

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВОГО КОБАЛЬТОВОГО
ДИОРТОФОСФАТА $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$

**Чернятьева А.П. (chernyatieva@mail.ru), Филатова А.А.,
Кривовичев С.В.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

SYNTHESIS AND CRYSTAL CHEMISTRY OF A NEW COBALT
DIPHOSPHATE $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$

Chernyatieva A.P., Filatova A.A., Krivovichev S.V.
Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

В связи с увеличением требований к экологической безопасности в различных отраслях промышленности, мы ищем устойчивые формы иммобилизации опасных отходов в процессе захоронения радионуклидов. Интенсивное изучение фосфатов каркасного строения обусловлено их свойствами: высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, низким тепловым расширением, способностью включать в кристаллическую структуру катионы разного заряда и размера, что делает перспективной дальнейшее развитие работ по синтезу и исследованию новых фосфатов.

Фосфаты переходных металлов являются наиболее устойчивыми матрицами для захоронения радиоактивных отходов. В ходе исследования условий их образования устанавливается взаимосвязь между составом и строением этих соединений, а также исследуются кристаллохимические закономерности. В связи с этим для расширения представления о фазо- и структурообразовании кобальтовых соединений $\text{Na}_2\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Erragh et al. 1991; Sanz et al., 1999), $\text{Li}_{5.88}\text{Co}_{5.06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (Sanz et al., 2000), $(\text{Na}_{1.42}\text{Ag}_{0.58})\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Bennazha et al. 2002), $\text{Li}_{4.03}\text{Co}_{1.97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Kouass et al., 2010), нами было синтезировано соединение $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$.

Соединение $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$ синтезировано методом кристаллизации при высоких температурах в керамических тиглях. Стехиометрия соединения 4:2:1:2 (соответственно системе $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{CoCO}_3 \cdot n\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{CsNO}_3$). Порошки реактивов прокаливали при 650 °С, а затем медленно в течении суток охлаждали до комнатной температуры. При этом в массе расплава образовывались белые прозрачные кристаллы.

Монокристалльное исследование проводилось с помощью дифрактометра STOE IPDS II, оснащенного рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image Plate). Съемка проводилась с использованием $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), шагом сканирования 2° по оси ω и с экспозицией 3-5 минут на снимок. Поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристалла. Параметры элементарной ячейки и

матрицы ориентации уточнялись по всему массиву отражений. Расчеты структур проводились в программном комплексе SHELX-97 (Sheldrick, 1997). Для проведения рентгеноструктурного эксперимента был отобран кристалл размерами 0.10×0.25×0.3 мм.

Элементарная ячейка определена в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 7.4240(17)$, $b = 7.6484(13)$, $c = 12.931(3)$ Å, $\beta = 90.718(18)^\circ$, $V = 734.2(3)$ Å³, R_{int} составил = 0.0603 для 1460 независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$].

Основой структуры $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$ является смешанный анионный каркас $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ образующий в пространстве каналы, в полостях которых расположены катионы Cs^+ и Na^+ , компенсирующие отрицательный заряд смешанно анионного радикала и занимающие четыре независимые кристаллографические позиции. Структура содержит одну позицию катиона Co^{2+} , тетраэдрически координированные четырьмя атомами кислорода, длинами связей характерными для атомов кобальта и кислорода $\langle \text{Co-O} \rangle$. Тетраэдры CoO_4 и диортогруппы P_2O_7 соединяются при помощи мостикового атома кислорода, образуя трехмерный каркас.

Среди структурных типов неорганических соединений эта топология не встречается. Она обнаружена только для двух координационных полимеров.

Полученные результаты показывают, что медь-фосфатные структуры обладают высокой степенью гибкости, позволяя им капсулировать крупные катионы щелочных металлов и, в частности, Cs^+ , что может представлять определенный интерес с точки зрения разработки новых кристаллических матриц для захоронения радионуклидов.

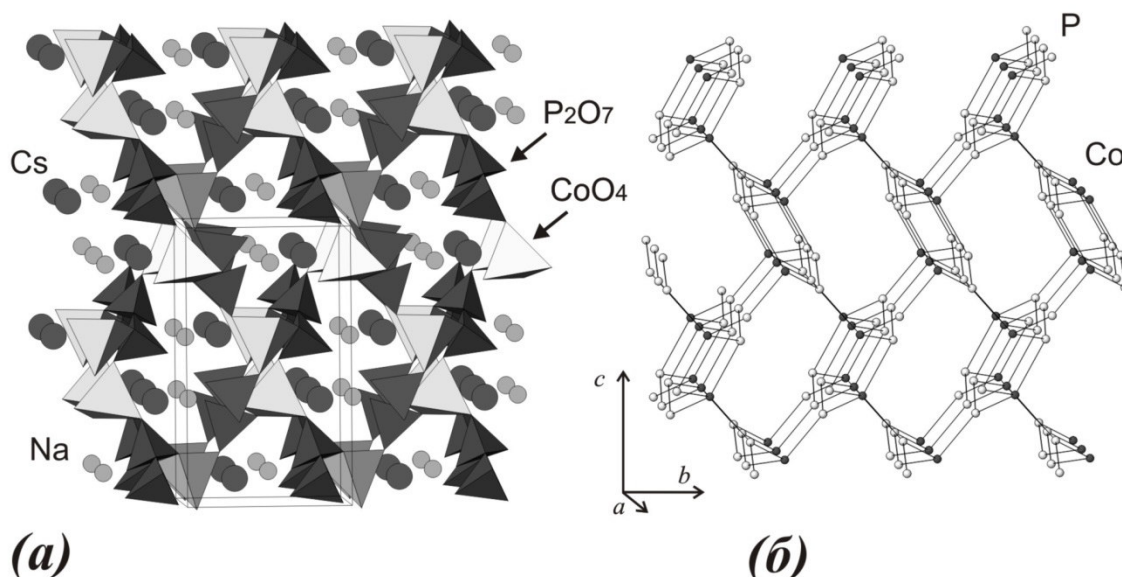


Рис.1. Проекция кристаллической структуры $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$ на плоскость (100) пр. гр. $P2_1/n$ (а) и граф структуры демонстрирующий топологию (б) (Co и P полиэдры обозначены серыми и белыми шариками, соответственно).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 14-05-00910) и внутренним грантом Санкт-Петербургского государственного университета (грант 3.38.136.2014).

Bennazha J., Boukhari A., Holt E.M. Sodium silver tricobalt bis (diphosphate) and sodium silver copper (II) // *Acta Crystallographica*. 2002. V. 58. P. 87 – 89.

Erragh F., Boukhari A., Elouadi B., Holt E.M. Crystal structures of two allotropic forms of $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ // *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*. 1991. V. 21(3) P. 321 – 326.

Kouass S., Guesmi A., Driss A. Le phosphate de cobalt et de lithium a valence mixte $\text{Li}_{4+x}\text{Co}_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($x=0,03$): etude structurale et analyse de distribution de charge. // *Acta Crystallographica C*. 2010. V. 66(1). P. 14 – 16.

Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica*. 2008. V. 64. P. 112 – 122.

Sanz F., Parada C., Rojo J.M., Ruiz-Valero C., Saez-Puche R. Studies on tetragonal $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, a novel ionic conductor // *J. Solid State Chem*. 1999. V. 2. P. 604 – 611.

Sanz F., Parada C., Ruiz-Valero C. Crystal growth, crystal structure, and magnetic properties of a new lithium cobalt diphosphate. // *Chemistry of Materials*. 2000. 12. P. 671 – 676.