

548  
Л98

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 548.736

ЛЯХОВ Александр Семенович

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ  
ОРТО- И ТРИФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск - 1995

Работа выполнена в НИИ физико-химических проблем Белгос-  
университета и Институте общей и неорганической химии  
им.Н.С.Курнакова РАН (г.Москва)

Научный руководитель :

доктор химических наук Палкина К.К. ( ИОНХ РАН, г.Москва)

Научный консультант :

доктор химических наук, академик АНБ Свиридов В.В.

Официальные оппоненты :

доктор химических наук, профессор Яглов В.Н.

доктор физико-математических наук, чл.-корр. АНБ Олехнович Н.М.

Опонирующая организация : Московский государственный университет  
им.М.В.Ломоносова

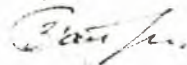
Защита состоится 20 апреля 1995 г. в 14<sup>00</sup> часов  
на заседании Специализированного Совета К 056.01.04 по присуждению  
ученой степени кандидата наук в Белорусском государственном техно-  
логическом университете (220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского го-  
сударственного технологического университета (г.Минск, ул. Сверд-  
лова, 13а)

Автореферат разослан "20" марта 1995 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета,

кандидат технических наук



Гайлевич С.А.

**Актуальность темы диссертации.** Исследования в области кристаллохимии фосфатов металлов являются важным направлением в неорганической химии. Они стимулированы как потребностями развития теоретической химии, так и запросами прикладных областей химической науки. Последнее обусловлено тем, что фосфаты, представляющие собой обширный класс соединений, находят широкое применение в различных сферах деятельности человека: технике, сельском хозяйстве, строительстве, химической промышленности, быту и др. Знание структуры кристаллического вещества - общего структурного мотива, а также тонких деталей его строения - позволяет во многих случаях объяснить наблюдаемые физико-химические свойства вещества, а также предсказать еще неизученные. Структурные данные могут быть использованы для прогнозирования направленного синтеза новых фосфатов с заданными физико-химическими свойствами.

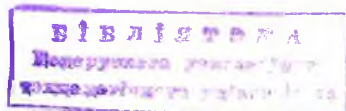
**Цель работы.** Целью настоящей работы являлось установление кристаллической структуры некоторых соединений из класса неорганических фосфатов методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов; выявление особенностей их строения и установление взаимосвязи кристаллической структуры с некоторыми физико-химическими свойствами соединений.

**Объекты исследования.** Объектами исследования являлись безводные кислые трифосфаты алюминия, ванадия и галлия  $M^{III}H_2P_3O_{10}$  ( $M^{III} = Al, V, Ga$ ), кристаллогидраты двойных трифосфатов  $M^I Zn_2 P_3 O_{10} \cdot nH_2O$  ( $M^I = Li, NH_4$ ),  $(NH_4)_3 CaP_3 O_{10} \cdot 2H_2O$ , моногидрат трифосфата аммония  $(NH_4)_5 P_3 O_{10} \cdot H_2O$  и рубидий-титанилфосфат  $\alpha-RbTiPO_4$ .

**Научная новизна работы.** Впервые определены кристаллические структуры восьми неорганических фосфатов.

Показана изоструктурность безводных кислых трифосфатов алюминия, ванадия, галлия и железа; выявлены их структурные особенности. Структурные данные использованы для объяснения поведения этих соединений в ионообменных реакциях.

Проведен сравнительный анализ структуры кристаллогидратов двой-



ных трифосфатов аммония-цинка, лития-цинка и известных двойных трифосфатов цинка и одновалентного катиона. Выявлены закономерности структуры, показано влияние одновалентного катиона на структурные и физико-химические свойства указанных соединений.

Проанализированы системы водородных связей в кристаллических структурах двойного трифосфата аммония-кальция и среднего трифосфата аммония. Структурные данные использованы для объяснения особенностей их колебательных спектров, а также поведения трифосфата аммония-кальция при термическом разложении на воздухе.

Полученные структурные характеристики рубидийтитанилфосфата использованы для прогнозирования его нелинейных оптических свойств.

**Практическая ценность работы.** Выявленные в процессе изучения структур особенности и закономерности строения двойных, кислых и средних трифосфатов могут быть использованы для объяснения и предсказания их физико-химических свойств, а также для прогнозирования направленного синтеза новых фосфатов с заданными свойствами.

Детальное изучение структуры рубидийтитанилфосфата является вкладом в комплексное исследование нелинейных оптических материалов, широко применяющихся в квантовой электронике в качестве оптических генераторов.

Полученные результаты могут использоваться в качестве справочного материала по структурным характеристикам исследованных соединений.

**Личный вклад автора.** Получение экспериментальных данных на монокристалльных дифрактометрах, а также расшифровка кристаллической структуры веществ выполнены лично автором. Вклад соавторов совместных публикаций по теме диссертационной работы заключался в выращивании монокристаллов для исследования и их идентификации; консультациях по эксплуатации монокристалльных дифрактометров; обсуждении результатов исследований.

**На защиту выносятся:**

1. Установленные с помощью рентгеноструктурного анализа характеристики кристаллической структуры неорганических фосфатов:

- кислых трифосфатов  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ ,  
 $\text{VH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ ,  
 $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ ;
  - двойных трифосфатов  $\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
  - среднего трифосфата  $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
  - двойного ортофосфата  $\alpha\text{-RbTiPO}_4$ .
2. Выявленные особенности кристаллических структур исследованных соединений - структурный мотив, строение аниона, координационные полиэдры, система водородных связей.
  3. Установленная корреляция структуры исследованных соединений с их физико-химическими свойствами.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты исследований по теме диссертации докладывались на XI Международной конференции по химии фосфора (Таллинн, 1989) и на Всесоюзном семинаре "Фосфатные материалы" (Апатиты, 1990).

**Опубликованность результатов.** По материалам исследований опубликовано 8 статей в научных журналах и 2 тезисов докладов на научных конференциях и совещаниях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, трех глав, выводов, заключения и списка использованных источников. В главе I приведен обзор литературы, касающейся синтеза соединений тех классов фосфатов, к которым относятся объекты данного исследования; сделан обзор результатов исследования кристаллической структуры фосфатов указанных классов. В главе II описаны синтез монокристаллов исследованных соединений и методики получения рентгенографических экспериментальных данных. Глава III посвящена изложению результатов рентгеноструктурного анализа исследованных соединений и их обсуждению, объяснению и предсказанию на основе полученных структурных данных некоторых их физико-химических свойств.

Объем диссертации 125 страниц машинописного текста, в том числе 34 таблицы (30 стр.), 23 рисунка (23 стр.), библиография из 126 наименований (11 стр.).

Большая часть исследованных соединений синтезирована в НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета Селевичем А.Ф. Кристаллогидраты трифосфатов аммония и аммония-кальция получены в Институте общей и неорганической химии АНБ Галковой Т.Н.

Исследование кристаллической структуры веществ проводилось методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Экспериментальный материал в виде трехмерных наборов интенсивностей, используемый для расшифровки структуры кристаллов, был получен на автоматических дифрактометрах Nicolet R3M, Syntex P2<sub>1</sub> и Cad-4 ENRAF NONIUS. Сбор экспериментальных данных проводился методом сканирования  $\theta/2\theta$  на MoK $_{\alpha}$ - или CuK $_{\alpha}$ -излучениях (во всех случаях использовался графитовый монохроматор). Поправку на анизотропию поглощения вводили с учетом экспериментальных кривых пропускания. При исследовании дигидрата трифосфата аммония-кальция (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CaP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O и моногидрата трифосфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O поглощение рентгеновских лучей образцами не учитывалось.

Структуры соединений AlH<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-II, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CaP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O решены прямым методом; соединений VH<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-II, GaH<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-II, LiZn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·8H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·7H<sub>2</sub>O - методом тяжелого атома; координаты атомов в структуре  $\alpha$ -RbTiPO<sub>4</sub> определены уточнением таковых для изоструктурного соединения KTiPO<sub>4</sub>.

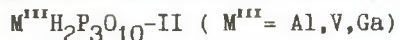
Расчеты и графические построения структур выполнены на ЭВМ IBM AT 286, IBM AT 386, Nova-3 с использованием программ SHELXS 86, SHELX 76, XTAL, ORTEP II. При исследовании рубидийтитанилфосфата профили дифракционных отражений обрабатывали с помощью комплекса программ "PROFIT".

В таблице приведены кристаллографические параметры всех исследованных соединений - сингония, пространственная группа, параметры элементарной ячейки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  (в скобках указаны стандартные отклонения параметров), объем элементарной ячейки  $V$ , число формульных единиц на элементарную ячейку  $Z$ , расчетная плотность вещества  $\rho_{расч}$ , а также фактор недоверности  $R$ .

Кристаллографические характеристики исследованных соединений

Соединение	Сингония	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки					$V, \text{Å}^3$	$Z$	$\rho_{расч}$ г/см <sup>3</sup>	$R$
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$					
AlH <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	монокл.	P2 <sub>1</sub> /n	7,248(4)	8,530(4)	11,654(8)	$\beta=101,97(5)$	704,9	4	2,66	0,0525	
GaH <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	монокл.	P2 <sub>1</sub> /n	7,294(3)	8,664(3)	11,662(5)	$\beta=102,14(3)$	720,5	4	2,99	0,0367	
VH <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	монокл.	P2 <sub>1</sub> /n	7,378(3)	8,786(3)	11,702(4)	$\beta=102,82(3)$	739,7	4	2,75	0,0350	
LiZn <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·8H <sub>2</sub> O	трикл.	P1	10,305(1)	10,505(1)	8,761(1)	$\alpha=101,79(1)$ $\beta=113,42(1)$ $\gamma=94,24(1)$	830,5	2	2,14	0,0490	
NH <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·7H <sub>2</sub> O	трикл.	P1	10,529(3)	10,737(3)	8,497(3)	$\alpha=102,93(2)$ $\beta=111,90(2)$ $\gamma=96,01(2)$	849,7	2	2,06	0,0509	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> CaP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·2H <sub>2</sub> O	монокл.	P2 <sub>1</sub> /n	6,962(2)	18,824(2)	10,529(2)	$\beta=102,76(2)$	1345,7	4	1,89	0,0247	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O	монокл.	Pn	6,429(2)	10,326(3)	11,013(4)	$\beta=90,0(3)$	731,1	2	1,64	0,0447	
$\alpha$ -RbTiPO <sub>4</sub>	ромбич.	Pc2 <sub>1</sub> /n	6,518(1)	10,582(2)	12,995(2)	-	896,3	8	3,62	0,0366	

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КИСЛЫХ ТРИФОСФАТОВ



Установлено, что дигидротрифосфаты алюминия, ванадия и галлия изоструктурны исследованному ранее дигидротрифосфату железа. Как и ожидалось, параметры элементарных ячеек в изоструктурном ряду ( см. таблицу ) закономерно возрастают с увеличением радиуса катиона  $M^{3+}$  ( для алюминия, галлия и ванадия ионные радиусы составляют 0,57; 0,62; 0,67 Å, соответственно ).

На рис.1 изображен структурный мотив одного из соединений исследованного изоструктурного ряда -  $AlH_2P_3O_{10}^{-II}$ . Структура соединений этого ряда - каркасная. Трифосфатные анионы соединяются через атомы кислорода катионами  $M^{3+}$  в жесткий трехмерный каркас. Каждый катион связан с четырьмя трифосфатными анионами, причем с двумя из них - бидентатно ( октаэдрическое окружение катиона  $M^{3+}$  ). Существующая система водородных связей средней силы осуществляет дополнительную "сшивку" трифосфатных анионов.

Характерной особенностью исследованных кристаллических структур является наличие в них сети каналов, имеющих сложную конфигурацию ( рис.1 ). Форма и размеры каналов для всех соединений изоструктурного ряда достаточно близки. По периметру сечения в плоскости  $ac$  минимальные и максимальные размеры каналов составляют  $\sim 2,3$  и  $\sim 3,9$  Å, соответственно.

Полученные структурные данные позволяют объяснить некоторые физико-химические свойства исследованных кислых трифосфатов. Так, наличие каркасной структуры не позволяет ожидать легкости протекания ионообменных процессов, в отличие от гидратированных солей  $H_2M^{III}P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ . Последние, имея слоистую структуру, способны легко обменивать свои протоны на катионы одно- и поливалентных металлов. Однако, наличие сети каналов в каркасной структуре безводных солей  $M^{III}H_2P_3O_{10}^{-II}$  ( $M^{III} = Al, Ga, V, Fe$ ), а также размеры этих каналов делают принципиально возможным протекание процессов ионного обмена в жестких условиях. Действительно, при повышенных температурах в среде расплавов солей безводные соли также участвуют в ионообменных реакциях.

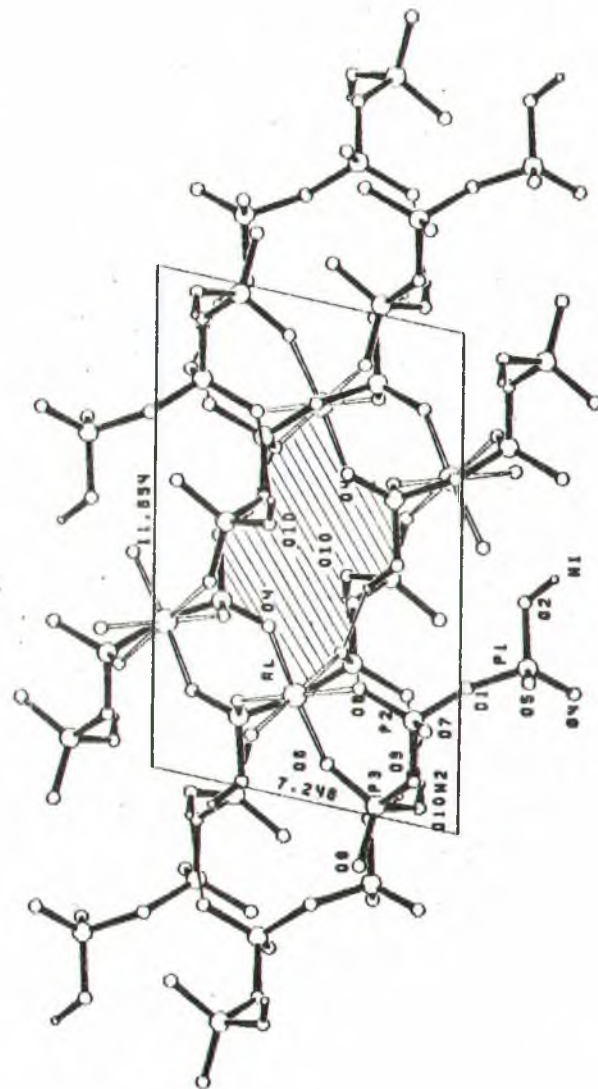


Рис.1. Кристаллическая структура  $AlH_2P_3O_{10}^{-II}$  ( заштрихованная область выделяет канал каркаса ).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНЫХ ТРИФОСФАТОВ  
 $M^I Zn_2 P_3 O_{10} \cdot nH_2O$  (  $M^I = Li, n=8$ ;  $M^I = NH_4, n=7$  )

Октагидрат трифосфата лития-цинка  $LiZn_2 P_3 O_{10} \cdot 8H_2O$

В результате рентгеноструктурного исследования данного соединения уточнено определенное ранее термогравиметрическим методом содержание кристаллизационной воды (8 молекул вместо 7). На рис.2 представлена проекция структуры  $LiZn_2 P_3 O_{10} \cdot 8H_2O$  вдоль направления  $[010]$ .

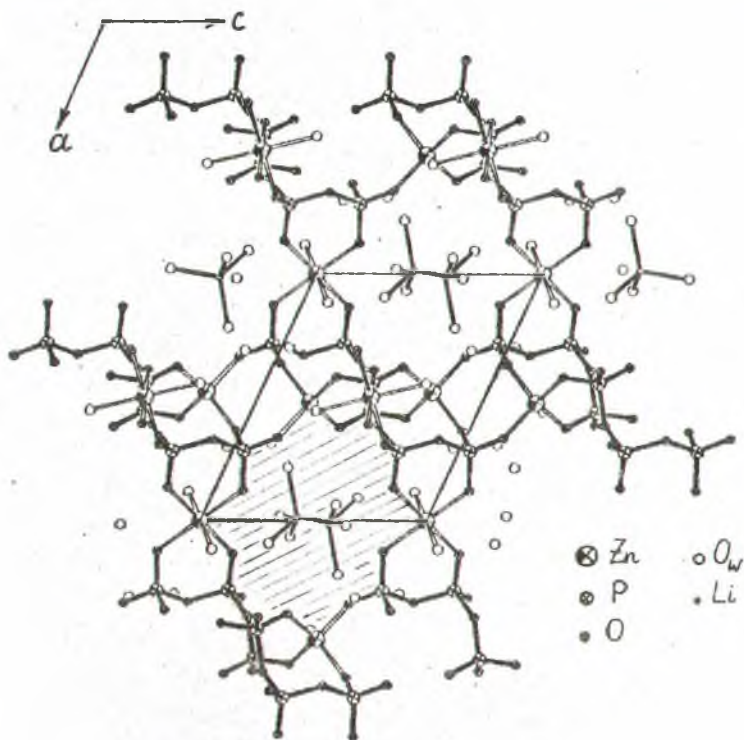


Рис.2. Проекция структуры  $LiZn_2 P_3 O_{10} \cdot 8H_2O$  вдоль направления  $[010]$ .



Структура соединения каркасная : трифосфатные анионы связаны катионами  $Zn^{2+}$  в трехмерный каркас. Катионы цинка в данной структуре неэквивалентны и имеют два типа координации – октаэдрическую, если занимают частные позиции, и тетраэдрическую, если расположены в общих позициях. Октаэдрическая координация реализуется за счет четырех атомов кислорода двух трифосфатных анионов ( бидентатные связи) и двух атомов кислорода молекул воды ; тетраэдрическая – только за счет атомов кислорода трех трифосфатных анионов ( с одним из них – бидентатная связь ).

Ионы лития окружены исключительно атомами кислорода молекул воды. Слегка искаженные тетраэдры  $LiO_4$  связаны с трифосфатными анионами посредством водородных связей.

Молекулы воды, не принимающие участия в формировании координационных сфер цинка и лития, тем не менее удерживаются в структуре достаточно прочно благодаря образованию водородных связей средней силы –  $d(O(\text{донор протона}) \dots O(\text{акцептор протона})) = 2,6-2,9 \text{ \AA}$ .

Особенностью структуры  $LiZn_2P_3O_{10} \cdot 8H_2O$  является наличие трехмерной системы каналов, в которых располагаются тетраэдры  $LiO_4$  и молекулы воды, не входящие в координационную сферу цинка.

#### Гептагидрат трифосфата аммония-цинка $NH_4Zn_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$

На рис.3 изображена структура соединения  $NH_4Zn_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$ . Как видно, трифосфатные анионы группируются в слои, расположенные параллельно плоскости  $ac'$  ячейки. Межанионная связь в слоях осуществляется катионами  $Zn(2)$  и  $Zn(3)$ . Слои, в свою очередь, связаны между собой катионами  $Zn(1)$  в трехмерный каркас, содержащий систему каналов сложной конфигурации. Катионы цинка в структуре неэквивалентны :  $Zn(1)$  и  $Zn(2)$ , располагающиеся в частных позициях, имеют октаэдрическую координацию, а катион  $Zn(3)$ , находящийся в общей позиции – тетраэдрическую. Октаэдрическое окружение формируется за счет концевых атомов кислорода двух трифосфатных анионов ( бидентатное связывание) и двух молекул воды, тетраэдрическое – исключительно концевыми атомами кислорода трех трифосфатных анионов (с одним из них – бидентатное связывание, с двумя – монодентатное).

Молекулы воды, не входящие в координационную сферу катионов

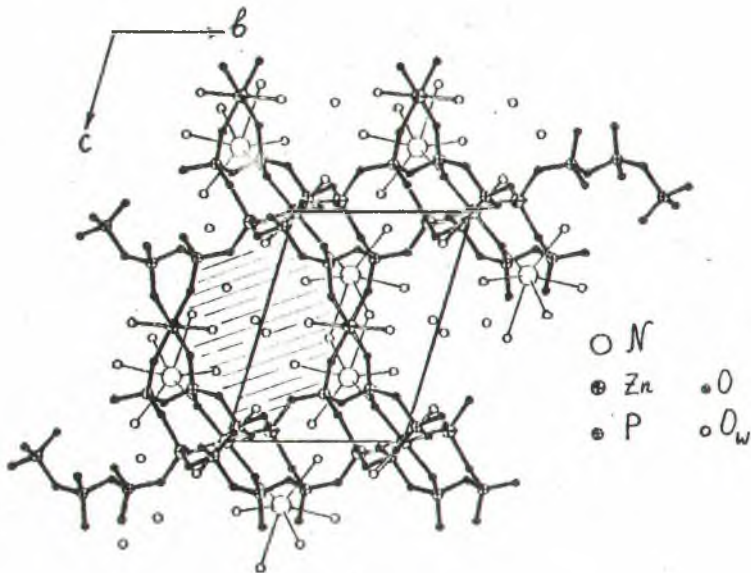


Рис.3. Проекция структуры  $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  вдоль направления  $[100]$ .

цинка, а также ион аммония располагаются в упомянутых выше каналах структуры. Катионы  $\text{NH}_4^+$  окружены шестью атомами кислорода. При этом полиэдры  $\text{NH}_4\text{O}_6$  образуют димеры  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_{10}$  с общим ребром. Молекула воды, не участвующая в координации катионов цинка и аммония, удерживается в структуре благодаря наличию водородных связей. В данной структуре ими охвачены все молекулы воды.

Таким образом, несмотря на то, что соединения  $\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  не являются изоструктурными, их кристаллические структуры достаточно близки. Выявленные структурные различия (разнотипность координационных полиэдров ионов  $\text{M}^+$ , различный характер связи этих полиэдров друг с другом – изолированность тетраэдров  $\text{LiO}_4$  и связь полиэдров  $\text{NH}_4\text{O}_6$  попарно общим ребром, разное количество молекул кристаллизационной воды) могут быть объяснены различием размеров (природой) катиона  $\text{M}^+$ .

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ-АММОНИЯ  
 $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Структура данного соединения имеет каркасный характер. Координационным полиэдром катиона  $\text{Ca}^{2+}$  является октаэдр. В координации  $\text{Ca}^{2+}$  участвуют атомы кислорода трех трифосфатных анионов, причем с одним из них катион кальция связан тридентатно, что вызывает сильный изгиб этого трифосфатного аниона (рис.4).

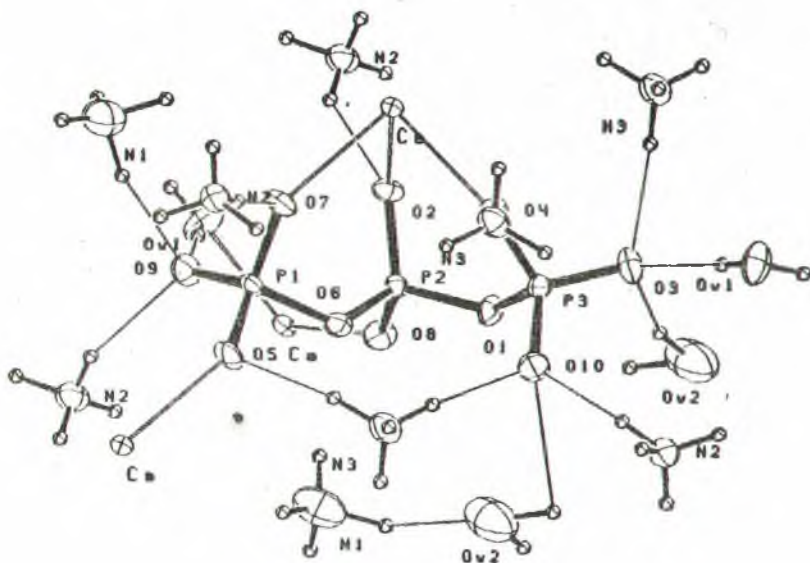


Рис.4. Окружение трифосфатного аниона в структуре  
 $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Анализ кристаллических структур двойных трифосфатов состава  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  дает основания полагать, что тридентатное связывание является характерным для двухвалентных металлов в двойных трифосфатах.

Проведенный анализ системы водородных связей в структуре позво-

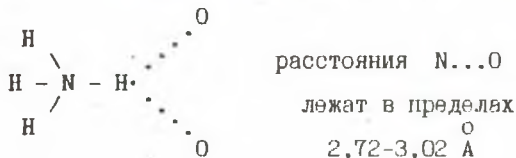
ляет их характеризовать как водородные связи средней силы - расстояния  $d(O...O)$  и  $d(N...O)$  лежат в пределах 2,6-2,9 Å.

Использование полученных структурных данных соединения  $(NH_4)_3CaP_3O_{10} \cdot 2H_2O$  позволило уточнить интерпретацию его колебательного спектра : выявить природу расщепления полос валентных и деформационных колебаний ионов аммония ; конкретизировать отнесение полос колебаний молекул воды ( входящих в координационную сферу катионов кальция и связанных водородными связями с ионами аммония ) ; объяснить сильное смещение полос деформационных колебаний средних  $PO_2$ -групп.

Полученные структурные данные позволяют объяснить особенности постадийного термического разложения  $(NH_4)_3CaP_3O_{10} \cdot 2H_2O$  на воздухе. На первой стадии этого процесса происходит частичное удаление слабосвязанных молекул воды и аммиака без деградации аниона  $P_3O_{10}^{5-}$ , на второй стадии удаляются также молекулы воды, входящие в координацию кальция, что сопровождается деструкцией трифосфатного аниона.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОГИДРАТА ТРИФОСФАТА АММОНИЯ $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot H_2O$

В структуре  $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot H_2O$  трифосфатные анионы ориентированы параллельно оси  $b$  элементарной ячейки и "шиты" катионами аммония в бесконечный трехмерный каркас. Молекула воды удерживается в структуре благодаря образованию трех водородных связей. По характеру координации выделяются два типа катионов аммония - четырех- и пятикоординированные ( рис.5). Пятикоординированные катионы аммония наряду с обычными образуют бифуркатные водородные связи :



Обнаруживается некоторая асимметрия строения трифосфатного аниона : различаются длины мостиковых связей P-O в срединном тетраэдре, а также расстояния между атомами фосфора срединного и концевого тетраэдров.

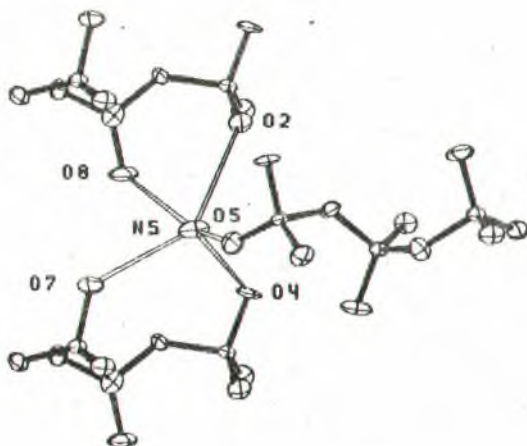


Рис.5. Фрагмент структуры  $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  с пятикоординированным катионом аммония.

Полученные структурные данные использованы для оценки частоты валентных колебаний молекул воды, экспериментальное обнаружение которой затруднительно ввиду перекрытия с полосами валентных колебаний ионов аммония.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РУБИДИЙТИТАНИЛФОСФАТА $\alpha\text{-RbTiPO}_4$

Установлено, что  $\alpha\text{-RbTiPO}_4$  изоструктурен  $\text{KTiPO}_4$ . Кристаллическую структуру можно представить в виде каркаса, состоящего из вершинносвязанных октаэдров  $\text{TiO}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ , в пустотах которого располагаются катионы рубидия.

По типу координации выделяются два типа атомов рубидия: один координирован восьмью, другой — девятью атомами кислорода.

Сопоставление структурных характеристик  $\text{KTiPO}_4$  и  $\alpha\text{-RbTiPO}_4$  (анализ степени искажения октаэдров  $\text{TiO}_6$ ) в соответствии с используемой теоретической моделью взаимосвязи "структура — эффективность ГВГ (генерация второй гармоники)" позволяет ожидать, что нелинейные оптические свойства этих соединений должны быть сопоставимы.

- 1) Установлено, что кислые трифосфаты  $M^{III}H_2P_3O_{10}$  ( $M^{III} = Al, Ga, V$ ) изоструктурны изученному ранее трифосфату железа  $FeH_2P_3O_{10} \cdot II$ . В ряду  $Al, Ga, V, Fe$  с увеличением ионного радиуса металла параметры элементарных ячеек закономерно возрастают. Катионы металла имеют октаэдрическую координацию из атомов кислорода трифосфатных анионов. Существующие в структурах водородные связи являются связями средней силы. Исследованные соединения имеют каркасную структуру с системой каналов сложной конфигурации. Наличие последних, а также их размеры позволяют объяснить участие данных соединений в ионнообменных реакциях в жестких условиях - при повышенных температурах в среде расплавов солей.
- 2) Рентгеноструктурное исследование соли  $LiZn_2P_3O_{10} \cdot 8H_2O$  позволило уточнить содержание в ней кристаллизационной воды. Установлено, что катионы  $Zn^{2+}$  в данной структуре кристаллографически неэквиваленты. Катионы цинка в общих позициях имеют тетраэдрическую координацию из атомов кислорода двух трифосфатных анионов, в частных позициях - октаэдрическую из атомов кислорода трех трифосфатных анионов и молекул воды. Особенностью структуры является тетраэдрическая координация катионов лития только молекулами воды. Тетраэдры  $LiO_4$  связаны с трифосфатными анионами только посредством водородных связей. Две молекулы воды в структуре не принимают участия в формировании координационных сфер ионов лития и цинка и удерживаются достаточно прочно благодаря образованию водородных связей. Тетраэдры  $LiO_4$  и молекулы воды, не входящие в координационную сферу ионов цинка, располагаются в трехмерной системе каналов, размеры которых дают основания полагать, что замещение катиона лития на катион другого щелочного металла может протекать без изменения структурного мотива.
- 3) Изучение кристаллической структуры соединения  $NH_4Zn_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$  выявило схожесть его строения с таковым для  $LiZn_2P_3O_{10} \cdot 8H_2O$  как по геометрическим характеристикам трифосфатных анионов, так и по общему структурному мотиву. Выявленные структурные различия (разнотипность координационных полиэдров катионов  $M^+$ , раз-

личный характер "связи" этих полиэдров друг с другом - изолированность тетраэдров  $\text{LiO}_4$  и связь полиэдров  $\text{NH}_4\text{O}_6$  попарно общим ребром, разное количество молекул кристаллизационной воды) могут быть объяснены различием размеров и природой катионов  $\text{M}^+$ .

- 4) Установлено, что структура соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является каркасной. Координационными полиэдрами ионов кальция являются изолированные друг от друга искаженные октаэдры. Каждый катион кальция связан с тремя трифосфатными цепочками, причем с одной из них - тридентатно, что вызывает сильный изгиб аниона. Предположено, что тридентатное связывание является характерным для двухвалентных металлов в смешанных трифосфатах. Молекулы воды, катионы аммония и атомы кислорода трифосфатных анионов вовлечены в трехмерную сеть водородных связей средней силы. Полученные структурные данные позволили уточнить интерпретацию колебательного спектра данного соединения, объяснить особенности его термического разложения.
- 5) При исследовании кристаллической структуры соли  $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  установлено, что трифосфатные цепочки ориентированы параллельно одной из осей элементарной ячейки; ионы аммония посредством водородных связей шивают эти цепочки в бесконечный трехмерный каркас. Молекула воды удерживается в структуре благодаря образованию трех водородных связей. В структуре выделяются два типа ионов аммония - четырех- и пятикоординированные. Во втором случае наряду с обычными имеют место бифуркатные водородные связи. Обнаружена асимметрия строения трифосфатного аниона: различны длины мостиковых связей P-O в срединном тетраэдре, а также расстояния между атомами фосфора срединного и концевых тетраэдров. Полученные структурные данные позволили уточнить интерпретацию колебательного спектра соединения.
- 6) Установлено, что рубидийтитанилфосфат  $\alpha\text{-RbTiPO}_4$  изоструктурен калийтитанилфосфату  $\text{KTiPO}_4$ . Сопоставление особенностей структур этих соединений позволяет сделать вывод о том, что их нелинейные оптические свойства как генераторов второй гармоники должны быть близки.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Lutsko V., Lyakhov A., Prodan L. The crystal structure of  $\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // XI International Conference on Phosphorus Chemistry. Abstracts of Posters. - Tallinn, 1989. - P.5-48.
2. Ляхов А.С., Палкина К.К., Люцко В.А., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Кристаллическая структура дигидротрифосфата ванадия (III)  $\text{VH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1990. - Т.26, N 5. - С.1064-1068.
3. Ляхов А.С., Люцко В.А., Тучковский Г.К. Кристаллическая структура  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ -II // Всесоюзный семинар "Фосфатные материалы". Тез. докл. семинара. - Апатиты, 1990. - Ч.1, С.17.
4. Люцко В.А., Ляхов А.С., Тучковский Г.К., Палкина К.К. Исследование кристаллической структуры дигидротрифосфата алюминия  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ -II // Ж. неорганической химии. - 1991. - Т.36, N 5. - С.1165-1169.
5. Ляхов А.С., Люцко В.А., Продан Л.И., Палкина К.К. Кристаллическая структура октагидрата трифосфата лития-цинка  $\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1991. - Т.27, N 5. - С.1014-1018.
6. Ляхов А.С., Люцко В.А., Тучковский Г.К., Палкина К.К. Кристаллическая структура  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ -II // Ж. неорганической химии. - 1991. - Т.36, N 6. - С.1415-1417.
7. Ляхов А.С., Люцко В.А., Галкова Т.Н., Палкина К.К. Кристаллическая структура  $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  // Ж. неорганической химии. - 1991. - Т.36, N 12. - С.3053-3059.
8. Ляхов А.С., Селевич А.Ф., Веренич А.И. Кристаллическая структура рубидийтитанилфосфата  $\alpha\text{-RbTiPO}_4$  // Ж. неорганической химии. - 1993. - Т.38, N 7. - С.1121-1124.
9. Ляхов А.С., Люцко В.А., Галкова Т.Н., Палкина К.К. Кристаллическая структура дигидрата трифосфата аммония-кальция  $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Ж. неорганической химии. - 1993. - Т.38, N 8. - С.1264-1269.
10. Ляхов А.С., Палкина К.К., Селевич А.Ф. Кристаллическая структура моногидрата трифосфата аммония  $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Ж. неорганической химии. - 1994. - Т.39, N 9. - С.1438-1442.



Ляхов Александр Семенович

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ОРТО- И  
ТРИФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ.

Структура кристаллическая, рентгеноструктурный анализ, неорганические фосфаты, трифосфаты, ортофосфаты.

Объектами исследования являлись следующие неорганические фосфаты : кислые дигидротрифосфаты алюминия, ванадия, галлия  $AlH_2P_3O_{10}$ -II,  $VH_2P_3O_{10}$ -II,  $GaH_2P_3O_{10}$ -II ; октагидрат трифосфата лития-цинка  $LiZn_2P_3O_{10} \cdot 8H_2O$  ; гептагидрат трифосфата аммония-цинка  $NH_4Zn_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$  ; дигидрат трифосфата аммония-кальция  $(NH_4)CaP_3O_{10} \cdot 2H_2O$  ; моногидрат трифосфата аммония  $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot H_2O$  ; рубидийтитанилфосфат  $\alpha-RbTiPO_4$ .

Цель работы заключалась в установлении кристаллической структуры указанных неорганических фосфатов ; выявлении особенностей их строения и установлении взаимосвязи структуры с физико-химическими свойствами соединений.

Для достижения указанной цели использовался метод рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Экспериментальные данные получены на автоматических монокристалльных дифрактометрах Nicolet R3M, Syntex P2<sub>1</sub> и Cad-4 ENRAF NONIUS.

В результате проведенных исследований установлены кристаллические структуры вышеуказанных соединений - общий структурный мотив, строение анионов, координационные полиэдры катионов, системы водородных связей. Полученные структурные данные использованы для объяснения ряда физико-химических свойств данных веществ.

Кристаллические структуры объектов исследования установлены впервые.

Полученные структурные данные могут быть использованы в качестве справочного материала по структурным характеристикам исследованных соединений.

Ляхаў Александр Сямонавіч

КРЫСТАЛІЧНАЯ СТРУКТУРА НЕКАТОРЫХ ОРТА- І  
ТРЫФАСФАТАЎ МЕТАЛЛАЎ.

Структура крысталічная, рэнтгенаструктурны аналіз, неарганічныя фасфаты, трыфасфаты, ортафасфаты.

Аб'ектамі дасьледваньня з'яўляліся наступныя неарганічныя фасфаты: кіслыя дідэгідратрыфасфаты алюміну, ванаду, галлю  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ ,  $\text{VH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ ,  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$ ; актагідрат трыфасфату літу-цынку  $\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; гептагідрат трыфасфату амонію-цынку  $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; дідэгідрат трыфасфату амонію-вапню  $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; монагідрат трыфасфату амонію  $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ; рубідыттанілфасфат  $\alpha\text{-RbTiPO}_4$ .

Мэтай дасьледваньня з'яўлялася вызначэньне крысталічнай структуры вышназваных неарганічных фасфатаў; выяўленьне асаблівасцей іх пабудовы і вызначэньне ўзаемасувязі структуры з фізіка-хімічнымі уласцівасьцямі злучэньняў.

Дзеля дасягненьня пастаўленай мэты скарыстана метады рэнтгенаструктурнага аналізу монакрышталаў. Даньня досьледу атрыманы на аўтаматычных монакрыштальных дыфрактометрах Nicolet R3M, Syntax P2, і Cad-4 ENRAF NONIUS.

У выніку праведзеных дасьледваньняў вызначэны крысталічныя структуры злучэньняў - агульны структурны матэрыял, пабудова аніёнаў, карданыцыйныя паліэдры катыёнаў, сістэмы вадародных сувязей. Атрыманьня структурныя даньня выкарыстаны дзеля тлумачэньня шэрага фізіка-хімічных уласцівасцей злучэньняў.

Крысталічныя структуры аб'ектаў дасьледваньняў вызначэны ўпершыню.

Атрыманьня структурныя даньня могуць быць выкарыстаны як даведчы матэрыял па структурным характэрыстыкам дасьледваных злучэньняў.

## ABSTRACT

Lyakhov Alexander Semyonovich

### CRYSTAL STRUCTURE OF SOME ORTHO- AND TRIPHOSPHATES OF METALS

Crystal structure, X-Ray structure analysis, inorganic phosphates, triphosphates, orthophosphates.

Following inorganic phosphates were used as objects of this investigation : dihydrogen triphosphates of aluminium, vanadium and gallium  $AlH_2O_3O_{10}$ -II,  $VH_2P_3O_{10}$ -II,  $GaH_2P_3O_{10}$ -II ; lithium zinc triphosphate octahydrate  $LiZn_2P_3O_{10} \cdot 8H_2O$  ; ammonium zinc triphosphate heptahydrate  $NH_4Zn_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$  ; ammonium calcium triphosphate dihydrate  $(NH_4)_3CaP_3O_{10} \cdot 2H_2O$  ; rubidiumtitanylphosphate  $RbTiOPO_4$ .

The purpose of this investigation was : to establish the crystal structure of some inorganic phosphates mentioned above ; to detect the special feature of their structure ; to establish the relationships between the crystal structure and physical-chemical properties.

The X-Ray structure analysis of single crystals was used in this investigation. Experimental data were obtained on the single crystal automatic diffractometers Nicolet R3M, Syntex P2<sub>1</sub> and Cad-4 ENRAF NONIUS.

The crystal structures of the investigated substances were obtained. It were established : total structure arrangement, structural characteristics of anions, coordination polyhedrons of cations, hydrogen bond systems.

The crystal structures of the investigated substances have been established for the first time.

The structural data obtained may be used as reference data on structure characteristics of the substances investigated.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ОРТО- И  
ТРИФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Ляхов Александр Семенович

Подписано в печать 10.03.95. Формат 60×84/16. Печать  
офсетная. Усл.печ.л. 1. Уч.-изд.л. 09. Заказ 109.  
Тираж 100 экз. Бесплатно. Отпечатано на ротапринтере  
Белорусского государственного университета. г. Минск,  
ул. Бобруйская, 7.