

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

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ДВУКИСЛОГО ИОДАТА КАЛИЯ $\text{KJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$

Бесцветные прозрачные монокристаллы этого соединения получены путем медленного выпаривания воды при комнатной температуре из раствора иодата калия в разбавленной серной кислоте ⁽¹⁾. На основании первичного химического анализа им была приписана формула $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ ⁽¹⁾; в триклинной ячейке: $a=8,199$; $b=8,174$; $c=8,256$ Å; $\alpha=119^\circ 57'$; $\beta=71^\circ 05'$; $\gamma=113^\circ 58'$ — предполагалось наличие трех таких формульных единиц. В отсутствие пьезоэффекта обе федоровские группы (ф.г.) симметрии — $P1$ и $\bar{P}1$ — казались равновероятными.

Экспериментальный материал составили ~2220 независимых ненулевых отражений F_{hkl}^2 (дифрактометр Хильгера — Уоттса; $\text{Mo K}\alpha$ -излучение; $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0,7$ Å⁻¹; кристалл в виде сферы диаметром ~0,024 см; $\mu R=1,38$), по ним построена трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$. Ее расшифровка осуществлена двумя независимыми методиками*: векторных подсистем ⁽³⁾ и ⁽⁴⁾.

Обе независимые расшифровки привели к одинаковому, но неожиданному результату, а именно к полному содержанию ячейки: двум «молекулам» $\text{KJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$, связанным центром симметрии. В рамках ф.г. $P1$ уточнение методом наименьших квадратов (м.н.к.) в изотропном приближении привело к $R_{hkl}=0,093$ (для $\bar{P}1$ тоже 0,093). Учет поглощения и вторичной экстинкции (эффективный размер блока мозаики $E \sim 4900 \pm 90$ Å) снизили R_{hkl} до 0,038 (уточнение м.н.к. в анизотропном приближении). Отвечающие этому значению R -фактора координаты базисных атомов и изотропные параметры приведены в ⁽⁵⁾, анизотропные тепловые параметры сведены в табл. 1, эллипсоиды тепловых колебаний — в табл. 2, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

В двухкислом иодате калия зафиксировано три независимые пирамидальные (зонтичные) группы JO_3 . В первой (табл. 3) расстояния $\text{J}_1\text{—O}$ почти равны: 1,804; 1,805; 1,826 Å при близких $\text{O—O}=2,711$; 2,743; 2,770 Å. Во второй пирамида более искажена: при двух коротких ребрах 1,788 и 1,803 Å, третье удлинено (1,867 Å), O—O расстояния также близки: 2,729; 2,759; 2,760 Å. В третьем J_3 -комплексе, в противоположность второму, выделяется одно короткое расстояние $\text{J}_3\text{—O}=1,781$ Å на фоне двух более длинных 1,856 и 1,879 Å.

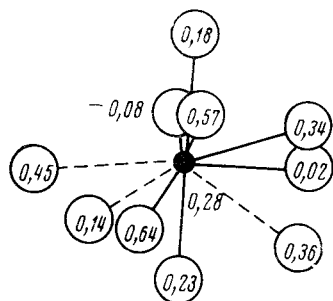


Рис. 1. Окружение щелочного катиона K^+ в проекции (100). Числа показывают высоту z в сотых долях оси ячейки a . Штриховыми линиями отмечены связи K—O до лигандов, удаленных на 3,285–3,433 Å

* Процесс расшифровки подробно рассмотрен в ⁽²⁾.

Таблица 1

Анизотропные параметры тепловых колебаний базисных атомов

АТОМЫ	$B(11)$	$B(22)$	$B(33)$	$B(12)$	$B(23)$	$B(13)$
J_1	0,00436(10)	0,00599(13)	0,00507(11)	0,00437(16)	0,00388(18)	-0,00046(15)
J_2	0,00720(12)	0,00620(13)	0,00557(12)	0,00642(18)	0,00401(19)	0,00115(16)
J_3	0,00541(11)	0,00911(14)	0,00540(11)	0,00514(18)	0,00705(19)	-0,00031(15)
K	0,00780(39)	0,01093(50)	0,01374(52)	0,00613(72)	0,00930(85)	-0,00315(71)
O_{11}	0,00522(115)	0,01425(181)	0,01208(159)	0,00959(236)	0,00979(280)	0,00070(211)
O_{12}	0,01058(142)	0,01408(178)	0,00809(139)	0,01250(261)	0,01099(263)	-0,00088(221)
O_{13}	0,00763(126)	0,00706(142)	0,00835(136)	0,00343(215)	0,00062(228)	-0,00099(206)
O_{21}	0,00656(122)	0,00970(155)	0,01373(167)	0,00422(222)	0,01316(272)	-0,00167(223)
O_{22}	0,00768(108)	0,01189(135)	0,00692(108)	0,00853(198)	0,00101(198)	0,00146(170)
O_{23}	0,00905(109)	0,01216(137)	0,00890(118)	0,01345(204)	0,00549(210)	-0,00403(180)
O_{31}	0,00931(108)	0,01263(138)	0,00665(106)	0,01083(199)	0,00795(201)	-0,00014(168)
O_{32}	0,00926(112)	0,01117(134)	0,00859(113)	0,01324(202)	0,00962(206)	0,00165(176)
O_{33}	0,00727(100)	0,00948(123)	0,00982(120)	0,00310(178)	0,01077(203)	-0,00262(172)

Примечание. В скобках приведены стандартные отклонения.

Таблица 2

KJO₃·2HJO₃. Эллипсоиды тепловых колебаний (э.т.к.) базисных атомов

АТОМЫ	Главные оси э.т.к.	σ вдоль главных осей э.т.к., Å	Углы между главными осями э.т.к. и кристаллографическими осями			АТОМЫ	Главные оси э.т.к.	σ вдоль главных осей э.т.к., Å	Углы между главными осями э.т.к. и кристаллографическими осями		
			$\angle(a)$	$\angle(b)$	$\angle(c)$				$\angle(a)$	$\angle(b)$	$\angle(c)$
J_1	1	0,1234	82°	151°	39°	O_{21}	1	0,1879	80°	90°	30°
	2	0,1184	52°	82°	53°		2	0,1381	139°	26°	116°
	3	0,1009	141°	62°	78°		3	0,1340	129°	116°	76°
J_2	1	0,1523	27°	102°	54°	O_{22}	1	0,2046	65°	158°	38°
	2	0,1276	92°	144°	44°		2	0,1574	40°	79°	71°
	3	0,1038	117°	56°	68°		3	0,1083	119°	71°	59°
J_3	1	0,1452	89°	33°	93°	O_{23}	1	0,1918	112°	132°	64°
	2	0,1224	12°	119°	59°		2	0,1477	82°	84°	36°
	3	0,1110	102°	104°	31°		3	0,1080	157°	43°	114°
K	1	0,1923	79°	115°	8°	O_{31}	1	0,1790	65°	51°	93°
	2	0,1589	86°	34°	92°		2	0,1429	26°	140°	61°
	3	0,1442	168°	67°	98°		3	0,1271	96°	96°	29°
O_{11}	1	0,1887	79°	150°	36°	O_{32}	1	0,1837	53°	67°	75°
	2	0,1788	75°	69°	54°		2	0,1417	92°	115°	21°
	3	0,1043	161°	69°	91°		3	0,1108	143°	35°	105°
O_{12}	1	0,1905	61°	55°	87°	O_{33}	1	0,1619	105°	64°	58°
	2	0,1478	134°	64°	73°		2	0,1464	20°	119°	51°
	3	0,1283	58°	134°	18°		3	0,1322	103°	139°	55°
O_{13}	1	0,1956	53°	42°	27°						
	2	0,1424	142°	98°	76°						
	3	0,1150	94°	53°	67°						

KJO₃·2HJO₃. Межатомные расстояния (в Å) и валентные углы

JO ₃ -комплексы			К-полиэдр
J ₁ —O ₁₁ 1,805 (8) O ₁₂ 1,804 (11) O ₁₃ 1,826 (6) O ₃₁ 2,705 (11) O ₂₂ 2,742 (7) O ₂₃ * 2,866 (8) O ₁₁ —O ₁₂ 2,770 (16) O ₁₃ 2,743 (10) O ₁₂ —O ₁₃ 2,711 (11)	J ₂ —O ₂₁ 1,788 (9) O ₂₂ 1,803 (6) O ₂₃ 1,867 (10) O ₁₃ 2,641 (6) O ₁₁ * 2,646 (10) O ₃₂ 2,976 (9) O ₂₁ —O ₂₂ 2,760 (11) O ₂₃ 2,729 (16) O ₂₂ —O ₂₃ 2,759 (11)	J ₃ —O ₃₁ 1,781 (8) O ₃₂ 1,856 (10) O ₃₃ 1,879 (6) O ₁₂ 2,509 (8) O ₁₃ * 2,571 (6) O ₂₁ 2,577 (10) O ₃₁ —O ₃₂ 2,697 (15) O ₃₃ 2,648 (16) O ₃₂ —O ₃₃ 2,774 (12)	K—O ₂₁ * 2,802 (7) O ₁₁ * 2,805 (8) O ₃₁ 2,871 (7) O ₁₂ 2,886 (9) O ₃₂ * 2,946 (8) O ₃₃ * 3,003 (11) O ₂₂ 3,123 (12) O ₁₃ 3,285 (12) O ₂₃ 3,308 (9) O ₂₁ 3,433 (9) O ₂₃ . . . Н . . . O ₂₃ * 2,560 (9) O ₃₂ . . . Н . . . O ₃₂ * 2,549 (9) O ₂₃ . . . Н . . . O ₂₂ 2,595 (10)
∠O ₁₁ —J ₁ —O ₁₂ 100°15' (25)' ∠O ₂₁ —J ₁ —O ₁₃ 98°09' (19)' ∠O ₁₂ —J ₁ —O ₁₃ 96°38' (24)'	∠O ₂₁ —J ₂ —O ₂₂ 106°27' (22)' ∠O ₂₁ —J ₂ —O ₂₃ 96°36' (24)' ∠O ₂₂ —J ₂ —O ₂₃ 97°29' (22)'	∠O ₃₁ —J ₃ —O ₃₂ 95°41' (24)' ∠O ₃₁ —J ₃ —O ₃₃ 92°39' (19)' ∠O ₃₂ —J ₃ —O ₃₃ 95°54' (22)'	

Примечания. 1) Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными операциями симметрии. 2) В скобках указаны стандартные отклонения.

Все три J-пирамиды можно дополнить до октаэдра путем присоединения к каждой еще трех атомов О, отстоящих от центрального ядра на 2,509—2,976 Å (табл. 3). Щелочной катион К⁺ (рис. 1) окружен 6 лигандами на расстояниях 2,802—3,003 Å, еще один сосед удален на 3,123 Å и остальные три на 3,285—3,433 Å. Первые семь составляют неправильный

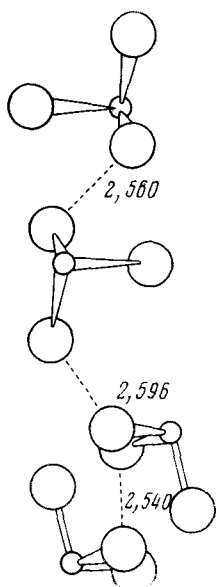


Рис. 2

Рис. 2. Цепочка из J₂- и J₃-групп, сшитых водородными связями (пунктир). Числа дают длину водородных связей в Å

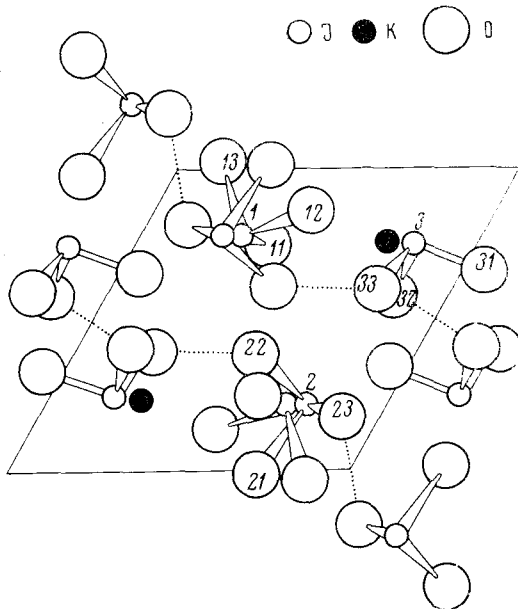


Рис. 3

Рис. 3. Проекция структуры на (100)

семивершинник (на рис. 1 эти связи К—О показаны сплошными линиями), добавлением трех (пунктир) достраиваем его до десятивершинника.

Три выделенных J-комплекса выполняют в структуре разные функции. В первой J₁-группе все три лиганда можно приписать за атомы О, но в J₂-комплексе лиганд O₂₃ следует отнести к группе ОН; аналогично два наиболее удаленных лиганда в J₃-группе также помы гидроксила. Короткие расстояния, именно O₂₃—O₂₃* (2,560 Å), O₃₂—O₃₂* (2,540 Å), O₂₃—O₂₂ (2,596 Å), позволяют предположить наличие весьма сильных водородных

связей, причем симметрия ф.г. (рентгеновская) помещает протоны между O_{23} и O_{23}^* , O_{32} и O_{32}^* в центр симметрии; соответственные расстояния J—O более длинные. Указанные выше водородные связи $O_{23} \dots H \dots O_{23}^* - O_{32} \dots H \dots O_{32}^* - O_{33} \dots H \dots O_{22}$ сшивают J_2 - и J_3 -комплексы в бесконечную гофрированную цепочку (рис. 2). Взаимосвязанные центром симметрии две такие цепочки (на ячейку) и составляют архитектурный остов структуры (рис. 3). Под «пучностями» цепочек (на расстоянии $\sim 1/2a$ от них) располагаются поочередно (вдоль осей цепочек) «изолированные» J_1 -группа и щелочной катион K^+ .

В заключение авторы приносят благодарность В. М. Ионову за помощь при получении экспериментальных данных на автодифрактометре.

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

Поступило
30 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Колесников, В. И. Вавилин, В. В. Илюхин, Кристаллография, т. 20, в. 3, 649 (1975). ² В. И. Вавилин, И. Ф. Бурштейн и др., ДАН, т. 219, № 5 (1974). ³ Э. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 206, № 2 (1972). ⁴ И. Ф. Бурштейн, Б. М. Щедрин, Т. И. Малиновский, Изв. АН МССР, в. 2, 38 (1975). ⁵ В. И. Вавилин, И. Ф. Бурштейн и др., ДАН, т. 226, № 5 (1976).