

УДК 548.736.6

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$

© 2002 г. О. В. Якубович, Е. Н. Ананьева, О. В. Димитрова,
член-корреспондент РАН В. С. Урусов

Поступило 21.12.2001 г.

Оранжевые кристаллы минералов паскоита $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ и гуммерита $K_2Mg_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ были найдены в ванадийсодержащих урановых рудах плато Колорадо [1]. Позднее были получены синтетические аналоги этих минералов, описываемые общей формулой $A_2M_2V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$, где $A = K, Cs, NH_4, Rb$; $M = Mg, Zn, Mn, Co$. Отличительной чертой строения этих соединений является наличие в их структуре декаванадатного комплекса $(V_{10}O_{28})^{6-}$.

Декаванадат-ион образуется при помещении оксида V_2O_5 в кислую среду с pH от 2 до 6 [2]. Диванадат-ион V_2O_5 в растворе полимеризуется, формируя молекулярную группу $(V_{10}O_{28})$. Структура комплекса $(V_{10}O_{28})$ образована 10 октаэдрами (VO_6) , связанными общими ребрами в десятиядерный октаэдрический кластер (рис. 1). Идеальная симметрия декаванадат-иона $(V_{10}O_{28})^{6-}$.

В кристаллических структурах рассматриваемой группы соединений декаванадатные комплексы, объединяясь М-октаэдрами и А-десятивершинниками, образуют слои, параллельные плоскости ab . В межслоевом пространстве располагаются молекулы воды.

Кристаллические структуры минералов паскоита и гуммерита различаются количеством и характером координации катионов, связывающих кластерные анионные группировки $(V_{10}O_{28})^{6-}$ в единую постройку. В элементарной ячейке паскоита $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ [3] два атома кальция находятся в семивершинниках, образованных двумя атомами кислорода декаванадатной группы и пятью молекулами воды. Искаженный октаэдр вокруг третьего атома кальция сформирован молекулами воды. В структуре гуммерита $K_2Mg_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ [4] в октаэдрах из молекул воды расположены ионы магния. Среди 10 атомов кислорода, участвующих в координации атомов калия, пять принадлежат трем соседним декаванадат-ионам, а вторая половина – молекулам воды.

Кристаллическая структура синтетического соединения $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$, представляющего собой цинковый аналог минерала гуммерита, была решена на основе экспериментального материала, полученного фотометодом [2]. В настоящей работе изложены результаты уточнения структуры этой фазы с целью локализации атомов водорода и анализа особенностей водородных связей.

Полупрозрачные кристаллы призматического габитуса оранжевой окраски получены по стандартной методике гидротермального синтеза [5] в системе $ZnO-V_2O_5-KF-K_3PO_4-H_2O$ при $T = 250^\circ C$ и $P = 100$ атм. Весовое отношение компонентов



Известна зависимость степени полимеризации ванадат-ионов от pH среды. Так, в сильнощелоч-

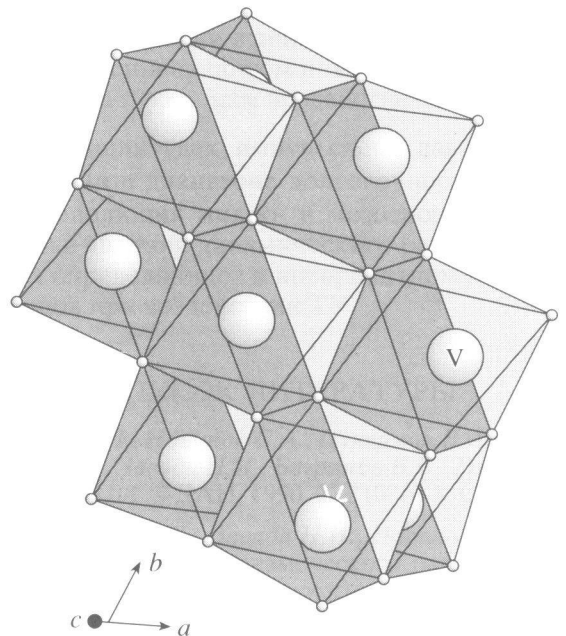


Рис. 1. Десятиядерный октаэдрический кластер $(V_{10}O_{28})^{6-}$.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры

Кристаллографические характеристики	
Формула	$K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$
Поглощение μ , mm^{-1}	4.16
Пространственная группа	$P \bar{1}$
Число формульных единиц Z	1
Параметры элементарной ячейки	
a , Å; α	10.802(2); 104.83(3)°
b , Å; β	11.157(2); 109.43(3)°
c , Å; γ	8.770(2); 64.99(3)°
Объем, Å ³	895.0(3)
Плотность ρ , г/см ³	2.697
Данные эксперимента	
Дифрактометр	SYNTEX P1
Излучение	MoK $_{\alpha}$ (графитовый монохроматор)
Температура, К	293
Область съемки θ_{max}	30.0°
Ограничения по индексам	$-15 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 12$
Данные уточнения структуры	
Число отражений: независимых/наблюдаемых $c/l > 1.96\sigma(I)$	3608/3275
Способ уточнения	по F^2
Число уточняемых параметров	327
Поправка на поглощение	полуэмпирическая по эквивалентам
T_{max}, T_{min}	1.000, 0.742
Коэффициент экстинкции	0.0004(3)
Факторы недостоверности:	
R (для наблюдаемых отражений)	0.039
wR_2 (для всех независимых отражений)	0.094
s	1.110
Остаточная электронная плотность, $e/\text{Å}^3$	
ρ_{max}, ρ_{min}	0.58, -0.58

ной среде при $pH > 12.6$ кристаллизуются бесцветные ортованадаты, при pH от 12.6 до 9.6 – бесцветные пированадаты, в растворах с pH от 9.6 до 6.5 – бесцветные метаванадаты, в кислых условиях при pH в интервале от 6.5 до 2.0 – типичные оранжевые поливанадаты и при $pH < 0.8$ – светло-желтые перванадаты. Показано [2], что в оранжевом растворе (pH от 2.0 до 6.5) присутствуют три вида комплексных ионов: $(V_{10}O_{28})^{6-}$, $(HV_{10}O_{28})^{5-}$, $(H_2V_{10}O_{28})^{4-}$, причем декаванадат-ион является преобладающим компонентом раствора. Качественный рентгеноспектральный анализ (CamScan 4DV) свидетельствовал о наличии в составе полученных нами кристаллов атомов K, Zn и V. Эти данные, оранжевый цвет кристаллов и кислая среда их синтеза допускали возможность участия в формировании структуры полученного соединения декаванадат-ионов $(V_{10}O_{28})^{6-}$.

Параметры элементарной ячейки и триклинная симметрия установлены фотометодом в ка-

мере РК ОП и уточнены при исследовании кристалла со средними линейными размерами ~ 0.1 мм на четырехкружном дифрактометре SYNTEX P-1: $a = 10.802(2)$, $b = 11.157(2)$, $c = 8.770(2)$ Å, $\alpha = 104.83(3)^\circ$, $\beta = 109.43(3)^\circ$, $\gamma = 64.99(3)^\circ$. Учитывая результаты элементного состава данной фазы, на основании полученных сведений о метрике элементарной ячейки и симметрии мы идентифицировали исследуемый кристалл с водным декаванадатом калия и цинка $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$.

Экспериментальный материал, необходимый для уточнения его кристаллической структуры, получен 2θ : θ -методом сканирования на том же дифрактометре с использованием MoK $_{\alpha}$ -излучения. Зарегистрированные интенсивности отражений скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Кристаллографические характеристики Zn-ванадата, данные рентгенового эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1.

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные температурные параметры

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
V1	-0.00274(9)	0.47729(8)	0.67734(10)	0.0170(2)
V2	0.28103(9)	0.44692(8)	0.61576(10)	0.0188(2)
V3	0.94915(9)	0.27565(8)	0.35303(10)	0.0183(2)
V4	0.23696(9)	0.24458(9)	0.30811(11)	0.0207(2)
V5	0.22779(9)	0.19733(8)	0.63439(11)	0.0210(2)
Zn	0.77078(7)	0.20981(6)	0.77442(8)	0.0236(2)
K	0.5831(1)	0.2258(1)	0.3146(2)	0.0352(3)
O1	0.3052(4)	0.1288(3)	0.4583(4)	0.0219(7)
O2	0.1002(3)	0.3785(3)	0.4855(4)	0.0171(7)
O3	0.8573(3)	0.4101(3)	0.5240(4)	0.0162(6)
O4	0.0976(4)	0.3368(3)	0.7682(4)	0.0211(7)
O5	0.8617(3)	0.4469(3)	0.2593(4)	0.0179(7)
O6	0.3428(4)	0.3452(3)	0.4366(4)	0.0211(7)
O7	0.3976(4)	0.5133(4)	0.7059(5)	0.0272(8)
O8	0.3387(4)	0.3026(3)	0.7217(4)	0.0216(7)
O9	0.0624(4)	0.1634(3)	0.5087(4)	0.0208(7)
O10	0.8267(4)	0.2173(4)	0.2602(4)	0.0259(8)
O11	0.0690(4)	0.2045(3)	0.2216(4)	0.0211(7)
O12	0.6917(4)	0.9225(4)	0.2572(5)	0.0303(9)
O13	0.1087(4)	0.4158(3)	0.2028(4)	0.0205(7)
O14	0.3233(4)	0.1610(4)	0.1727(5)	0.0309(9)
O15 (H ₂ O)	0.3233(5)	0.6322(4)	0.3650(5)	0.0304(9)
O16 (H ₂ O)	0.6534(5)	0.3356(5)	0.9410(6)	0.0363(10)
O17 (H ₂ O)	0.1276(5)	0.8986(4)	0.4076(6)	0.0356(10)
O18 (H ₂ O)	0.3941(4)	0.8564(4)	0.3734(5)	0.0290(9)
O19 (H ₂ O)	0.0597(6)	0.7330(6)	0.0977(6)	0.0499(14)
O20 (H ₂ O)	0.1559(5)	0.9398(4)	0.0817(5)	0.0339(10)
O21 (H ₂ O)	0.3459(6)	0.4093(5)	0.0702(6)	0.0452(12)
O22 (H ₂ O)	0.4179(7)	0.8878(7)	0.0055(7)	0.0498(13)
H1	0.472(7)	0.824(6)	0.366(7)	0.02(2)
H2	0.033(7)	0.744(7)	0.011(9)	0.03(2)
H3	0.384(6)	0.928(6)	0.397(7)	0.03(2)
H4	0.272(7)	0.613(6)	0.397(8)	0.02(2)
H5	0.093(7)	0.978(7)	0.424(8)	0.05(2)
H6	0.677(9)	0.311(9)	0.023(11)	0.04(3)
H7	0.051(7)	0.886(7)	0.395(8)	0.03(2)
H8	0.004(7)	0.722(7)	0.138(8)	0.05(2)
H9	0.118(8)	0.014(7)	0.106(9)	0.04(2)
H10	0.221(8)	0.930(7)	0.046(9)	0.06(2)
H11	0.345(8)	0.389(8)	-0.007(10)	0.08(3)
H12	0.281(9)	0.409(8)	0.089(10)	0.03(3)
H13	0.401(12)	0.958(12)	0.019(13)	0.08(5)
H14	0.639(9)	0.414(9)	0.963(11)	0.11(3)
H15	0.368(7)	0.566(7)	0.320(8)	0.05(2)
H16	0.487(12)	0.866(11)	0.064(14)	0.16(5)

Примечание. Для атомов водорода приведены значения изотропных температурных факторов.

Таблица 3. Межатомные расстояния, Å

V1-октаэдр		V2-октаэдр		V3-октаэдр		V4-октаэдр	
V1-O13	1.686(3)	V2-O7	1.608(4)	V3-O10	1.605(4)	V4-O14	1.608(4)
O4	1.701(3)	O6	1.830(4)	O11	1.814(3)	O1	1.835(4)
O5	1.905(3)	O8	1.838(4)	O9	1.843(4)	O6	1.849(4)
O3	1.936(3)	O5	1.974(3)	O5	1.995(3)	O11	1.915(4)
O2	2.117(3)	O3	2.012(3)	O3	2.016(3)	O13	2.058(4)
O2	2.131(3)	O2	2.243(3)	O2	2.229(3)	O2	2.304(3)
Среднее	1.913	Среднее	1.918	Среднее	1.917	Среднее	1.928
V5-октаэдр		Zn-октаэдр		К-десятивершинник			
V5-O12	1.602(4)	Zn-O17	2.066(4)	K-O22	2.767(5)		
O1	1.839(4)	O19	2.066(5)	O10	2.786(4)		
O8	1.876(4)	O20	2.074(4)	O6	2.802(4)		
O9	1.897(4)	O16	2.096(4)	O15	2.936(5)		
O4	2.022(4)	O15	2.097(4)	O14	2.979(4)		
O2	2.342(3)	O18	2.119(4)	O18	3.006(5)		
Среднее	1.930	Среднее	2.086	O12	3.040(4)		
				O7	3.060(4)		
				O21	3.084(6)		
				O17	3.260(6)		
				Среднее	2.972		

Таблица 4. Геометрические характеристики водородных связей

$D-H \cdots A$	$d(D-H)$, Å	$d(H \cdots A)$, Å	Угол DHA	$d(D-A)$, Å
O18-H1...O8	0.78(8)	2.19(8)	162(6)°	2.947(6)
O18-H1...O6		2.60(6)	118(5)	3.045(6)
O18-H1...O1		2.58(8)	131(5)	3.145(7)
O19-H2...O11	0.74(7)	2.07(7)	171(8)	2.802(6)
O18-H3...O1	0.74(6)	2.03(6)	164(8)	2.750(5)
O15-H4...O3	0.82(8)	1.88(8)	173(7)	2.692(7)
O17-H5...O9	0.80(7)	1.93(7)	163(8)	2.707(5)
O16-H6...O10	0.77(9)	2.33(9)	161(12)	3.066(6)
O17-H7...O9	0.86(9)	2.01(8)	148(6)	2.774(7)
O19-H8...O4	0.85(9)	1.96(9)	170(7)	2.793(8)
O20-H9...O11	0.76(8)	2.03(8)	164(9)	2.770(5)
O21-H10...O22	0.82(9)	2.11(10)	167(7)	2.909(10)
O21-H11...O8	0.65(8)	2.32(8)	175(10)	2.970(6)
O21-H12...O13	0.78(11)	2.35(10)	169(8)	3.115(8)
O22-H13...O14	0.71(12)	2.29(12)	150(12)	2.926(8)
O16-H14...O21	0.81(10)	2.14(11)	152(10)	2.877(8)
O16-H14...O7	0.78(7)	2.37(8)	132(7)	2.951(7)
O15-H15...O21		2.44(7)	141(7)	3.090(6)
O22-H16...O12	0.73(12)	2.51(12)	148(12)	3.155(9)

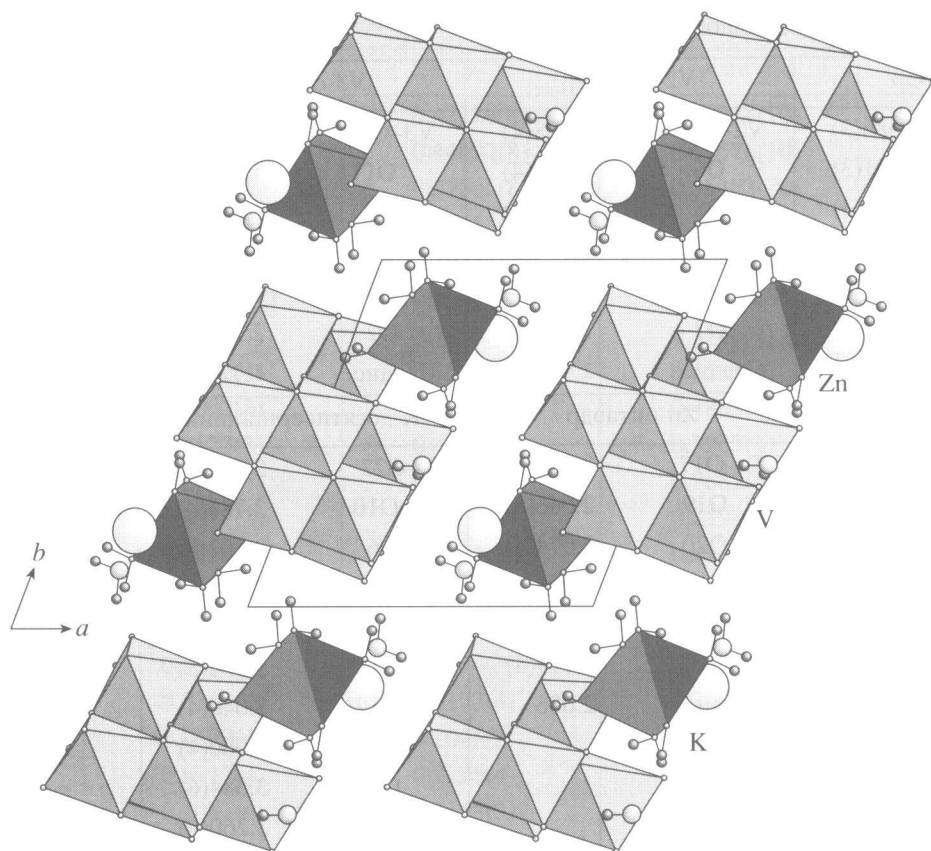


Рис. 2. Кристаллическая структура $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ в проекции ab . Атомы К показаны шарами.

Все вычисления проведены с помощью программы SHELXL [6]. Использованы кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию из [7]. Структура уточнена в полноматричном анизотропном приближении с учетом поглощения и вторичной изотропной экстинкции. Позиции 16 независимых атомов водорода были локализованы на разностном синтезе электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Координаты базисных атомов с эквивалентными температурными факторами и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Геометрические характеристики водородных связей – в табл. 4.

Атомы цинка в кристаллической структуре образуют изолированные октаэдрические комплексы $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$. Расстояния Zn–O в октаэдре меняются от 2.066 до 2.119 Å и закономерно больше соответствующих величин в Mg-октаэдре в изоструктурном гуммерите $K_2Mg_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$, где они лежат в интервале от 2.052 до 2.100 Å. Координационный полиэдр калия представляет собой неправильный десятивершинник, в котором межатомные расстояния находятся в пределах от 2.767 до 3.260 Å.

Пять кристаллографически независимых атомов V формируют декаванадатный десятиядерный кластер. Объединенные ребрами V-октаэдры сильно искажены, причем можно выделить два типа искажений V-октаэдров в структуре. Укороченные две связи $V1-O13 = 1.686$ Å и $V1-O4 = 1.701$ Å в октаэдре V1O6 (с углом между ними $107.49(2)^\circ$) на фоне остальных четырех расстояний V–O в интервале от 1.905 до 2.131 Å свидетельствуют о стремлении ванадия к конфигурации VO_2 , характерной для некоторых ванадийсодержащих соединений (например, KVO_3 и $KVO_3 \cdot H_2O$) [2]. Ванадил-ионы VO можно выделить в связи с остальными четырьмя независимыми атомами V. Так, в октаэдрических комплексах вокруг атомов V2, V3, V4 и V5 выделяется по одной укороченной (1.602–1.608 Å) и одной увеличенной (2.229–2.342 Å) связи V–O, а V-полиэдры могут быть интерпретированы как искаженные псевдотетрагональные бипирамиды.

Декаванадатные кластеры ($V_{10}O_{28}$) и октаэдры $Zn(H_2O)_6$ в кристаллической структуре связаны между собой водородными связями, образуя слои, параллельные плоскости ab . Атомы калия располагаются в этих же слоях, чередуясь с декаванадатными группами вдоль оси a (рис. 2). В направ-

Таблица 5. Локальный баланс валентностей

Атом	V1	V2	V3	V4	V5	Zn	K	H1	H2	H3	H4	H5	H6
O1				0.92	0.91			0.02		0.20			
O2	0.43	0.30	0.34	0.26	0.23								
	0.41												
O3	0.70	0.57	0.56								0.23		
O4	1.32				0.55								
O5	0.76	0.63	0.60										
O6		0.93		0.88			0.16	0.04					
O7		1.69					0.08						
O8		0.91			0.82			0.05					
O9			0.90		0.78							0.22	
O10			1.71				0.17						0.09
O11			0.97	0.74					0.17				
O12					1.72		0.09						
O13	1.37			0.50									
O14				1.69			0.10						
O15						0.35	0.11				0.77		
O16						0.35							0.91
O17						0.38	0.05					0.78	
O18						0.33	0.09	0.89		0.80			
O19						0.38			0.83				
O20						0.36							
O21							0.08						
O22							0.18						
ΣS_{ji}	4.99	5.03	5.08	4.99	5.01	2.15	1.11	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Атом	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	ΣS_{ij}	$ \delta $	
O1											2.05	0.05	
O2											1.97	0.03	
O3											2.06	0.06	
O4		0.18									2.05	0.05	
O5											1.99	0.01	
O6											2.01	0.01	
O7									0.06		1.83	0.17	
O8					0.11						1.89	0.11	
O9	0.18										2.08	0.08	
O10											1.97	0.07	
O11			0.18								2.06	0.06	
O12							0.13			0.07	2.01	0.01	
O13						0.08					1.95	0.05	
O14											1.79	0.21	
O15									0.89		2.12	0.12	
O16								0.86			2.12	0.12	
O17	0.82										2.03	0.03	
O18											2.11	0.11	
O19		0.82									2.03	0.03	
O20			0.82	0.87							2.05	0.05	
O21					0.89	0.92		0.14	0.05		2.08	0.08	
O22				0.13			0.87			0.93	2.11	0.11	
ΣS_{ij}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			

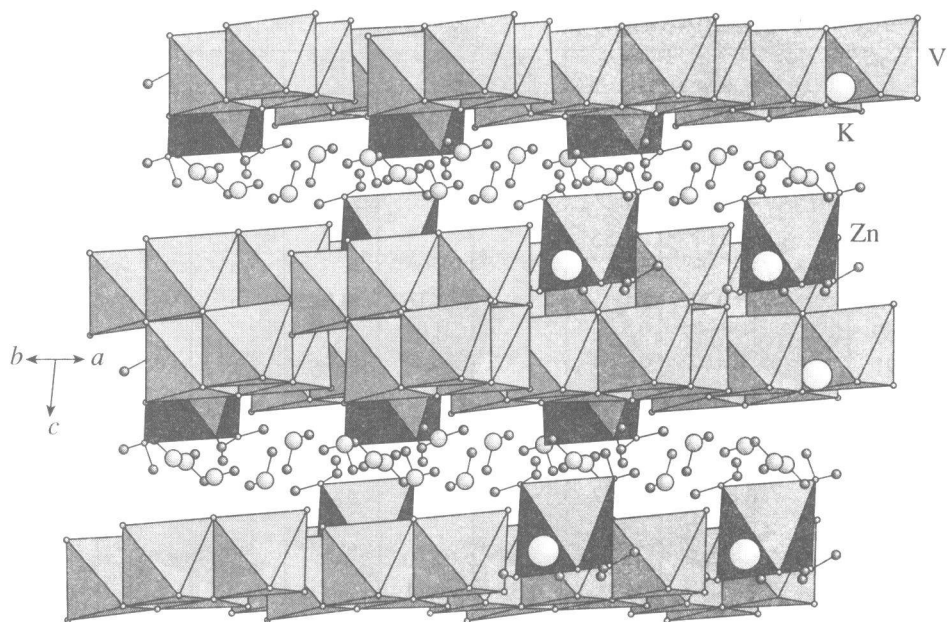


Рис. 3. (K, V, Zn)-слои в структуре $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$, связанные вдоль оси c молекулами воды в единую кристаллическую постройку.

лении оси c слои переложены молекулами воды (рис. 3).

Восемь независимых молекул воды в структуре играют разную кристаллохимическую роль. Шесть из них O15–O20 координируют атомы Zn, при этом O15, O17 и O18 участвуют также в координации атомов K. Две дополнительные молекулы воды O21 и O22 входят лишь в координационную сферу калия. Атомы O21 и O22 выполняют в структуре функцию не только доноров (молекулы H_2O), но также и акцепторов водородных связей (табл. 4). Водородные связи, играющие важную роль в стабилизации данной структуры, как обычно для неорганических соединений, асимметричны и существенно нелинейны. Система водородных связей осложнена наличием так называемых “вилочных” связей, действующих в структуре между молекулой воды O15 и двумя акцепторами и молекулой воды O18 и тремя акцепторами водородных связей (табл. 4).

Локализация 16 атомов водорода позволила нам рассчитать локальный баланс валентностей [8] в структуре с учетом вклада протонов [9] (табл. 5). Критерий качества баланса, рассчитанный для атомов кислорода [10] и равный 3.6%, свидетельствует о надежности полученных структурных данных. Использование параметров и рас-

четной функции из [10] приводит к близким результатам при критерии качества баланса 3.2%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 00–05–64312 и 00–15–98582).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans H.T., Mrose M.E., Marvis R. // Amer. Miner. 1955. V. 40. P. 314–315.
2. Evans H.T. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 967–977.
3. Swallow A.G., Ahmed F.R., Barnes W.H. // Acta cryst. 1966. V. 21. P. 397–405.
4. Автамонова Н.В., Трунов В.К., Макаревич Л.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. С. 350–356.
5. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / Под ред. В.К. Вайнштейна. М.: Наука, 1980. 407 с.
6. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the refinement of crystal structures from diffraction data. Göttingen: Univ. Göttingen, 1997.
7. International Tables of Crystallography / T. Hahn Ed. Dordrecht: D. Riedel, 1995. V. A.
8. Урусов В.С., Орлов И.П. // Кристаллография. 1999. Т. 44. С. 736–760.
9. Brown I.D. // Acta cryst. 1976. V. A32. P. 24–31.
10. Пятенко Ю.А. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 773–779.