

О. С. БОНДАРЕВА, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО  
АНАЛОГА ЛИТИОФОСФАТИТА  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$**

Объектом исследования были кристаллы Li-фосфата, полученные в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии А. Н. Иващенко. Кристаллы  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  — бесцветные, прозрачные, удлиненного габитуса.

Сходство межплоскостных расстояний (табл. 1) с расстояниями, соответствующими минералу литиофосфатиту <sup>(1)</sup>, а также параметров ромбической ячейки (Лауэ-класс *mmm*), определенных методом качания (каме-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  в Å и интенсивности отражений

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
5,15	1	2,53	8	1,590	2	1,184	1
4,43	2	2,31	2	1,542	3	1,113	2
4,41	3	2,07	3	1,527	5	1,082	1
3,96	8	1,941	3	1,488	1	1,038	2
3,83	5	1,851	5	1,446	3	1,034	1
3,56	6	1,817	7	1,404	2	1,012	1
3,05	8	1,784	4	1,364	2	0,996	1
2,90	3	1,692	4	1,336	3	0,978	1
2,65	10	1,663	3	1,214	2		
2,57	6	1,615	3	1,199	2		

Примечание. Камера типа Гандольфи, Си-излучение, Ni-фильтр,  $T=30$  час.

ра РКОП, Мо-излучение) и уточненных на автодифрактометре РІ «Синтекс» ( $a=4,926(3)$ ,  $b=6,129(1)$ ,  $c=10,483(4)$  Å,  $V=316,5$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ), позволили предположить на первом этапе для данного соединения формулу  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , подтвержденную дальнейшей расшифровкой структуры. Повторное исследование  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  предпринято в связи с тем, что структуру литиофосфатита определяли по данным фотометода и проекциям <sup>(1)</sup>.

Экспериментальный материал при расшифровке структуры — интенсивности 696 независимых ненулевых ( $I \geq 1,96\sigma I$ ) отражений зарегистрированы на том же автодифрактометре ( $2\theta-\theta$ )-методом с переменной скоростью сканирования  $6-24^\circ$  в 1 мин. (Мо  $K_\alpha$ -излучение, плоский графитовый монохроматор  $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,08$  Å<sup>-1</sup>). Систематические погасания привели к рентгеновской группе  $Pc-n$ , включающей две федоровские  $Pcnp$  и  $Pc2_1n$ . Расшифровка структуры проводилась в рамках весьма распространенной centrosymmetric группы  $D_{2h}^{16} = Pcn$ , подтвержденной в окончательном решении. Все расчеты выполнялись на специализированной вычислительной системе Е-ХТЛ «Синтекс».

При уточнении структуры методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном и анизотропном приближениях за основу были взяты координаты базисных атомов из <sup>(2)</sup>, которые уточнены до  $R_{htl}=4,0$  и  $3,4\%$  соответственно.

Таблица 2

$\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Координаты базисных атомов, изотропные и анизотропные температурные факторы

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Li <sub>1</sub>	0,303 (1)	0,5013 (9)	0,1635 (5)	1,00 (9)
Li <sub>2</sub>	0,306 (2)	0,750	0,4233 (8)	1,1 (1)
P	0,3088 (2)	0,250	0,4114 (1)	0,37 (2)
O <sub>1</sub>	0,2038 (5)	0,0445 (3)	0,3417 (2)	0,70 (3)
O <sub>2</sub>	0,2941 (7)	0,250	0,0500 (3)	0,65 (4)
O <sub>3</sub>	0,1193 (6)	0,750	0,0900 (3)	0,63 (4)

$$T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)].$$

Атом	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Li <sub>1</sub>	1,4 (2)	0,8 (2)	0,8 (2)	-0,0 (2)	0,0 (2)	0
Li <sub>2</sub>	1,9 (4)	0,7 (3)	0,9 (3)	0	-0,2 (3)	0
P	0,34 (3)	0,4 (3)	0,38 (3)	0	0,03 (4)	0
O <sub>1</sub>	0,86 (7)	0,60 (6)	0,62 (6)	-0,2 (7)	0	-0,15
O <sub>2</sub>	1,1 (1)	0,61 (9)	0,35 (8)	0	-0,2 (1)	0
O <sub>3</sub>	0,50 (9)	0,7 (1)	0,7 (1)	0	-0,1 (9)	0

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в Å

Li-тетраэдры			P-тетраэдр		
Li <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> '	1,951 (6)	Li <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> '' [2]	1,998 (4)	P-O <sub>1</sub> [2]	1,546 (2)
O <sub>1</sub> ''	1,991 (7)	O <sub>2</sub>	2,051 (11)	O <sub>2</sub>	1,539 (3)
O <sub>2</sub>	1,947 (6)	O <sub>3</sub>	1,947 (10)	O <sub>3</sub>	1,529 (3)
O <sub>3</sub>	1,933 (6)				
Среднее	1,956		1,998		1,540
O <sub>1</sub> '-O <sub>1</sub> ''	3,172 (3)	O <sub>1</sub> ''-O <sub>1</sub> '''	2,910 (3)	O <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> '	2,919 (3)
O <sub>2</sub>	3,337 (3)	O <sub>2</sub> [2]	2,935 (3) *	O <sub>2</sub> [2]	2,521 (3)
O <sub>3</sub>	3,223 (3)	O <sub>3</sub> [2]	2,986 (3)	O <sub>3</sub> [2]	2,508 (4)
O <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> ''	2,935 (3) *	O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	3,241 (5)	O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2,881 (3)
O <sub>3</sub>	2,511 (3)				
O <sub>1</sub> ''-O <sub>3</sub>	2,508 (4)				
Среднее	2,948		3,216		2,643

Примечание. Звездочкой отмечены общие ребра Li<sub>1</sub>- и Li<sub>2</sub>-тетраэдров. В квадратных скобках указано число расстояний.

Заключительные координаты базисных атомов и отвечающие им межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3.

В структуре  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> хорошо выражена двухслойная плотнейшая гексагональная упаковка из атомов O, в которой половина тетраэдрических пустот заселена атомами P и Li в отношении 1:3.

Ее детали весьма похожи на детали структуры бертрандита Be<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub> (3), также характеризуемой двухслойной плотнейшей упаковкой, которая составлена цепочками из тетраэдров, нанизанных на винтовую ось 2<sub>1</sub>. В  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> такие цепочки составлены из тетраэдров вокруг столь близких к Be атомов Li (Li<sub>1</sub>) (рис. 1). Зеркальными плоскостями

Li<sub>1</sub>-цепочки связаны в стенку, параллельную плоскости (001)=*ab* (рис. 2). В одной половине ячейки (верхней на рис. 2) все Li<sub>1</sub>-тетраэдры смотрят вверх от плоскости чертежа, в другой — вниз (вдоль оси упаковки [100]=*a*). Кристаллографически чередующиеся стенки связаны центрами симметрии на уровнях  $z=0$  и  $z=1/2$ , а также плоскостью скольжения (100)=*c*. Между этими стенками из Li<sub>1</sub>-тетраэдров (Li<sub>1</sub>-O<sub>ср</sub>=1,956 Å) располагаются стенки из подобных же цепочек, но смешанных: в них по высоте (вдоль *a*) чередуются Li<sub>2</sub>-тетраэдры (Li<sub>2</sub>-O<sub>ср</sub>=1,998 Å) и меньшие PO<sub>4</sub>-тетраэдры (P-O=1,540 Å). Те и другие более правильные, их пересекает зеркальная плоскость. То же чередование двух сортов тетраэдров имеет

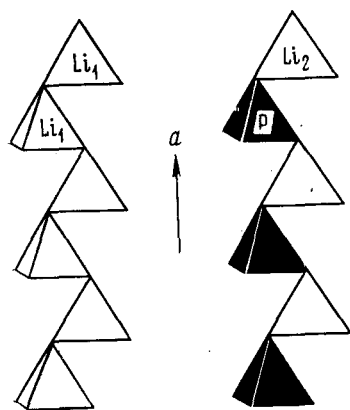


Рис. 1

Рис. 1.  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Цепочки, составленные из двух типов тетраэдров: Li<sub>1</sub> и Li-P

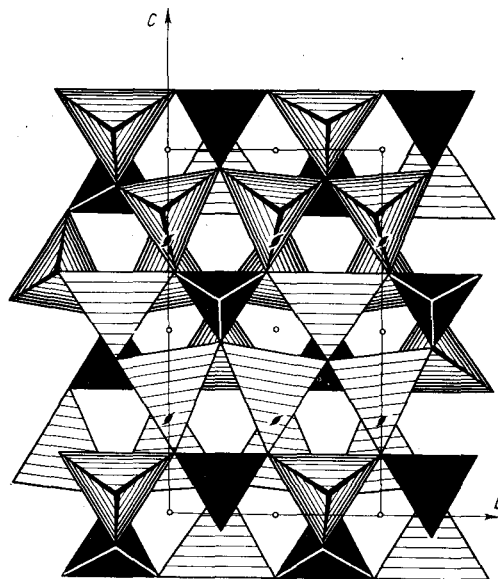


Рис. 2

Рис. 2.  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Проекция вдоль оси плотнейшей упаковки

место вдоль Li, P-стенок, по оси *b*, но вдоль оси *a* соседние цепочки смотрят своими тетраэдрами в противоположные стороны (рис. 2).

P-тетраэдры — изолированные, островные, но Li<sub>2</sub>-тетраэдры врезаются в стенки из Li<sub>1</sub>-тетраэдров и имеют с ними общие ребра, существенно укороченные: O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>=2,935 Å (при средних O-O=3,216 Å). Вдоль оси *b* соседние (на разных высотах) P-тетраэдры разделены пустыми центросимметричными октаэдрами (в одном из них выбрано начало ячейки), как то характерно для аналогичной детали в оливине, кианите, шпинели<sup>(4)</sup>.

В<sup>(3)</sup> было обращено внимание на то, что основной мотив берtrandита весьма похож на корундовый, но последний выполнен из октаэдров, тогда как в берtrandите его строят тетраэдры. Нечто аналогичное имеет место для пары  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — оливин. О тождестве деталей из PO<sub>4</sub>- и SiO<sub>4</sub>-тетраэдров сказано выше, а на рис. 2 нетрудно увидеть в  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> «тетраэдрическое» — из Li<sub>1</sub>-тетраэдров повторение известного оливинового мотива из Mg-октаэдров.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
26 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Zambonini, F. Laves, Zs. Kristallogr., B. 63, 26 (1932). <sup>2</sup> L. V. Zemann, Acta crystallogr., v. 13, 863 (1960). <sup>3</sup> Л. П. Соловьёва, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 9, 551 (1964). <sup>4</sup> Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, М., Изд. АН СССР, 1947.