

В. И. ВАВИЛИН, В. М. ИОНОВ, В. В. ИЛЮХИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РОМБИЧЕСКОГО
СМЕШАННОГО ИОДАТА КАЛИЯ $KJO_3 \cdot HJO_3$**

Бесцветные кристаллы нового смешанного К-иодата получены из водного раствора в интервале температур $45^\circ - 30^\circ C$; данные химического анализа приводили к формуле $KJO_3 \cdot HJO_3$ (¹). Отобранные для рентгеновской съемки монокристаллы относятся к ромбической симметрии. В уточненной ячейке $a=8,604$; $b=7,508$; $c=19,548 \text{ \AA}$, при плотности $\rho=4,10 \text{ г/см}^3$ содержится $Z=8$ единиц $KJO_3 \cdot HJO_3$. Экспериментальный набор составили 1695 ненулевых F_{hkl}^2 (МоК $_{\alpha}$ -излучение, дифрактометр «Хильгер»). Поправка на поглощение не вводилась. Вытекающей из закономерных погасаний рентгеновской группе $mmmPca$ — соответствуют две федоровские (ф.г.): $D_{2h}^{11}=Pcat$ и $C_{2v}^5=Pca2_1$. Предпочтение гемиядри стдано на основании обнаруженного пьезоэффекта; эта низшая группа подтвердилась анализом $P(uvw)$ по (²).

Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ расшифрована по алгоритму кратных пиков с использованием двух произвольных исходных векторов (^{3, 4}). 16 атомов, выделенных на копии основной системы, оказалось возможным связать элементами симметрии ф.г. $Pca2_1$ в четыре кристаллически независимых комплекса. Координаты этих атомов приняты за исходные (с рассеивающей способностью J) при построении первых синтезов $\rho(xyz)$, на которых были локализованы сначала два К, а затем и 12 атомов О при R-факторе, равном 0,12. Уточнение методом наименьших квадратов позиционных параметров и введение общей тепловой поправки $B_0=0,26 \text{ \AA}$ снизило R_{hkl} до 0,08 (обращение к индивидуальным тепловым поправкам не приводило к существенному его изменению; $R_{hkl} \sim 0,075$).

Заключительные координаты базисных атомов приводятся в табл. 1; основные межатомные расстояния — в табл. 2.

Для каждого из четырех кристаллографически независимых атомов J можно выделить «нормальную» (у пятивалентного J) зонтичную конфи-

Таблица 1

$KJO_3 \cdot HJO_3$. Координаты базисных атомов

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{ \AA}^2$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{ \AA}^2$
J ₁	0,3274	0,1920	0,0017	0,15	O ₂₁	0,1262	0,8994	0,0267	0,27
J ₂	0,2267	0,6916	0,0060	0,14	O ₂₂	0,4120	0,7883	0,0364	1,18
J ₃	0,3161	0,0533	0,3321	0,27	O ₂₃	0,2530	0,7179	0,9140	0,71
J ₄	0,2529	0,4650	0,1904	0,34	O ₃₁	0,2745	0,9195	0,2554	0,96
K ₁	0,0160	0,4770	0,3534	0,72	O ₃₂	0,1207	0,1241	0,3572	0,55
K ₂	0,0334	0,0082	0,1577	1,14	O ₃₃	0,3938	0,2444	0,2850	0,43
O ₁₁	0,1470	0,2717	0,9620	0,71	O ₄₁	0,1935	0,6457	0,1356	1,39
O ₁₂	0,4393	0,3930	0,9869	0,00	O ₄₂	0,2566	0,5914	0,2713	1,02
O ₁₃	0,2831	0,2228	0,0916	0,87	O ₄₃	0,0692	0,3528	0,2050	1,14

гурацию:

$J_1-O=1,81-1,84 \text{ \AA}$ при $O-O=2,72-2,81 \text{ \AA}$,

$J_2-O=1,82-1,85 \text{ \AA}$ при $O-O=2,60-2,81 \text{ \AA}$,

$J_3-O=1,83-1,84 \text{ \AA}$ при $O-O=2,71-2,89 \text{ \AA}$,

$J_4-O=1,80-1,85 \text{ \AA}$ при $O-O=2,74-2,80 \text{ \AA}$.

Кроме того, для двух первых J можно выделить по четверке «межионных» связей: $J_1-O=2,71-3,19$ и $J_2-O=2,57-3,34 \text{ \AA}$ соответственно; для двух других — по три: $J_3-O=2,98-3,04$ и $J_4-O=2,67-3,06 \text{ \AA}$. Крупные щелочные катионы K расположены в девятивершинниках. 9 соседей атома K_1 достаточно четко разбиваются на две группы: пять относятся к первой координационной сфере (2,70; 2,71; 2,76; 2,80; 2,80) и 4 более удаленные (2,94; 2,98; 3,08; 3,17) — ко второй (см. также (5)). K_2 -полиэдр — скорее восьмивершинник, в котором 6 лигандов составляют основную группу

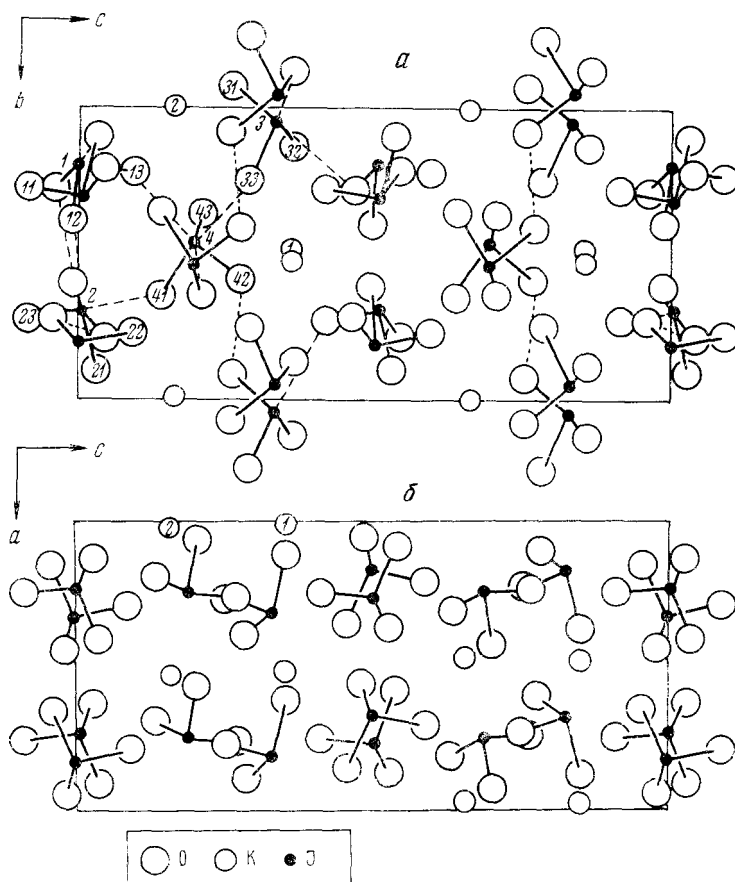


Рис. 1. $KJO_3 \cdot H_2O$. a — проекция структуры на плоскость (100). Выделены: сплошной линией — связь $J-O$ из первой координационной сферы, штриховой — связи $J-O$ из второй координационной сферы; точечным пунктиром показаны предполагаемые водородные связи

b — проекция структуры на плоскость (010)

КЮ₃·НЮ₃. Межатомные расстояния, Å

J ₁ — O ₁₃ 1,81	J ₂ — O ₂₃ 1,82	J ₃ — O ₃₃ 1,83	J ₄ — O ₄₁ 1,80
O ₁₂ 1,81	O ₂₁ 1,83	O ₃₂ 1,83	O ₄₃ 1,81
O ₁₁ 1,84	O ₂₂ 1,85	O ₃₁ 1,84	O ₄₂ 1,85
O ₁₃ — O ₁₂ 2,76	O ₂₃ — O ₂₁ 2,81	O ₃₃ — O ₃₁ 2,71	O ₄₁ — O ₄₂ 2,74
O ₁₁ 2,81	O ₂₂ 2,81	O ₃₂ 2,89	O ₄₃ 2,80
O ₁₂ — O ₁₁ 2,72	O ₂₁ — O ₂₂ 2,60	O ₃₂ — O ₃₁ 2,84	O ₄₂ — O ₄₃ 2,74
J ₁ — O ₂₁ [*] 2,71	J ₂ — O ₄₁ 2,57	J ₃ — O ₃₂ [*] 2,98	J ₄ — O ₁₃ 2,67
O ₂₁ 2,84	O ₁₂ [*] 2,58	O ₂₃ [*] 3,04	O ₃₃ 2,76
O ₃₂ [*] 2,91	O ₁₂ 2,92	O ₁₁ [*] 3,04	O ₄₃ [*] 3,06
O ₂₂ 3,19	O ₁₁ 3,34		
K ₁ — O ₃₃ [*] 2,70	K ₁ — O ₂₃ [*] 2,94	K ₂ — O ₄₃ 2,77	K ₂ — O ₂₂ [*] 3,01
O ₁₂ 2,71	O ₂₃ [*] 2,98	O ₂₁ 2,80	O ₁₃ [*] 3,05
O ₄₂ 2,76	O ₄₃ 3,08	O ₃₁ 2,90	O ₄₁ 3,08
O ₃₂ 2,80	O ₁₁ [*] 3,17	O ₃₁ [*] 2,98	O ₃₃ 3,35
O ₄₂ [*] 2,80		O ₁₃ 2,98	

Примечание. Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными операцией симметрии

(2,90; 2,98; 2,98; 3,01; 3,05; 3,08), а два приближены к центральному атому (2,77; 2,80). 9-й атом О удален на расстояние 3,35 Å.

В структурном остове смешанного К-подата (рис. 1) можно выделить бесконечные колонки из К-полиэдров, параллельные [100], на ячейку приходятся две независимые колонки из К₁- и К₂-полиэдров (одноименные связаны в колонку плоскостью *a*); две другие связаны с исходными плоскостями скольжения *c* (и одновременно осями 2₁). Между собой независимые колонки согласуются по ребрам К₁- и К₂-полиэдров * (внутри каждой колонки также имеет место реберная связь), образуя изогнутую (гофрированную) стенку, перпендикулярную [001]. Простенки — зазоры между исходной К-стенкой и связанной с ней осью 2₁ — заполнены J-зонтиками, в первом приближении изолированными. Эти Ю₃-группы как бы цементируют остов структуры. Если к характеристике J-полиэдра привлечь и вторую координационную сферу, то можно наметить мостики из (J—O)-связей между J-группами из разных простенков (рис. 1).

Авторы приносят благодарность О. А. Чихладзе за предоставление образцов монокристаллов.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Р. Иванов и др., Кристаллография, т. 18, 631 (1973). ² Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, т. 192, 70 (1970). ³ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, т. 9, 820 (1968). ⁴ Е. Н. Треушников, Автореф. канд. дисс., М., 1970. ⁵ Н. М. Мустафаев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 10, 805 (1965).

* Если К₂-полиэдр считать восьмивершинником, то — по вершинам.