

УДК 546.185.7

КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ПОДВІЙНОГО ТЕТРАМЕТАФОСФАТУ $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$

М.С. Слободяник*, член-кореспондент НАН України

П.Г. Нагорний*, О.М. Заславський**, доктори хімічних наук

О.В. Петренко*, Р.С. Бойко**, Р.В. Лаврик**, кандидати хімічних наук

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Національний університет біоресурсів і природокористування України

Вперше синтезовано новий подвійний фосфат $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ та проведено його повний рентгеноструктурний аналіз. Встановлено, що структура тетраметафосфату належить до орторомбічної сингонії, пр. гр. $R\bar{3}m$; параметри кристалічної ґратки: $a = 0,9268(1)$, $b = 0,9421(1)$, $c = 1,0088(1)$ нм, $V = 0,8809$ нм³, $Z=4$.

Вступ. Подвійні фосфати лужних та полівалентних металів мають специфічні нелінійно-оптичні, електрофізичні та магнітні властивості, які залежать від їх складу та будови кристалів [1–8]. Тому пошуки різноманітних методів синтезу складнооксидних сполук, встановлення їх хімічного складу, кристалічної будови та її вплив на експлуатаційні властивості є важливою складовою в пошуку нових функціональних матеріалів.

У попередніх роботах описано особливості фазоутворення у фосфатних системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ [9–13]. Метою даної роботи стало дослідження кристалічної будови нового подвійного тетраметафосфату $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$, який вперше було синтезовано нами з розплаву цієї системи [12].

Матеріали і методика досліджень. Монокристалічні зразки сполуки $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ отримували методом спонтанної кристалізації з розчин-розплаву

системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ за повільного охолодження. Вихідну суміш готували, використовуючи безводні реагенти LiPO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ кваліфікації "ч. д. а." та Mn_2O_3 кваліфікації "х. ч.", які змішували, ретельно перетирали в агатовій ступці з наступним зневодненням та сплавленням при температурі 900 °С у платиновому тиглі. Кількості вихідних реагентів розраховувалися таким чином, аби мольярне співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ становило 0,5, а масова концентрація Mn_2O_3 не перевищувала 10 % масових.

Після повної гомогенізації розплаву при 900 °С, яка досягалася протягом 2 год., систему поступово охолоджували до 700 °С зі швидкістю 2–5 град/год. Рідку фазу відділяли від кристалічної шляхом зливання, а рештки розплаву відмивали розбавленими розчинами мінеральних кислот після повного охолодження системи. Кристалічні зразки тетраметафосфату $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ мали білий колір, ромбічний

Таблиця 1. Координати атомів ($\times 10^4$) і еквівалентні теплові поправки ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для структури $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mn(1)	9876(1)	7500	3031(1)	9(1)
P(1)	6946(1)	7500	6070(1)	8(1)
P(2)	7078(1)	9625(1)	3896(1)	8(1)
P(3)	7270(1)	12500	5157(1)	7(1)
O(1)	8501(3)	7500	6252(3)	15(1)
O(2)	5997(3)	7500	7234(3)	12(1)
O(3)	6481(2)	8835(2)	5177(2)	20(1)
O(4)	8648(2)	9404(2)	3796(2)	12(1)
O(5)	6166(2)	9276(2)	2741(2)	16(1)
O(6)	6725(2)	11236(2)	4233(2)	13(1)
O(7)	6466(3)	12500	6397(3)	18(1)
O(8)	8857(3)	12500	5201(3)	13(1)
Li(1)	9970(6)	8962(7)	6678(7)	32(2)

габітус з розмірами $0,2 \times 0,019 \times 0,2$ мм. Їх промивали, сушили та відбирали для подальшого дослідження.

Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі "Siemens P3/PC" у молібденовому випромінюванні з графітовим монохроматором з юстировкою за Бреггом-Брентано.

Результати досліджень. У результаті експерименту одержано 835 рефлексів в інтервалі кутів $5,92^\circ \leq \theta \leq 50,92^\circ$, проіндексованих в межах ($0 \leq h \leq 11$; $0 \leq k \leq 11$; $-12 \leq l \leq 0$), з яких для розрахунків використано 696 незалежних рефлексів з $F > 4\sigma(I)$.

У масив даних було введено поправку на фактор Лоренца та приведена емпірична корекція на поглинання. Розрахунок структури $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ виконано у анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів. Остаточне значення фактору розбіжності становить $R_w = 0,0676$. Позиційні параметри атомів зі стандартними відхиленнями наведено у табл. 1.

Структура $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ належить до орторомбічної сингонії, пр. гр. $R\bar{3}m$, параметри кристалічної ґратки уточнені по 64 рефлексах у діапазоні кутів $18,0^\circ \leq \theta \leq 36,0^\circ$ дорівнюють: $a = 0,9268(1)$ нм;

$b = 0,9421(1)$ нм; $c = 1,0088(1)$ нм; $V = 0,8809$ нм³; $Z=4$; $\rho_{\text{виррах.}} = 2,901$ г/см³.

На рис. 1 зображено проєкцію структури $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ на площину xy . Структура подвійного тетраметафосфату складається з майже правильних октаєдрів $[\text{MnO}_6]$ та тетраєдрів $[\text{PO}_4]$. Три структурно різні фосфоркисневі тетраєдри зв'язані в полі-

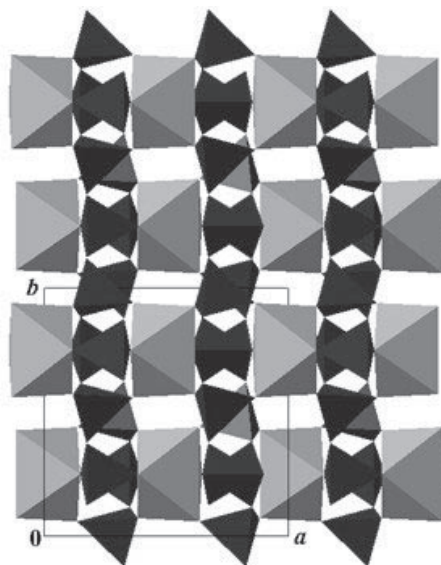


Рис. 1. Проєкція структури $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ на площину xy

фосфатні ланцюжки $(\text{PO}_3)_\infty^{n-}$, які проходять уздовж напрямку *ob* і розділяють ряди октаедрів $[\text{MnO}_6]$. Таким чином, уздовж напрямку *ob* в структурі $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ по чергово проходять ряди октаедрів та ланцюжків $(\text{PO}_3)_\infty^{n-}$.

Поліедри $[\text{MnO}_6]$ мають по два однакових зв'язки $\text{Mn}-\text{O}(4)$ та $\text{Mn}-\text{O}(5)$ довжиною 0,2261 нм і 0,2198 нм відповідно (табл. 2). Всі атоми кисню октаедрів $[\text{MnO}_6]$ мають контакти з чотирма тетраедрами $\text{P}(2)\text{O}_4$ через атоми $\text{O}(5)$ і $\text{O}(4)$, з поліедрами $\text{P}(1)\text{O}_4$ та $\text{P}(3)\text{O}_4$ через атоми $\text{O}(7)$ та $\text{O}(8)$ відповідно. Таке поєднання структурних фрагментів призводить до "стягування" октаедрів поліфосфатними ланцюжками з тетраедрів $[\text{PO}_4]$, внаслідок чого формується жорсткий каркас структури $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$.

У двох пустотах між тетраедрами $[\text{PO}_4]$ симетрично розміщено чотири поліедри літію. В структурі $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ атоми літію займають одну кристалографічну позицію і поєднуються між собою спільною гранню, утвореною атомами $\text{O}(8)$, $\text{O}(2)$ та $\text{O}(1)$ (рис. 2). Два поліедри літію розміщено між двома поліфосфатними ланцюжками, які складаються з тетраедрів $\text{P}(2)\text{O}_4$ та $\text{P}(3)\text{O}_4$. Таким чином, поліфосфатні ланцюжки "затискають" між собою п'ятивершинники $[\text{LiO}_5]$. В поліедрах літію чотири зв'язки $\text{Li}-\text{O}$ лежать в межах 0,1983–0,2239 нм, а п'ятий зв'язок $\text{Li}-\text{O}(8)$ дещо подовжений – довжина 0,2583 нм. Це дає підстави стверджувати, що координаційне число атомів літію рівне 5.

Таблиця 2. Довжини зв'язків (нм) в структурі $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{PO}_3)_4$

Відстань	нм	Відстань	нм
Mn(1)-O(7)#2	0,2064(3)	Mn(1)-O(8)#5	0,2136(3)
Mn(1)-O(5)#6	0,2198(2)	Mn(1)-O(5)#4	0,2198(2)
Mn(1)-O(4)#7	0,2261(2)	Mn(1)-O(4)	0,2261(2)
Mn(1)-Li(1)#5	0,3349(6)	Mn(1)-Li(1)#3	0,3349(6)
P(1)-O(1)	0,1453(3)	P(1)-O(2)	0,1468(3)
P(1)-O(3)#7	0,1606(2)	P(1)-O(3)	0,1606(2)
P(2)-O(4)	0,1474(2)	P(2)-O(5)	0,1476(2)
P(2)-O(6)	0,1590(2)	P(2)-O(3)	0,1591(2)
P(2)-Li(1)#5	0,3097(6)	P(3)-O(7)	0,1456(3)
P(3)-O(8)	0,1472(3)	P(3)-O(6)	0,1594(2)
P(3)-O(6)#7	0,1594(2)	O(1)-Li(1)	0,1983(6)
O(1)-Li(1)#7	0,1983(6)	O(2)-Li(1)#6	0,2002(6)
O(2)-Li(1)#4	0,2002(6)	O(4)-Li(1)#5	0,2059(6)
O(5)-Mn(1)#6	0,2198(2)	O(5)-Li(1)#2	0,2239(8)
O(7)-Mn(1)#2	0,2064(3)	O(8)-Mn(1)#5	0,2136(3)
O(8)-Li(1)#5	0,2583(8)	O(8)-Li(1)#3	0,2583(8)
Li(1)-O(2)#6	0,2002(6)	Li(1)-O(4)#5	0,2059(6)
Li(1)-O(5)#2	0,2239(8)	Li(1)-O(8)#5	0,2583(8)
Li(1)-Li(1)#7	0,2760(1)	Li(1)-P(2)#5	0,3097(6)
Li(1)-Mn(1)#5	0,3349(6)		

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

#1 x, y, z ; #2 $-x+1/2, -y, z+1/2$; #3 $-x, y+1/2, -z$; #4 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$;

#5 $-x, -y, -z$; #6 $x-1/2, y, -z-1/2$; #7 $x, -y-1/2, z$; #8 $-x-1/2, y-1/2, z-1/2$.

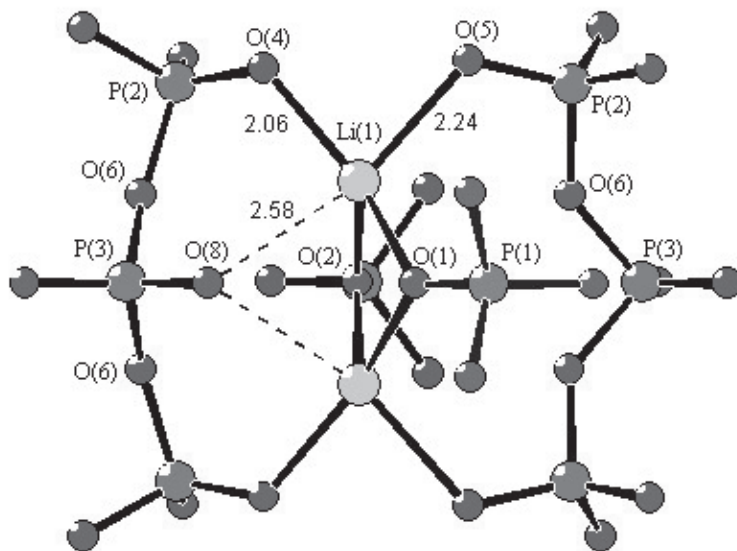


Рис. 2. Координаційне оточення атомів літію в структурі $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$

Висновок

Синтезовано монокристалічні зразки нової сполуки — подвійного фосфату

$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$, та встановлено його кристалічну структуру.

Література

1. Optical properties of potassium rare earth orthophosphate of the type $\text{K}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ / B. Finke, L. Schwarz, P. Guertler et al. // J. of Luminescence. — **60–61**. — 1994. — P. 975–978.
2. Godfrey K.W., Thomas P.A., Watts B.E. The structural and optical properties of potassium titanil phosphate and its analogues // Mater. Sci. and Eng. — 1991. — **1.9**, № 4. — P. 479–483.
3. Богомолов А.А., Гречишкин Р.М., Сергеев О.Н. Пироелектрический эффект в кристаллах KTiOPO_4 // Кристаллография. — 1997. — **42**, № 3. — С. 478–480.
4. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы // К.: "Наукова думка", 1998. — 297 с.
5. Urenski P., Rosenman G. Polarization switching in KTP and family crystals // J. Mater. Research. — 2001. — **16**(5). — С. 1493–1497.
6. Калинин В.Б., Стефанович С.Ю. Кристаллохимические принципы прогноза сегнетоэлектриков и родственных материалов в случае соединений с каркасами $\{[\text{M}_2(\text{ЭO}_4)_3]\text{P}\}$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1982. — **18**, № 9. — С. 1567–1571.
7. Уточнение структуры и лазерные свойства хромсодержащих кристаллов LiNbGeO_5 / А.Л. Каминский, Б.В. Миль, Е.Л. Белоконева, А.В. Буташии // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1991. — **27**, № 9. — С. 1889–1893.
8. Structure and electrical conductivity of polycrystalline $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ / U. Guth, B. Loscher, P. Schmidt, H. Wulff // Solid State Ionics. — 1992. — **51**, № 3–4. — P. 183–185.
9. Селевич А.Ф., Люцко В.А. О фосфатах марганца (III) // Журн. неорг. химии. — 1984. — **29**, № 3. — С. 629–635.
10. Гузеева Л.С., Тананаев И.В. Синтез конденсированных фосфатов цезия-марганца в расплавах полифосфорных кислот // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1988. — **24**, № 4. — С. 651–654.

11. Чудинова Н.Н., Мурашова Е.В., Захарова Б.С. Новые конденсированные фосфаты марганца и некоторых других металлов // Журн. неорг. химии. – 1998. – 43, № 6. – С. 885–889.
12. Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Лаврик Р.В. Синтез подвійних фосфатів мангану в розплавах систем $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-(MF)$, де $M - Li, Na, K$ // Доповіді НАН України. – 2003. – №4. – С.138–143.
13. Розчинність оксидів Mn_2O_3 , NiO й CoO у системах $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ та $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ / П.Г. Нагорний, М.С. Слободяник, Р.В. Лаврик, А.О. Любченко // Доп. НАНУ. – 2009. – № 2. – С. 135–143.

АННОТАЦІЯ

Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Петренко О.В., Заславський А.М., Бойко Р.С., Лаврик Р.В. Кристаллическое строение двойного тетраметафосфата $Li_2Mn(PO_3)_4$ // Биоресурсы и природопользование. – 2013. – 5, № 3–4. – С. 34–38.

Вперше синтезовано новий подвійний тетраметафосфат $Li_2Mn(PO_3)_4$ і проведено його повний рентгеноструктурний аналіз. Установлено, що структура тетраметафосфата належить до орторомбічної сингонії, пр. гр. $R\bar{3}m$; параметри кристалічної решітки: $a = 0,9268(1)$, $b = 0,9421(1)$, $c = 1,0088(1)$ нм, $V = 0,8809$ нм³, $Z=4$.

SUMMARY

M. Slobodyanyk, P. Nagorny, O. Peterenko, O. Zaslavskyi, R. Boiko, R. Lavryk. Crystal structure of double tetrametaphosphate $Li_2Mn(PO_3)_4$ // Biological Resources and Nature Management. – 2013. – 5, № 3–4. – P. 34–38.

The RSA of obtained in the first time double phosphate $Li_2Mn(PO_3)_4$ was realized. The parameters of a cell were determined: $a = 0,9268(1)$, $b = 0,9421(1)$, $c = 1,0088(1)$ nm, $V = 0,8809$ nm³, $Z=4$.