

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 546.185+546.36+546.45+548.736.65

СУПЕРПАКАРКАС В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ФОСФАТА-ГИДРОФОСФАТА
ДИБЕРИЛЛИЙ ЦЕЗИЯ Cs[Be₂(PO₄)(PO₄H)]© 2009 В.В. Бакакин¹, Ю.В. Сереткин^{2,3*}, С.П. Демин²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 28 мая 2008 г.

Определена кристаллическая структура фосфат-гидрофосфат дибериллий цезия Cs[Be₂(PO₄)(PO₄H)], полученного гидротермальным способом. Параметры элементарной ячейки: $a = 4,8860(5)$, $b = 10,7330(11)$, $c = 13,0061(15)$ Å, $\alpha = 92,540(10)$, $\beta = 92,451(9)$, $\gamma = 90,948(9)^\circ$, пространственная группа $P\bar{1}$. В каркасном мотиве из тетраэдров PO₄ и BeO₄ выделяются двухзвенные Be,P-цепи и ленты, типичные для короткой a -трансляции $\approx 4,9$ Å. Присутствие, наряду с мостиковыми, тройных и концевых O-лигандов определяет термин *суперпаракаркас*. Впервые для бериллофосфатов фиксирована группа из двух Be-тетраэдров с общим ребром.

Ключевые слова: кристаллическая структура, бериллофосфат цезия, паракаркас, суперкаркас.

В литературе описано строение двух бериллофосфатов цезия: Cs[BePO₄] [1] — с каркасом, производным от β -тридимита SiO₂, или, номенклатурно более точно, с каркасом типа A(BW), и Cs₂[Be₃P₃O₁₂H] [2] — с каркасом типа ANA (анальцима), имеющего среди многочисленных топологических аналогов Cs-алюмосиликатный минерал поллуцит Cs₂[Al₂Si₄O₁₂]. Однако состав второго бериллофосфата в [2] не определялся, соединение охарактеризовано лишь по порошковой рентгенограмме. Но в ANA-каркасе протоны на мостиковых O-атомах, вводимые как компенсаторы заряда, являются стерическими антагонистами катионов Cs и требуют частичной замены последних на молекулы H₂O. В [3] предложена исправленная версия состава и строения Cs₂[Be₃P₃O₁₂H] → Cs(H₂O)_{1,5}[Be₃P₃O₁₂H₂]. С целью ее проверки была предпринята попытка синтеза спорного соединения. В ходе экспериментов в качестве побочной фазы получены кристаллы, описываемые в данном сообщении.

Экспериментальная часть. Соединение синтезировано в гидротермальных условиях, в тонкостенной платиновой ампуле. Исходный состав (в мольных долях): Cs₂CO₃ + 6BeO + 6H₃PO₄ + 41,5H₂O. В качестве реагентов использовали керамику BeO и реактивы Cs₂CO₃ квалификации "ч.", концентрированная H₃PO₄ — "х.ч.". Ампулу герметизировали и помещали в стальной автоклав, который заполняли водой на 75 % свободного объема, что обеспечивало создание изохорическим методом давления ≈ 1 кбар при температуре синтеза 360 °С. Продолжительность опыта 20 суток. После быстрого охлаждения автоклава и проверки ампулы на герметичность ее содержимое промывали дистиллированной водой. Продукт синтеза — не растворимые в воде бесцветные прозрачные тонкоигольчатые кристаллы размером до 1 мм. Состав соединения определен по результатам рентгеноструктурного анализа.

Основные характеристики дифракционного эксперимента и расчета приведены в табл. 1. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 [4] и уточнена по ком-

* E-mail: yuvs@uiggm.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Условия эксперимента и кристаллографические характеристики структуры Cs[Be₂(PO₄)(PO₄H)]

Параметры элементарной ячейки, $a, b, c, \text{Å}$, α, β, γ , град.	$a = 4,8860(5)$, $b = 10,7330(11)$, $c = 13,0061(15)$ $\alpha = 92,540(10)$, $\beta = 92,451(9)$, $\gamma = 90,948(9)$
Z	4
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	680,65(13)
Пространственная группа	$P\bar{1}$
Вычисленная плотность $\rho, \text{г/см}^3$	3,336
Коэффициент поглощения $\mu, \text{мм}^{-1}$	5,917
$F(000)$	632
Дифрактометр	Stoe STADI-4
Излучение, длина волны	MoK α , 0,71069
Размеры кристалла, мм	0,06 × 0,07 × 0,48
Максимальное значение 2θ , град.	57,0
Тип сканирования	$\omega-2\theta$
$h_{\min}, h_{\max}; k_{\min}, k_{\max}; l_{\min}, l_{\max}$	-6, 6; -14, 14; -17, 17
Общее число рефлексов	6074
Число независимых рефлексов	3413
$R_{\text{уср}}$	0,0379
Число наблюдаемых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	2858
Количество уточняемых параметров	244
R -факторы для наблюдаемых рефлексов	$R1 = 0,0364$, $wR2 = 0,0862$
R -факторы для всего массива	$R1 = 0,0482$, $wR2 = 0,0929$
S	1,067
Остаточная электронная плотность, $e/\text{Å}^3$	2,253, -1,599

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å^2) в структуре Cs[Be₂(PO₄)(PO₄H)]

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cs(1)	0,74616(7)	0,27742(3)	0,15466(3)	0,01455(12)	O(5)	0,1365(7)	0,4676(3)	0,4332(3)	0,0067(7)
Cs(2)	0,73502(8)	0,74429(3)	0,32895(3)	0,01813(12)	O(6)	0,6108(8)	0,4736(4)	0,3727(3)	0,0111(7)
P(1)	0,7771(3)	0,65365(11)	0,04222(9)	0,0057(2)	O(7)	0,2707(8)	0,3086(3)	0,3008(3)	0,0098(7)
P(2)	0,3128(3)	0,44433(11)	0,33720(9)	0,0045(2)	O(8)	0,2268(7)	0,5288(3)	0,2518(3)	0,0079(7)
P(3)	0,7231(3)	0,16978(12)	0,45676(10)	0,0066(2)	O(9)	0,8983(8)	0,1458(4)	0,3660(3)	0,0124(7)
P(4)	0,1750(3)	-0,02069(12)	0,16005(9)	0,0059(2)	O(10)	0,4226(8)	0,1352(3)	0,4318(3)	0,0096(7)
Be(1)	0,2801(13)	0,5479(6)	0,1283(5)	0,0070(11)	O(11)	0,7582(8)	0,3013(3)	0,5028(3)	0,0115(7)
Be(2)	0,8127(14)	0,4354(6)	0,4626(5)	0,0080(12)	O(12)	0,8113(9)	0,0900(4)	0,5499(3)	0,0143(8)
Be(3)	0,2134(15)	0,1693(6)	0,3351(5)	0,0092(12)	O(13)	0,2731(8)	0,0780(3)	0,2373(3)	0,0100(7)
Be(4)	0,6674(14)	-0,0675(6)	0,0427(5)	0,0075(11)	O(14)	0,3478(7)	-0,0172(3)	0,0630(3)	0,0077(7)
O(1)	0,5911(8)	0,5970(4)	0,1177(3)	0,0116(7)	O(15)	-0,1247(8)	-0,0075(4)	0,1282(3)	0,0113(7)
O(2)	0,0718(7)	0,6585(3)	0,0904(3)	0,0085(7)	O(16)	0,2284(9)	-0,1512(3)	0,2048(3)	0,0123(8)
O(3)	0,6958(8)	0,7877(3)	0,0217(3)	0,0128(8)	H(1)	0,779(18)	0,009(4)	0,546(7)	0,04(2)*
O(4)	0,7735(8)	0,5820(3)	-0,0613(3)	0,0111(7)	H(2)	0,15(3)	-0,203(11)	0,155(9)	0,09(4)*

* Тепловые факторы атомов водорода уточнены в изотропном приближении.

плексу программ SHELXL-97 [5] полноматричным МНК с использованием всего экспериментального массива F^2 . Положения атомов водорода локализованы из разностного синтеза Фурье. Уточнение проведено в анизотропном приближении (для атомов водорода — в изотропном). Координаты и тепловые факторы атомных позиций представлены в табл. 2.

Описание кристаллической структуры и обсуждение результатов. Структура характеризуется каркасным мотивом из тетраэдров PO_4 и BeO_4 . Согласно номенклатуре Сандомирского и Белова [6], каркасные Т-радикалы можно подразделить на: 1) ортокаркасы ("правильные", нормальные), где все анионы О служат мостиками между двумя катионами Т и потому отношение $\text{O}/\text{T} = 2$; 2) паракаркасы (разорванные), где некоторые анионы О связаны с одним катионом Т, т.е. остаются концевыми и потому $\text{O}/\text{T} > 2$; 3) суперкаркасы, где все или часть анионов О связаны с тремя катионами Т (по [6], они называются "бантичными") и, следовательно, отношение $\text{O}/\text{T} < 2$. Возможны и смешанные каркасы, в которых одновременно присутствуют мостиковые, концевые и бантичные О-лиганды. К ним применим термин *супер-паракаркас*. Именно такая конструкция обнаружена в данном фосфате-гидрофосфате дибериллий цезия. Здесь концевыми вершинами служат гидроксилы, а в тройных бантичных вершинах сходятся одна связь $\text{P}-\text{O}$ и две $\text{Be}-\text{O}$. При этом два Be -тетраэдра имеют общее ребро; такая реберно-бантичная конфигурация, нередкая для бериллосиликатов, в бериллофосфатах зафиксирована впервые. Из-за количественного равенства концевых и бантичных вершин общее отношение O/T осталось равным двум, как в нормальных каркасах.

Типичная архитектурная особенность описываемого каркаса — его "сборка" из двухзвенных метацепочек $[\text{BePO}_6]^\infty$ (или $[\text{BePO}_6\text{H}]^\infty$), определяющих короткую a -трансляцию $\approx 4,9 \text{ \AA}$. Цепочки попарно объединены в ленты двух типов: нормальные $[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^\infty$ (или $[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_{10}\text{H}]^\infty$) — с образованием на мостиковых стыках четырехчленных колец, и более компактные суперленты $[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_{10}\text{H}_2]^\infty$ — с реберно-связанными Be -тетраэдрами и тройными (бантичными) О-вершинами. Принцип сочленения цепочек в ленты и суперленты пояснен на рис. 1.

На торцевой проекции структуры (рис. 2) показаны полярность цепочек, конфигурация лент и способ их сочленения в каркас. Цепь $\text{Be}(1)\text{P}(1)$ и инвертированная центром симметрии

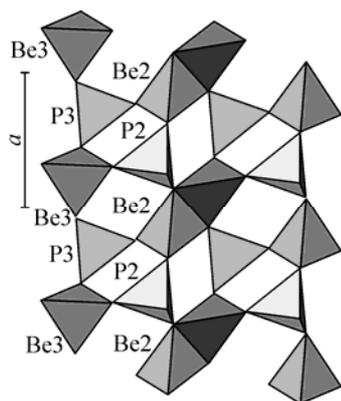


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Cs}[\text{Be}_2(\text{PO}_4)(\text{PO}_4\text{H})]$ вдоль $[01\bar{0}]$. Сочленение лент из цепочек $\text{Be}(3)\text{P}(3)$ и $\text{Be}(2)\text{P}(2)$ с образованием реберно-бантичной суперленты

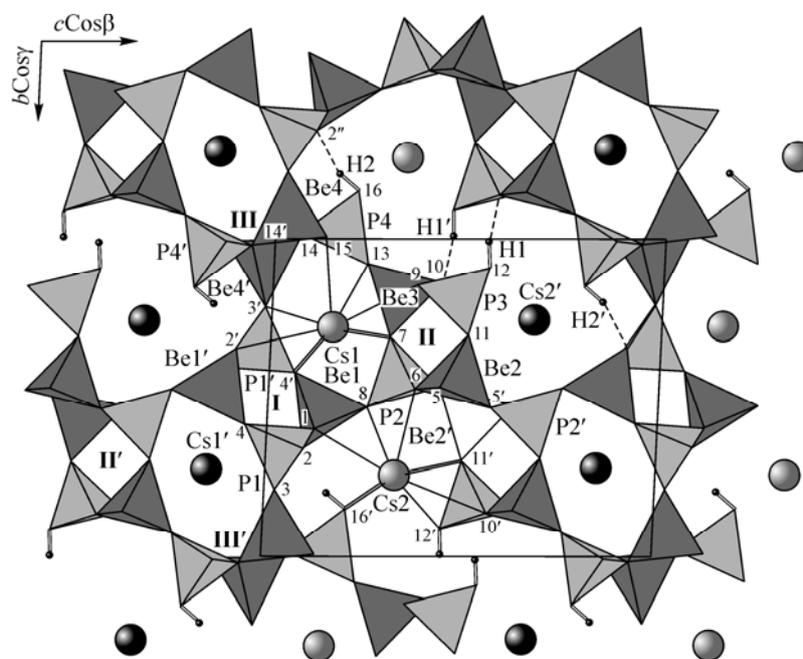


Рис. 2. Проекция структуры $\text{Cs}[\text{Be}_2(\text{PO}_4)(\text{PO}_4\text{H})]$ вдоль оси a . Атомы О обозначены цифрами; штрихами снабжены атомы, производные от базисных. Более светлые атомы Cs находятся на высотах $x \approx 0,75$, более темные на $x \approx 0,25$

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d , Å и углы ω , град. в структуре Cs[Be₂(PO₄)(PO₄H)]

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
P(1)—O(1)	1,507(4)	P(2)—O(8)	1,514(3)	Cs(1)—O(7)	3,077(4)	Cs(2)—O(6)	3,041(4)
P(1)—O(4)	1,520(4)	P(2)—O(7)	1,519(4)	Cs(1)—O(4)	3,090(4)	Cs(2)—O(12)	3,143(4)
P(1)—O(3)	1,531(4)	P(2)—O(6)	1,532(4)	Cs(1)—O(7')	3,130(4)	Cs(2)—O(16)	3,147(4)
P(1)—O(2)	1,545(4)	P(2)—O(5)	1,561(4)	Cs(1)—O(3)	3,130(4)	Cs(2)—O(1)	3,155(4)
P(3)—O(9)	1,503(4)	P(4)—O(13)	1,486(4)	Cs(1)—O(15)	3,140(4)	Cs(2)—O(16')	3,175(4)
P(3)—O(11)	1,512(4)	P(4)—O(15)	1,515(4)	Cs(1)—O(4')	3,198(4)	Cs(2)—O(11)	3,291(4)
P(3)—O(10)	1,526(4)	P(4)—O(14)	1,549(4)	Cs(1)—O(9)	3,211(4)	Cs(2)—O(11')	3,368(4)
P(3)—O(12)	1,564(4)	P(4)—O(16)	1,563(4)	Cs(1)—O(13)	3,366(4)	Cs(2)—O(10)	3,439(4)
Be(1)—O(1)	1,614(7)	Be(2)—O(6)	1,570(7)	Cs(1)—O(2)	3,441(4)	Cs(2)—O(8)	3,452(4)
Be(1)—O(4)	1,622(7)	Be(2)—O(11)	1,575(7)				
Be(1)—O(2)	1,654(7)	Be(2)—O(5)	1,677(7)*				
Be(1)—O(8)	1,660(7)	Be(2)—O(5')	1,679(7)*				
Be(3)—O(7)	1,603(8)	Be(4)—O(3)	1,576(7)	O(12)—H(1)	0,88(4)	O(12)...O(10)	2,681(5)
Be(3)—O(13)	1,610(7)	Be(4)—O(15)	1,582(7)	O(16)—H(2)	0,91(11)	O(16)...O(2)	2,560(5)
Be(3)—O(9)	1,626(8)	Be(4)—O(14)	1,681(7)*	H(1)...O(10)	1,86(6)	\angle O(12)—H(1)...O(10)	154(9)
Be(3)—O(10)	1,645(7)	Be(4)—O(14')	1,688(8)*	H(2)...O(2)	1,70(11)	\angle O(16)—H(2)...O(2)	156(12)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
P(1)—O(3)—Be(4)	158,0(4)	P(1)—O(1)—Be(1)	141,7(3)	P(1)—O(2)—Be(1)	132,1(3)		
P(1)—O(4)—Be(1)	149,2(3)	P(3)—O(9)—Be(3)	138,6(3)	P(3)—O(10)—Be(3)	131,6(3)		
P(4)—O(13)—Be(3)	149,2(4)	P(4)—O(15)—Be(4)	137,0(4)	P(2)—O(5)—Be(2')	130,9(3)		
P(2)—O(7)—Be(3)	145,6(3)	P(2)—O(6)—Be(2)	136,7(3)	P(4)—O(14)—Be(4')	130,6(3)		
P(2)—O(8)—Be(1)	139,7(3)	P(2)—O(5)—Be(2)	135,5(3)	Be(4)—O(14)—Be(4')	94,0(3)		
P(3)—O(11)—Be(2)	137,1(4)	P(4)—O(14)—Be(4)	133,5(3)	Be(2)—O(5)—Be(2')	92,4(4)		

* Расстояния до атомов O общего ребра Be-тетраэдров.

цепь Be(1')P(1') (обратной полярности) образуют нормальную ленту **I**. Подобная по конфигурации, но нецентросимметричная лента **II** образована цепями Be(2)P(2) и Be(3)P(3); последняя содержит в качестве концевой OH-вершину. Уже имеющие одну общую вершину ленты **I** и **II** замыкаются центросимметричной суперлентой **III** — из цепочек Be(4)P(4) и Be(4')P(4') — с образованием канала шестичленного сечения вокруг Cs(1). Добавление к лентам **I**, **II** и **III** инвертированной ленты **II'** дает (вместе с Cs(1') и трансляционной лентой **III'**) гофрированный слой (001) как фрагмент каркаса. Сочленение слоев осуществляется путем надвига цепей Be(2)P(2) и Be(2')P(2') по реберно-бантичному типу. Тройные кислородные вершины в суперлентах не требуют валентно-компенсационных контактов с катионами Cs. Такой способ конденсации T, T'-радикалов выгоден, когда доля внекаркасных катионов-компенсаторов относительно T, T' невелика (в сравнении, например, со структурой Cs[BePO₄] [1], где Cs/(Be,P) = 0,5 и каркас образован нормальными Be,P-лентами.) Катионы Cs(2) и протоны H(1) и H(2) на концевых вершинах O располагаются, чередуясь, внутри неправильной формы сжатых 16-членных каналов, которые условно можно считать "реликтами" межслоевого пространства.

В табл. 3 даны основные межатомные расстояния и углы. Длины связей P—O находятся в интервале 1,486—1,564 Å, среднее значение 1,528 Å. Интервал расстояний Be—O в "нормальных" Be(1)- и Be(3)-тетраэдрах обычен: 1,603—1,660 Å при среднем 1,635 Å. Но в реберно-

связанных Ве(2)- и Ве(4)-"битетраэдрах" он существенно шире: 1,570—1,688 Å (при среднем 1,628 Å) из-за наличия валентно-пересыщенных атомов О в тройной координации. Для крупных катионов Cs насчитывается 12—14 расстояний Cs—О в диапазоне 3,04—3,66 Å; с ограничением их верхнего предела величиной межкатионных расстояний Cs—Ве \approx 3,46 Å в табл. 3 (и на рис. 2) учтены по 9 контактов Cs—О.

Углы Р—О—Ве можно дифференцировать на внутрицепочечные, регламентированные коротким *a*-периодом, и межцепочечные, более гибкие. Величины последних — при атомах О(3), О(4), О(7), О(8), О(11) и О(13) — лежат в интервале 158,1—137,1°, среднее значение 146,5°; в табл. 3 они выделены в отдельный столбец. Величины десяти внутрицепочечных углов лежат в более узком интервале 141,7—130,6°, среднее значение 135,0°. Значения углов Ве—О—Ве в объединенных общим ребром тетраэдрах (битетраэдрах) близки к 90°. Сами эти ребра сильно укорочены: при обычных величинах О—О в Ве-тетраэдрах \approx 2,50 Å общие О(14)—О(14') = 2,298 Å и О(5)—О(5') = 2,232 Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-05-00742).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masse R., Durif A. // J. Solid State Chem. – 1988. – 73, N 2. – P. 468 – 472.
2. Harvey G., Meier W. // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1989. – 49. – P. 411 – 420.
3. Bakakin V.V. // Ibid. – 2001. – 135. – P. 77 – 87.
4. Sheldrick G.M. SHELXS-86 // Acta Crystallogr. – 1990. – A46, N 6. – P. 467 – 473.
5. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
6. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. – М.: Наука, 1984.