

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ЙОДАТА
 $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{IO}_3]_6$ ИЗ СТРУКТУРНОГО СЕМЕЙСТВА $A_3M[\text{IO}_3]_6$
($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}; M = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Pt}$)© 2020 г. О. В. Реутова¹, Е. Л. Белоконева^{1,*}, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 14.11.2019 г.

Принята к публикации 14.11.2019 г.

Методом гидротермального синтеза получены кристаллы нового йодата $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{IO}_3]_6$ (параметры ячейки: $a = 6.6886(2)$, $b = 6.7756(3)$, $c = 10.1396(6)$ Å, $\alpha = 74.590(4)^\circ$, $\beta = 71.510(4)^\circ$, $\gamma = 79.960(4)^\circ$; пр. гр. $P\bar{1}$, $R = 2.7\%$). Соединение относится к семейству, содержащему структурный блок $\{M[\text{IO}_3]_6\}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Pt}, \text{Fe}^{3+}$), состоящий из MO_6 -октаэдра и шести групп $[\text{IO}_3]^-$, прикрепленных к каждой вершине. В структуре $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{IO}_3]_6$ впервые обнаружено заполнение октаэдрической M -позиции катионами Fe^{3+} . Атомы Na распределены по двум позициям между блоками $\{\text{Fe}[\text{IO}_3]_6\}^3$, они располагаются в кислородных октаэдрах. Проведено сопоставление структуры с $\text{Rb}_3\text{In}[\text{IO}_3]_6$ и выявлено различное заполнение щелочными металлами Na и Rb центров инверсии.

DOI: 10.31857/S0023476120030273

ВВЕДЕНИЕ

Йодаты представляют собой класс неорганических соединений с полярными анионными группами $[\text{IO}_3]^-$ с зонтичной координацией ионов I^{5+} , обладающих неподеленной электронной парой, которая достраивает группу до тетраэдра. При условии полярного расположения таких группировок в структурах кристаллов возможно получение новых перспективных нелинейно-оптических и сегнетоэлектрических материалов. В последние годы [1, 2] активно синтезируют новые йодаты самых разных металлов.

Среди разнообразных йодатов можно выделить соединения со схожим строением. Так, достаточно давно был синтезирован и структурно изучен $\text{K}_2\text{Ge}[\text{IO}_3]_6$ [3] – родоначальник семейства, содержащего изолированный структурный блок из октаэдра и шести групп $[\text{IO}_3]^-$, прикрепленных к каждой вершине. Оно включает в себя такие соединения, как $\text{K}_2\text{Ti}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Rb}_2\text{Ti}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Cs}_2\text{Ti}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Tl}_2\text{Ti}[\text{IO}_3]_6$ [4], $\text{Ba}_2\text{Ti}[\text{IO}_3]_6$ [5] и $\text{Rb}_2\text{Zr}[\text{IO}_3]_6$ [6] с Ti и Zr в октаэдрической позиции, и соединения с Pt: $\beta\text{-(H}_3\text{O)}_2\text{Pt}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Na}_2\text{Pt}[\text{IO}_3]_6$, $\text{K}_2\text{Pt}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Rb}_2\text{Pt}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Cs}_2\text{Pt}[\text{IO}_3]_6$ [7]. Известны йодаты с In: $\text{Rb}_3\text{In}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Rb}_2\text{In}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Cs}_2\text{In}[\text{IO}_3]_6$ [8], а также исследованные недавно $(\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Ba})\text{In}[\text{IO}_3]_6$ [9] и группа соединений с Ge: $\text{K}_2\text{Ge}[\text{IO}_3]_6$ (повторно), $\text{Rb}_2\text{Ge}[\text{IO}_3]_6$, $\text{Cs}_2\text{Ge}[\text{IO}_3]_6$

[10]. При замене крупных щелочных металлов более мелкими Na и Li образуются иные структуры [4, 11, 12].

В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза и исследования кристаллической структуры нового йодата натрия и железа $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{IO}_3]_6$ (I), пополняющего данное семейство представителем с атомами Fe. Впервые обнаружено, что атомы железа занимают октаэдрическую позицию. Проведено его сопоставление с $\text{Rb}_3\text{In}[\text{IO}_3]_6$ и выявлено различное заполнение центров инверсии в зависимости от ионного радиуса щелочного металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Кристаллы I получены в гидротермальных условиях из исходных компонентов $\text{NaIO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NaNO}_3$, взятых в массовых соотношениях 1 : 1 : 1. Далее шихту заливали водой, соотношение жидкой и твердой фаз по массе составляло 1 : 5. Синтез проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $T = 280^\circ\text{C}$ и $P \sim 100$ атм. Нижний предел температуры был ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Время взаимодействия составляло 18–20 сут, что

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$

Химическая формула	$\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$
<i>M</i>	587.11
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, $P\bar{1}$, 1
<i>a, b, c</i> , Å	6.6886(3), 6.7756(3), 10.1397(6)
α, β, γ , град	74.589(4), 71.511(4), 79.965(3)
<i>V</i> , Å ³	418.09(8)
<i>D_x</i> , г/см ³	4.660(1)
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
μ , мм ⁻¹	12.151
<i>T</i> , К	293
Размер образца, мм	0.162 × 0.025 × 0.02
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	Ω
θ_{max} , град	32.60
Пределы <i>hkl</i>	$-10 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10,$ $-15 \leq l \leq 14$
Количество рефлексов: измеренных/независ. с $I \geq 1.96\sigma/R_{\text{ср}}$	8537/2498/0.0352
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0199P)^2 + 0.0P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	130
<i>R_{all}</i>	0.0329
<i>R_{gt}</i> , <i>R_{wgt}</i>	0.0270, 0.0557
<i>S</i>	1.059
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-1.432/1.054
Программы	CSD, SHELX

было необходимо для полного завершения реакции, после чего кристаллы промывали водой. В бежевой шихте обнаружены прозрачные, бежевые и желтоватые мелкие призматические кристаллы и их сростки размером до 0.5 мм. Длина полученных кристаллов была до 0.1 мм, поперечный размер 0.025 мм. Выход кристаллов невелик и составлял ~30%.

Состав кристаллов определили с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol

JSM-6480LV. Он показал присутствие атомов Na, Fe и I в кристаллах I. Был проведен тест на генерацию второй оптической гармоники. Сигнал отсутствовал, что говорило о centrosymmetrichности кристаллов.

Параметры элементарной ячейки соединений определены на монокристалльном дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Для этого был выбран мелкий прозрачный игольчатый монокристалл размером 0.025 × 0.02 × 0.162 мм. Параметры триклинной ячейки составили: $a = 6.6886(3)$, $b = 6.7756(3)$, $c = 10.1397(6)$ Å, $\alpha = 74.6^\circ$, $\beta = 71.7^\circ$, $\gamma = 80.0^\circ$. Аналогов в базе данных ICSD [13] найдено не было: данное соединение оказалось новым, для него проведена структурная расшифровка.

Рентгеноструктурное исследование. Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей получен для того же монокристалла в полной сфере обратного пространства, обработка данных выполнена по программе CrysAlis [14]. Для кристалла I определена пр. гр. $P\bar{1}$.

По программе SHELXS [15] прямыми методами найдены позиции тяжелых атомов, однако развить модель не удалось ($R = 17\%$). Далее был опробован метод “тяжелого атома” с анализом функции P_{uvw} по программе CSD (версия 1989 г.) [16]. Найдены новые позиции тяжелых атомов: три для I, одна для Fe и две для Na. Координационное окружение катионов атомами O, выявленными из разностных синтезов, отвечало сортам катионов. Всего было найдено девять позиций для атомов O, и уточнение модели показало, что она верна при $R_{hkl} = 0.045$ в изотропном приближении. Межатомные расстояния в октаэдре (среднее 2.020 Å) однозначно соответствовали трехвалентному состоянию Fe^{3+} , и полученная формула $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{IO}_3]_6$ ($Z = 1$) была электронейтральной. Поглощение в кристалле с учетом его малых размеров и призматической формы для найденной формулы пренебрежимо мало ($\mu_{\text{ср}} = \sim 0.3$ при $\mu_{\text{макс}} = \sim 0.99$ лишь в направлении оси призмы). Заключительное уточнение позиционных параметров и тепловых смещений атомов в анизотропном приближении выполнено методом наименьших квадратов с использованием комплекса программ SHELXL [15] с учетом аномального рассеяния Mo-излучения и варьирования весовой схемы. Все полуоси тепловых эллипсоидов были положительные, а межатомные расстояния соответствовали найденным сортам атомов. Итоговый фактор расходимости составил $R = 0.0270$. Параметры эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 1, координаты атомов — в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3. Информация о структуре имеется в банке данных CCDC (CSD) 1938629.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$ атомы Fe находятся в правильных октаэдрах, изолированных друг от друга и окруженных шестью зонтичными группами $[\text{IO}_3]^-$, причем расстояния Fe—O и I—O отвечают валентным состояниям Fe^{3+} и I^{5+} (табл. 3). Атомы Na1, Na2 расположены в пустотах между блоками и имеют октаэдрическую координацию, причем для Na2 имеются два более удаленных атома O1 (2.992 Å). Октаэдры соединены в цепочки, вытянутые вдоль оси *a*. Вдоль самой длинной оси *c* NaO_6 - и FeO_6 -октаэдры чередуются на уровнях 0 и 1/2. Структурный блок $\{M[\text{IO}_3]_6\}$, в данном случае $\{\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6\}^{3-}$, выполняет функцию аниона, характерен для многих йодатов и был найден впервые в структуре $\text{K}_2\text{Ge}[\text{IO}_3]_6$ [12]. Отметим, что октаэдрическая позиция может быть заселена различными металлами (*M*) при варьировании щелочных катионов (*A*), что отражено в общей формуле $A_3M[\text{IO}_3]_6$, где *A* = Na, K, Rb, Cs, Ba, Tl; *M* = Ti, Fe, Ge, In, Pt, а заполнение ее Fe^{3+} обнаружено впервые. Для большинства соединений семейства характерна тригональная симметрия. Новый йодат триклинный, наиболее близок ему триклинный $\text{Rb}_3\text{In}[\text{IO}_3]_6$ (пр. гр. $P\bar{1}$); *a* = 7.076(3), *b* = 7.091(4), *c* = 10.728(6) Å, α = 88.22(2)°, β = 71.49(2)°, γ = 72.75(1)° [8]. Размеры ячейки больше вследствие увеличения ионных радиусов, так как Rb и In существенно крупнее Na и Fe. Однако структуры отличаются и положениями щелочных металлов. Атомы Na1, Na2 (последний находится в центре инверсии) в новой структуре образуют тройки между слоями, параллельными плоскости *ab*, в которых находятся структурные блоки $\{\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6\}^{3-}$ (рис. 1). Rb1 (в центре инверсии) находится на том же уровне, что и InO_6 -октаэдры, а Rb2 располагается между слоями со структурными блоками $\{\text{In}^{3+}[\text{IO}_3]_6\}^{3-}$ в плоскости *bc* структуры (рис. 2), как и Na1. Таким образом, в каждой структуре один из двух независимых атомов щелочных металлов занимает позиции в различных центрах инверсии. Свободные центры инверсии, которые альтернативно заняты в другой структуре, отмечены на соответствующих рисунках квадратами. Более крупные атомы Rb расширяют пространство между слоями со структурными блоками, что приводит к относительному увеличению параметра *a* в Rb-йодате.

Структурные блоки $M[\text{IO}_3]_6^{3-}$ топологически подобны группировкам, состоящим из октаэдра и шести тетраэдров с симметрией 32 и $\bar{3}$, в различных структурах классов силикатов, фосфатов, галлатов и германатов [17]. Например, одно из соединений — фосфат $\text{Li}_3\text{In}_2[\text{PO}_4]_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$), относящийся к структурному типу NASICON, — из-

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
I1	0.22935(4)	0.07401(4)	0.11299(3)	0.00908(6)
I2	0.36711(4)	0.96066(4)	0.69841(3)	0.00819(6)
I3	0.69141(4)	0.46765(4)	0.60737(3)	0.00986(6)
Fe	0	0	0.5	0.00911(15)
Na1	0.0857(3)	0.4579(3)	0.8033(2)	0.0180(4)
Na2	0.5	0.5	0	0.0253(6)
O1	0.6504(5)	0.3130(4)	0.2586(3)	0.0165(6)
O2	0.2614(4)	0.0399(4)	0.5407(3)	0.0123(6)
O3	0.1452(5)	0.1072(5)	0.2971(3)	0.0157(6)
O4	0.4619(5)	0.3397(4)	0.6330(4)	0.0180(6)
O5	0.1320(4)	0.0475(4)	0.8265(3)	0.0159(6)
O6	0.5024(5)	0.1184(5)	0.0887(3)	0.0166(6)
O7	0.7415(5)	0.3680(5)	0.7779(3)	0.0201(7)
O8	0.9000(5)	0.3105(4)	0.5004(3)	0.0163(6)
O9	0.1519(5)	0.3310(4)	0.0304(3)	0.0175(6)

Таблица 3. Основные межатомные расстояния *d* между катионами и анионами в структуре $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Na1—O1	2.378(3)	Na2—O6 × 2	2.500(3)
O9	2.388(3)	O7 × 2	2.596(3)
O9'	2.490(3)	O9 × 2	2.667(3)
O7	2.586(3)		
O4	2.689(3)	Среднее	2.588
O5	2.699(3)		
Среднее	2.538		
Fe—O3 × 2	1.972(3)	I2—O1	1.804(3)
O2 × 2	1.995(3)	O5	1.815(3)
O8 × 2	2.094(3)	O2	1.864(3)
Среднее	2.020	Среднее	1.828
I1—O9	1.785(3)	I3—O7	1.796(3)
O3	1.835(3)	O4	1.807(3)
O6	1.831(3)	O8	1.842(3)
Среднее	1.817	Среднее	1.815

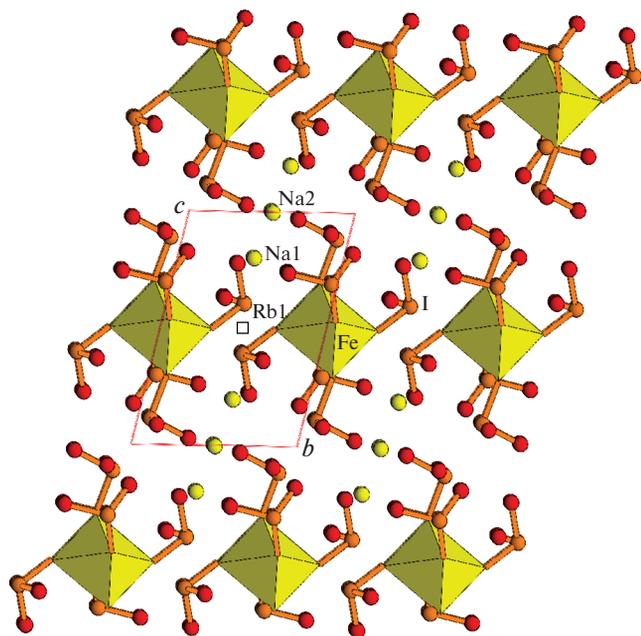


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$ на плоскость bc : показаны FeO_6 -октаэдры; шариками обозначены атомы Na, I, O; жирными линиями выделены связи I–O; квадратом обозначена позиция в центре инверсии, занятая Rb1 в структуре йодата $\text{Rb}_3\text{In}^{3+}[\text{IO}_3]_6$.

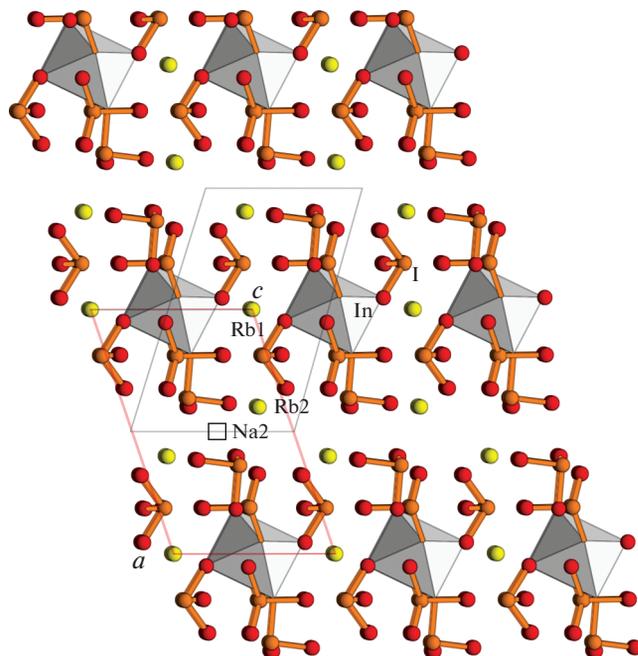


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\text{Rb}_3\text{In}^{3+}[\text{IO}_3]_6$ [8] на плоскость ac : показаны InO_6 -октаэдры; шариками обозначены атомы Rb, I, O; жирными линиями выделены связи I–O; квадратом обозначена позиция в центре инверсии, занятая Na2 в структуре йодата $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$, и выделена его ячейка.

вестный литиевый проводник, обладает подобным блоком симметрии $\bar{3}$ при замене зонтичных группировок $[\text{IO}_3]^-$ с четвертой вершиной – неподеленной парой – PO_4 -тетраэдрами [9, 17]. В ряде соединений – представителей семейства NASICON – октаэдрическая позиция занята атомами Ti и Zr, как и в йодатах.

ВЫВОДЫ

Синтезирован и структурно исследован новый йодат $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{IO}_3]_6$, расширяющий семейство йодатов щелочных металлов и бария с общей формулой $A_3M[\text{IO}_3]_6$, где $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{Ba}$; $M = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Pt}$. Заполнение M -октаэдра катионами Fe^{3+} обнаружено впервые. Родоначальник данного обширного структурного семейства – $\text{K}_2\text{Ge}[\text{IO}_3]_6$ – содержит в октаэдрической позиции атомы Ge^{4+} . Для большинства соединений семейства характерна тригональная симметрия. Новый йодат триклинный, наиболее близок ему триклинный $\text{Rb}_3\text{In}[\text{IO}_3]_6$ (пр. гр. $P\bar{1}$). В каждой структуре один из двух независимых атомов щелочных металлов занимает различные центры инверсии. Более крупные атомы Rb расширяют про-

странство между слоями со структурными блоками, что приводит к относительному увеличению параметра a в Rb-йодате. Отмечено сходство топологии йодатного блока с топологией ряда блоков, в которых центральный октаэдр занят атомами Ti, Zr, In, а к его концам присоединяются PO_4^- , SiO_4^- , GeO_4^- -тетраэдры.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных и введение необходимых поправок, С.Ю. Стефановичу за измерение сигнала ГВГ, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-03-000886а, 18-33-01129 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun C.-F., Yang B.-P., Mao J.-G. // Sci China Chem. 2011. V. 54. P. 911.
2. Hu C.-L., Mao J.-G. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 288. P. 1.
3. Schellhaas F., Hartl H., Frydrieh R. // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. P. 2834.

4. *Chang H.-Y., Kim S.-H., Ok K.M., Halasyamani P.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6865.
5. *Ok K.M., Halasyamani P.S.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 2263.
6. *Shehee T.C., Pehler S.F., Albrecht-Schmitt T.E.* // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 388. P. 225.
7. *Yang B.-P., Hu C.-L., Xu X., Mao J.-G.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 2481.
8. *Yang B.P., Sun C.-F., Hu C.-L., Mao J.-G.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 1055.
9. *Белоконева Е.Л., Карамышева А.С., Димитрова О.В., Волков А.С.* // *Кристаллография.* 2018. Т. 63. № 5. С. 719.
10. *Liu H., Jiang X., Wang X. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 4698.
11. *Yang B.-P., Sun C.-F., Hu C.-L., Mao J.-G.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 1055.
12. *Белоконева Е.Л., Карамышева А.С., Димитрова О.В., Волков А.С.* // *Кристаллография.* 2018. Т. 62. № 1. С. 59.
13. *Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe.* 2011. I version.
14. *Agilent Technologies (2014) CrysAlisPro Software System, Version 1.171.37.35, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.*
15. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.
16. *Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю., Печарский В.К.* // *XII Eur. Cryst. Meeting.* 1989. Т. 3. С. 155.
17. *Гурбанова О.А., Белоконева Е.Л.* // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 4. С. 618.