УДК 546.185

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ НОВИХ ПОТРІЙНИХ ФОСФАТІВ $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M - Li, Na, K)

Лаврик Р.В., *кандидат хімічних наук*
Національний університет біоресурсів і природокористування України

Синтезовано ряд потрійних фосфатів $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K) та встановлено особливості їх кристалічної будови.

Вступ. При дослідженні кристалічної структури β-$Ca_3(PO_4)_2$ [1] встановлено можливість ізо- та гетеровалентного заміщення йонів Ca^{2+} на M^+, Me^{2+}, R^{3+} та R^{4+} катіони [2]. Заміщення важко реалізувати за допомогою твердофазних реакцій на основі структури β-$Ca_3(PO_4)_2$. Тверді розчини на основі $Ca_{3-x}Me_x(PO_4)_2$ (де Me – Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sr, Pb, Ba) були вивчені Нордом [3]. Схеми гетеровалентного заміщення детально описані в праці [4]. Потрійні фосфати, з типовою кристалічною структурою β-$Ca_3(PO_4)_2$ було вивчено тільки для $Ca_9MgM(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K) і $Ca_{18}Na_3Fe(PO_4)_{14}$. Сполуки типу вітлокіту, які містять катіони кобальту, становлять великий інтерес з точки зору їхніх каталітичних властивостей [5].

Експеримент. *Синтез.* Фосфати $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K) було синтезовано твердофазним способом за реакціями, в яких взаємодіяли у стехіометричних пропорціях суміші речовин $Ca_2P_2O_7$, $CaCO_3$, Co_3O_4 і відповідних карбонатів M_2CO_3 (M – Li, Na, K) за температури 1273 К протягом 50–90 год в атмосфері повітря. Сполуки відмивали від домішок реагентів розчинами слабких кислот. Відповідні параметри елементарної гратки такі: a = 10,3275(1) Å c= 37,103(1) Å, M – Li; a = 10,3514(1) Å, c = 37,073(1) Å, M – Na; a = 10,4015(1) Å, c = 37,012(1) Å, M – K.

Структурні дослідження. Дані силової дифракції обраховано для структур за кімнатної температури при використанні методу Брега-Брентано (з застосуванням дифрактометра «Siemens D500» з монохроматором SiO_2 (Cu, Ka1 випромінювання, X = 1.54060 Å). Дані експерименту було зібрано в інтервалі 20 кутів із інтервалу 10–110˚ з «кроком» Δ(2θ) = 0.01˚.

Параметри кристалічної гратки уточнено при використанні пакету програм «RIETAN-97» [4], з урахуванням фактора заміщення йонів Ca^{2+}, Co^{2+}, Li^+, Na^+, K^+ O^{2-}. Структура базується на поліедрі з 15 атомів, який має дещо деформовану форму.

Катіони кобальту займають позиції в поліедрах M(5), аналогічно структурі $Ca_{9.5}Me(PO_4)_7$ (Me – Co, Cu). Катіони лужних металів займають позиції M(4), оскільки в кристалічній гратці фосфатів $Ca_9MgM(PO_4)_7$, $Ca_{10}M(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K) та $Ca_{10}K(VO_4)_7$ [3]. Експериментальні дані та параметри структур $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K), зібрані після повної обробки відповідними програмами, наведено в табл. 1.

Атомні координати і відповідні кути, міжатомні відстані в поліедрах показано в табл. 2 і 3.

Результати та їх обговорення. Кристалічні структури $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K) можна порівняти зі структурою $Ca_{9\cdot5}Co(PO_4)_7$ з параметрами, в

Таблиця 1. Найважливіші параметри для структури $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M - Li, Na, K)

Параметр	$Ca_9CoLi(PO_4)_7$	$Ca_9CoNa(PO_4)_7$	$Ca_9CoK(PO_4)_7$
Температура	297 K	297 K	297 K
Просторова група	*R3c*		*R3c*
z	6	6	6
29 інтервали (°)	10 - 110	10 - 110	10 - 110
„Крок„ сканування	0.01	0.01	0.01
I_{max} (обраховані)	30216	38716	30285
Параметри:			
a (A)	10.3276(1)	10.3515	10.40171)
c (A)	37.100(1)	37.073(1)	37.009(1)
V(A^3)	3426.98	3440.32	3467.75
Кількість рефлексів	480	482	488
R фактор:			
R_{WP}, R_P	3.55; 2.60	2.83; 2.14	3.70; 2.63
R_I;R_F	3.75; 2.39	2.54; 1.70	1.50; 0.88
S	1.80	1.50	1.84
D-W d	0.69	0.95	0.64

яких є заміщення (Ca^{2+} + □) (де □ – вакансія) на йони 2M+ в поліедрі M(4). У світлі цього, структура $Ca_{9.5}Co(PO_4)_7$ може бути дещо схожою зі структурою-прототипом β-$Ca_3(PO_4)_2$ [1] зі заміщеними йонами Ca^{2+} на Co^{2+} в октаедрах M(5) [2]. Найважливіші довжини зв'язків Ca(l)-O, Ca(2)-O та Ca(3)-O катіонів з оксигеном, дещо схожі за величиною та неведені у таблиці (з урахуванням експериментальних погрішностей та похибок для кристалічних структур $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M = Li, Na, K) та β-$Ca_3(PO_4)_2$) [1]. Різниця є лише у звязках у катіонах, які спостерігаються для поліедрів M(4) та M(5). Октаедри $Co(5)O_6$ в $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K) дуже «замкнуті» і тому в них дуже важко замістити атоми оксигену (табл. 3) [1].

Встановлено, що поліедр M(4) у структурі (β-$Ca_3(PO_4)_2$ вздовж осі *c* (об'ємні координати) можна розглядати як M(4) O_{15}: $O_3(12)O_3(21)O_3(22)O_3(23)O_3(33)$ (рис.).

Катіони Li+ у структурі $Ca_9CoLi(PO_4)_7$ локалізовані і формують оточення з атомів O(21) (Z_{Li} – 0,164(2), $Z_O(21)$ = 0,1752(3)). Відстань Li-O(22) = 2,94(3) Å є найдовшою, що зазвичай спостерігається, адже в цій сполуці довжини зв'язків знаходяться у межах Li-O (2,00(6)-2,41(6) Å) [4]. Три зв'язки Li-O(21) = 2,35(1) Å також дещо видовжені, тому що сума йонних радіусів становить R(Li+) + $R(O^{2-})$ = 2,14 Å. Таким чином, катіони Li+ легко зв'язуються з атомами оксигену і, як не дивно, мають координаційне число 3. Розглядаючи заміщення Li+ вздовж осі (0, 0, z) по координатах (x, y, z) маємо еквівалентні позиції по осі x та y з урахуванням експериментальних похибок. Додавання ж катіонів Li+ в дві позиції (0, 0, z_1) та (0, 0, z2) подібне як і в структурі $Ca_9MgLi(PO_4)_7$ [4] неможливе. Na+ та K+ в гратці $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M = Na, K) та катіон Ca^{2+} в гратці $Ca_{9.5}Co(PO_4)_7$ [2] і β-$Ca_3(PO_4)_2$ [1] локалізовані і формують навколо себе атоми 0(21). Відстані K-O(12) = 3,04(1) Å та K-O(22) = 3,21(1) Å в структурі $Ca_9CoK(PO_4)_7$ дещо відрізняються від відповідних відстаней Na-O (2,92(1), 3,36(1) Å) в $Ca_9CoNa(PO_4)_7$ та Ca-O (2,90(6), 3,39(6) Å) в $Ca_{9.5}Co(P0_4)_7$.

Таблиця 2. Атомні координати з урахуванням ізотропічного температурного фактору для структур $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M - Li, Na, K

Атом	*M*	*x/a*	*y/b*	*z/c*
Ca(l)	Li	0.7261(5)	0.8576(6)	0.4335(2)
	Na	0.7281(4)	0.8576(4)	0.4332(2)
	K	0.7271(5)	0.8572(6)	0.4336(2)
Ca(2)	Li	0.6147(4)	0.8234(6)	0.2319(2)
	Na	0.6157(3)	0.8223(5)	0.2323(1)
	K	0.6125(5)	0.8214(6)	0.2339(2)
Ca(3)	Li	0.1242(5)	0.2699(3)	0.3256(2)
	Na	0.1223(4)	0.2676(2)	0.3260(1)
	K	0.1182(5)	0.2656(3)	0.3268(2)
M(4)	Li	0	0	0.164(2)
	Na	0	0	0.1868(3)
	K	0	0	0.1838(3)
Co(5)	Li	0	0	0
	Na	0	0	0
	K	0	0	0
P(I)	Li	0	0	0.2658(3)
	Na	0	0	0.2678(2)
	K	0	0	0.2697(3)
P(2)	Li	0.6851(5)	0.8556(8)	0.1347(2)
	Na	0.6875(4)	0.8607(7)	0.1356(2)
	K	0.6825(5)	0.8614(7)	0.1365(3)
P(3)	Li	0.6510(7)	0.8470(8)	0.0320(2)
	Na	0.6567(5)	0.8494(5)	0.0317(2)
	K	0.6577(8)	0.8506(8)	0.0326(3)
O(11)	Li	0	0	0.3108(5)
	Na	0	0	0.3103(4)
	K	0	0	0.3118(5)
O(12)	Li	0.094(1)	0.866(1)	0.2571(4)
	Na	0.067(1)	0.863(1)	0.2551(3)
	K	0.092(1)	0.864(1)	0.2559(4)
0(21)	Li	0.748(1)	0.927(1)	0.1752(3)
	Na	0.745(1)	0.924(1)	0.1749(3)
	K	0.726(1)	0.917(1)	0.1767(4)
0(22)	Li	0.758(2)	0.769(1)	0.1202(3)
	Na	0.759(1)	0.771(1)	0.1244(3)
	K	0.766(1)	0.778(1)	0.1254(4)
0(23)	Li	0.719(1)	0.002(1)	0.1127(3)
	Na	0.722(1)	0.004(1)	0.1139(2)
	K	0.724(1)	0.005(1)	0.1153(3)
0(24)	Li	0.512(1)	0.761(2)	0.1338(4)
	Na	0.517(1)	0.766(1)	0.1352(3)
	K	0.515(1)	0.758(2)	0.1331(4)
0(31)	Li	0.598(1)	0.948(1)	0.0435(4)
	Na	0.601(1)	0.953(1)	0.0461(3)
	K	0.598(1)	0.956(1)	0.0456(4)
0(32)	Li	0.570(1)	0.698(1)	0.0528(4)
	Na	0.574(1)	0.700(1)	0.0535(3)
	K	0.581(1)	0.701(1)	0.0534(4)
0(33)	Li	0.822(1)	0.924(2)	0.0395(4)
	Na	0.829(1)	0.925(1)	0.0421(2)
	K	0.828(1)	0.927(2)	0.0424(4)
	Li	0.618(1)	0.818(1)	0.9911(3)
	Na	0.621(1)	0.822(1)	0.9928(2)
	K	0.626(1)	0.824(1)	0.9927(3)

Таблиця 3. Найважливіші міжатомні відстані (Å) для $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M - Li, Na, K)

Відстань	Li	Na	K
Ca(l)-O(12)	2.43(1)	2.45(1)	2.47(1)
-O(22)	2.80(2)	2.86(1)	2.95(1)
-O(23)	2.42(1)	2.47(1)	2.50(1)
-O(24)	2.48(2)	2.50(1)	2.52(2)
-O'(24)	2.50(2)	2.55(1)	2.50(2)
-O(31)	2.49(1)	2.42(1)	2.42(1)
-O(32)	2.29(1)	2.26(1)	2.29(1)
-O(34)	2.35(1)	2.41(1)	2.37(1)
Ca(2)-O(12)	2.49(1)	2.37(1)	2.38(1)
-O(21)	2.45(1)	2.46(1)	2.38(1)
-O(22)	2.38(1)	2.52(1)	2.48(1)
-O(23)	2.38(1)	2.38(1)	2.37(1)
-O(32)	2.71(1)	2.64(1)	2.70(1)
-O(33)	2.76(1)	2.75(1)	2.70(1)
-O(33)	2.38(2)	2.36(1)	2.35(2)
-O(34)	2.43(1)	2.40(1)	2.42(1)
Ca(3)-O(ll)	2.478(4)	2.471(4)	2.461(5)
-O(12)	2.92(1)	2.96(1)	2.96(1)
-O(21)	2.57(1)	2.60(1)	2.61(1)
-O(22)	2.51(1)	2.46(1)	2.51(1)
-O(23)	2.40(1)	2.37(1)	2.35(1)
-O(31)	2.36(1)	2.44(1)	2.39(1)
-O(32)	2.65(1)	2.66(1)	2.63(1)
-O(34)	2.47(1)	2.49(1)	2.48(1)
-O'(34)	2.50(1)	2.51(1)	2.57(1)

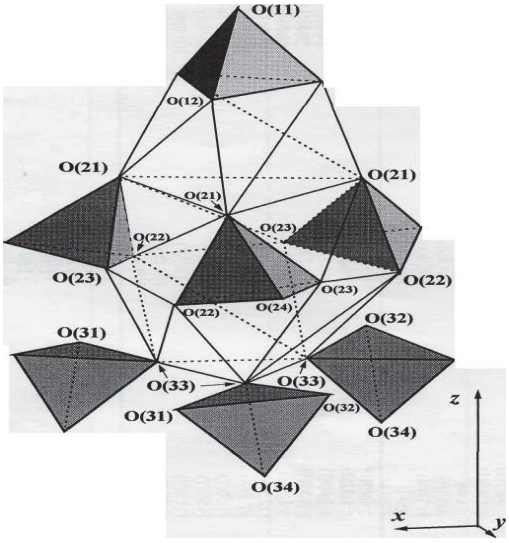

Рис. Оточення $M(4)O_{15}$ і октаедри PO_4^{3-} груп

Координаційне число катіонів K+ при цьому становить 9.

Подібні параметри елементарних кристалічних граток розглянуто в літературі для серії фосфатів $Ca_9MgM(PO_4)_7$ (M = Li, Na, K [4], 0,5(Ca + □) [18]) та $Ca_{10}M(PO_4)_7$ (M = Li, Na, K [14], 0,5(Ca + □) [1]). При цьому параметри *a* сполук з M(4) = 0,5(Ca + □-вакансія) значно більші ніж у випадку як для йону натрія, але для параметра c поліедра M(4) = 0,5(Ca + □) – значно більші ніж у попередньому випадку. Такі неочікувані зміни в параметрах структури можуть пояснюватись наступним чином. В гратці $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M = Na, K) та інших типових сполуках зі збільшенням катіонного радіусу лужного металу є тенденція силового замикання по обєму вздовж осі *a* та *b*. Це істотно впливає на зростання параметра a.

Висновки

Твердофазним методом синтезовано нові потрійні фосфати $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (де M – Li, Na, K).

Кристалічні структури розшифровано методом РСА і уточнено в тригональній сингонії (просторова група R3c) параметри елементарної комірки: a = 10,3275(1) Å c= 37,103(1) Å, M – Li; a = 10,3514(1) Å, c = 37,073(1) Å, M – Na; a = 10,4015(1) Å, c = 37,012(1) Å, M – K.

Усі незалежні катіонні позиції присутні в структурі $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K). Позиції кобальту зайняті в октаедрах M(5), а лужні метали утворюють поліедри і займають позиції M(4).

Література

1. Lazoryak B.I. The structure of b- $Ca_3(PO_4)_2$ // Rus. Chem. Rev. – 1996. – **65**. – P. 287.
2. Nord A.G., Miner N. Jb. The structure of Ca3-x Mex $(PO_4)_2$ // Denm. Chem. – 1983. – 11. – P. 489.
3. Detected and synthesis of geterovalency phosphates / Morozov V.A., Presnyakov LA., Belik A.A. et al. // Crystallogr. Reports. – 1997. – 42. – P. 758.
4. The synthesis and structure of Ca_9 Mg M $(PO_4)_7$ (M – Li, Na, K) / Strunenkova T.V., Morozov V.A., Khasanov S.S. et al. // Crystallogr. Reports. – 1997. – **42**. – P. 55.
5. The structure of Ca9 Mg M (PO4)7 and Ca_{18} Na $_3$ Fe $(PO_4)_{14}$ (M – Li, Na, K) / Strunenkova T.V., Morozov V.A., Khasanov S.S. et al. // Crystallogr.
Reports. – 1998. – **43**. – P. 255.

АННОТАЦИЯ

Лаврик Р.В. *Кристаллические структуры новых тройных фосфатов $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M −Li, Na, K) // Биоресурсы и природопользование. − 2014. − **6**, №5−6. − С.41 −45.*

Синтезирован ряд тройных фосфатов $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M −Li, Na, K) и установлены особенности их кристаллического строения.

SUMMARY

*R. Lavryk. The crystal structures new triple phosphates $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M − Li, Na, K) // Biological Resources and Nature Managment.− 2014. − **6**, №5−6. − P.41 −45.*

New triple phosphates $Ca_9CoM(PO_4)_7$ (M −Li, Na, K) are synthesized by solid state method and peculiarities of their crystal structures are determined.