

УДК 546.185.07

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Лаврик Р.В.

Национальный аграрный университет, г. Киев

Статья посвящена систематическому исследованию растворимости и взаимодействия оксида марганца (III), кобальта (II) и никеля (II) в фосфатных расплавах щелочных металлов в широком диапазоне температур и мольных соотношений $M_2O:P_2O_5$. Изучено влияние фторидов щелочных металлов на растворимость оксидов марганца, никеля, кобальта в фторидо-фосфатных системах щелочных металлов. Установлено, что растворимость оксидов увеличивается от литий- до калий-фторидо-фосфатных систем. Методами физико-химических исследований выделены области образования, установлен состав, изучены свойства синтезированных двойных фосфатов. Определены основные факторы, которые влияют на состав полученных соединений. Исследовано особенности кристаллического строения 9 соединений. Предложено оптимальные условия для выращивания монокристаллов соединений, изучены их физико-химические характеристики. Установлены основные закономерности синтеза двойных фосфатов марганца (II) и (III) [1].

ВВЕДЕНИЕ

Постоянное развитие науки и технологии требует более широкое и исследование новых соединений и создание материалов на их основе. За последнее время учеными достигнуто значительных успехов в области неорганической химии расплавленных солей, в частности, в синтезе простых и двойных фосфатов щелочных металлов.

Двойные фосфаты щелочных и 3d-металлов владеют рядом ценных магнитных, нелинейно-оптических, каталитических и электрофизических свойств и находят свое применение в виде керамики.

Системы на основе расплавленных фосфатов щелочных металлов широко используются как среда для синтеза и выращивания монокристаллов разных фосфатов, являясь при этом универсальными растворителями оксидов поли-валентных металлов.

Направленный синтез фосфатных соединений с различными свойствами обуславливает детальное изучение их кристаллического строения и исследование физико-химических характеристик, которые будут использоваться в разработке новых технологий.

В последнее время проведено много разносторонних исследований по синтезу и изучению свойств фосфатов щелочных и 3d-металлов, в частности, марганца, кобальта и никеля. Получено несколько новых типов фосфатных соединений, в большинстве – методом твердофазного синтеза и синтезом из расплавов фосфатных систем щелочных металлов. Опубликованные данные о синтезе некоторых двуханионных двойных фосфатах марганца (II) и (III), кобальта и никеля (II) с расплавов полифосфорных кислот [2]. Исследовано влияние некоторых окислителей на стабилизацию марганца (III) в структуре двойных фосфатов. Много вопросов, которые касаются растворимости и взаимодействия оксида Mn_2O_3 в расплавленных фосфатных системах $M_2^I O-P_2O_5$ (где M^I – Li, Na, K) в

широком діапазоні температур і мольних співвідношень ($M_2O:P_2O_5$) остаються нерешеними.

Таким образом, изучение фазообразования и кристаллизации, определение областей образования двойных фосфатов, исследование их кристаллического строения и свойств есть актуальным и перспективным заданием в разработке синтеза новых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате проведенных исследований осуществлен полный рентгеноструктурный анализ 9 двойных фосфатов щелочных металлов и марганца (II), кобальта (II). Установлены условия кристаллизации фосфатных соединений и исследованы их некоторые физико-химические свойства [3]. Предложен ряд систем для выращивания фосфатов щелочных и 3d-металлов. Показана возможность использования систем $M_2^I O-P_2O_5$ и $M_2^I O-P_2O_5-MF$ как растворителей оксидов марганца и кобальта с целью синтеза сложных двойных фосфатов. Результаты нашей работы можно использовать для прогнозирования типов фосфатных и фторидо-фосфатных системах в зависимости от мольных соотношений $M_2O:P_2O_5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для большинства синтезированных соединений подобраны области мольных соотношений $M_2O:P_2O_5$, пригодные для выращивания монокристаллов двойных фосфатов. Предложены возможности использования ряда двойных фосфатов в качестве материалов, которые владеют ионной проводимостью. Кристаллическое строение ряда двойных фосфатов было проведено различными методами ИК- и электронной спектроскопии, РФА и РСА. Основные кристаллографические характеристики двойных фосфатов наведены в табл.1.

В основе кристаллической структуры соединений $MMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ (где M – Na, K) лежит каркас, построенный из цепочек

октаэдров $[MnO_6]$, соединенных ребрами, и тетраэдров $[PO_4]$, объединенных в группы $[P_2O_7]$ и $[P_3O_{10}]$. В пустотах каркаса находятся атомы щелочных металлов и образуют полиэдры $[MO_{10}]$, в которых длина M-O лежит в интервале 2,738-3,220 Å [4].

Элементарная цепочка в цепи октаэдров состоит из трех деформированных полиэдров, в которых длина связей Mn-O в пределах 2,090-2,442 Å. Октаэдры Mn (1) и Mn (2) объединяются через ребро O(2)-O(12), образованное экваториальными атомами, тогда как Mn (2) и Mn (3) объединяются через ребро O(5)-O(3), образованное экваториальными и аксиальными атомами.

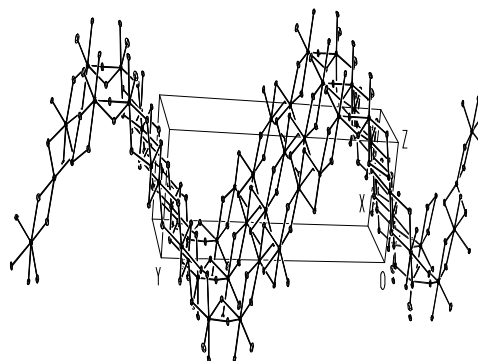


Рис. 1. "Волна" из октаэдров $[MnO_6]$.

Через элементарную решетку вдоль оси *ou* проходят две „волнообразные„ цепи октаэдров с периодом повторяемости 12 (рис.1). Группы $[P_2O_7]$ образованы из тетраэдров P(1) и P(2), объединенных через атом O(4); длина связей P-O в полиэдрах в интервале 1,490-1,593 Å. Тетраэдры P(3), P(4), P(4') объединяются через атомы O(8) и O(10), образуя при этом группы $[P_3O_{10}]$, в которых длина связей находится в пределах 1,498-1,568 Å.

Изоструктурность сложных двойных фосфатов $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ и $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ подтверждается методом ИК-спектроскопии.

Структура соединения $Li_2MnP_2O_7$ содержит в своем составе полиэдры $Mn(1)O_6$ и $Mn(2)O_5$, которые объединяются ребром

O(1)-O(12). Длина связей Mn–O в указанных полиэдрах находится в пределах 2,109-2,294 Å и 2,113-2,240 Å соответственно. Углы в мостиковых фрагментах P(1)-O(4)-P(2) и P(3)-O(11)-P(4) двух кристаллографически неэквивалентных разноразвернутых групп [P₂O₇] равны 131,2° та 128,2°.

Длина связей в мостиках P–O–P почти одинакова и равна 3,215 Å та 3,213 Å

соответственно. В структуре Li₂MnP₂O₇ в пустотах между полиэдрами марганца и фосфора вдоль оси *ou* проходят каналы, в которых размещаются полиэдры лития. Атомы лития имеют разные координационные числа, соответственно формируя при этом тетраэдры Li(1), Li(3) (Li–O 1,993-2,331 Å) и пятивершинники Li(2), Li(4) (Li–O 1,943-2,246 Å) [5].

Таблица 1. Кристаллографические характеристики синтезированных соединений

Формула	Пр. гр.	Параметры кристаллической решетки						Z	R
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)		
LiCo ₂ P ₃ O ₁₀	P2 ₁ /m	4,594(9)	8,453(1)	8,988(4)	90,00	97,95	90,00	2	0,0233
Li ₂ MnP ₂ O ₇	P2 ₁ /a	9,883(2)	9,800(2)	11,147(2)	90,00	102,44	90,00	6	0,0480
Na ₂ MnP ₂ O ₇	Pī	6,549(0)	9,537(2)	11,071(2)	64,62	79,79	73,13	2	0,0571
Na ₂ CoP ₂ O ₇	Pī	6,380(1)	9,371(2)	10,940(2)	64,65	86,15	73,16	2	0,0498
KMn ₆ P ₇ O ₂₄	P2 ₁ /m	5,358(4)	26,697(4)	6,575(9)	90,00	107,22	90,00	2	0,0494
NaMn ₆ P ₇ O ₂₄	P2 ₁ /m	5,350(6)	26,643(5)	6,566(1)	90,00	107,25	90,00	2	0,0481
Li ₂ Mn(PO ₃) ₄	Pnma	9,268(1)	9,421(1)	10,088(1)	90,00	90,00	90,00	4	0,0676
NaMn(PO ₃) ₃	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	14,446(2)	14,463(2)	14,522(3)	90,00	90,00	90,00	16	0,0547
Na ₂ Mn ₃ (P ₂ O ₇) ₂	Pī	5,359(3)	6,563(1)	16,299(3)	81,28	82,69	72,43	4	0,0693

Двойные фосфаты Na₂M^{II}P₂O₇ (где M^{II}–Mn, Co) изоструктурные и принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр. Pī (в литературе наведены данные для пр. гр. P1). Основа структуры состоит из каркаса, построенного из деформированных октаэдров [M^{II}O₆], связанных дифосфатными группами (рис. 2). Кристаллографически неэквивалентные полиэдры Mn(1)O₆ и Mn(2)O₆ попарно объединяются через общий атом O(10).

Присутствие в структуре соединения удлиненной связи Mn(2)-O(9), возможно, обуславливает возникновение темно-вишневой окраски монокристаллов Na₂MnP₂O₇. Очевидно что для атома Mn(2) более характерно координационное число 5, чем для атома Co(2), что и обуславливает окраску соединений [1].

В структуре Na₂MnP₂O₇ две кристаллографически неэквивалентных группы [P₂O₇] содержат мостиковые фрагменты P(1)-O(4)-P(2) (∠ 126,7°) и P(3)-O(11)-P(4) (∠ 132,6°). Длина связей P(1)-O(4) та P(2)-O(4) в первой дифосфатной группе - 1,621 Å и 1,636 Å. Длина связей в группировке P(1)-O(4)-P(2) немного больше (Δ 0,069 Å) чем длина соответственного

мостикового фрагмента второй дифосфатной группы - 3,267 Å [6].

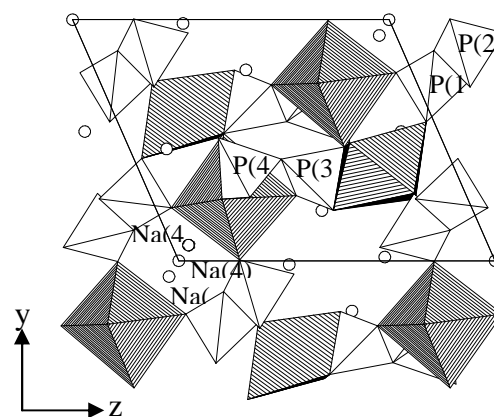


Рис. 2. Проекция структуры Na₂M^{II}P₂O₇.

Длина связей P–O в фосфорных тетраэдрах двух групп [P₂O₇] лежит в довольно широком интервале: 1,495-1,636 Å. При этом в группе P(3)P(4)O₇ длина связей P–O значительно короче, чем в группе P(1)P(2)O₇, так как она находится между полиэдрами Mn(1)O₆ и Mn(2)O₆ и стягивает их вдоль оси *oz*.

Аналогічно кристаллическому строению двойного дифосфата марганца в структуре $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ присутствуют две кристаллографически неэквивалентные дифосфатные группы $\text{P}(1)\text{P}(2)\text{O}_7$ та $\text{P}(3)\text{P}(4)\text{O}_7$.

Присутствие статистически неупорядоченных атомов $\text{Na}(3)$, $\text{Na}(4)$ и $\text{Na}(4A)$ в пустотах структуры $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ обуславливает некоторые физические свойства синтезированных фосфатов, а именно, повышенную ионную проводимость [7].

Кристаллы $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр. $\text{P}2_1/\text{m}$ [8].

Основу структуры $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ составляет каркас из троек соединенных вершинами тетраэдров (анионная группа $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$), которые ориентированы в направлении $[001]$ (рис. 3). Анионы объединяются спаренными через ребра октаэдрами $[\text{CoO}_6]$ в трехмерный каркас.

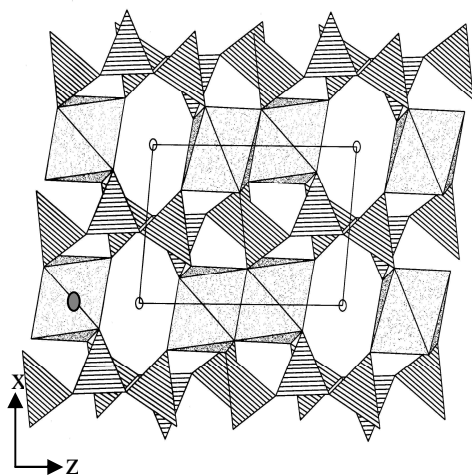


Рис. 3. Проекция $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$

Трифосфатные группы сохраняют месяцеподобную форму. Так, длина связей $\text{P}-\text{O}_{\text{кон.}}$ составляет $1,492(1)-1,523(8) \text{ \AA}$, длина связи $\text{P}-\text{O}_{\text{мост.}}$ имеет значения $1,610(9)-1,636(2) \text{ \AA}$ при близости углов к тетраэдрическим. Углы при мостиковых атомах кислорода в фрагментах $\text{P}(2)-\text{O}(3)-\text{P}(1)$ и $\text{P}(2)-\text{O}(5)-\text{P}(3)$ значительно отличаются и равны $142,96^\circ$ и $126,08^\circ$ соответственно.

Атомы кобальта в структуре занимают одну кристаллографическую позицию.

На рис. 4 показана проекция структуры $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ на плоскость xy . Структура двойного фосфата содержит почти правильные октаэдры $[\text{MnO}_6]$ и тетраэдры $[\text{PO}_4]$. Три структурно разные тетраэдры связаны в полифосфорные цепочки $(\text{PO}_3)_\infty^{n-}$, которые проходят вдоль направления ob и разделяют ряды октаэдров $[\text{MnO}_6]$. Таким образом, вдоль направления ob в структуре $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ поочередно проходят ряды октаэдров и цепочек $(\text{PO}_3)_\infty^{n-}$ [9].

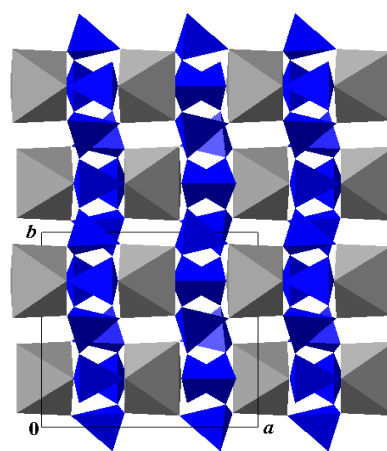


Рис. 4. Проекция $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$.

Кристаллическая структура полифосфата $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$, как и $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ в своем составе содержит цепочки из тетраэдров $[\text{PO}_4]$. Структура $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ каркасная и построенная из октаэдров $[\text{MnO}_6]$, $[\text{NaO}_6]$ и бесконечных полифосфорных цепочек $(\text{PO}_3)_\infty^-$ (рис. 5).

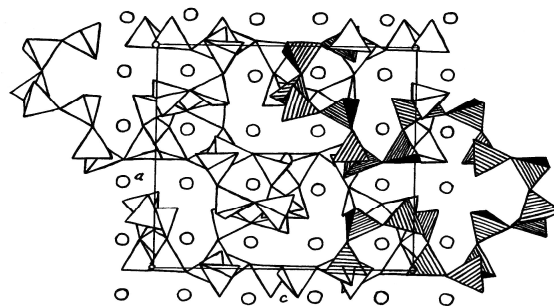


Рис. 5. Проекция структуры $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$.

Полифосфорные цепочки имеют чрезвычайно большой период повторяемости из 24 тетраэдров $[PO_4]$ и направлены вдоль оси $[100]$ вокруг винтовой оси $2_1 [10]$.

ИТОГИ

Из фосфатных расплавов впервые получены несколько новых фосфатных соединений и подобраны условия для получения монокристаллов. Проведен полный рентгеноструктурный анализ двойных фосфатов и изучено их кристаллическое строение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нагорний П.Г., Лаврик Р.В., Петренко О.В. Синтез фосфатів мангану (III) // Укр. хім. журн.– 2002.– Т.68, №7.– С.25-27.
2. Чудинова Н.Н., Мурашова Е.В., Захарова Б.С. Новые конденсированные фосфаты марганца и некоторых других металлов // Журн. неорг. химии.– 1998.– Т. 43, № 6.– С. 885-889.
3. Лаврик Р.В., Лаунець В.Л., Нагорний П.Г., Олійник В.В. Вимірювання діелектричної сталої твердих матеріалів з використанням ближньопольового мікрохвильового мікроскопу.//Х-науково-технічна конференція „Вимірювання та обчислювальна техніка в технологічних процесах,, 28-31 травня, 2003 р., м.Хмельницький, с.31.
4. Лаврик Р.В., Шишкін О.В., Баумер В.М., Нагорний П.Г., Капшук А.О. Структура нового подвійного фосфату $KMn_6P_7O_{24}$. // Третя всеукраїнська конференція студентів і аспірантів „Сучасні проблеми хімії,, 17-18 травня, 2002 р.- с.72.
5. Р.В.Лаврик, П.Г.Нагорний, З.І.Корнієнко, Р.В.Бойко. Кристалічна структура подвійного дифосфату $Li_2MnP_2O_7$. // Шоста всеукраїнська конференція студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії,, 17-18 травня 2005, с. 11.
6. Р.В.Лаврик, П.Г.Нагорний. Дослідження кристалічної будови подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів. // Аграрна наука і освіта.- 2006 - т.7, №3-4, с.40-45.
7. Шишкін О.В., Баумер В.М., Нагорний П.Г., Лаврик Р.В., Петренко О.В. Синтез та структура $LiCo_2P_3O_{10}$. // Друга всеукраїнська конференція студентів і аспірантів „Сучасні проблеми хімії,, 17-18 травня, 2001 р.- с.45.
8. Шишкін О.В., Баумер В.М., Нагорний П.Г., Петренко О.В., Лаврик Р.В. Синтез та структура $LiCo_2P_3O_{10}$ // Укр. хім. журн.– 2002.– Т.68.– №10.– С.83-85.
9. Р.В.Лаврик. Взаємодія в розплавленій системі $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ // Науковий вісник НАУ. Т. 99-2006.- с. 61-65.
10. Р.В.Лаврик. Рентгено-структурний аналіз подвійного поліфосфату натрію-мангану $NaMn(PO_3)_3$ // Аграрна наука і освіта.- 2006- т.7. №5-6 -с. 30-34.

THE CRYSTALLINE STRUCTURES DOUBLE PHOSPHATES OF ALKALINE AND POLIVALENT METALS

Lavryk R.V.

The article is devoted to solubility and interaction of manganese oxide in phosphate melts of alkaline metals in the wide temperatures and mole ration of $M_2O-P_2O_5$. Site of formation, composition and properties of the obtained double phosphates were established using methods of physical and chemical research. The main factors influencing the composition of phosphate compounds were identified.