

UDC546.185

NEW DIELECTRIC – DOUBLE TETRAMETAPHOSPHATE $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$

R. V. LAVRYK, *PhD in Chemistry*D. M. KAMYSHAN, *student*V. V. POLISHCUK, *student*

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine

Alkaline metal fluorides influence on the solubility of oxides of manganese, nickel and cobalt in fluorophosphate systems of alkaline metals has been investigated. It was found that the solubility of the corresponding oxides of 3d-metals grows from lithium- to potassium fluorophosphate systems. Sites of formation, composition and properties of the obtained double phosphates were established using physico-chemical methods. The main factors influencing the composition of the phosphate compounds were identified. Specific features of crystal structure of double phosphate were studied. The optimum conditions of monocrystal growth were suggested.

Introduction. The progress of inorganic chemistry is syntheses of new phosphates. We learned of structure of new double phosphate $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ by RSA methods. This phosphate is obtained from lows of systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$.

RSA of white crystals ortorombicgabitus with parametrs 0,2x0,019x0,2 mm study on diffractometr “Siemens P3/PC” in carbon monocromator. Structure of $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ is ortor. syng., Pnma, parametrs of frame: $a=9,268(1)$, $b=9,421(1)$, $c=10,088(1)$ Å, $V=880,9$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{calc}}=2,901$ g/sm³.

Powder diffraction data for structure determination were obtained at room temperature in Bragg-Brentano [1] geometry using a Siemens D500 powder diffractometer equipped with a primary SiO_2 monochromator (Cu $\text{K}\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.54060$ Å) and a position sensitive detector (Braun). The data were collected over the range 10-110°

20 with a step $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$. Effective counting time was 30 min per step.

Results and discussion. The atomic coordinates of were used as starting parameters for structure refinements. The Mncations were placed in the M(5) site. Alkali metal cations

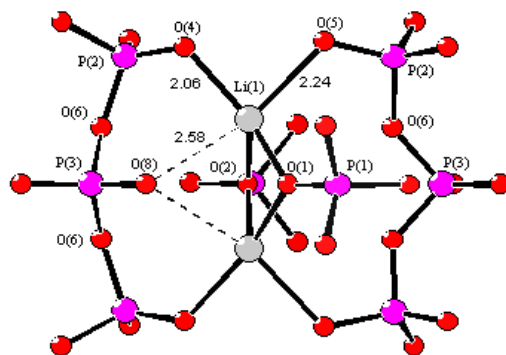


Fig. 1. Coordination of Li-atoms in structures of $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$.

Supervisor of studies – R.V. Lavryk

Coordination of atoms ($\times 10^4$) and equivalent thermal corrections ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for structure $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$

Atoms	x/a	y/b	z/c	Ueq
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)

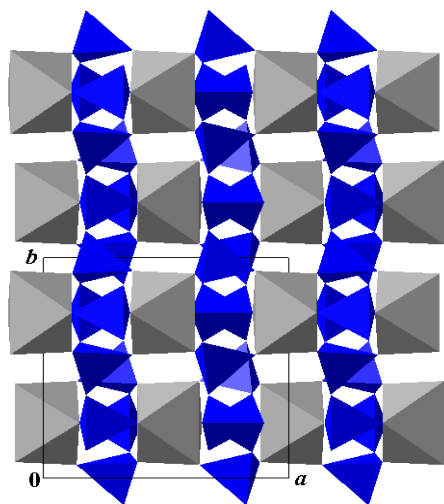


Fig. 2. Coordination of polyhedra structures of $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$.

were placed in the M(4) site as it was obtained. The structure refinements in these models gave a good agreement between the observed and calculated patterns and reasonable values of isotropic thermal atomic parameters for all cations. Final plots of observed electron density maps did not show residual peaks[2].

The polyhedra $[\text{MnO}_6]$ have two equivalent bonds Mn-O(4) and Mn-O(5) with long 2,261 Å and 2,198 Å. All atoms of oxygen of polyhedra $[\text{MnO}_6]$ have contacts with four tetrahedra $\text{P}(2)\text{O}_4$ through atoms O(5) and O(4), with tetrahedra $\text{P}(1)\text{O}_4$ and $\text{P}(3)\text{O}_4$ through atoms O(7) and O(8) (Fig. 1,2).

Interestingly, this magnetic structure was found to consist of both antiferromagnetic and ferromagnetic exchange interactions mediated through Mn-O-Mn-O pathways.

References

1. Dickens, B., Schroeder, L.W., Brown, W.E. (1994) The structures of phosphates. *Journal Solid State Chemistry*, 10, 232-240.
2. Sheldrick G.M. (1997) RIETAN-97. A program for crystal structure refinement. Release 97-2. University of Göttingen, Germany.



АНОТАЦІЯ

Р. В. Лаврик, Д. М. Камишан, В. В. Поліщук. Новий діелектрик – подвійний тетраметафосфат $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ // Біоресурси і природокористування. – 2016. – 8, №5–6. – С. 23–26.

Стаття присвячена синтезу нового тетраметафосфату $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ при використанні фторидів лужних металів. За допомогою фізико-хімічних методів встановлено склад та будову синтезованого фосфату, визначені його кристалографічні характеристики. Структура $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ належить до орторомбічної сингонії, пр. гр. $R\bar{3}m$, параметри кристалічної решітки дорівнюють: $a=9,268(1)$, $b=9,421(1)$, $c=10,088(1)$ Å, $V=880,9$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{вирх.}}=2,901$ г/см³. Поліедри $[\text{MnO}_6]$ мають по два однакових зв'язки $\text{Mn}-\text{O}(4)$ та $\text{Mn}-\text{O}(5)$ довжиною 2,261 Å і 2,198 Å. Всі атоми оксигену 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 $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$.

АННОТАЦИЯ

Р. В. Лаврик, Д. М. Камишан, В. В. Поліщук. Новый диэлектрик – двойной тетраметафосфат $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ // Биоресурсы и природопользование. – 2016. – 8, №5–6. – С. 23–26.

Статья посвящена синтезу нового тетраметафосфата $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ при использовании фторидов щелочных металлов. С помощью физико-химических методов установлен состав и строение синтезированного фосфата, определены его кристаллографические характеристики. Структура $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ принадлежит к орторомбической сингонии, пр. гр. $R\bar{3}m$, параметры кристаллической решетки равны: $a=9,268(1)$, $b=9,421(1)$, $c=10,088(1)$ Å, $V=880,9$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{вирх.}}=2,901$ г/см³. Полиэдры $[\text{MnO}_6]$ имеют по два одинаковых связи $\text{Mn}-\text{O}(4)$ и $\text{Mn}-\text{O}(5)$ длиной 2,261 Å и 2,198 Å. Все атомы кислорода октаэдров $[\text{MnO}_6]$ имеют контакты с четырьмя тетраэдрами $\text{P}(2)\text{O}_4$ через атомы $\text{O}(5)$ и $\text{O}(4)$, с полиэдрами $\text{P}(1)\text{O}_4$ и $\text{P}(3)\text{O}_4$ через атомы $\text{O}(7)$ и $\text{O}(8)$ соответственно. Такое сочетание структурных фрагментов приводит к "стягиванию" октаэдров полифосфатными цепочками из тетраэдров $[\text{PO}_4]$, вследствие чего формируется жесткий каркас структуры $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$.