Kryštálová štruktúra $CuHPO_3 . 2H_2O$

M. HANDLOVIČ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Vyriešila sa kryštálová štruktúra $CuHPO_3 . 2H_2O$, ktorá pozostáva zo zalomených reťazcov. Základom reťazcov sú deformované oktaédre $Cu[O_3(H_2O)_3]$, pospájané v smere rastovej osi svojimi vrcholmi. Reťazce sú navzájom viazané skupinami PO_3. Zistila sa príbuznosť so štruktúrou $CuSeO_3$ $2H_2O$ a $CuTeO_3 . 2H_2O$.

Štruktúrna analýza $CuHPO_3 . 2H_2O$ mala objasniť úlohu fosforitanovej skupiny HPO_3^{2-} pri kryštalizácii ťažko rozpustného meďnatého komplexu. Súčasne nás zaujímala koordinácia medi a úloha kryštálovej vody v štruktúre.

Prizmatické jasnomodré kryštáliky tejto látky sú pretiahnuté v smere osi *b*. Merná hmotnosť sa stanovila suspenzačnou metódou v roztoku bromoform—benzén. Zistená hodnota 2,66 g/cm³ nie je v súhlase s údajom autora syntézy 2,46 g/cm³, ktorý ju stanovil pyknometricky z práškového materiálu [1]. Vypočítaná hodnota je 2,69 g/cm³. Pri mriežkových konštantách $a = 6{,}71$ Å, $b = 9{,}00$ Å, $c = 7{,}40$ Å sa vypočítal počet vzorcových jednotiek $Z = 4$ na jednu základnú bunku. Z vyhasínania sa jednoznačne určila necentrosymetrická priestorová grupa $P2_12_12_1$. Model štruktúry sa navrhol na základe interpretácie dvoch projekcií Pattersonovej funkcie $P(u,w)$ a $P(v,w)$ a vypresnil sa opakovanými Fourierovými a $F_o—F_c$ syntézami a metódou najmenších štvorcov. Výsledné polohy atómov (tab. 1) vedú pre všetky difrakcie pozorované v projekciách $h0l$ a $0kl$ k R-faktoru 9,7 %. Najdôležitejšie medziatómové vzdialenosti sú uvedené v tab. 2.

Štruktúra pozostáva z reťazcov deformovaných oktaédrov $Cu[O_3(H_2O)_3]$ (obr. 1). Koordinácia je 4 + 1 + 1, kde slabšie koordinačné väzby centrálneho atómu s vrcholovými kyslíkmi vody sú nerovnako dlhé. Oktaédre sa navzájom

Tabuľka 1

Súradnice atómov

Druh	x	y	
Cu	0,514	0,157	0,223
P	0,758	0,398	0,437
O_I	0,235	0,215	0,712
O_{II}	0,955	0,390	0,530
O_{III}	0,267	0,054	0,132
$O_{IV}(H_2O)$	0,053	0,279	0,031
$O_V(H_2O)$	0,292	0,444	0,298

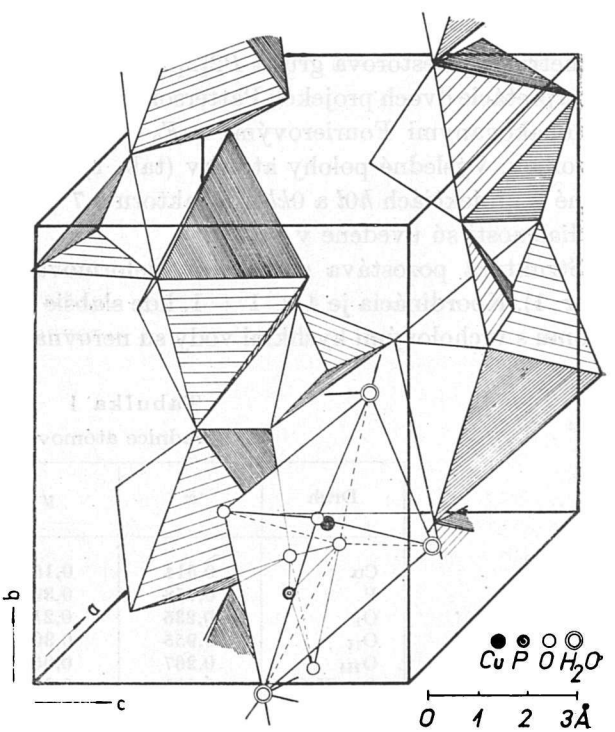
Tabuľka 2

Vybrané medziatómové vzdialenosti (v Å) a väzbové uhly

Skupina $Cu[O_3(H_2O)_3]$						Skupina PO_3	
Cu′—O′I	1,94	O′I —O′II	2,80	O′I —Cu′—O′II	93,0°	O′I —O′II	2,51
Cu′—O′II	1,92	O′II —O′III	2,85	O′II —Cu′—O′III	92,7°	O′II —O′III	2,42
Cu′—O′III	2,01	O′III—O′IV	2,72	O′III—Cu′—O′IV	85,7°	O′III—O′I	2,49
Cu′—O′IV	1,98	O′IV—O′I	2,72	O′IV—Cu′—O′I	87,8°		
Cu′—O′V	2,32			O′V —Cu′—O′V	172,1°		
Cu′—O′V	3,03						

Čiarkou ′ sú označené atómy, ktoré majú ekvivalentné polohy podľa symetrie príslušnej grupy.

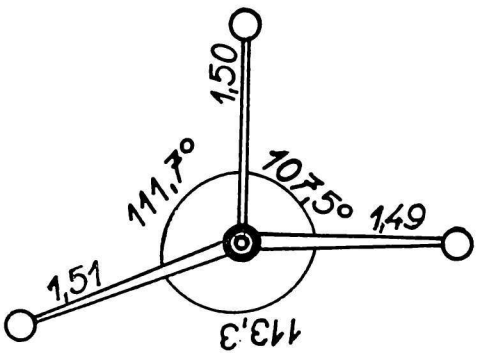
viažu vrcholmi (obsadenými molekulami vody). Reťazce sú orientované v smere osi *b*, ktorá je rastovou osou kryštálu. Reťazce oktaédrov sú navzájom zosieťované radikálmi PO_3, pričom atómy kyslíka jedného fosforitanového radikálu patria do koordinačnej sféry troch rozličných oktaédrov a sú pravdepodobne príčinou nízkej rozpustnosti látky vo vode. Centrálny atóm medi je z planárnej



Obr. 1. Polyédrový model kryštálovej štruktúry.

koordinácie O_I—O_{IV} vysunutý k bližšiemu z vrcholov oktaédra. Oktaedrickú koordináciu okolo medi vytvárajú tri kyslíky z rozličných skupín PO_3 a dopĺňa ju molekula vody. Vrcholy oktaédra obsadzujú ďalšie molekuly vody vo vzdialenostiach Cu—O 2,32 Å a 3,03 Å.

Zistená štruktúra skupiny PO_3 vyhovuje údajom, ktoré uvádzajú S. Furberg a P. Landmark [2]. Podobnosť vrcholových uhlov potvrdzuje, že jeden atóm vodíka, viazaný priamo na atóm fosforu, vytvára spolu s ďalšími tromi väzbami P—O tetraedrickú koordináciu fosforu (obr. 2).



Obr. 2. Medziatómové vzdialenosti a väzbové uhly v skupine PO_3.

Výsledok štruktúrnej analýzy potvrdil blízku príbuznosť kryštálových štruktúr $CuHPO_3$ $2H_2O$, $CuSeO_3$ $2H_2O$ [3] a $CuTeO_3 . 2H_2O$ [4].

Ďakujem inž. J. Nasslerovi z Katedry anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Karlovej univerzity v Prahe za poskytnutie kryštálov.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $CuHPO_3$ $2H_2O$

М. Гандлович

Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава

Была разрешена кристаллическая структура $CuHPO_3 . 2H_2O$. Структура представляет из себя изогнутые цепи, основой которых являются деформированные октаэдры $Cu[O_3(H_2O)_3]$ соединенные своими вершинами в направлении оси роста. Цепи между собой связаны группами PO_3. Обнаружилась родственность с структурой $CuSeO_3 . H_2O$ и $CuTeO_3 . 2H_2O$.

Preložila T. Dillingerová

KRISTALLSTRUKTUR DES $CuHPO_3 . 2H_2O$

M. Handlovič

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Es wurde die Kristallstruktur des $CuHPO_3 . 2H_2O$ gelöst. Die Struktur besteht aus zick-zackigen Ketten, gebildet aus deformierten Oktaedern $Cu[O_3(H_2O)_3]$, die sich in Richtung der Wachstumsachse mit ihren Ecken aneinanderreihen. Die Ketten sind gegenseitig durch PO_3-Gruppen gebunden. Es wird eine Verwandtschaft mit den Strukturen des $CuSeO_3 . H_2O$ und des $CuTeO_3 . 2H_2O$ gefunden.

Preložil V Jesenák

LITERATÚRA

1. Nassler J., *Collection Czech. Chem. Commun.* ***29***, 356 (1964).
2. Furberg S., Landmark P., *Acta Chem. Scand.* ***11***, 1505 (1957).
3. Gattow G., *Acta Cryst.* ***11***, 377 (1958).
4. Zemann A., Zemann J., *Acta Cryst.* ***15***, 698 (1962).

Do redakcie došlo 9. 3. 1965

Adresa autora:

Inž. Milan Handlovič, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.