

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

E. A. Genkina, B. A. Maksimov, V. A. Timofeeva,
A. B. Bykov, O. K. Melnikov, Synthesis and atomic
structure of a new double pyrophosphate, LiFeP_2O_7 ,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1985, Volume 284,
Number 4, 864–867

<https://www.mathnet.ru/eng/dan47204>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 66.219.214.22

December 17, 2025, 09:23:41



УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е.А. ГЕНКИНА, Б.А. МАКСИМОВ, В.А. ТИМОФЕЕВА,
А.Б. БЫКОВ, О.К. МЕЛЬНИКОВ

СИНТЕЗ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ
НОВОГО ДВОЙНОГО ПИРОФОСФАТА LiFeP_2O_7

(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 12 XII 1984)

Кристаллы LiFeP_2O_7 , желтого цвета, неизометричной формы, размером от 0,01 до 1,5 мм синтезированы из раствор-расплава. Температурный интервал кристаллизации 750–850 °C. В качестве кристаллизатора использовался стандартный платиновый тигель емкостью 150 мл. Соотношение исходных компонентов раствора следующее: 30 г LiF , 50 г Fe_2O_3 , 200 г $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 100 г V_2O_5 . Методика кристаллизации заключалась в инициировании спонтанного зародышеобразования и последующего роста кристаллов на вращающемся платиновом стержне, помещенном в объем раствора. По истечении времени кристаллизации стержень с наросшими кристаллами приподнимали над раствором и медленно (1 °C/ч) охлаждали до комнатной температуры. Кривые ДТА полученных кристаллов показали, что данное соединение плавится конгруэнтно при ~990 °C.

Предварительный рентгенофазовый анализ свидетельствовал об индивидуальности полученного соединения. Для структурной расшифровки был отобран монокристалльный образец с линейными размерами 0,10×0,11×0,15 мм. Измеренные на автоматическом дифрактометре CAD-4F "Энраф-Нониус" параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 4,825(1)$, $b = 6,938(2)$, $c = 8,079(2)$ Å, $\gamma = 109,38(2)^\circ$, $V = 255,14 \text{ \AA}^3$. Расчетная плотность $\rho = 3,080 \text{ г/см}^3$.

Экспериментальный набор дифракционных интенсивностей получен на том же автодифрактометре и содержит 1590 независимых $I_{hkl} \geq 3 oI$ (MoK_α , графитовый

Таблица 1

Координатные и тепловые ($\times 10^4$) параметры атомов структуры LiFeP_2O_7

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Li	0,804 (4)	0,337 (2)	0,365 (2)	1,92	426	127	64	198	-149	-13
Fe	0,7805 (1)	0,2660 (1)	0	0,33	37	24	14	29	-5	0
P ₁	0,6003 (2)	0,4797 (2)	0,6837 (2)	0,34	44	24	13	32	0	1
P ₂	0,2061 (2)	0,0826 (2)	0,7845 (2)	0,38	40	22	18	27	7	-4
O ₁	0,8661 (8)	0,1198 (5)	0,1953 (5)	0,76	94	37	28	17	-11	14
O ₂	0,5976 (8)	0,3912 (5)	0,1838 (5)	0,77	116	51	31	110	-12	-8
O ₃	0,7519 (7)	0,4886 (5)	0,8506 (4)	0,62	66	53	22	45	-17	3
O ₄	0,3917 (8)	0,0800 (6)	0,9365 (5)	0,82	80	68	34	33	-31	21
O ₅	0,9377 (8)	0,1405 (6)	0,8255 (5)	0,85	68	72	39	89	-15	-47
O ₆	0,1860 (7)	0,4815 (5)	0,0398 (4)	0,65	82	54	19	44	-25	-8
O ₇	0,3972 (8)	0,2465 (5)	0,6549 (4)	0,69	112	29	22	-16	-8	8

Таблица 2
Важнейшие межатомные расстояния (Å)

Fe-октаэдр	P_1 -тетраэдр	P_2 -тетраэдр
Fe – O ₄ 1,991(4)	P_1 – O ₁ 1,511(3)	P_2 – O ₄ 1,513(3)
O ₂ 2,001(4)	O ₂ 1,525(3)	O ₅ 1,524(4)
O ₃ 2,055(4)	O ₃ 1,517(3)	O ₆ 1,514(3)
O ₁ 2,060(4)	O ₇ 1,607(4)	O ₇ 1,595(4)
O ₅ 1,960(4)	Среднее 1,540	Среднее 1,536
O ₆ 1,939 (4)	O ₁ – O ₂ 2,508(5)	O ₄ – O ₅ 2,474(5)
Среднее 2,001	O ₃ 2,553(5)	O ₆ 2,530(5)
O ₁ – O ₂ 2,814(6)	O ₇ 2,517(5)	O ₇ 2,457(5)
O ₃ 2,055(5)	O ₂ – O ₃ 2,529(5)	O ₅ – O ₆ 2,681(5)
O ₄ 2,617(5)	O ₇ 2,519(5)	O ₇ 2,548(5)
O ₅ 2,866(5)	O ₃ – O ₇ 2,439(5)	O ₆ – O ₇ 2,505(5)
O ₂ – O ₃ 2,606(5)	Среднее 2,511	Среднее 2,532
O ₅ 2,876(6)	Li-тетраэдр	
O ₆ 2,849(6)	Li – O ₁ 1,88(2)	O ₁ – O ₂ 3,260(6)
O ₃ – O ₄ 2,772(5)	O ₂ 2,08(2)	O ₃ 3,087(6)
O ₆ 2,855(6)	O ₃ 1,87(2)	O ₄ 2,617(5)
O ₄ – O ₅ 3,044(6)	O ₄ 2,14(2)	O ₂ – O ₃ 2,529(5)
O ₆ 3,005(6)	Среднее 1,99	O ₄ 3,005(6)
O ₅ – O ₆ 2,681(5)	Следующее $\geq 2,981$	O ₃ – O ₄ 3,990(6)
Среднее 2,753		Среднее 3,081

монохроматор, $\max \theta \leq 40^\circ$, ω -метод, переменная скорость сканирования). При пересчете интенсивностей в модули структурных амплитуд поглощение рентгеновских лучей в монокристалле не учитывалось ($\mu = 36,28 \text{ см}^{-1}$). Анализ закономерных погасаний указывал на две возможные ф.гр. – $P2_1$ и $P2_1/m$. Статистическое распределение нормированных структурных амплитуд, а также анализ функции Патерсона говорили в пользу ацентричной группы, правильность выбора которой была подтверждена в ходе дальнейшей расшифровки.

Структура решена без данных химического анализа, формула и материальное содержание ячейки ($Z = 2$) выяснены в результате полного рентгеноструктурного исследования. В основу расшифровки легла трехмерная функция Патерсона, при анализе которой удалось выявить три двухкратных комплекса, один из которых отождествлен с атомом Fe, два других – с атомами P_1 и P_2 . Семь независимых атомов O локализованы на последующих синтезах электронной плотности. Фактор расходности, полученный при уточнении координатных и изотропных тепловых параметров на этом этапе исследования структуры, составил 0,065. На нулевом синтезе Фурье, построенном с вычетом вкладов уточненных Fe, P и O, среди пиков, соизмеримых с фоном, четко локализовался лишь один, принятый за атом лития. Таким образом, окончательная формула соединения LiFeP_2O_7 . При наличии пирофосфатной группы это соединение следует относить к семейству конденсированных фосфатов. При уточнении структурных параметров использовались атомные факторы рассеивания нейтральных атомов [1]. Расчеты велись по программе "Рентген-75" [2]. Заключительные значения факторов расходности в изотропном и анизотропном приближениях, полученных при уточнении МНК, составили 0,058 и 0,040. Локальный баланс валентных усилий в структуре LiFeP_2O_7 , рассчитанный по методике [3], вполне удовлет-

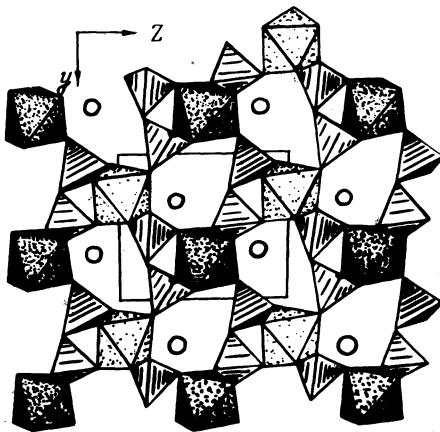


Рис. 1. Мотив структуры LiFeP_2O_7 в проекции на плоскость угл. Октаэдры Fe даны в точечном, тетраэдры P – в штриховом исполнении. Кружками показано расположение катиона Li в каналах каркаса

ворителен ($D = 4,9\%$). Значения позиционных и тепловых параметров атомов структуры приведены в табл. 1, отвечающие им важнейшие межатомные расстояния – в табл. 2. Средние расстояния $\text{Fe}–\text{O}$, $\text{P}–\text{O}$, $\text{Li}–\text{O}$, $\text{O}–\text{O}$ находятся в хорошем соответствии со стандартными [4].

Координационные полиэдры FeO – изолированные друг от друга, слабо искаженные октаэдры, в которых дли-

ны $\text{Fe}–\text{O}$ лежат в пределах 1,939–2,060 Å, ребра октаэдра имеют разброс от 2,055 до 3,044 Å. Каждый Fe-октаэдр связан с шестью тетраэдрами фосфора. Кратчайшее расстояние $\text{Fe}–\text{Fe} = 4,825$ Å.

Тетраэдры P_1 и P_2 образуют пирофосфатную группу, соединяясь через общую кислородную вершину (O_7). При этом, как обычно в конденсированных фосфатах, расстояния от катиона до концевых кислородных атомов (среднее 1,517 Å) меньше, чем до мостикового (1,601 Å). Длины ребер тетраэдров O–O имеют значения от 2,439 до 2,681 Å. Расстояние $\text{P}_1–\text{P}_2$ в пирофосфатной группе равно 2,897 Å. Угол связи с мостиковым анионом $\angle \text{P}_1\text{O}_7\text{P}_2 = 129,6(2)^\circ$. Взаимная ориентация тетраэдров в диортогруппе одинакова, т.е. по форме диортогруппа может быть вписана в тригональную призму. За координационный полиэдр атома Li можно принять вытянутый, сильно искаженный тетраэдр. Четыре связи Li–O при этом незначительно различаются между собой по величине (табл. 2), следующие $\text{Li}–\text{O} \geq 2,981$ Å.

В основе кристаллической структуры LiFeP_2O_7 , лежит Fe,P -каркас, образованный октаэдрами Fe и пирофосфатными группами $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, которые сочленяются по общим кислородным вершинам. В таком каркасе нет свободных вершин и каждая O-вершина является общей лишь для двух соседних полизидров. Такие каркасы принято называть "смешанными" [5], в отличие от каркасов "классических", образованных полизидрами одного геометрического сорта. Каждый Fe-октаэдр в каркасе окружен пятью диортогруппами, тремя из одного и двумя из соседних, смещенных на \pm трансляцию, слоев. С четырьмя группами P_2O_7 конденсация происходит по одной общей O-вершине, а с пятью – по двум вершинам, так что диортогруппа как бы натягивается на наиболее длинное ребро октаэдра. Каждая пирофосфатная группа, в свою очередь, объединяет пять октаэдров, причем двойное соединение с одним из них заставляет пирофосфатную группу приспособливаться к размеру ребра, что выражается в ее резкой изогнутости, обусловливает аномально малое значение угла $\angle \text{O}_t\text{O}_{oct}\text{O}_t = 69,2(2)^\circ$ и свидетельствует о хорошей адаптации фосфатной пирогруппы. Получающийся блок из трех полизидров: октаэдра и пирофосфатной группы – можно принять за основную строительную единицу смешанного трехмерного каркаса.

На рис. 1 изображен реальный мотив структуры LiFeP_2O_7 в проекции на плоскость угл. Из него наглядно видно, что описанный $[\text{FeP}_2\text{O}_7]^{-1}$ каркас пронизан достаточно крупными каналами, тянущимися вдоль параметра a . Каналы окантованы тремя Fe-октаэдрами и четырьмя P-тетраэдрами. В нишах этих каналов базируется щелочнокатион, компенсирующий суммарный отрицательный заряд каркаса.

Надо отметить, что в [6] описаны два неизоструктурных ряда соединений с общей формулой AMP_2O_7 , где $\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$. Сравнение полученных нами

Таблица 3
Структурные параметры соединений AMP_2O_7

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta(^{\circ})$
AlP_2O_7	7,308(8)	9,662(6)	8,025(4)	106,69(7)
NaFeP_2O_7	7,325(1)	7,904(1)	9,575(1)	111,85(1)
LiFeP_2O_7	4,825(1)	8,079(2)	6,938(2)	109,38(2)

Таблица 3 (окончание)

Соединение	Пр.гр.	<i>Z</i>	<i>R</i>	$\angle \text{P}_1\text{OP}_2$	$\angle \text{O}_t\text{O}_{oct}\text{O}_t$	M^{+1} -полиздр
AlP_2O_7	$P2_1/c$	4	3,2	123,2°	64°	10
NaFeP_2O_7	$P2_1/c$	4	4,0	132,86°	70°	6(+2)
LiFeP_2O_7	$P2_1$	2	4,0	129,6°	69,2°	4

для LiFeP_2O_7 структурных характеристик с полученными для NaFeP_2O_7 [8] и AlP_2O_7 [7] показало индивидуальность исследованного нами соединения. Однако общим признаком указанных выше соединений можно считать смешанный $[\text{M}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7]^{1-}$ -каркас. Все три характеризуются необычно малым углом $\text{O}_t-\text{O}_{oct}-\text{O}_t$ при почти неискаженных Р-тетраэдрах и M^{3+} -октаэдрах. Но в зависимости от радиуса щелочного катиона-наполнителя данный мотив изменяет как симметрию, так и геометрические параметры (табл. 3). Основной причиной деформации Fe,P-каркаса в структуре LiFeP_2O_7 является, очевидно, несоразмерность обширных каналов с радиусом катиона-наполнителя, что приводит к приспособляемости гибкого смешанного каркаса, т.е. искаражению трехмерной связи. При более крупных наполнителях (Na, K) деформация уменьшается, и симметрия каркаса повышается.

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

Поступило
19 XII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. International Tables for X-ray crystallography. Birmingham: Kynoch Press, England, 1974, vol. 4, p. 72.
2. Андреанов В.И., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л. – ЖСХ, 1974, т. 15, № 5, с. 911.
3. Пятенко Ю.А. – Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4, с. 773.
4. International Tables for X-ray crystallography, Birmingham: Kynoch Press, England, 1969, vol. 3, p. 258.
5. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. – Кристаллография, 1975, т. 20, вып. 3, с. 556.
6. Gamondes J.P., D'Yvoire F., Bouille A. – C.R., Ser. C, 1971, vol. 272, p. 49–52.
7. Nam Ng.H., Calvo C. – Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, № 15, p. 2613–2620.
8. Gabelica-Robert M., Goreaud M., Lable Ph., Raveau B. – J. Solid State Chem., 1982, vol. 45, p. 389–395.