

УДК 546.185

## КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ НОВИХ ПОТРІЙНИХ ФОСФАТІВ $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$ (M - Li, Na, K)

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

Синтезовано ряд потрійних фосфатів  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) та встановлено особливості їх кристалічної будови.

**Вступ.** При дослідженні кристалічної структури  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [1] встановлено можливість ізо- та гетеровалентного заміщення йонів  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{M}^+$ ,  $\text{Me}^{2+}$ ,  $\text{R}^{3+}$  та  $\text{R}^{4+}$  катіони [2]. Заміщення важко реалізувати за допомогою твердофазних реакцій на основі структури  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Тверді розчини на основі  $\text{Ca}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2$  (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  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  було вивчено тільки для  $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) і  $\text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_{14}$ . Сполуки типу вітлокіту, які містять катіони кобальту, становлять великий інтерес з точки зору їхніх каталітичних властивостей [5].

**Експеримент.** *Синтез.* Фосфати  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) було синтезовано твердофазним способом за реакціями, в яких взаємодіяли у стехіометричних пропорціях суміші речовин  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і відповідних карбонатів  $\text{M}_2\text{CO}_3$  (M – Li, Na, K) за температури 1273 K протягом 50–90 год в атмосфері повітря. Сполуки відмивали від домішок реагентів розчинами слабких кислот. Відповідні параметри елементарної ґратки такі:  $a = 10,3275(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 37,103(1) \text{ \AA}$ , M – Li;  $a = 10,3514(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 37,073(1) \text{ \AA}$ , M – Na;  $a = 10,4015(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 37,012(1) \text{ \AA}$ , 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  $\text{SiO}_2$  (Cu, K $\alpha$ 1 випромінювання,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ). Дані експерименту було зібрано в інтервалі 20 кутів із інтервалу 10–110° з «кроком»  $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$ .

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

Катіони кобальту займають позиції в поліедрах M(5), аналогічно структурі  $\text{Ca}_{9,5}\text{Me}(\text{PO}_4)_7$  (Me – Co, Cu). Катіони лужних металів займають позиції M(4), оскільки в кристалічній ґратці фосфатів  $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) та  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$  [3]. Експериментальні дані та параметри структур  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (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  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) можна порівняти зі структурою  $\text{Ca}_{9,5}\text{Co}(\text{PO}_4)_7$  з параметрами, в

**Таблиця 1. Найважливіші параметри  
для структури  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M - Li, Na, K)**

Параметр	$\text{Ca}_9\text{CoLi}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{CoNa}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{CoK}(\text{PO}_4)_7$
Температура	297 К	297 К	297 К
Просторова група	<i>R3c</i>		<i>R3c</i>
Z	6	6	6
2 $\theta$ інтервали (°)	10 - 110	10 - 110	10 - 110
„Крок„ сканування	0.01	0.01	0.01
$I_{\text{max}}$ (обраховані)	30216	38716	30285
Параметри:			
a (Å)	10.3276(1)	10.3515	10.40171)
c (Å)	37.100(1)	37.073(1)	37.009(1)
V(Å <sup>3</sup> )	3426.98	3440.32	3467.75
Кількість рефлексів	480	482	488
R фактор:			
$R_{\text{wp}}, R_{\text{p}}$	3.55; 2.60	2.83; 2.14	3.70; 2.63
$R_{\text{I}}; R_{\text{F}}$	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 ( $\text{Ca}^{2+} + \square$ ) (де  $\square$  – вакансія) на йони  $2\text{M}^{+}$  в поліедри M(4). У світлі цього, структура  $\text{Ca}_{9,5}\text{Co}(\text{PO}_4)_7$  може бути дещо схожою зі структурою-прототипом  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [1] зі заміщеними йонами  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$  в октаедрах M(5) [2]. Найважливіші довжини зв'язків Ca(1)-O, Ca(2)-O та Ca(3)-O катіонів з киснем, дещо схожі за величиною та неведені у таблиці (з урахуванням експериментальних погрішностей та похибок для кристалічних структур  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M = Li, Na, K) та  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) [1]. Різниця є лише у зв'язках у катіонах, які спостерігаються для поліедрів M(4) та M(5). Октаедри Co(5)O<sub>6</sub> в  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) дуже «замкнуті» і тому в них дуже важко замінити атоми кисню (табл. 3) [1].

Встановлено, що поліедр M(4) у структурі ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  вздовж осі c (об'ємні координати) можна розглядати як M(4) O<sub>15</sub>: O<sub>3</sub>(12)O<sub>3</sub>(21)O<sub>3</sub>(22)O<sub>3</sub>(23)O<sub>3</sub>(33) (рис.).

Катіони Li<sup>+</sup> у структурі  $\text{Ca}_9\text{CoLi}(\text{PO}_4)_7$  локалізовані і формують оточення з атомів O(21) ( $Z_{\text{Li}} = 0,164(2)$ ,  $Z_{\text{O}(21)} =$

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  $R(\text{Li}^{+}) + R(\text{O}^{2-}) = 2,14$  Å. Таким чином, катіони Li<sup>+</sup> легко зв'язуються з атомами кисню і, як не дивно, мають координаційне число 3. Розглядаючи заміщення Li<sup>+</sup> вздовж осі (0, 0, z) по координатах (x, y, z) маємо еквівалентні позиції по осі x та у з урахуванням експериментальних похибок. Додавання ж катіонів Li<sup>+</sup> в дві позиції (0, 0, z<sub>1</sub>) та (0, 0, z<sub>2</sub>) подібне як і в структурі  $\text{Ca}_9\text{MgLi}(\text{PO}_4)_7$  [4] неможливе. Na<sup>+</sup> та K<sup>+</sup> в ґратці  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M = Na, K) та катіон Ca<sup>2+</sup> в ґратці  $\text{Ca}_{9,5}\text{Co}(\text{PO}_4)_7$  [2] і  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [1] локалізовані і формують навколо себе атоми O(21). Відстані K-O(12) = 3,04(1) Å та K-O(22) = 3,21(1) Å в структурі  $\text{Ca}_9\text{CoK}(\text{PO}_4)_7$  дещо відрізняються від відповідних відстаней Na-O (2,92(1), 3,36(1) Å) в  $\text{Ca}_9\text{CoNa}(\text{PO}_4)_7$  та Ca-O (2,90(6), 3,39(6) Å) в  $\text{Ca}_{9,5}\text{Co}(\text{PO}_4)_7$ .

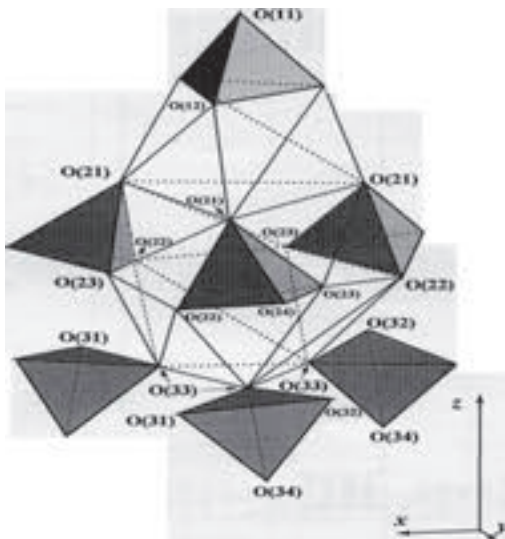


Таблиця 2. Атомні координати з урахуванням ізотропічного температурного фактору для структур  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M - Li, Na, K)

Атом	M	x/a	y/b	z/c
Ca(1)	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(1)	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)
O(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)
O(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)
O(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)
O(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)
O(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)
O(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)
O(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 міжкатомні відстані (Å)  
для  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M - Li, Na, K)**

Відстань	Li	Na	K
Ca(1)-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(11)	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  $\text{M}(4)\text{O}_{15}$   
і октаедри  $\text{PO}_4^{3-}$  груп**

Координаційне число катіонів  $\text{K}^+$  при цьому становить 9.

Подібні параметри елементарних кристалічних ґраток розглянуто в літературі для серії фосфатів  $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$  (M = Li, Na, K [4], 0,5(Ca + □) [18]) та  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$  (M = Li, Na, K [14], 0,5(Ca + □) [1]). При цьому параметри *a* сполук з  $\text{M}(4) = 0,5(\text{Ca} + \square\text{-вакансія})$  значно більші ніж у випадку як для йону натрія, але для параметра *c* поліедра  $\text{M}(4) = 0,5(\text{Ca} + \square)$  – значно більші ніж у попередньому випадку. Такі неочікувані зміни в параметрах структури можуть пояснюватись наступним чином. В ґратці  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M = Na, K) та інших типових сполуках зі збільшенням катіонного радіусу лужного металу є тенденція силового замикання по об'єму вздовж осі *a* та *b*. Це істотно впливає на зростання параметра *a*.



### Висновки

Твердофазним методом синтезовано нові потрійні фосфати  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (де  $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ).

Кристалічні структури розшифровано методом РСА і уточнено в тригональній сингонії (просторова група  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ) параметри елементарної комірки:  $a = 10,3275(1)$

$\text{\AA}$   $c = 37,103(1)$   $\text{\AA}$ ,  $\text{M} - \text{Li}$ ;  $a = 10,3514(1)$   $\text{\AA}$ ,  $c = 37,073(1)$   $\text{\AA}$ ,  $\text{M} - \text{Na}$ ;  $a = 10,4015(1)$   $\text{\AA}$ ,  $c = 37,012(1)$   $\text{\AA}$ ,  $\text{M} - \text{K}$ .

Усі незалежні катіонні позиції присутні в структурі  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Позиції кобальту зайняті в октаедрах  $\text{M}(5)$ , а лужні метали утворюють поліедри і займають позиції  $\text{M}(4)$ .

### Література

1. Lazoryak V.I. The structure of  $b\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // Rus. Chem. Rev. – 1996. – **65**. – P. 287.
2. Nord A.G., Miner N. Jb. The structure of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2$  // Denm. Chem. – 1983. – **11**. – P. 489.
3. Detected and synthesis of heterovalency phosphates / Morozov V.A., Presnyakov L.A., Belik A.A. et al. // Crystallogr. Reports. – 1997. – **42**. – P. 758.
4. The synthesis and structure of  $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) / Strunenkova T.V., Morozov V.A., Khasanov S.S. et al. // Crystallogr. Reports. – 1997. – **42**. – P. 55.
5. The structure of  $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$  and  $\text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_{14}$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) / Strunenkova T.V., Morozov V.A., Khasanov S.S. et al. // Crystallogr. Reports. – 1998. – **43**. – P. 255.

### АННОТАЦІЯ

*Лаврик Р.В. Кристаллические структуры новых тройных фосфатов  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) // Биоресурсы и природопользование. – 2014. – **6**, №5–6. – С.41–45.*

*Синтезирован ряд тройных фосфатов  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) и установлены особенности их кристаллического строения.*

### SUMMARY

*R. Lavryk. The crystal structures new triple phosphates  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) // Biological Resources and Nature Management. – 2014. – **6**, №5–6. – P.41–45.*

*New triple phosphates  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) are synthesized by solid state method and peculiarities of their crystal structures are determined.*