

Анализуя характер термического превращения обоих соединений осмия, можно отметить общие тенденции. Их распад начинается при температурах $\sim 100^\circ\text{C}$ и на первой стадии сопровождается потерей, по-видимому, слабосвязанных серу-, селен-, хлорсодержащих фрагментов, а также формированием новых структур, в которых хорошо прослеживаются связи ($-\text{S}-\text{S}-$), ($-\text{Se}-\text{Se}-$), ($\text{Os}-\text{Cl}$), ($\text{Os}-\text{S}$), ($\text{Os}-\text{Se}$). Дальнейшее преобразование связано с полным разрушением связей ($\text{Os}-\text{Cl}$), образованием связей ($\text{Os}-\text{Os}$), что сказывается на общем положительном тепловом балансе процессов термопревращения соединений 3, 4.

Способность осмия образовывать связи металл—металл хорошо проявляется в карбонилах, для которых известны кластерные соединения с металлоостовами, содержащими от 2 до 20 атомов металла [4]. По-видимому, и в случае соединения 4 при постепенном нагревании происходит ступенчатое формирование кластерных структур, начиная с $[\text{Os}_2]$, через промежуточные $[\text{Os}_4]$ (290°C) и $[\text{Os}_7]$ (600°C), и заканчивая $[\text{Os}_{10}]$ (715°C), чем и можно объяснить плавный подъем дифференциальной кривой на термограмме (рис. 1, 4).

В случае соединения 3 термопревращения в интервале $300\text{--}600^\circ\text{C}$, по-видимому, имеют несколько иной механизм. Возможно, это связано с тем, что 3 содержит больше селена, чем 4, и пока в продуктах термораспада селена достаточно много, это затрудняет формирование кластера более высокого порядка. Учитывая, что подобная картина наблюдается и в соединениях 1 и 2, очевидна роль селена в формировании кластерных структур рения и осмия.

Преобразования в соединениях 3 и 4 при температурах выше 600°C сопровождается уменьшением содержания халькогена и, следовательно, частичным разрушением связей ($\text{Os}-\text{S}$), ($\text{Os}-\text{Se}$), что

облегчает формирование кластерного металлоостова $[\text{Os}_{10}]$.

РЕЗЮМЕ. Вивчено термічний розпад нових тіоселенохлоридів $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$, $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$, $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$ та $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$. Продукти термічного розпаду охарактеризовано хімічним елементарним аналізом, рентгенографічним та ІЧ-спектроскопічним методами. Установлено загальні тенденції термічного розпаду тіоселенохлоридів ренію та осмію — поступове зменшення вмісту хлору в продуктах розпаду при підвищенні температури, що супроводжується формуванням у кінцевих тіоселенідах кластерних груп $[\text{Re}_3]$ та $[\text{Os}_{10}]$. Установлено роль селену в формуванні кластерних структур ренію та осмію.

SUMMARY. The thermal decomposition of new thioselenochlorides $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$, $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$, $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$ and $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ has been studied. The thermal decomposition products have been identified by chemical elementary analysis, X-ray and IR spectroscopy. The general trends of the thermal decomposition of rhenium and osmium thioselenochlorides have been established: systematic decrease in the chlorine content of decomposition products with rising temperature, which is accompanied by the formation of the clusters $[\text{Re}_3]$ and $[\text{Os}_{10}]$. The role of selenium in the formation of rhenium and osmium cluster structures has been established.

1. Янко О. Г., Фокина З. А., Пехньо В. И., Волков С. В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 7. -С. 3—7.
2. Тимошенко Н. И., Колесниченко В. Л., Волков С. В. и др. // Координац. химия. -1990. -16, № 8. -С. 1062—1066.
3. Волков С. В., Пехньо В. И., Фокина З. А., Янко О. Г. // Тез. докл. Всероссийс. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений, 21—25 июня 1999 г. -Иваново. -С. 124.
4. Johnson Brian F. G., Gade Lutz H., Lewis Jack, Wong Wing-Tak // Mater. Chem. and Phys. -1991. -29, № 1-4. -P. 85—96.
5. Kelly D. A., Good M. L. // Spectrochim. acta. -1972. -28A, № 8. -P. 1529—1536.
6. Woodware L. A., Ware M. J. // Ibid. -1964. -20A, № 4. -P. 711—720.
7. Фокина З. А., Графов А. В., Ищенко А. А. // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 8. -С. 805—809.
8. Пехньо В. И., Фокина З. А., Волков С. В. // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 5. -С. 1214—1219.
9. Cristiani F., Devillanova F. A., Diaz A., Verani G. // Spectrochim. acta. -1983. -39A, № 11. -P. 955—957.
10. Колесниченко В. Л., Шаравская С. П., Янко О. Г., Волков С. В. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 7. -С. 1091—1095.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.05.99

УДК 548.736:546.185'311'821

Н. В. Стусь, М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний

БУДОВА ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ ТИПУ M^1TiOPO_4 (M^1 — Li, Na, K, Rb)

Проведено порівняння структурних характеристик сполук ряду M^1TiOPO_4 (M^1 — Li, Na, K, Rb). Простежено вплив характеру поліедру лужного металу на будову фосфатно-титанатного каркасу. Фазові переходи у сполуках M^1TiOPO_4 , відбуваються, як правило, за рахунок більш рухомої підґратки лужного металу. Розглянуто можливість формування твердих розчинів $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{TiOPO}_4$.

Подвійні фосфати одно- та полівалентних металів є сполуками з цінними оптичними та елект-

рофізичними властивостями. Сполуки складу M^1TiOPO_4 відомі для M^1 — Li, Na, K, Rb, Tl, Cs. У

© Н. В. Стусь, М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, 2000

Сполука	Просторова група	Параметри кристалічної гратки, Å, град.	Ti—O _{мін}	Ti—O _{макс}	Ti—O(PO ₄) _{ср} , Å	∠Ti—O—Ti, град.	P—O _{ср} , ÅЕ	M ^I —O _{ср} , Å	Літера-тура
α -LiTiOPO ₄	$P\bar{1}$	$a = 6.904(1), b = 7.197(2),$ $c = 7.903(1), \alpha = 90.45(2),$ $\beta = 7.197(2), \gamma = 117.19(2), Z = 4$	1.698(1) 1.669(1)	2.142(1) 2.141(1)	1.994(1) 2.000 (1)	140.3	1.536(1)	2.128(6)	[6]
β -LiTiOPO ₄	$Pnma$	$a = 7.394(2), b = 6.371(2),$ $c = 7.228(1), Z = 4$	1.695(2)	2.266(2)	1.983(2)	139.57	1.530(2)	2.127(2)	[5]
α -NaTiOPO ₄	$P2_1/a$	$a = 7.156(1), b = 8.507(2),$ $c = 7.390(1), \beta = 125.94(1), Z = 4$	1.692(2)	2.042(2)	2.022(2)	142.5	1.544(2)	2.418(2)	[3]
β -NaTiOPO ₄	$P2_122$	$a = 8.755(1), b = 9.124(1),$ $c = 10.518(2), Z = 4$	1.845(9) 1.814(9)	2.134(9) 2.084(9)	2.018(9)	138.4 132.7 132.5	1.547(9)	2.404(8) 2.54(1)	[4]
KTiOPO ₄	$Pna2_1$	$a = 12.814(1), b = 10.616(1),$ $c = 6.404(1), Z = 8$	1.718(4) 1.738(4)	2.101(4)	1.966(2)	130.6	1.544(2)	2.888(2)	[10, 12]
RbTiOPO ₄	$Pna2_1$	$a = 6.518(1), b = 10.582(2),$ $c = 12.995(2), Z = 8$	1.734(6) 1.749(5)	2.145(6) 2.086(6)	2.0145	134.4(3) 137.5(5)	1.540(5) 1.544(6)	2.952(5) 2.999(5)	[11, 13]

зв'язку з інконгруентним характером топлення їх можна одержати кристалізацією з розчин-розплавів систем $M^I_2O—TiO_2—P_2O_5$ [1—6], твердофазними реакціями [7], а також гідротермальним синтезом [8]. Найбільш дослідженим з цього ряду є титаніл-фосфат калію KTiOPO₄ (КТР), монокристали якого використовуються як високоефективний нелінійно-оптичний матеріал [8, 9], а також поєднують сегнетоелектричні властивості з аномально високою іонною провідністю [2]. Структуру сполук групи $M^I TiOPO_4$ досліджено у [3—6, 10—14], більшість з них кристалізується у ромбічній сингонії. Подвійні фосфати KTiOPO₄ [10—12], RbTiOPO₄ [13] та TlTiOPO₄ [15] ізоструктурні, вони відносяться до просторової групи $Pna2_1$. CsTiOPO₄ має кубічну пірохлороподібну будову, основні рефлекси відповідають гранецентрованої кубічній структурі з імовірною просторовою групою $Fd\bar{3}m$ та параметром кристалічної гратки $a = 10.09$ Å, але наявні надструктурні лінії свідчать про подвоєння цього параметру і перехід до примітивної елементарної комірки [15]. Для всіх цих сполук спостерігаються фазові переходи, для титаніл-фосфатів натрію та літію досліджено структуру як високотемпературної, так і низькотемпературної модифікації. Основні структурні параметри подвійних фосфатів $M^I TiOPO_4$ приведені в таблиці.

Відмінною рисою структур $M^I TiOPO_4$ є наявність у них нескінченних ланцюгів титанових октаєдрів, зв'язаних між собою вершинами (рис. 1). Через фосфатні групи ці ланцюги об'єднуються в трьохвимірний ажурний каркас. В системах $M^I_2O—TiO_2—P_2O_5$ кристалізуються також сполуки $M^I Ti_2(PO_4)_3$, в каркасі яких зв'язки Ti—O—Ti

відсутні [16, 17]; а в системах $K_2O—TiO_2—P_2O_5$ та $Rb_2O—TiO_2—P_2O_5$ має місце утворення подвійних фосфатів $M^I_3Ti_3P_5O_{20}$ (M^I — K, Rb) що містять як ізольовані, так і зв'язані октаєдри TiO₆ [18, 19].

Однак, при безсумнівній подібності, в структурах сполук групи $M^I TiOPO_4$ спостерігається і ряд відмінностей. Цікаво було простежити ці відмінності, які у даному випадку викликані лише заміною в структурі іонів лужного металу. В каркасних структурах іони лужного металу звичайно розглядаються як компенсатори заряду, що мають відповідати за розмірами пустотам каркасу.

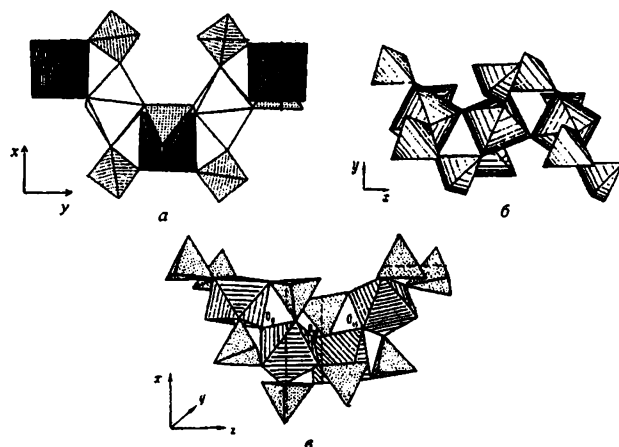


Рис. 1. Фрагменти політитанатних ланцюгів з тетраедрами PO₄ в структурах: KTiOPO₄ (а); α -NaTiOPO₄ (б); β -NaTiOPO₄ (в).

Розглядаючи будову титанатного ланцюга сполук $M^I TiOPO_4$, можна виявити, що в структурах

α - і β -LiTiOPO₄ та α -NaTiOPO₄ вона утворена одним типом октаедрів TiO₆, а в структурах КТР і β -NaTiOPO₄ — двома, при чому в структурі КТР вони чергуються через один, а в β -NaTiOPO₄ — попарно. Фрагменти типових для сполук M¹TiOPO₄ політитанатних ланцюгів представлені на рис. 1.

Способи з'єднання октаедрів TiO₆ різноманітні. Так, в структурах α - і β -LiTiOPO₄ та α -NaTiOPO₄ "титанільні" атоми кисню знаходяться в транс-положенні, в структурі β -NaTiOPO₄ - в цис-, а в структурі КТР цис- і транс- конфігурації чергуються через одну. Кут зламу ланцюга Ti—O—Ti коливається в інтервалі 130—142 Å. У структурі β -LiTiOPO₄ ланцюжки октаедрів мають затінену конфігурацію, а в α -LiTiOPO₄ вони розвернуті один відносно другого на 20°.

В структурах α -, β -LiTiOPO₄ та α -NaTiOPO₄ сусідні у ланцюгу октаедри TiO₆ додатково зв'язані містковими групами PO₄, в результаті утворюється досить жорстка конструкція титанатного ланцюга. В структурах β -NaTiOPO₄ та КТР кожна пара сусідніх октаедрів TiO₆ додатково зв'язана двома групами PO₄ (рис. 1).

В октаедрах TiO₆ довжини зв'язків Ti—O(PO₄) досить однорідні, за виключенням атомів кисню, що знаходяться у транс-положенні до титанільного зв'язку в структурах КТР і β -NaTiOPO₄. В той же час для всіх структур, крім β -NaTiOPO₄, у ланцюгу Ti—O—Ti—O один із зв'язків Ti—O значно коротший. Найбільша різниця в довжинах зв'язків титан — "титанільний" кисень спостерігається в структурі β -LiTiOPO₄ — 0.571(2) Å, в структурах α -NaTiOPO₄ та КТР вона набагато менша — 0.360(2) і 0.301(4) Å відповідно.

Тетраедри PO₄ у всіх структурах мають будову, близьку до правильного тетраедру, довжина зв'язку P—O коливається від 1.530(2) Å в LiTiOPO₄ до 1.547(9) Å в β -NaTiOPO₄.

На основі вищесказаного очевидно, що іони лужного металу помітно впливають як на будову політитанатного ланцюга, так і на структуру фосфатно-титанатного каркасу.

Природно, ще більш помітна відмінність в будові координаційних поліедрів самих лужних металів, викликана різницею в їх розмірах і поляризуючій здатності (рис. 2). Так, калій в структурі КТР займає дві позиції з к.ч. = 8 та 9 і середньою відстанню K—O 2.84(1) Å. Для менших за розміром іонів літію та натрію такі високі координаційні числа не характерні, тому в структурах β -LiTiOPO₄ та α -NaTiOPO₄ для іона лужного металу реалізується к.ч. = 6. При цьому октаедри LiO₆ з середньою відстанню Li—O 2.127(2) Å практично недеформовані, а координаційний поліедр натрію являє собою деформовану тригональну призму з середньою відстанню Na—O 2.418 Å. В структурі β -NaTiOPO₄ підгратка натрію має більш низьку

симетрію, ніж фосфатно-титанатний каркас. Чотири атоми натрію розупорядковані з різним ступенем заповнення по чотирьох позиціях. У даній структурі всі атоми натрію, включаючи розташовані в порожнині, утвореній сімома атомами кисню, мають к.ч. = 4, з середньою відстанню Na—O від 2.404(8) Å до 2.54(1) Å. В структурі α -LiTiOPO₄ координаційний поліедр іона літію — неправильний п'ятивершинник з великими різницями у довжинах зв'язків Li—O.

Взаємне розташування атомів лужного металу в каркасах досліджуваних сполук також відрізняється (див. рис. 2). Так, у структурі α -NaTiOPO₄ призми NaO₆ через спільне ребро об'єднуються в центросиметричні димери, в структурі β -NaTiOPO₄ координаційні поліедри натрію, об'єднуючись через вершини, утворюють трійки неправильних багатогранників, а в структурі α -LiTiOPO₄ сполучені через ребра октаедри LiO₆ зв'язуються у нескінченні ланцюги.

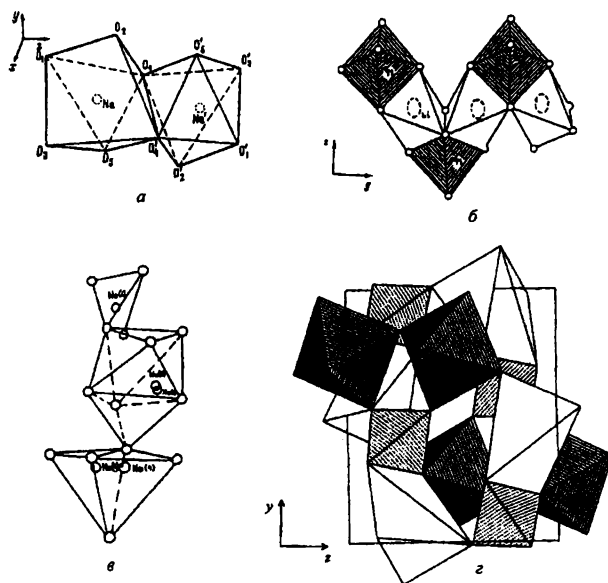


Рис. 2. Поліедри лужного металу в структурах: α -NaTiOPO₄ (а); β -LiTiOPO₄ (б); β -NaTiOPO₄ (с), α -LiTiOPO₄ (д).

При фазових переходах перебудова структур M¹TiOPO₄ відбувається, як правило, за рахунок більш рухомої підгратки лужного металу. У кристалів KTiOPO₄, RbTiOPO₄ та TlTiOPO₄ при 934, 789, 581 °C спостерігаються сегнетоелектричні фазові переходи другого роду [2]. При цьому відбувається перехід з полярної просторової групи Pna2₁ у центросиметричну Pnan, що підтверджується зникненням сигналу генерації другої гармоніки та аномаліями діелектричної провідності. Пряме структурне свідчення переходу в центросиметричну фазу отримано тільки для TlTiOPO₄ методом нейтронографії монокристалу при 650 °C [15]. Фосфатно-титанатний каркас і в низькотемпературних модифікаціях KTiOPO₄ та ізоструктурних йому

сполуках має симетрію, близьку до $Pna1$, а зниження симетрії до $Pna2_1$ відбувається за рахунок розщеплення позиції калію на $K(1)$ і $K(2)$, яке приводить до деформації октаєдрів TiO_6 [11]. Прецизійне рентгеноструктурне дослідження кристалів КТР виявило додаткове розщеплення позицій калію [20]. Для $LiTiOPO_4$ та $NaTiOPO_4$ при 875 і 885 °С спостерігаються фазові переходи. Слід відмітити, що у цьому випадку симетрія кристалічної ґратки низькотемпературних модифікацій вища, ніж високотемпературних. $NaTiOPO_4$ є єдиною сполукою з ряду $M^I TiOPO_4$, для якої фазовий перехід супроводжується перебудовою фосфатно-титанатного каркасу. Нецентросиметрична фаза β - $NaTiOPO_4$ дає сигнал ГДГ, дещо менш інтенсивний, ніж КТР. Для остаточного з'ясування впливу упорядкування підґратки лужного металу на октаєдри TiO_6 , які здатні легко поляризуватися, необхідне більш детальне дослідження фазових переходів у кристалах групи $M^I TiOPO_4$.

Різниця в електронній будові сполук групи $M^I TiOPO_4$ (M^I — Li, Na, K), визначена на основі вивчення рентгенівських емісійних і рентгеноелектронних спектрів, полягає у тому, що з ростом розміру іона лужного металу та зменшенням його електронегативності, відбувається зростання заселеності $P3p\sigma$ та $P3p\pi$ - станів. При збереженні заряду на атомі фосфору в PO_4 -тетраєдрі це може відбуватися тільки за рахунок зменшення заселеності $P3s$ - і $P3d$ -станів [21].

На основі викладеного вище можна зробити висновок, що у структурах сполук $M^I TiOPO_4$ (M^I — Li, Na, K) іони лужного металу є не просто компенсаторами заряду, а активно впливають на процес формування матриці. Зі зниженням координаційного числа, характерного для лужного металу, відбувається перебудова всієї структури, у тому числі фосфатно-титанатного каркасу, спрямована на задовільнення координаційних вимог іона лужного металу. Це відрізняє сполуки $M^I TiOPO_4$ (M^I — Li, Na, K) від більш жорсткого каркасу $M^I Ti_2(PO_4)_3$ (M^I — Li, Na, K, Rb), пр. гр. $R\bar{3}c$, де значна зміна радіусу лужного металу не приводить до суттєвих змін у структурі. При кристалізації з розчин-розплавів, що містять оксиди двох лужних металів $M_2O-M'_2O-TiO_2-P_2O_5$, значна різниця в радіусах M_2 та M' , а також належність $MTiOPO_4$ і $M'TiOPO_4$ до різних структурних типів перешкоджає утворенню твердих розчинів $M_{1-x}M'_xTiOPO_4$. З розчин-розплавів, що містять фосфати калію та літію, одержано кристали КТР, практично нелеговані літієм [22], а в системі $Na_2O-K_2O-TiO_2-P_2O_5$ отримано вузький ряд твердих розчинів $K_{1-x}Na_xTiOPO_4$ з $0 \leq x \leq 0.05$. Більшого ступеня заміщення калію на натрій в структурі КТР можна досягти шляхом

твердофазних реакцій [7], але в отриманих твердих розчинах аномально знижується температура топлення.

РЕЗЮМЕ. Проведено сравнение структурных характеристик соединений ряда $M^I TiOPO_4$ (M^I — Li, Na, K, Rb). Прослежено влияние характера полиэдра щелочного металла на строение фосфатно-титанатного каркаса. Фазовые переходы в соединениях $M^I TiOPO_4$ осуществляются, как правило, за счет более подвижной подрешетки щелочного металла. Рассмотрена возможность формирования твердых растворов $M_{1-x}M'_xTiOPO_4$.

SUMMARY. The structural parameters for several compounds with composition $M^I TiOPO_4$ (M^I — Li, Na, K, and Rb) are compared. Transformations of the construction of phosphate-titanate framework depend of nature of alkaline ion polyhedral. The phase transitions in the compounds $M^I TiOPO_4$ are realized, as a rule, by the changes in the structure positions of the alkaline ions. Possibilities of formation of solid solutions with formula $M_{1-x}M'_xTiOPO_4$ was been investigated.

1. Pat 4231838 USA / Т. Е. Gier. -Publ. 04.11.80.
2. Воронкова В. И., Яновский В. К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1988. -№ 2. -С. 273—277.
3. Нагорный П. Г., Капшук А. А., Стусь Н. В., Слободяник Н. С. // Журн. неорган. химии. -1989. -34, № 12. -С. 3030—3032.
4. Нагорный П. Г., Капшук А. А., Стусь Н. В., Слободяник Н. С. // Кристаллография. -1990. -35, № 3. -С. 634—637.
5. Нагорный П. Г., Капшук А. А., Стусь Н. В., Слободяник Н. С. // Журн. неорган. химии. -1991. -36, № 11. -С. 2766.
6. Гейфман И. Н., Фурманова Н. Г., Нагорный П. Г. и др. // Кристаллография. -1993. -38, № 3. -С. 88—94.
7. Vamberger C. E., Begun G. M., Cavin O. B. // J. of solid state chemistry. -1988. -73. -P. 317—324.
8. Zumsteg F. C., Bierlein J. D., Gier T. E. // J. of App. Physics. -1976. -47, № 11. -P. 4980—4985.
9. Лавровская О. И., Павлова Н. И., Тарасов А. В. // Кристаллография. -1986. -31, вып. 6. -С. 1145—1152.
10. Tordjman I., Masse R., Guitel J. C. // Z. Kristallogr. -1974. -139. -S. 103—115.
11. Thomas P. A., Mayo S. C., Watts B. E. // Acta Crystallogr. B. -1992. -48, № 4. -P. 401—407.
12. Волошина И. В., Герр Р. Г., Анципин М. Ю. // Кристаллография. -1985. -30, вып. 4. -С. 668—676.
13. Ляхов А. С., Селевич А. Ф., Верещиц А. И. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 7. -С. 1121—1124.
14. Stuscky G. D., Phillips M. L. F., Gier T. E. // Chem. Mater. -1979. -1. -P. 492.
15. Воронкова В. И., Шубенцова Е. С., Яновский В. К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1990. -26, № 1. -С. 143—146.
16. Лунежева Е. С., Максимов Б. А., Мельников О. К. // Кристаллография. -1989. -34, вып. 5. -С. 1119—1122.
17. Иванов Ю. А., Белоконева Е. Л., Егоров-Тисленко Ю. К. и др. // Докл. АН СССР. -1980. -252, № 5. -С. 1122—1125.
18. Нагорный П. Г., Капшук А. А. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 1. -С. 11—13.
19. Гейфман И. Н., Фурманова Н. Г., Головина И. С. // Кристаллография. -1996. -41, № 1. -С. 105—109.
20. Белоконева Е. Л., Якубович О. В., Цирельсон В. Г., Урусов В. С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1990. -26, № 3. -С. 595—601.
21. Немощкаленко В. В., Шпак А. П., Кордубан О. М. та ін. // Доп. АН України. -1992. -№ 100. -С. 81—84.
22. Слободяник М. С., Нагорный П. Г., Стусь Н. В. // Вісн. КДУ. -1990. -№ 31. -С. 16—19.