

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КИСЛОГО СУЛЬФАТА-ИОДАТА КАЛИЯ

Объект нашего исследования — кристаллы кислого сульфата-иодата калия, выращенные из водного раствора эквимольной смеси KJO_3 и $KHSO_4$ при комнатной температуре. Бесцветные монокристаллы $K_2H[SO_4][JO_3]$ представляют собой квазигексагональные призмы, вытянутые вдоль оси b . В моноклинной ячейке $a=13,94\pm 0,06$ Å; $b=7,41\pm 0,03$ Å; $c=7,25\pm 0,03$ Å; $\gamma=93^\circ$ содержится $Z=4$ единицы указанного выше состава. Федоровская группа $P112_1/n$ определяется однозначно.

Таблица 1

$K_2H[SO_4][JO_3]$. Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые поправки

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{Å}^2$
J	0,0475 (1)	0,1923 (3)	0,1393 (2)	0,18 (1)
K ₁	0,3217 (3)	0,4006 (8)	0,1615 (7)	0,94 (5)
K ₂	0,5811 (3)	0,1667 (3)	0,1127 (7)	1,02 (5)
S	0,8415 (3)	0,4253 (3)	0,1505 (9)	0,55 (5)
O ₁	0,3913 (11)	0,0583 (27)	0,2405 (22)	1,05 (16)
O ₂	0,6334 (11)	0,0486 (27)	0,4544 (22)	1,18 (17)
O ₃	0,8760 (11)	0,2497 (27)	0,2152 (23)	0,92 (16)
O ₄	0,5066 (11)	0,4657 (27)	0,2984 (23)	0,68 (16)
O ₅	0,1745 (11)	0,1454 (26)	0,0659 (23)	1,04 (17)
O ₆	0,0786 (10)	0,2809 (25)	0,3676 (26)	1,17 (14)
O ₇	0,7375 (11)	0,4195 (27)	0,1756 (21)	0,87 (18)

Примечание. В скобках указаны погрешности определения (стандартные отклонения).

Экспериментальный материал получен на рентгенометре Вейсберга (995 независимых ненулевых отражений $h0l-h6l$, MoK_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,92 \text{ Å}^{-1}$) с цилиндрического образца. Интенсивности оценива-

лись по $2^{1/4}$ -шкале марок почернения; поглощение не учитывалось ($R=0,14$ мм; $\mu R=0,8$).

Анализ патерсоновского распределения $P(uvw)$ позволил однозначно локализовать тяжелый атом иода (¹), а также атомы S, K (²). Их координаты были приняты за исходные при построении синтеза $\rho(xyz)$, из которого определены остальные атомы (O). Полученная модель структуры уточнена в изотропном приближении методом наименьших квадратов ($R_{hkl}=0,082$ при $B_0=0,3 \text{ Å}^2$); после уточнения индивидуальных тепловых параметров R -фактор был снижен до 6,4%. Заключительные координаты и индивидуальные тепловые поправки сведены в табл. 1, а рассчитанные по ним межатомные расстояния и углы — в табл. 2.

Кристаллическая структура $K_2H[SO_4][JO_3]$ содержит пирамидальные (зонтичные) группы JO_3 почти правильной формы: два расстояния J—O=1,80 и 1,82 Å, а одно чуть более длинное J—O=1,90 Å при O—O=2,77–2,81 Å. При дополнении (как это принято (³⁻⁵)) пирамиды до пол-

ного октаэдра следует добавить еще три связи J—O=2,51; 2,82 и 2,92 Å; второй комплексный анион структуры — S-тетраэдр: S—O=1,46–1,49 Å (среднее 1,47) при ребрах O—O=2,38–2,44 Å (среднее 2,40). Каждый из двух независимых катионов K⁺ окружен по восьмивершиннику: K₁—O=2,75–3,02 и K₂—O=2,74–3,13 Å.

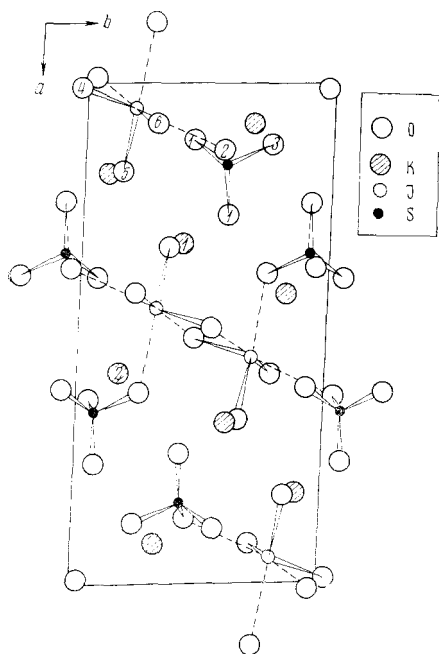


Рис. 1. K₂H[SO₄][JO₃]. Проекция структуры на плоскость (001)

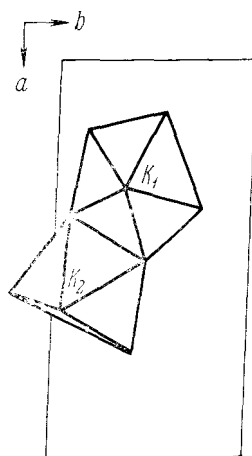


Рис. 2. K₂H[SO₄][JO₃]. K₁- и K₂-полиэдры

Основной структурного мотива K₂H[SO₄][JO₃] (рис. 1) следует считать волнообразные (синусоидальные) колонки из сочлененных по граням и вершинам K-полиэдров, параллельные [110]. Внутри каждой колонки K₁- и K₂-полиэдры (рис. 2), сменяя друг друга, расположены на двух высотах с длиной полу волны — два полиэдра. На ячейку приходится две колонки:

Таблица 2

K₂H[SO₄][JO₃]. Межатомные расстояния, Å

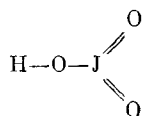
J-комплекс		S-тетраэдр			
J — O ₄ * 1,80	O ₄ * — O ₆ 2,77	S — O ₇ 1,46	O ₂ * — O ₇ 2,41	∠ O ₂ * — S — O ₇	110°40'
O ₆ 1,82	O ₅ 2,81	O ₁ * 1,47	O ₁ * 2,39	∠ O ₂ * — S — O ₁ *	108°52'
O ₅ 1,90	O ₆ — O ₃ 2,78	O ₂ * 1,48	O ₃ 2,42	∠ O ₂ * — S — O ₃	109°29'
O ₃ 2,51	∠ O ₄ * — J — O ₅	O ₃ 1,49	O ₇ — O ₁ * 2,44	∠ O ₇ — S — O ₁ *	112°49'
O ₄ * 2,82	98°45'		O ₃ 2,38	∠ O ₇ — S — O ₃	107°31'
O ₂ * 2,92	∠ O ₅ — J — O ₃		O ₁ * — O ₃ 2,38	∠ O ₁ * — S — O ₃	107°22'
	96°32'				

K-полиэдры

K ₁ — O ₁ 2,75	K ₁ — O ₆ * 2,91	K ₂ — O ₂ 2,74	K ₂ — O ₂ * 2,86
O ₄ 2,78	O ₇ * 2,92	O ₄ 2,84	O ₆ * 2,89
O ₅ 2,80	O ₅ * 2,95	O ₇ 2,84	O ₃ * 3,00
O ₃ * 2,80	O ₂ * 3,02	O ₁ 2,86	O ₁ * 3,13

Примечание. Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными операцией симметрии.

исходная и связанная с ней центром симметрии. В общей архитектуре расположение колонок таково, что положительная пучность одной совпадает с отрицательной (минимумом полуволны) другой и тем самым образуются параллельные [130] каналы. Поскольку колонки соединены между собой по вершинам и ребрам полиэдров, то возмникающую трехмерную постройку из К-полиэдров можно представить как чередование параллельных (130) стенок. В рассмотренных выше каналах помещаются попарно два S-тетраэдра и две J-группы [JO₃]. Все комплексные анионы изолированы; первые связаны винтовой осью 2₁₂, вторые — центром симметрии. Внешнее подобие в расположении К-стенок и S-тетраэдров в нашем соединении и в кислом К-сульфате KHSO₄ (6), казалось, дает основание для написания формулы смешанного сульфата-иодата калия в виде KHSO₄·KJO₃. Однако анализ конфигурации JO₃-группы фиксирует одно более длинное расстояние J—O (1,90 Å) на фоне двух более коротких (1,80 и 1,82 Å). Принимая вслед за (3-5) этот удаленный лиганд за гидроксил —ОН—, приходим к структурной форме группы



и более вероятной формуле соединения HJO₃·K₂SO₄.

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

Поступило
26 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Harker, J. Chem. Phys., v. 4, 381 (1936). ² Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, т. 192, № 1, 86 (1970). ³ A. F. Wells, Acta crystallogr., v. 2, 128 (1949). ⁴ G. Kemper, A. Vos, Canad. J. Chem., v. 50, 1134 (1972). ⁵ A. M. M. Lanfredi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, Acta crystallogr., v. B28, 1822 (1972). ⁶ L. H. Loopstra, C. H. MacGillavry, *ibid.*, v. 11, 349 (1958).