)
K(1)–O(8)	2.908(2)	O(5)–Mn(2)# 2	2.181(7)
K(1)–O(10)# 1	2.949(4)	O(6)–Mn(3)# 7	2.442(4)
K(1)–O(10)# 10	2.949(4)	O(7)–Mn(3)# 6	2.142(9)
K(1)–O(1)# 11	3.217(6)	O(7)–Mn(2)# 5	2.201(5)
K(1)–O(1)	3.217(6)	O(8)–Mn(1)# 4	2.338(5)
K(1)–O(12)# 8	3.220(3)	O(8)–Mn(1)# 13	2.338(5)
K(1)–O(12)# 9	3.220(3)	O(9)–Mn(1)# 11	2.257(8)
K(1)–P(3)	3.348(6)	O(10)–K(1)# 3	2.949(4)
K(1)–O(11)# 10	3.401(8)	O(11)–Mn(1)# 3	2.109(9)
O(11)–K(1)# 12	2.738(8)	O(12)–K(1)# 12	3.220(3)
O(11)–K(1)# 3	3.401(8)	O(13)–Mn(3)# 3	2.296(5)
O(12)–Mn(2)# 2	2.301(8)		

П р и м і т к а. Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів: #1  $x, y, z-1$ ; #2  $x+1, y, z$ ; #3  $x, y, z+1$ ; #4  $x-1, y, z$ ; #5  $-x, -y+1, -z+2$ ; #6  $-x, -y+1, -z+1$ ; #7  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #8  $x-1, y, z-1$ ; #9  $x-1, -y+3/2, z-1$ ; #10  $x, -y+3/2, z-1$ ; #11  $x, -y+3/2, z$ ; #12  $x+1, y, z+1$ ; #13  $x-1, -y+3/2, z$ .

ного металу. Просторовий каркас фосфатів  $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (де М — Na, K), побудований з ланцюжків октаедрів  $[\text{MnO}_6]$ , які з'єднані ребрами, та тетраедрів  $[\text{PO}_4]$ , об'єднаних у  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  та  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$  групи. Елементарна ланка ланцюжка поліедрів мангану складається з трьох деформованих октаедрів, у яких довжина зв'язків Mn–O лежить в межах 2.090—2.442 Å. Октаедри Mn(1) та Mn(2) об'єднуються через ребро O(2)–O(12), утворене екваторіальними атомами (рис. 1), тоді як поліедри Mn(2) і Mn(3) — через ребро O(5)–O(3), утворене екваторіальним і аксіальним атомами. В табл. 2 наведені довжини міжатомних зв'язків у структурі  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Через елементарну решітку вздовж осі  $oy$  проходять два "хвилеподібних" ланцюжки октаедрів з періодом повторюваності, рівним 12 (рис. 2). Дифосфатні групи  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  складаються з тетраедрів  $\text{P}(1)\text{O}_4$  та  $\text{P}(2)\text{O}_4$ , що об'єднуються через загальний атом O(4). Довжина зв'язків P–O у тетраедрах, які утворюють групи  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ , лежить в інтервалі 1.490—1.593 Å. Місяцеподібні групи  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$  побудовані з тетраедрів  $\text{P}(3)\text{O}_4$ ,  $\text{P}(4)\text{O}_4$  та  $\text{P}(4)'\text{O}_4$ , які об'єднуються через атоми O(8) та O(10). Довжина зв'язків P–O в тетраедрах  $[\text{PO}_4]$ , що утворюють групи  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , знаходиться в межах 1.498—1.568 Å.

Різноморозвернуті групи  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$  "стягують" ланцюжки з октаедрів  $[\text{MnO}_6]$ . Два сусідні ланцюжки з октаедрів мангану зв'язуються в об'ємну структуру за допомогою дифосфатних груп  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ . У порожнинах каркасу структури  $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  знаходяться атоми калію, що утворюють координаційний поліедр  $[\text{KO}_{10}]$ , в якому довжина зв'язків K–O знаходиться в межах 2.738—3.410 Å.

Найближче оточення атомів лужних металів складається з шести кінцевих атомів кисню двох груп  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , які орієнтовані симетрично відносно площини симетрії. На дещо більших відстанях (близько 3.2 Å) розташовуються ще чотири атоми кисню, які також можна віднести до координаційного поліедру  $[\text{KO}_{10}]$  (рис. 3).

Наявність відповідних фосфатних аніонів  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  та  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Серед особливостей кристалічної структури наведених подвійних фосфатів  $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  можна відмітити наступні. Вперше зафіксовано наявність ланцюжків з октаедрів  $[\text{MnO}_6]$ , які з'єднуються між собою спільними ребрами з атомів кисню. Серед основних характеристик кристалічної решітки сполук можна відмітити досить велике значення параметру  $b$ , яке майже в п'ять разів більше за значення  $a$



Рис 2. "Хвилеподібні" ланцюжки октаєдрів мангану в структурі  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

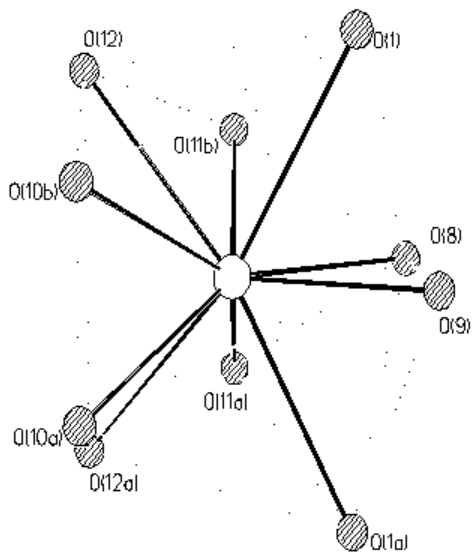


Рис 3. Координаційне оточення атомів калію в структурі  $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ .

та с. У структурі подвійних фосфатів загального складу  $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (де М — Na, K) вперше зафіксовано присутність фосфатних аніонів  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  та  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , які визначають мотив елементарної решітки сполук. Методом магнетохімії встановлено наявність слабкої антиферомагнітної обмінної взаємодії (константа обміну  $J=0.070 \text{ см}^{-1}$ ) між парамагнітними центрами в ланцюжках з октаєдрів  $[\text{MnO}_6]$ . Дана властивість синтезованих фосфатів може бути використана при розробці функціональних матеріалів для сучасної науки та техніки.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов фосфатов  $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  (М — Na, K). Структура соединений относится к моноклин-

ной сингонии,  $P2_1/m$ , параметры кристаллической решетки для  $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ :  $a=5.350 \text{ \AA}$ ,  $b=26.643 \text{ \AA}$ ,  $c=6.566 \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.25^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $\rho=3.575 \text{ г/см}^3$ ; для  $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ :  $a=5.358 \text{ \AA}$ ,  $b=26.697 \text{ \AA}$ ,  $c=6.575 \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.22^\circ$ ,  $\rho=3.568 \text{ г/см}^3$ . Основу структуры составляет пространственный каркас, построенный из октаэдров мангану (соединенных ребрами) и дискретных анионов  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{P}_2\text{O}_7$ .

**SUMMARY.** The X-ray diffraction analysis of obtained phosphate  $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  (M — Na, K) is realized. The crystals are monoclinic ( $P2_1/m$ ) parameters of cell are:  $a=5.350 (5.358) \text{ \AA}$ ,  $b=26.643 (26.697) \text{ \AA}$ ,  $c=6.566 (6.575) \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.25^\circ (107.22^\circ)$ ;  $Z=2$ ,  $\rho=3.575 (3.568) \text{ г/см}^3$ . The base of structure is frame which consists with octaедres  $\text{MnO}_6$  (connected of general ribs), discrete anion groups  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  (which are situated on the plane of symmetry) and anions  $\text{P}_2\text{O}_7$ .

1. Стусь Н.В., Слободяник М.С., Нагорний П.Г. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 2. -С. 72—75.
2. Слободяник Н.С. Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. -Киев, 1988.
3. Нагорний П.Г. Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. -Киев, 1998.
4. Скопенко В.В., Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Корнієнко З.І. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1985. -№ 11. -С. 54—57.
5. Скопенко В.В., Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Петренко О.В. // Доп. НАН України. -1997. -№ 4. -С. 159—163.
6. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Нагорний П.Г., Корнієнко З.І. // Докл. АН УССР. -1987. -№ 9. -С. 47—49.
7. Лаврик Р.В., Нагорний П.Г., Баумер В.М., Шижикін О.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 3. -С. 131—135.
8. Sheldrick G.M. SHELX-97. A program for crystal structure refinement. Release 97-2. -University of Goettingen, Germany, 1997.