



УДК 546.185.7

Член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний,  
Р. С. Бойко, Р. В. Лаврик, О. М. Заславський

### Кристалічна будова подвійного дифосфату $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

*Вперше синтезовано новий подвійний фосфат  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  та проведено його повний рентгеноструктурний аналіз. Встановлено, що кристалічна структура подвійного дифосфату належить до триклінної сингонії, пр. гр.  $\bar{P}$ , параметри елементарної ґратки:  $a = 0,5359(3)$ ,  $b = 0,6563(0)$ ,  $c = 1,6299(3)$  нм,  $\alpha = 81,28^\circ$ ,  $\beta = 82,69^\circ$ ,  $\gamma = 72,43^\circ$ ,  $V = 0,53823$  нм<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{вир}} = 3,447$  г/см<sup>3</sup>.*

Одним з найважливіших завдань хімії є пошук нових сполук з корисними експлуатаційними властивостями. До таких сполук належать подвійні фосфати, що проявляють цінні оптичні та електрофізичні властивості. Одним з найперспективніших методів синтезу монокристалів таких сполук є синтез із розчинів-розплавів, який дає змогу отримувати речовини високої чистоти та значного розміру [1–5]. При застосуванні цього методу як середовища для синтезу складних сполук використовуються розплавлені фосфатні системи лужних та полівалентних металів. Дослідженню взаємодії та кристалоутворенню в таких системах присвячена низка наукових робіт [3–8]. У публікації [8] було досліджено систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  та зафіксовано утворення нової сполуки складу  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Мета даної роботи — синтез та дослідження кристалічної будови нового подвійного дифосфату  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Для синтезу його монокристалічних зразків використовували метод спонтанної кристалізації з розчину-розплаву системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$ . Вихідну суміш готували, використовуючи реактиви  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  кваліфікації “ч. д. а.” та  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  кваліфікації “х. ч.”. Спочатку змішували розраховані кількості метафосфату натрію й дигідрофосфату амонію та ретельно перетирали їх в агатовій ступці з подальшим зневодненням і сплавленням при температурі  $900^\circ\text{C}$  у платиновому тиглі. Молярне співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  у вихідній шихті становило 0,63. Після витримання розплаву впродовж однієї години при вказаній температурі в тигель вносили наважки фториду натрію та оксиду мангану (III), масова концентрація яких у кінцевому розчині-розплаві дорівнювала 10% для  $\text{NaF}$  та 30% для  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

© М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, Р. С. Бойко, Р. В. Лаврик, О. М. Заславський, 2013

Після отримання кристалічної фази при повільному охолодженні системи кристали відмивали від залишків розплаву розведеними розчинами мінеральних кислот, промивали дистильованою водою та сушили при кімнатній температурі. В результаті синтезу були отримані кристали пластинчастої форми світло-коричневого кольору розміром  $0,2 \times 0,5 \times 0,3$  мм.

Дослідження їх структури проводили рентгеноструктурним методом на чотириколовому дифрактометрі “Enraf-Nonius CAD 4” (Mo,  $K_{\alpha}$ -випромінювання, графітовий монохроматор).

В результаті експерименту отримано 2019 рефлексів в інтервалі кутів  $2,54^{\circ} \leq \theta \leq 55,05^{\circ}$ , проіндексованих в межах  $(-6 \leq h \leq 0, -7 \leq k \leq 7, -19 \leq l \leq 19)$ , з яких для розрахунків використано 1819 незалежних з  $I > 2\delta(I)$ .

У масив даних введено поправку на фактор Лоренца та приведено експериментальну корекцію на поглинання. Параметри кристалічної ґратки уточнені повноматричним методом найменших квадратів по 20 рефлексах у діапазоні кутів  $14^{\circ} \leq \theta \leq 24^{\circ}$ . Розрахунок структури виконано в анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів. Остаточне значення фактора розбіжності становить  $R_w = 0,0693$ . Позиційні параметри атомів зі стандартними відхиленнями демонструє табл. 1.

Кристали  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  належать до триклінної сингонії, пр. гр.  $\bar{P}$ , параметри кристалічної ґратки дорівнюють:  $a = 0,5359(3)$ ,  $b = 0,6563(0)$ ,  $c = 1,6299(3)$  нм,  $\alpha = 81,28^{\circ}$ ,  $\beta = 82,69^{\circ}$ ,  $\gamma = 72,43^{\circ}$ ,  $V = 0,53823$  нм<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{вир}} = 3,447$  г/см<sup>3</sup>.

Загальну проекцію структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  на площину  $yz$  ілюструє рис. 1. Структура складається з нескінченних ланцюжків з деформованих октаєдрів  $[\text{MnO}_6]$ , які проходять вздовж напрямку  $ob$ . Дифосфатні групи з тетраєдрів  $[\text{PO}_4]$  розділяють ланцюжки  $[\text{MnO}_6]$ ,

Таблиця 1. Координати атомів ( $\cdot 10^4$ ) та еквівалентні теплові поправки (нм<sup>2</sup>  $\cdot 10^5$ ) для структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Mn(1)	5306(1)	6283(1)	3077(1)	10(1)
Mn(2)	2534(1)	10320(1)	1639(1)	10(1)
Mn(3)	6718(1)	12904(1)	775(1)	13(1)
Na(1)	5850(3)	2514(3)	4821(1)	25(1)
Na(2)	1115(3)	12832(3)	3626(1)	23(1)
P(1)	11335(2)	5632(1)	1783(1)	8(1)
P(2)	7854(2)	7836(1)	391(1)	7(1)
P(3)	9316(2)	7500(1)	4209(1)	9(1)
P(4)	6848(2)	10925(1)	2858(1)	8(1)
O(1)	13194(5)	3462(4)	1592(2)	10(1)
O(2)	12864(5)	7016(4)	2043(2)	12(1)
O(3)	9070(5)	5410(4)	2383(2)	17(1)
O(4)	10375(5)	6813(4)	907(2)	16(1)
O(5)	6411(5)	6178(4)	375(2)	14(1)
O(6)	9180(5)	8428(4)	-457(2)	11(1)
O(7)	6146(5)	9772(4)	803(2)	10(1)
O(8)	8240(5)	8583(4)	4987(2)	18(1)
O(9)	12243(5)	6408(4)	4145(2)	15(1)
O(10)	7725(5)	6053(4)	4063(2)	15(1)
O(11)	9061(5)	9403(4)	3432(2)	14(1)
O(12)	5623(5)	12879(4)	3322(2)	14(1)
O(13)	8401(5)	11358(4)	2041(2)	10(1)
O(14)	4809(5)	9760(4)	2796(2)	12(1)

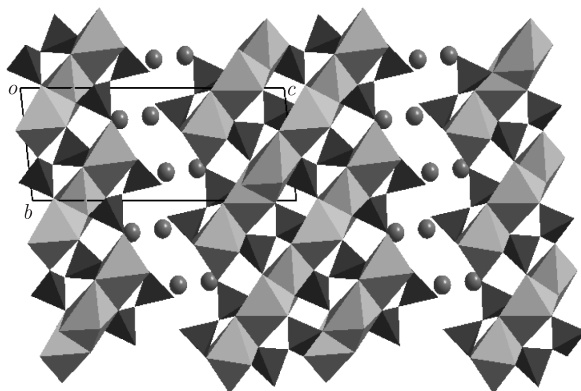


Рис. 1. Проекція структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  на площину  $yz$

які також орієнтовані вздовж напрямку  $ob$ . Попарно з'єднані пентагональні біпіраміди натрію розділяють “блоки” з поліедрів мангану та фосфору, заповнюючи канали вздовж  $ou$ .

Структура  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  містить три кристалографічно нееквівалентні октаедри мангану, які мають дещо деформовану форму. Довжина зв'язків між атомами мангану та кисню в поліедрах  $[\text{MnO}_6]$  лежить в таких межах:  $\text{Mn}(1)\text{—O}$  від 0,2144 до 0,2229 нм,  $\text{Mn}(2)\text{—O}$  від 0,2129 до 0,2229 нм та  $\text{Mn}(3)\text{—O}$  від 0,2111 до 0,2321 нм (табл. 2).

Октаедри  $\text{Mn}(1)$  й  $\text{Mn}(2)$  з'єднуються ребрами  $\text{O}(2)\text{—O}(14)$ , поліедри  $\text{Mn}(2)$  й  $\text{Mn}(3)$  об'єднуються спільними ребрами  $\text{O}(6)\text{—O}(13)$  (рис. 2). При цьому спостерігається значний “зсув” поліедра  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$  на  $\text{Mn}(3)\text{O}_6$ , який відображається на відстанях між атомами 3d-металу —  $\text{Mn}(1)\text{—Mn}(2) \sim 0,34$  нм, а  $\text{Mn}(2)\text{—Mn}(3) \sim 0,326$  нм. За рахунок такого зсуву відбувається “загин” ланки з трьох октаедрів, повторювання якої в структурі призводить до утворення нескінченних ланцюжків вздовж напрямку  $ob$ . Різний ступінь деформованості поліедрів мангану підкреслюють кути, що утворені аксіальними атомами оксигену та центральним атомом октаедра:  $\angle\text{O}(2)\text{—Mn}(1)\text{—O}(9) 159,53^\circ$ ,  $\angle\text{O}(6)\text{—Mn}(2)\text{—O}(14) 164,64^\circ$  і  $\angle\text{O}(5)\text{—Mn}(3)\text{—O}(13) 119,10^\circ$ .

До складу структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  входять дві кристалографічно різні дифосфатні групи  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ , які складаються з фосфорокисневих тетраедрів  $[\text{PO}_4]$ , безпосередньо з'єднаних загальними вершинними атомами  $\text{O}(4)$  й  $\text{O}(11)$ . Кути при місткових атомах оксигену в групах  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  різнорозгорнуті та становлять:  $\text{P}(1)\text{—O}(4)\text{—P}(2) 144,07^\circ$  і  $\text{P}(3)\text{—O}(11)\text{—P}(4) 138,33^\circ$  (див. рис. 2). При цьому середня довжина зв'язку  $\text{P—O}$  у першому містку дорівнює 0,1592 нм, а в другому — 0,1613 нм. Очевидно, що збільшення довжини зв'язків  $\text{P—O}$  у фрагменті  $\text{P}(3)\text{—O}(11)\text{—P}(4)$  обумовлене участю атомів  $\text{O}(8)$  й  $\text{O}(12)$  у координації до атомів  $\text{Na}(1)$  й  $\text{Na}(2)$  відповідно.

Між структурними блоками з поліедрів  $[\text{MnO}_6]$  й  $[\text{PO}_4]$  уздовж осі  $ou$  проходять канали, які заповнені поліедрами натрію (див. рис. 1). Катіони натрію знаходяться поблизу площини  $z = 1/2$  і утворюють викривлені пентагональні біпіраміди, у вершинах яких знаходяться атоми оксигену. Попарно з'єднані біпіраміди  $[\text{NaO}_7]$  заповнюють канали в структурі  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  вздовж напрямку  $ob$  (рис. 3).

Цікаво відзначити, що в координації до атомів лужного металу бере участь лише один атом оксигену з октаедра  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ . Поліедр  $\text{Na}(1)\text{O}_7$  досить викривлений — кут між аксіальними атомами оксигену  $\angle\text{O}(9)\text{—Na}(1)\text{—O}(8)$  дорівнює  $156,96^\circ$ . При цьому довжина зв'язків між атомами  $\text{Na}(1)\text{—O}(9)$  і  $\text{Na}(1)\text{—O}(8)$  дещо відрізняється та становить 0,2862 й 0,2470 нм

відповідно. Екваторіальні атоми кисню утворюють викривлений п'ятикутник. Довжина зв'язків Na(1)–O у пентагональній біпіраміді [NaO<sub>7</sub>] лежить в межах від 0,2370 до 0,2862 нм.

Поліедр Na(2)O<sub>7</sub> є менш деформованим — довжина зв'язків у фрагменті O(11)–Na(2)–O(9) (кут дорівнює 166,43°) є однаковою і становить 0,2859 нм. Пента-

Таблиця 2. Довжини зв'язків між атомами в структурі Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>

Позиція атомів	Відстань, нм	Позиція атомів	Відстань, нм
Mn(1)–O(3)	0,2144(3)	Mn(2)–O(1)#6	0,2184(2)
Mn(1)–O(2)#2	0,2172(2)	Mn(3)–O(5)#7	0,2111(3)
Mn(1)–Na(2)#3	0,3386(0)	Mn(3)–O(7)	0,2161(2)
Mn(1)–Na(2)#1	0,3594(9)	Na(1)–O(12)#1	0,2434(3)
Mn(2)–O(6)#5	0,2178(3)	Na(1)–O(10)#4	0,2531(3)
Mn(2)–O(14)	0,2299(2)	Na(1)–P(3)#4	0,3009(8)
Mn(3)–O(1)#6	0,2137(2)	Na(1)–Na(2)#3	0,3261(2)
Na(1)–O(9)#9	0,2370(3)	Na(2)–O(12)	0,2412(3)
Na(1)–O(8)#1	0,2500(3)	Na(2)–O(14)	0,2748(3)
Na(1)–O(9)#2	0,2862(3)	Na(2)–P(4)	0,3122(5)
Na(1)–Na(1)#4	0,3235(3)	Na(2)–P(1)#6	0,3283(9)
Na(2)–O(8)#10	0,2336(3)	P(1)–O(1)	0,1523(2)
Na(2)–O(3)#6	0,2565(3)	P(1)–Na(2)#3	0,3283(9)
Na(2)–O(9)#6	0,2859(3)	P(2)–O(6)	0,1524(3)
Na(2)–Na(1)#6	0,3261(2)	P(3)–O(9)	0,1513(3)
P(1)–O(3)	0,1487(3)	P(3)–Na(1)#4	0,3009(8)
P(1)–O(4)	0,1586(3)	P(4)–O(13)	0,1514(2)
P(2)–O(5)	0,1518(3)	P(4)–O(11)	0,1601(3)
P(3)–O(8)	0,1511(3)	O(1)–Mn(3)#3	0,2137(2)
P(3)–O(11)	0,1626(3)	O(2)–Mn(1)#11	0,2172(2)
P(3)–Na(1)#9	0,3198(3)	O(6)–Mn(3)#8	0,2134(2)
P(4)–O(14)	0,1531(2)	O(8)–Na(1)#4	0,2476(3)
P(4)–Na(1)#7	0,3443(2)	O(9)–Na(1)#9	0,2370(3)
O(2)–Mn(2)#11	0,2129(2)	O(10)–Na(2)#3	0,2467(3)
O(5)–Mn(3)#1	0,2111(3)	O(12)–Mn(1)#7	0,2168(2)
O(8)–Na(2)#10	0,2336(3)	Mn(1)–O(12)#1	0,2168(3)
O(9)–Mn(1)#11	0,2229(3)	Mn(1)–O(9)#2	0,2229(3)
O(9)–Na(1)#11	0,2862(3)	Mn(1)–Na(1)#4	0,3567(3)
O(11)–Na(2)#11	0,2859(3)	Mn(2)–O(13)#2	0,2158(2)
O(13)–Mn(2)#11	0,2158(2)	Mn(2)–O(7)	0,2189(2)
Mn(1)–O(10)	0,2151(3)	Mn(3)–O(6)#8	0,2134(2)
Mn(1)–O(14)	0,2199(2)	Mn(3)–O(13)	0,2321(2)
Mn(1)–Na(1)	0,3454(8)	Na(1)–O(8)#4	0,2476(3)
Mn(2)–O(2)#2	0,2129(2)	Na(1)–O(10)	0,2856(3)
Na(1)–P(3)#9	0,3198(3)	P(3)–Na(2)#3	0,3176(0)
Na(1)–Na(2)#1	0,3330(2)	P(4)–O(12)	0,1519(2)
Na(2)–O(10)#6	0,2467(3)	P(4)–Na(2)#11	0,3360(9)
Na(2)–O(11)#2	0,2859(3)	O(1)–Mn(2)#3	0,2184(2)
Na(2)–P(3)#6	0,3176(0)	O(3)–Na(2)#3	0,2565(3)
Na(2)–Na(1)#7	0,3330(2)	O(6)–Mn(2)#5	0,2178(3)
P(1)–O(2)	0,1526(2)	O(8)–Na(1)#7	0,2500(3)
P(2)–O(7)	0,1518(2)	O(9)–Na(2)#3	0,2859(3)
P(2)–O(4)	0,1598(3)	O(10)–Na(1)#4	0,2531(3)
P(3)–O(10)	0,1515(3)	O(12)–Na(1)#7	0,2434(3)

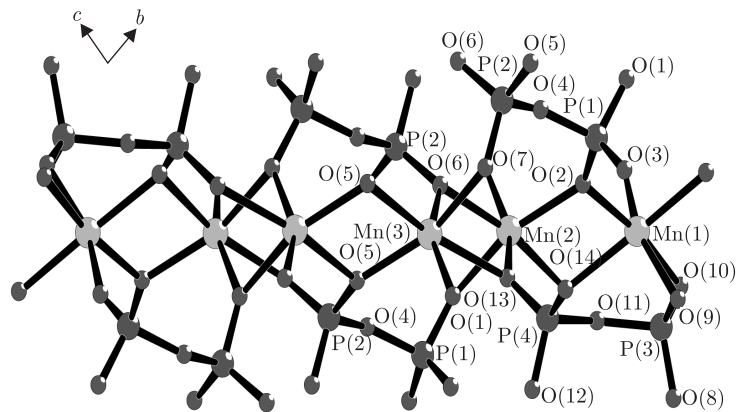


Рис. 2. Координаційне оточення атомів мангану в структурі  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

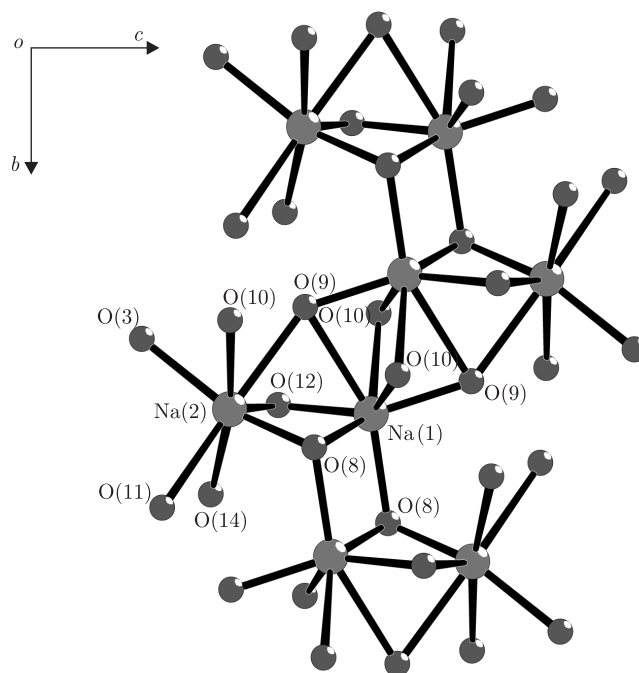


Рис. 3. Оточення атомів натрію в структурі  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

гональні біпіраміди  $\text{Na}(1)\text{O}_7$  й  $\text{Na}(2)\text{O}_7$  об'єднуються за рахунок спільної грані, утвореної атомами  $\text{O}(9)\text{--O}(12)\text{--O}(8)$ . Таке з'єднання надає додаткової міцності структурі подвійного фосфату  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Таким чином, в результаті проведеного дослідження було встановлено кристалічну структуру синтезованого подвійного дифосфату натрію мангану  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  та розраховано його кристалографічні характеристики.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – Київ: Наук. думка, 1998. – 297 с.
2. Дельмарский Ю. К. Химия ионных расплавов. – Киев: Наук. думка, 1980. – 327 с.
3. Слободяник Н. С. Направленный синтез двойных фосфатов из расплавленных солей: Дис. ... д-ра хим. наук. – Киев, 1988. – 335 с.

4. *Нагорний П. Г.* Синтез, будова, властивості фосфатів та фторфосфатів лужних та 3d-металів: Дис. ... д-ра хім. наук. – Київ, 1998. – 290 с.
5. *Гузеева Л. С., Тананаев И. В.* Синтез конденсированных фосфатов цезия-марганца в расплавах полифосфорных кислот // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – **24**, № 4. – С. 651–654.
6. *Нагорний П. Г., Слободяник М. С., Лаврик Р. В., Любченко А. О.* Розчинність оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$  и  $CoO$  у системах  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  та  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$  // Доп. НАН України. – 2009. – № 2. – С. 135–143.
7. *Чудинова Н. Н., Мурашова Е. В., Захарова Б. С.* Новые конденсированные фосфаты марганца и некоторых других металлов // Журн. неорган. химии. – 1998. – **43**, № 6. – С. 885–889.
8. *Слободяник М. С., Нагорний П. Г., Лаврик Р. В.* Синтез подвійних фосфатів мангану в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-(MF)$ , де  $M - Li, Na, K$  // Доп. НАН України. – 2003. – № 4. – С. 138–143.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Національний університет біоресурсів

і природокористування України, Київ

Надійшло до редакції 20.03.2013

Член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, Р. С. Бойко, Р. В. Лаврик, А. М. Заславский**

### **Кристаллическая структура двойного дифосфата $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$**

*Впервые синтезирован новый двойной фосфат  $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$  и проведен полный рентгеноструктурный анализ. Установлено, что кристаллическая структура двойного дифосфата принадлежит к триклинной сингонии, пр. гр.  $\bar{P}$ , параметры элементарной решетки:  $a = 0,5359(3)$ ,  $b = 0,6563(0)$ ,  $c = 1,6299(3)$  нм,  $\alpha = 81,28^\circ$ ,  $\beta = 82,69^\circ$ ,  $\gamma = 72,43^\circ$ ,  $V = 0,53823$  нм<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{расч} = 3,447$  г/см<sup>3</sup>.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk, P. G. Nagorny, R. S. Boiko, R. V. Lavryk, O. M. Zaslavskyi**

### **Crystal structure of double diphosphate $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$**

*The RSA of double phosphate  $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$  obtained for the first time is realized. The compound belongs to the triclinic crystal system with space group  $\bar{P}$ . The following parameters of a cell are determined:  $a = 0.5359(3)$ ,  $b = 0.6563(0)$ ,  $c = 1.6299(3)$  nm,  $\alpha = 81.28^\circ$ ,  $\beta = 82.69^\circ$ ,  $\gamma = 72.43^\circ$ ,  $V = 0.53823$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{calc} = 3.447$  g/cm<sup>3</sup>.*