

Р. В. Лаврик, П. Г. Нагорний, С. К. Галімов, член-кореспондент НАН України
М. С. Слободяник

Синтез та структура фосфату $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$

Вперше синтезовано новий подвійний фосфат $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ та проведено повний рентгеноструктурний аналіз його монокристалів. Досліджено деякі фізико-хімічні властивості отриманої сполуки.

Сполуки, синтезовані з розчинів-розплавів у вигляді монокристалів, відомі як прості та подвійні фосфати лужних і полівалентних металів [1]. Такий метод синтезу має істотні переваги, а саме: дає змогу отримувати речовини у вигляді досить великих й високочистих кристалів, що, в свою чергу, відбивається на їхніх фізико-хімічних властивостях; характеризується кращими порівняльними характеристиками виходу кінцевого продукту взаємодії [2].

Зручним середовищем для синтезу складних фосфатних сполук є розплави систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (де М — Li, Na, K) [3–5]. Дані системи розглядались як універсальні розчинники оксидів полівалентних металів, виступаючи при цьому як один з вихідних компонентів для утворення складних фосфатів.

При дослідженні взаємодії у системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_x\text{O}_y$ (де Me — Mn, Co, Ni, Fe(III), Cr(III), Ti(IV) тощо) [1, 2, 6] встановлено діапазони існування ряду подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів. Основними чинниками при утворенні фосфатних сполук слугували: вихідне мольне співвідношення $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ у розплаві; температура.

Досліджуючи взаємодію оксидів полівалентних металів з розплавами фосфатів лужних металів (Li, Na, K), з урахуванням публікацій [1–6] авторами даного повідомлення вивчено поведінку оксиду мангану (III) у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. При цьому визначено межі розчинності в діапазоні співвідношень $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,5 до 2,0 моль, встановлено області існування деяких подвійних фосфатів натрію — мангану та виділено їх у монокристалічному вигляді. Кристали $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ отримано при спонтанній кристалізації розплаву з вихідним мольним співвідношенням $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ 1,7. Склад подвійного фосфату уточнено за допомогою повного рентгеноструктурного аналізу.

Рентгеноструктурне дослідження голчастих кристалів $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ світло-рожевого кольору виконано на чотирикуговому дифрактометрі “Siemens P3/PC” (молібденове випромінювання, графітовий монохроматор). Розшифровка і уточнення структури виконані з застосуванням комплексу програм “SHELX-97” [7].

Кристали $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ належать до моноклінної сингонії. Параметри елементарної комірки уточнено методом найменших квадратів за 24 рефlekсами в діапазоні кутів $24^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$; вони дорівнюють: $a = 0,53584$, $b = 2,6697$, $c = 0,65759$ нм; $\beta = 107,226^\circ$; $V = 0,8985(3)$ нм³, $\rho = 3,584$ г/см³. Інтегральні інтенсивності виміряно 2θ : θ методом в інтервалі кутів $3,05^\circ \leq 2\theta \leq 30,07^\circ$ при швидкості сканування 2–29 град/хв. В результаті експерименту отримано 5515 рефлексів (у межах $-7 \leq h \leq 0$; $-37 \leq k \leq 37$; $-8 \leq l \leq 9$), з яких для розрахунків використано 2587 незалежних з $I > 2\delta(I)$. У масив даних було введено поправку на фактор Лоренца, приведено експериментальну емпіричну корекцію на поглинання. Розрахунок структури виконано в анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів. Остаточне значення фактора розбіжності: $R = 0,0347$; $R_w = 0,0494$. Позиційні

Таблиця 1. Координати атомів ($\cdot 10^2$) і еквівалентні теплові поправки ($\cdot 10^2$ нм) для структури $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$

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)
Na(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)

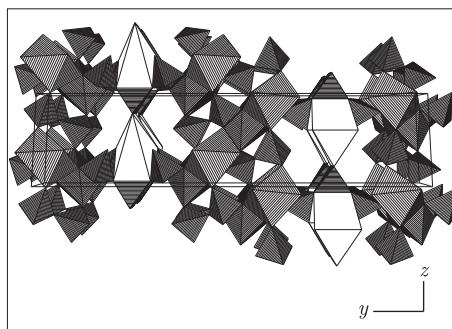


Рис. 1. Загальна проекція структури $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$

параметри атомів зі стандартними відхиленнями та міжатомні відстані (нм) у координаційних полідрах наведено в табл. 1. В основі структури $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ лежить просторовий каркас, побудований з ланцюжків MnO_6 — октаєдрів, які з'єднані ребрами, та з тетраєдрів PO_4 , об'єднаних у P_3O_{10} - та P_2O_7 -групи (рис. 1). У порожнинах каркасу містяться атоми калію. В структурі $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ присутні три кристалографічно різні атоми мангану, що мають кисневе оточення у вигляді деформованого октаєдра:

Mn(1)–O(1)	0,20900(15)	K(1)–O(10)#1	0,29494(16)
Mn(1)–O(11)#1	0,21099(14)	K(1)–O(10)#10	0,29494(16)
Mn(1)–O(2)#2	0,21514(14)	K(1)–O(1)#11	0,32176(18)
Mn(1)–O(12)	0,21959(14)	K(1)–O(1)	0,32176(18)
Mn(1)–O(9)	0,22578(13)	K(1)–O(12)#8	0,32203(15)

Mn(1)–O(8)#2	0,23385(13)	K(1)–O(12)#9	0,32203(15)
Mn(2)–O(13)	0,21397(14)	P(1)–O(1)	0,14900(16)
Mn(2)–O(2)	0,21419(14)	P(1)–O(3)	0,15230(14)
Mn(2)–O(3)#3	0,21706(14)	P(1)–O(2)	0,15268(15)
Mn(2)–O(5)#4	0,21817(14)	P(1)–O(4)	0,15933(16)
Mn(2)–O(7)#5	0,22015(14)	P(2)–O(5)	0,15164(14)
Mn(2)–O(12)#4	0,23019(14)	P(2)–O(6)	0,15164(15)
Mn(3)–O(6)	0,21199(14)	P(2)–O(7)	0,15256(15)
Mn(3)–O(7)#6	0,21429(14)	P(2)–O(4)	0,15852(15)
Mn(3)–O(3)#2	0,21646(14)	P(3)–O(8)	0,1498(2)
Mn(3)–O(5)#1	0,21652(15)	P(3)–O(9)	0,1505(2)
Mn(3)–O(13)#1	0,22965(14)	P(3)–O(10)	0,15687(15)
Mn(3)–O(6)#7	0,24424(15)	P(3)–O(10)#11	0,15687(15)
Na(1)–O(11)#8	0,27388(16)	P(4)–O(11)	0,14968(14)
Na(1)–O(11)#9	0,27388(16)	P(4)–O(13)	0,15108(14)
Na(1)–O(9)	0,2828(2)	P(4)–O(12)	0,15253(15)
Na(1)–O(8)	0,2908(2)	P(4)–O(10)	1,6430(15)

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

#1 $x, y, z - 1$	#6 $-x, -y + 1, -z + 1$	#10 $x, -y + 3/2, z - 1$
#2 $x + 1, y, z$	#7 $-x + 1, -y + 1, -z + 1$	#11 $x, -y + 3/2, z$
#3 $x, y, z + 1$	#8 $x - 1, y, z - 1$	#12 $x + 1, y, z + 1$
#4 $x - 1, y, z$	#9 $x - 1, -y + 3/2, z - 1$	#13 $x - 1, -y + 3/2, z$
#5 $-x, -y + 1, -z + 2$		

Поліедри мангану у викривленому октаедричному оточенні кінцевих кисневих атомів фосфатних аніонів через ребра з'єднуються в нескінченні хвилеподібні ланцюжки, які проходять через елементарну комірку вздовж осі y (рис. 2). Цікаво відзначити, що поліедри Mn(1) й Mn(2) з'єднуються через ребро O(2)–O(12), яке утворене площинними атомами

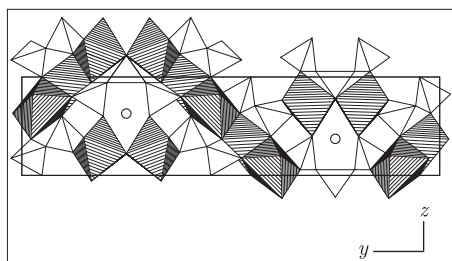


Рис. 2. Проекція структури $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ на площину yz

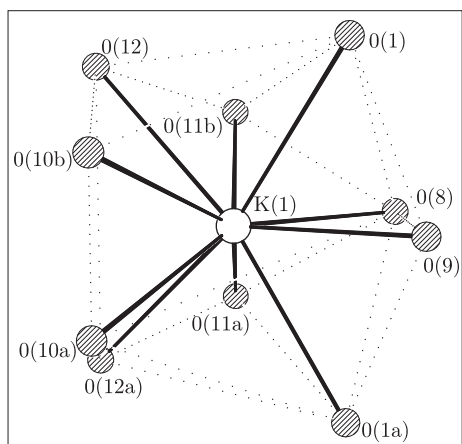


Рис. 3. Найближче кисневе оточення атома натрію

кисню октаедрів; тоді як поліедри Mn(2) й Mn(3) з'єднуються через ребро O(5)–O(3), утворене площинним і вершинним атомами. Період повторюваності в хвилеподібних ланцюжках дорівнює 12 октаедрам MnO₆. Через елементарну комірку проходять два таких ланцюжки. Групи P₃O₁₀ містять два структурно різні атоми фосфору, атом P(3) розташований у площині симетрії. Тетраедр P(3)O₄ менш викривлений, характеризується незначним відхиленням відстаней P(3)–O(8) та P(3)–O(10). Тетраедр P(4)O₄ більше деформований, характеризується значним інтервалом між відстанями P(4)–O(10) і P(4)–O(11), що становить близько 10% середньої відстані в поліедрі. Три тетраедри PO₄ об'єднуються через зв'язуючі атоми O(10); O'(10) у симетричний аніон P₃O₁₀⁵⁻, який характеризується кутом P(3)–O(10)–P(4), що дорівнює 137,7°. Різноморозгорнуті аніони P₃O₁₀⁵⁻ стягують “ланцюжок” із октаедрів MnO₆. Два сусідніх ланцюжки з октаедрів зв'язуються в об'ємну структуру за допомогою дифосфатних P₂O₇-груп.

Два фосфатних тетраедри P(1)O₄ та P(2)O₄ з'єднуються через атом кисню O(4) в P₂O₇-групу, яка характеризується дещо видовженими, практично однаковими відстанями до зв'язуючого атома (див. вище) і незначною різницею у відстанях до протилежних атомів кисню P(1)–O(1) й P(2)–O(7) 0,149 й 0,1526 нм відповідно. Таким чином, P₂O₇-група утворена майже правильними тетраедрами PO₄ і характеризується кутом P(1)–O(4)–P(2), що дорівнює 150,52°. Найближче оточення атомів натрію складається з шести кінцевих кисневих атомів двох P₃O₁₀-груп, орієнтованих симетрично відносно площини симетрії. Але на дещо більших відстанях (близько 0,32 нм) знаходяться ще чотири кисневі атоми, які також можна віднести до координаційного поліедра натрію. Отже, координаційне число натрію дорівнює 10 (рис. 3). ІЧ спектроскопічні дослідження підтверджують наявність аніонів P₃O₁₀⁵⁻ й P₂O₇⁴⁻ у синтезованому фосфаті.

Таким чином, на підставі викладеного можна стверджувати, що нами був синтезований новий подвійний фосфат NaMn₆P₇O₂₄, проведено повний рентгеноструктурний аналіз його монокристалів, досліджено деякі фізико-хімічні властивості отриманої сполуки.

1. Слободяник Н. С. Направленный синтез двойных фосфатов из расплавленных солей: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. – Киев, 1988. – 335 с.
2. Нагорний П. Г. Синтез, структура, властивості подвійних фосфатів та фторфосфатів лужних і 3-д металів: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. – Київ, 1998. – 256 с.
3. Скопенко В. В., Слободяник М. С., Нагорний П. Г., Корнієнко З. І. Взаємодія діоксиду титану в системі Li₂O–P₂O₅ // Доп. АН УРСР. – Сер. Б. – 1985. – № 11. – С. 54–57.

4. Скопенко В.В., Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Петренко О.В. Взаємодія в системі $\text{Me}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$, де $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ // Доп. НАН України. – 1997. – № 4. – С. 159–163.
5. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Нагорний П.Г., Корниенко З.И. Синтез фторфосфатів щелочних металів і хрому // Докл. АН УРСР. – 1987. – № 9. – С. 47–49.
6. Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Петренко О.В. Взаємодія в системі $\text{M}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$, де $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ // Доп. НАН України. – 1997. – № 3. – С. 150–153.
7. *Sheldrick G. M.* SHELX – 97. A program for crystal structure refinement. Release 97–2. University of G., 1997.

Національний аграрний університет, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 01.04.2008

R. V. Lavryk, P. G. Nagorny, S. K. Galimov,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk**

Synthesis and structure of phosphate $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$

The RSA of obtained phosphate $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ is realized. The crystals are monoclinic ($\text{P}2_1/m$). The parameters of a cell are: $a = 0.53584 \text{ nm}$, $b = 2.6697 \text{ nm}$, $c = 0.65759 \text{ nm}$, $\beta = 107.226^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{det}} = 3.584 \text{ g/cm}^3$. The base of the structure is a frame which consists of octahedra MnO_6 (connected via common edges), discrete anion groups $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ (which are situated in the plane of symmetry), and anions P_2O_7 .