

## СТРУКТУРА И СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ДВОЙНОГО ТЕТРАЦИКЛОФОСФАТА АММОНИЯ И ЛАНТАНА

*Хусаинова Р.Ю. к.х.н., и.о.проф., ИГД и ГТ им. У. Асаналиева КГТУ. им. И.Раззакова, Кыргызстан, 720001, г. Бишкек, пр. Чуй 215*

Соединение  $\text{NH}_4\text{LaP}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. C2/c, параметры элементарной ячейки:  $a=8,643(2)$ ;  $b=12,015(8)$ ;  $c=14,909(5)$  Å,  $\beta=90,65(5)^\circ$ ;  $V=1548,1\text{Å}^3$ ;  $d_x=2,70\text{г/см}^3$ ;  $Z=4$ .

Фосфорнокислородной анион имеет форму тетрациклов с собственной симметрией 1. Структура решена методом тяжелого атома. Координаты атомов La,  $\text{NH}_4$  найдены из анализа функции Паттерсона, атомы P и O из распределений электронных плотностей, из нулевого синтеза локализованы только два атома водорода от одной молекулы воды.

**Ключевые слова:** моноклинная сингония, циклотетрафосфат, электронная плотность, конденсированный, координат, симметрия, компонент, локализация.

## STRUCTURE AND SYNTHESIS OF CRYSTALLINE HYDRATE OF AMMONIUM AND LANTHANUM DOUBLE TETRACYCLOPHOSPHATE.

*Khusainova R.Yu., Institute of Mining and Mining and Technologies named after academician U. Asanaliyev of KSTU named after I.Razzakov, 215 Chui avenue, 720001, Bishkek, Kyrgyzstan.*

Compound  $\text{NH}_4\text{LaP}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the monoclinic system, pr. C2 / c, the parameters of the unit cell:  $a = 8.643 (2)$ ;  $B = 12,015 (8)$ ;  $C = 14.909 (5)$  Å,  $\beta = 90.65 (5)^\circ$ ;  $V = 1548.1\text{Å}^3$ ;  $D_x = 2.70 \text{ g / cm}^3$ ;  $Z = 4$ .

The phosphoric acid anion has the form of tetracycles with intrinsic symmetry 1. The structure is solved by the heavy atom method. The coordinates of La,  $\text{NH}_4$  atoms are found from the analysis of the Patterson function, the P and O atoms from the electron density distributions, only two hydrogen atoms from one molecule of water are localized from the zero-point synthesis.

**Key words:** monoclinic syngony, cyclotetraphosphate, electron density, condensed, coordinates, symmetry, component, localization.

Выявление особенностей атомного строения играет огромную роль в поиске новых материалов с заданными свойствами. Однако, если структуры кристаллов конденсированных фосфатов РЗЭ и щелочных металлов, полученных из расплавов полифосфорных кислот исследованы достаточно полно, то кристаллогидраты этих соединений, полученных из метастабильных гомогенных водных растворов тетрациклофосфата аммония и азотнокислого лантана, практически не изучены.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры  $\text{NH}_4\text{LaP}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и описан синтез получения кристаллогидратов общего состава  $\text{M}^1\text{Ln}(\text{PO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Один из возможных способов синтеза этих соединений основан на взаимодействии в водном растворе циклотетрфосфата щелочных металлов и аммония с нитратами РЗЭ [1].

В системе  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12} - \text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при непосредственном взаимодействии исходных компонентов в мольном отношении.

$n = (\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}:\text{La}(\text{NO}_3)_3=1:1$  первоначально в метастабильном гомогенном растворе образуется соединение  $(\text{NH}_4)\text{LaP}_4\text{O}_{12}$ , в течение времени протекает вторичная реакция первого рода с кристаллизацией исходного соединения без его разложения:



Таблица 1.

Координаты атомов и индивидуальные тепловые параметры

Атом	x	y	z	B
Er	0,0	0,1041(7)	0,250	0,66(2)
P(1)	0,3828(3)	0,4102(3)	0,0835(2)	0,80(9)
P(2)	0,2896(3)	0,4661(3)	0,4224(2)	0,85(9)
K	0,0	0,4644(5)	0,250	3,2(2)
O(1)	0,4426(9)	0,3980(8)	0,4501(6)	1,2(3)
O(2)	0,2086(10)	0,0681(7)	0,0075(6)	1,1(3)
O(3)	0,1322(10)	0,0073(8)	0,3558(5)	1,2(3)
O(4)	0,3310(11)	0,298(8)	0,1163(6)	1,7(4)
O(5)	0,1925(10)	0,0154(9)	0,1688(5)	1,3(3)
O(6)	0,1530(10)	0,3004(9)	0,4405(6)	1,3(3)
O(7)	0,0323(11)	0,2405(9)	0,1348(7)	1,8(4)
O(8)	0,4597(12)	0,1253(9)	0,3837(7)	2,0(4)
O(9)	0,2359(11)	0,2115(8)	0,2780(6)	1,7(3)
H(1)	0,03	0,29	0,38	
H(2)	0,00	0,19	0,37	

Образующиеся соединения  $(\text{NH}_4)\text{LaP}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  малорастворимы в воде. Кристаллы отфильтровывали через фильтр Шотта и отмывали от  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  раствором ацетон: воде = 1:2, затем ацетоном. Кристаллы высушивали при  $80^\circ\text{C}$  и определяли количество молекул кристаллизационной воды прокаливанием при  $500^\circ\text{C}$  по разности весов.

Трехмерной набор интенсивностей получен на автоматическом дифрактометре «Синтекс Р21», Мо-излучение, методом сканирования.

$0/2\theta(2\theta_{\text{макс}}=65^\circ)$ . Получено 2548 наблюдаемых независимых рефлексов.

Поглощение учтено по экспериментальным кривым пропускания. Расчеты выполнены по программе системы XTL на ЭВМ «NOVA-1200» Окончательный  $R_{\text{hkl}}=0,055$ .

$(\text{NH}_4)\text{LaP}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. C2/c, Параметры элементарной ячейки:  $a=8,643(2)$ ;  $b=12,015(8)$ ;  $c=14,909(5)\text{Å}$ ,  $\beta=90,65(5)^\circ$ ,  $V=1548,1\text{Å}^3$ ,  $d_x=2,70\text{г/см}^3$ ,  $Z=4$ .

Структура решена методом тяжелого атома. Координаты атомов La,  $\text{NH}_4$  найдены из анализа функции Паттерсона, атомы P и O из распределений электронных плотностей, из нулевого синтеза локализованы только два атома водорода от одной молекулы воды. Уточнение структуры проводилось методом наименьших квадратов. Координаты атомов и индивидуальные тепловые параметры представлены в табл. 1.

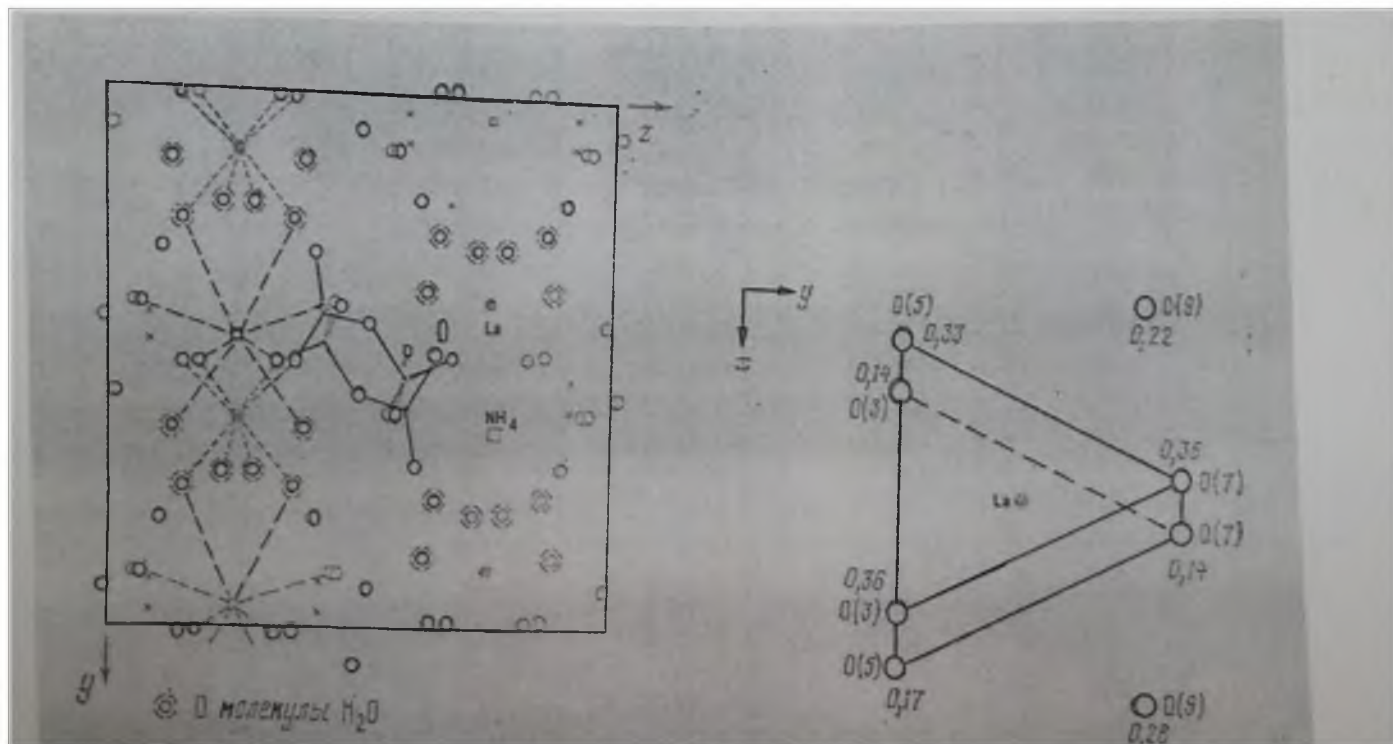


Рис.1. Фосфоркислородный анион

Рис.2. Форма координационного полиэдра LaO<sub>8</sub>

Как видно из рис.1, фосфор кислородный анион имеет форму тетрациклов с собственной симметрией 1. На ячейку приходится четыре цикла. В координации La<sup>3+</sup> принимают участие четыре атома кислорода из восьми концевых и четыре атома кислорода от шести молекул воды.

Полиэдры LaO<sub>8</sub> в форме искаженных тригональных двух шапочных призм изолированы друг от друга (рис.2.). кратчайшее расстояние La-La=7,400(1)Å. Расстояние La-O меняются в пределах – 2,293(9)-2357(9)Å (табл.2.). Концевые атомы кислорода, не принимающие участие в координации La<sup>3+</sup> образую самые короткие связи P – O<sub>конц.</sub> (табл.2.). В координации иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> участвуют также восемь атомов кислорода – четыре концевых и четыре от молекулы воды. Нерегулярные восьми вершинники NH<sub>4</sub>O<sub>8</sub> изолированы друг от друга. Полиэдры LaO<sub>8</sub> и NH<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, связываясь общими ребрами, образуют цепочки, направленные по оси y. Кратчайшее расстояние NH<sub>4</sub> – La в цепочке равно 4,244(1)Å.

Таблица 2.

Межатомные расстояние (А) и валентные углы (град) в структуре NH<sub>4</sub>LaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·6H<sub>2</sub>O

P(1)-P(2)	2,912(4)			La – O(3)	2·2,293(9)
P(1)-O(1)	1,602(9)	P(2)-O(1)	1,605(9)	O(5)	2·2,357(9)
O(2)	1,583(9)	O(2)	1,612(9)	O(7)	2·2,349(10)
O(3)	1,483(9)	O(5)	1,492(9)	O(9)	2·2,412(9)
O(4)	1,503(10)	O(6)	1,475(10)	NH <sub>4</sub> -O(5)	2·2,972(9)
O(1)-O(2)	2,478(12)	O(1)-O(2)	2,511(13)	O(6)	2·2,224(10)
O(3)	2,537(13)	O(5)	2,539(12)	O(7)	2·2,205(12)
O(4)	2,508(13)	O(6)	2,505(12)	O(8)	2·2,801(11)

**Известия КГТУ им. И.Раззакова 43/2017**

O(2)-O(3)	2,517(12)	O(2)-O(5)	2,492(12)	O(7)-H(1)	0,88
O(4)	2,468(13)	O(6)	2,504(13)	H(2)	0,64
O(3)-	2,566(14)	O(5)-O(6)	2,555(13)	H(1)O(7)H(2)	111,0
O(4)O(1)P(1)O					
(2)	102,2(5)	O(1)P(2)O(2)	102,6(5)		
O(1)P(1)O(3)	110,6(5)	O(1)P(2)O(5)	110,1(5)		
O(1)P(1)O(4)	107,7(5)	O(1)P(2)O(6)	108,8(5)		
O(2)P(1)O(3)	110,3(5)	O(2)P(2)O(5)	106,8(5)		
O(2)P(1)O(4)	106,2(5)	O(2)P(2)O(6)	108,4(5)		
O(3)P(1)O(4)	118,5(5)	O(5)P(2)O(6)	118,9(6)		

Несколько укороченные расстояние между атомами кислорода воды.

O(7) – O(9) – 2,693(13); O(7) – O(6) – 2,700 (14); O(8) – O(4)- 2,750(1)Å

(табл.2.) предполагают наличие водородных связей между ними. Возможно поэтому концевые атомы кислорода O(4) и O(6) не принимают участие в координации  $La^{3+}$ , уступая место атомом кислорода воды.

Отмечается структурное сходство кристаллов данного соединения с  $KHSe(PO_3)_5[2]$  и  $K_2Nd(PO_3)_5[3]$ . Форма циклов  $NH_4LaP_4O_{12} \cdot 6H_2O$  сохраняет форму петли (незамкнутого тетрацикла) полифосфатной цепочки в кислом полифосфате аммония и церия и двойном полифосфате калия и неодима. Форма координационных полиэдров  $LaO_8$  во всех трех соединениях идентична. Повышение симметрии кристаллов  $NH_4LaP_4O_{12} \cdot 6H_2O$  (пр.гр.C2/c) по сравнению с таковой в  $KHSe(PO_3)_5[2]$  и  $K_2Nd(PO_3)_5[3]$  (пр.гр.Cc) и некоторое увеличение периодов элементарной ячейки вызваны, по-видимому, размещением шести молекул воды в полостях структурного остова, остающихся пустыми в соединении (3). Следует ожидать, что представленный структурный тип не будет существенно меняться с изменением размера катиона  $M^+$  и количество молекул кристаллизационной воды.

**Список литературы**

1. Палкина К.К., Красников В.В., Констант З.А.//Изв. АН СССР.Неорган. материалы.1981.Т.17.№7.С.1243.
2. Палкина К.К.,Саженок А.Ю. Максимова С.И.,Чибискова Н.Т. Маслобоев В.А.// Журн.Неорганич.химии. 1989.Т.34.№5.
3. Хусаинова Р.Ю.,Мирошникова Л.С.,Колесникова З.В.,Мустаев А.К., и др. // Тез.докл.Всес.конф. »Фосфаты – 87» Ташкент ,1987.с.605.