

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 ⁽¹⁾, 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, $V=316,5$ Å³, $Z=4$), позволили предположить на первом этапе для данного соединения формулу Li_3PO_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 ⁽¹⁾.

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_α -излучение, плоский графитовый монохроматор $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,08$ Å⁻¹). 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 E-XTL «Синтекс».

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

Таблица 2

γ -Li₃PO₄. Координаты базисных атомов, изотропные и анизотропные температурные факторы

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Li ₁	0,303 (1)	0,5013 (9)	0,1635 (5)	1,00 (9)
Li ₂	0,306 (2)	0,750	0,4233 (8)	1,1 (1)
P	0,3088 (2)	0,250	0,4114 (1)	0,37 (2)
O ₁	0,2038 (5)	0,0445 (3)	0,3417 (2)	0,70 (3)
O ₂	0,2941 (7)	0,250	0,0500 (3)	0,65 (4)
O ₃	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 ₁	1,4 (2)	0,8 (2)	0,8 (2)	-0,0 (2)	0,0 (2)	0
Li ₂	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 ₁	0,86 (7)	0,60 (6)	0,62 (6)	-0,2 (7)	0	-0,15
O ₂	1,1 (1)	0,61 (9)	0,35 (8)	0	-0,2 (1)	0
O ₃	0,50 (9)	0,7 (1)	0,7 (1)	0	-0,1 (9)	0

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре γ -Li₃PO₄ в Å

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

Примечание. Звездочкой отмечены общие ребра Li₁- и Li₂-тетраэдров. В квадратных скобках указано число расстояний.

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

В структуре γ -Li₃PO₄ 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 Be₄Si₂O₇(OH)₂ (3), также характеризуемой двухслойной плотнейшей упаковкой, которая составлена цепочками из тетраэдров, нанизанных на винтовую ось 2₁. В γ -Li₃PO₄ такие цепочки составлены из тетраэдров вокруг столь близких к Be атомов Li (Li₁) (рис. 1). Зеркальными плоскостями

Li₁-цепочки связаны в стенку, параллельную плоскости (001)=*ab* (рис. 2). В одной половине ячейки (верхней на рис. 2) все Li₁-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 Li₁-тетраэдров (Li₁-O_{ср}=1,956 Å) располагаются стенки из подобных же цепочек, но смешанных: в них по высоте (вдоль *a*) чередуются Li₂-тетраэдры (Li₂-O_{ср}=1,998 Å) и меньшие PO₄-тетраэдры (P-O=1,540 Å). Те и другие более правильные, их пересекает зеркальная плоскость. То же чередование двух сортов тетраэдров имеет

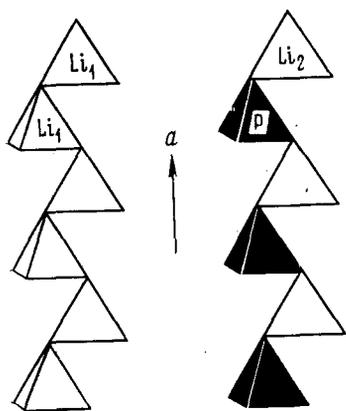


Рис. 1

Рис. 1. γ -Li₃PO₄. Цепочки, составленные из двух типов тетраэдров: Li₁ и Li-P

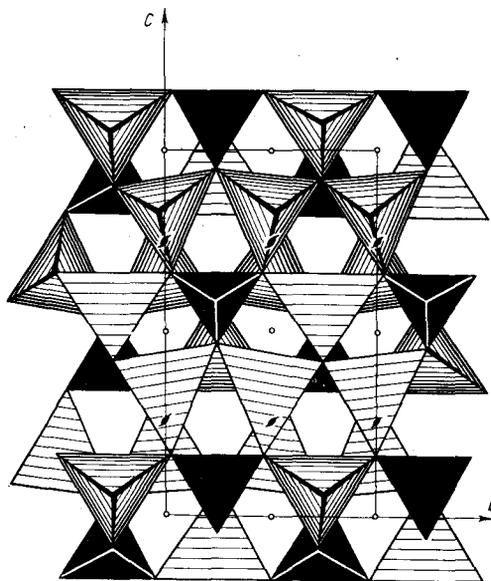


Рис. 2

Рис. 2. γ -Li₃PO₄. 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 Li₂-тетраэдры врезаются в стенки из Li₁-тетраэдров и имеют с ними общие ребра, существенно укороченные: O₁-O₂=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⁽⁴⁾.

В⁽³⁾ 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 γ -Li₃PO₄ — оливин. О тождестве деталей из PO₄- и SiO₄-тетраэдров сказано выше, а на рис. 2 нетрудно увидеть в γ -Li₃PO₄ «тетраэдрическое» — из Li₁-тетраэдров повторение известного оливинового мотива из Mg-октаэдров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

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