

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$:
СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ
И ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ
В РАМКАХ РАСШИРЕННОЙ ОД-ТЕОРИИ© 2019 г. А. П. Чернятьева¹, С. М. Аксёнов^{2,3,*}, С. В. Кривовичев^{1,4}, Н. А. Ямнова⁵, П. К. Бёрнс²¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия²Университет Нотр-Дам, Саут-Бенд, США³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия⁴Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия⁵Московский государственный университет, Москва, Россия

* E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 13.02.2018 г.

После доработки 23.03.2018 г.

Принята к публикации 26.03.2018 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучено новое соединение состава $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$, полученное методом высокотемпературных реакций из смеси RbNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $R\bar{m}a$, $a = 15.146(3)$, $b = 5.183(1)$, $c = 10.096(2)$ Å, $V = 792.6(3)$ Å³. Структура расшифрована и уточнена до итогового фактора расхожденности $R_1 = 6.56\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $415I > 3\sigma(I)$. Соединение $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$ принадлежит к группе медных диортофосфатов щелочных элементов с общей формулой $A_2^+\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$. Основу кристаллической структуры составляют полярные гетерополиэдрические медно-фосфатные слои состава $\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}_{\infty}^{2-}$, образованные CuO_5 -пирамидами, связанными вершинами, и P_2O_7 -тетраэдрическими диортогруппами, которые объединяются с помощью катионов рубидия. Основываясь на симметричных связях между слоями, можно спрогнозировать серию частично упорядоченных структур, используя следующий группоид: λ -РО $P(n)m2_1$; σ -РО $P12_1/m1\|Pcm2_1$.

DOI: 10.1134/S0023476119020085

ВВЕДЕНИЕ

Оксосоли переходных элементов привлекают интерес благодаря своим физическим и химическим свойствам, в частности электрохимическим, сорбционным, каталитическим, ионообменным [1–5]. Особый интерес вызывают оксосоли меди, проявляющие разнообразные магнитные свойства в зависимости от характера распределения магнитных ионов Cu^{2+} в структуре [6, 7]. В настоящей работе приводятся данные о кристаллической структуре нового соединения $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$, принадлежащего семейству щелочных и щелочноземельных фосфатов двухвалентных катионов с общей формулой $A_{2n}^+B_m^{2+}M_k^{2+}(\text{P}_2\text{O}_7)_{(n+m+k)/2}$, где $A^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $B^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $M^{2+} = \text{Mn-Ga}, \text{Pd}, \text{Cd}, \text{Sn}$. Эта группа соединений отличается большим структурно-химическим разнообразием: в их структурах диортофосфатные

группы и координационные полиэдры двухвалентных M^{2+} -катионов образуют смешанные гетерополиэдрические полианионы, заряд которых компенсируется ионами щелочных (A^+) или щелочноземельных (B^{2+}) металлов. Помимо описания метода получения и кристаллической структуры $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$ в работе приводятся результаты ее анализа с точки зрения ОД-теории и показывается возможность существования серии частично упорядоченных слоистых структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Бледно-голубые кристаллы $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$ получены методом высокотемпературных реакций из смеси RbNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Исходные реагенты (ЧДА) в пропорции $\text{Rb}:\text{Cu}:\text{P} = 4:3:3$ были растерты в агатовой ступке и помещены в платиновый

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$

T, K	293(2)
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая, $Pnma$ (№ 62), 4
$a, b, c, \text{Å}$	15.146(3), 5.183(1), 10.096(2)
$V, \text{Å}^3$	792.6(3)
Размеры кристалла, мм	0.10 × 0.12 × 0.26
$D_x, \text{г·см}^{-3}$	3.140
$\mu, \text{мм}^{-1}$	12.308
Дифрактометр	Stoe IPDS II, Image Plate детектор
Тип излучения; длина волны, Å	MoK_{α} ; 0.7107
Тип сканирования	ω
$F(000)$	696
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$, град	2.42–24.98
Пределы h, k, l	$-18 < h < 18, -6 < k < 6, -12 < l < 12$
Общее число отражений/число усредненных отражений (N_2)/ $R_{\text{ср}}$ /число независимых отражений (N_1) ($I > 2\sigma(I)$)	4765/692/15.59/415
Метод уточнения	МНК по F
Весовая схема	$w = 1/(\sigma^2 F + 0.0025F^2)$
S	1.32
R_1/wR_2	6.56/11.21
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$	-1.16/1.10

Таблица 2. Координаты атомов, кратность позиций (Q) и параметры атомных смещений (U_{eq}) в структуре $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$

Позиция	x	y	z	Q	$U_{eq}, \text{Å}^2$
Rb1	0.3447(3)	1/4	0.0515(3)	4	0.066(1)
Rb2	0.0927(2)	1/4	-0.1263(3)	4	0.056(1)
N*	0.019(3)	1/4	0.592(4)	4	0.09(2)
Cu	0.1752(2)	1/4	0.1823(2)	4	0.0376(8)
P1	0.2252(4)	1/4	0.3472(5)	4	0.035(2)
P2	0.0605(3)	1/4	0.2136(5)	4	0.038(2)
O1	0.1201(9)	1/4	0.348(1)	4	0.045(5)
O2	-0.034(1)	1/4	0.249(2)	4	0.072(7)
O3	0.0867(8)	0.009(2)	0.135(1)	8	0.056(4)
O4	0.2522(7)	0.491(2)	0.272(1)	8	0.046(3)
O5	0.246(1)	3/4	-0.012(2)	4	0.090(9)

Примечание. Заселенность Rb1- и Rb2-позиций равна 0.75; N-позиции – 0.5.

* Атомы водорода NH_4 -групп не были локализованы.

тигель. Смесь была нагрета до температуры $650(1)^\circ\text{C}$ и выдержана при ней в течение 72 ч, после чего охлаждена до 25°C со скоростью 25 град/ч.

Рентгеноструктурный анализ. Для рентгеноструктурного исследования был отобран обломок кристалла изометричной формы. Экспериментальный набор интенсивностей получен при комнатной температуре в полной сфере обратного пространства с использованием дифрактометра STOE IPDS II, оснащенного рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image Plate). Дифракционные данные, соответствующие большей части сферы отражений, собраны с шагом сканирования 2° по ω и временем экспозиции 2 мин при расстоянии кристалл–детектор 100 мм. Поправка на поглощение введена с учетом формы кристалла. Характеристики кристалла и условия эксперимента приведены в табл. 1. Структурная модель получена методом charge flipping [8] и уточнена до итогового значения фактора расходимости $R_1 = 6.56\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $415I > 3\sigma(I)$. Все расчеты выполнены по комплексу программ Jana2006 [9]. Итоговые координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в табл. 2, характеристики координационных полиэдров – в табл. 3, локальный баланс валентностей [10, 11] – в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура. Новое соединение $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ принадлежит к группе медных диортофосфатов с общей формулой $A_{2-x}B_x^{2+}\{Cu(P_2O_7)\}$, где $A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $B = Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$; $x = 0, 2$ (табл. 5). Кристаллохимические особенности семейства $A_2^+\{Cu(P_2O_7)\}$ были рассмотрены в [6, 7].

Основу кристаллической структуры $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ составляют полярные гетерополиэдрические медно-фосфатные слои состава $\{Cu(P_2O_7)\}_{\infty}^{2-}$ (рис. 1а), образованные CuO_5 -пирамидами ($\langle Cu-O \rangle = 2.030 \text{ Å}$), связанными вершинами, и P_2O_7 -тетраэдрическими диортогруппами ($\langle P1-O \rangle = 1.527, \langle P2-O \rangle = 1.544 \text{ Å}$). Слои параллельны (100) и объединяются с помощью катионов рубидия, которые располагаются в крупных межслоевых пустотах ($\langle Rb1-O \rangle = 3.450, \langle Rb2-O \rangle = 2.962 \text{ Å}$) (рис. 1б). Гетерополиэдрические слои в структуре $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ имеют противоположную “направленность” из-за центра симметрии. Такая разнонаправленность слоев в совокупности со сдвигом их друг относительно друга вдоль параметра b на $1/2$ трансляции T_b в результате действия винтовой оси 2_1 приводит к формированию крупных полостей в

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$

Rb1	O2	2.724(19)	Rb2	O4	$2.894(11) \times 2$
	O4	$2.914(11) \times 2$		O3	$2.917(11) \times 2$
	O5	$3.058(11) \times 2$		O2	$3.006(10) \times 2$
	O1	$3.350(10) \times 2$		O3	$3.032(12) \times 2$
	O4	$3.450(11) \times 2$		Среднее	2.962
Среднее		3.141	Cu	N	3.055(41)
	N	3.011(45)		O3	$1.958(11) \times 2$
	N	$3.339(29) \times 2$		O4	$1.999(10) \times 2$
P1	O5	1.486(21)	Среднее	O5	2.237(21)
	O4	$1.514(10) \times 2$		O1	2.901(44)
	O1	1.592(15)		O2	$3.057(24) \times 2$
Среднее		1.527	O1	$3.394(30) \times 2$	
	O2	1.478(16)		O3	$3.462(40) \times 2$
P2	O3	$1.534(11) \times 2$	Среднее		3.248
	O1	1.630(15)		N	$3.240(35) \times 2$
	Среднее	1.544			

межслоевом пространстве, которые заполнены $(NH_4)^+$ -группами.

Новая фаза $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ является родственной по отношению к известному соединению β - $Rb_2\{Cu(P_2O_7)\}$ (пр. гр. *Cc*, $a = 7.002$, $b = 12.751$, $c = 9.773$ Å; $V = 815.0$ Å³, $Z = 4$), которое было получено методом твердофазного синтеза при температуре 650°C из смеси $RbCO_3$, CuO и $(NH_4)_2HPO_4$, взятых в стехиометрическом соотношении 1:1:2 [23]. Кристаллическая структура β - $Rb_2\{Cu(P_2O_7)\}$ представляет собой открытый

гетерополиэдрический каркас состава $\{Cu(P_2O_7)\}^{2-}$, образованный цепочками CuO_5 -пятивершинников и (P_2O_7) -диортогрупп (рис. 2). Две системы каналов заполнены атомами рубидия. Анализ сложности кристаллических структур [27, 28] обеих модификаций, выполненный с помощью программы ToposPro [29], показал, что $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ характеризуется меньшим количеством информации на атом ($I_G = 3.252$ бит/ат.), чем β - $Rb_2\{Cu(P_2O_7)\}$ ($I_G = 3.585$ бит/ат.). При этом количество информации ($I_{G, total}$), приходящееся на элементарную ячейку у α -модификации, больше, чем у β -модификации – 156.078 и 86.039 бит/яч соответственно.

Кристаллическая структура $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ в целом аналогична изученным ранее соединениям α - $K_2\{Cu(P_2O_7)\}$ [19] и α - $Na_2\{Cu(P_2O_7)\}$ [14]. Однако в ряду щелочных элементов с уменьшением радиуса A^+ -катиона, располагающегося в межслоевом пространстве, происходит существенное искажение медно-фосфатного слоя. Так, по сравнению со слоем в структуре $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ гетерополиэдрический слой в структуре α - $Na_2\{Cu(P_2O_7)\}$ (рис. 3) обладает волнообразным изгибом, что приводит к понижению симметрии слоя и, как результат, общей симметрии кристаллической структуры – от $Pnma$ до $P2_1/n$.

Соединения смешанного состава $CsNa\{Cu(P_2O_7)\}$ [21] и $CsNa\{(Cu_{0.65}Mn_{0.35})(P_2O_7)\}$ [20] характеризуются ацентричной структурой и имеют одинаковую ориентацию гетерополиэдрических слоев.

Тополого-симметричный OD-анализ. Соединения $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ и $CsNa\{Cu(P_2O_7)\}$ обладают политипным строением и могут быть описаны в рамках OD-теории (OD – *order-disorder*) [30–33], которая применяется для симметричного описания как известных политипов, так и предсказания потенциально новых [34–36].

Таблица 4. Локальный баланс валентностей в структуре $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$

Позиция	Rb1	Rb2	Cu1	P1	P2	Σ, a
O1	$0.04_{\times 2 \downarrow}^{\times 2 \rightarrow}$			1.07	0.97	2.12
O2	0.22	$0.10_{\times 2 \downarrow}^{\times 2 \rightarrow}$			1.46	1.88
O3		$(0.13 + 0.09)_{\times 2 \downarrow}$	$0.46_{\times 2 \downarrow}$		$1.25_{\times 2 \downarrow}$	1.93
O4	$(0.13 + 0.03)_{\times 2 \downarrow}$	$0.14_{\times 2 \downarrow}$	$0.41_{\times 2 \downarrow}$	$1.32_{\times 2 \downarrow}$		2.03
O5	$0.09_{\times 2 \downarrow}^{\times 2 \rightarrow}$		0.21	1.42		1.80
Σ, c	0.80	0.92	1.95	5.13	4.93	

Примечание. Локальный баланс рассчитан с учетом заселенности позиций.

Знаками \downarrow и \rightarrow показано увеличение валентных вкладов за счет симметрии в столбцах и строках соответственно.

Таблица 5. Сравнительные характеристики диортофосфатов с общей формулой $A_{2-x}B_{x/2}^{2+}\{Cu(P_2O_7)\}$

Соединение	Пр. гр. <i>Z</i>	Параметры элементарной ячейки			<i>V</i> , Å ³	Литература
		<i>a</i> , Å <i>α</i> , град	<i>b</i> , Å <i>β</i> , град	<i>c</i> , Å <i>γ</i> , град		
Цепочечные						
Li ₂ Cu(P ₂ O ₇)	<i>C2/c</i> 4	15.336	4.873 114.78	8.626	585.24	[12, 13]
β-Na ₂ Cu(P ₂ O ₇)	<i>C2/c</i> 4	14.728	5.698 115.15	8.067	612.8	[14, 15]
(Na _{1.12} Ag _{0.88})Cu(P ₂ O ₇)	<i>C2/c</i> 4	15.088	5.641 116.11	8.171	624.48	[16]
BaCu(P ₂ O ₇)	<i>P1̄</i> 2	7.353 90.83	7.578 95.58	5.231 103.00	282.46	[17, 18]
Слоистые						
α-Na ₂ Cu(P ₂ O ₇)*	<i>P2₁/n11</i> 4	13.494 92.77	5.108	8.823	607.44	[14]
α-K ₂ Cu(P ₂ O ₇)*	<i>Pnma</i> 4	14.389	5.276	9.509	721.89	[19]
Rb _{1.5} (NH ₄) _{0.5} Cu(P ₂ O ₇)	<i>Pnma</i> 4	15.146	5.183	10.096	792.6	Настоящая работа [20]
CsNa(Cu _{0.65} Mn _{0.35})(P ₂ O ₇)**	<i>Ccm2₁</i> 4	15.073	5.208	9.708	762.08	
CsNaCu(P ₂ O ₇)**	<i>Pnm2₁</i>	15.126	5.147	9.717	756.51	[21]
β-K ₂ Cu(P ₂ O ₇)	<i>P4̄2₁m</i> 2	8.056	8.056	5.460	354.35	[22]
Каркасные						
Cs ₂ Cu(P ₂ O ₇)	<i>Cc</i> 4	7.460	12.973 111.95	9.980	895.83	[7]
β-Rb ₂ Cu(P ₂ O ₇)	<i>Cc</i> 4	7.002	12.751 110.93	9.773	815.0	[23]
CaCu(P ₂ O ₇)	<i>P2₁/n</i> 4	5.210	8.057 91.356	12.344	518.08	[24]
SrCu(P ₂ O ₇)	<i>P2₁/n</i> 4	12.455	8.129 90.59	5.369	543.56	[25]
PbCu(P ₂ O ₇)	<i>P2₁/n</i> 4	5.381	8.194 90.39	12.569	554.18	[26]

* Элементарная ячейка преобразована с помощью матрицы: [0 0 1/1 0 0/0 1 0].

** Элементарная ячейка преобразована с помощью матрицы: [0 1 0/0 1 0/0 1 0].

В соответствии с этим подходом в структурах пирофосфатов можно выделить два типа ОД-слоев. Один слой – полярный гетерополиэдрический медно-фосфатный, характеризующийся локальной симметрией λ-РО *Pnm2₁*, с полярным направлением внутри самого слоя (рис. 1а). Обозначение РО (*partial operation*) означает, что данная группа отвечает лишь структурному фрагменту (блоку, стержню, слою), а λ-РО – что действие всех элементов данной группы переводит данный фрагмент сам в себя (т.е. эквивалентен тождественному преобразованию). Другой ОД-слой соответствует межслоевому пространству,

заполненному A⁺-катионами. Его локальная симметрия, обозначаемая как σ-РО, преобразует один медно-фосфатный слой в соседний, *P(1)2₁/m1* и *Pcm2₁* в структурах Rb_{1.5}(NH₄)_{0.5}{Cu(P₂O₇)} (рис. 1б) и CsNa{(Cu_{0.65}Mn_{0.35})(P₂O₇)} соответственно (рис. 4).

Основываясь на симметричных взаимосвязях слоев, можно спрогнозировать серию частично упорядоченных структур, используя следующий группойд [37]:

$$\begin{aligned} &\lambda\text{-POP}(n)m2_1, \\ &\sigma\text{-PO } P12_1/m1 \parallel Pcm2_1, \end{aligned} \tag{1}$$

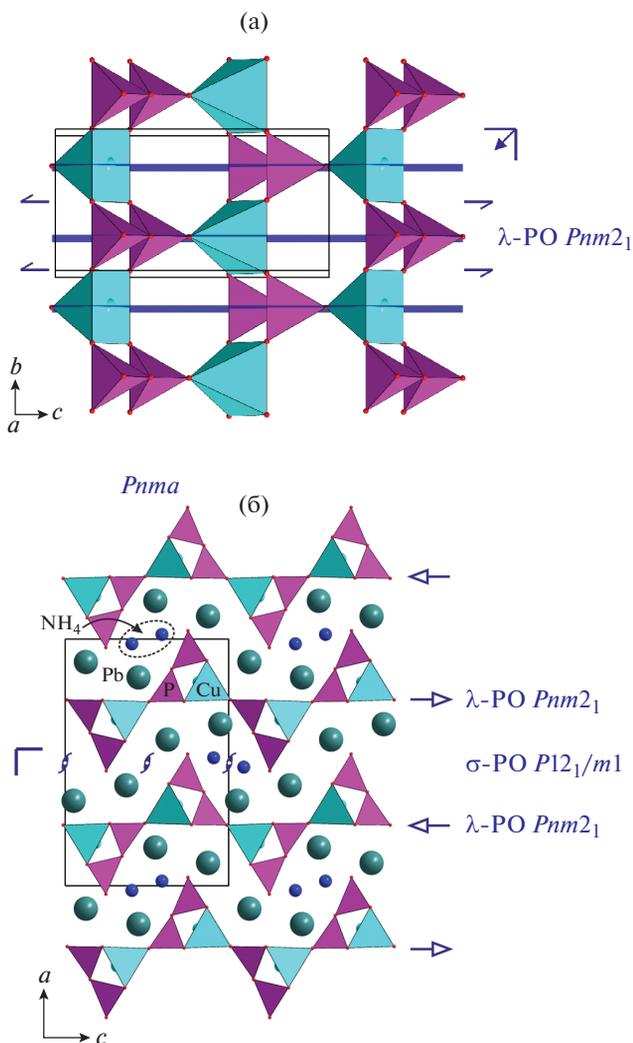


Рис. 1. Гетерополиэдрический медно-фосфатный слой (а) и проекция кристаллической структуры $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ на плоскость (010) (б). Здесь и далее стрелками показаны полярные направления в слоях.

где круглые скобки обозначают направление, перпендикулярное слоям, а двойная линия показывает возможность обоих вариантов σ -РО-операций.

Используя данный группоид, можно, например, смоделировать гипотетические политипные структуры с тремя и четырьмя медно-фосфатными слоями (рис. 5). Применяя разные σ -РО-операции, среди которых наиболее наглядны оси 2_1 различной ориентации, т.е. чередуя различные расположения осей 2_1 в последовательности $\langle \dots, 2_{1y}, 2_{1y}, 2_{1z}, \dots \rangle$, где ось 2_{1y} относится к σ -РО $P12_1/m1$, а 2_{1z} — к σ -РО $Pcm2_1$, получим необходи-

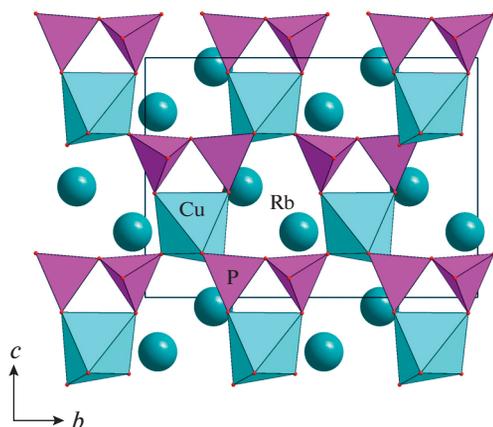


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $Rb_2\{Cu(P_2O_7)\}$ на плоскость (100).

мую $3M$ -политипную структуру с параметром $a \sim 15.2 \text{ \AA}$ и пр. гр. $P1m1$. $4O$ -политип (с параметром $a \sim 20.2 \text{ \AA}$ и пр. гр. $Pcm2_1$) можно получить с помощью последовательности $\langle \dots, 2_{1y}, 2_{1z}, 2_{1y}, 2_{1z}, \dots \rangle$.

Более сложные структуры с большим количеством слоев также можно смоделировать и описать, используя группоид (1). Таким образом,

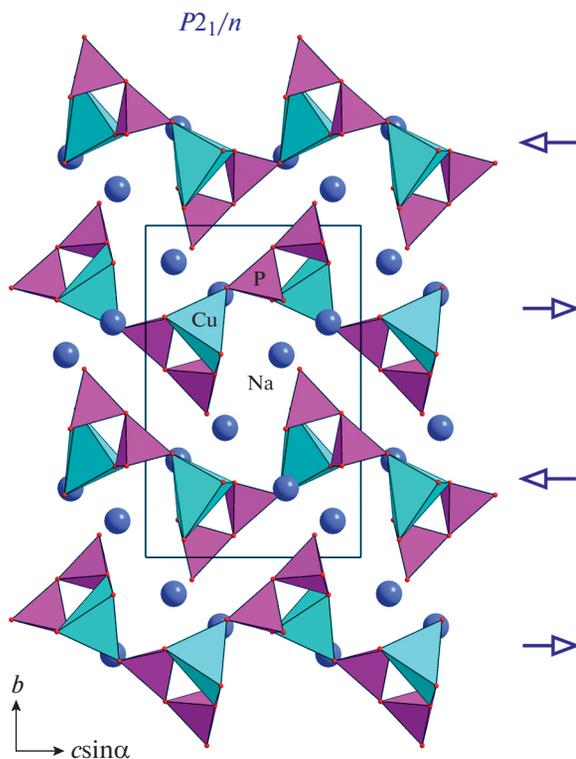


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $\alpha\text{-}Na_2\{CuP_2O_7\}$ на плоскость (010).

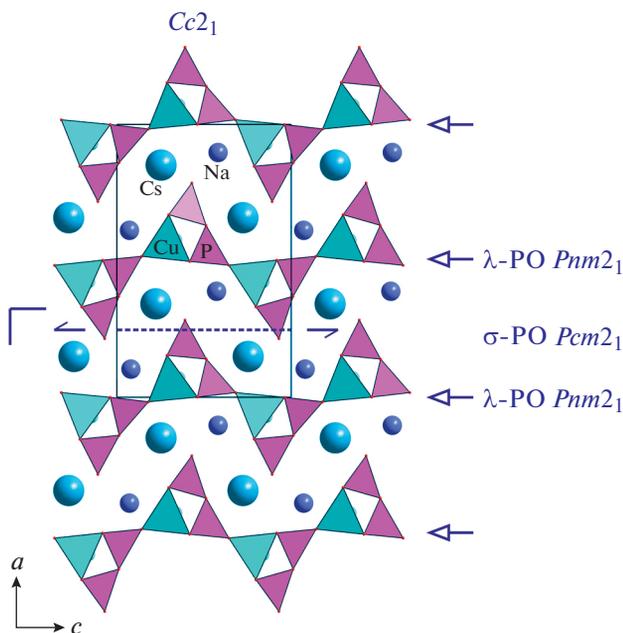


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $CsNa\{(Cu_{0.65}Mn_{0.35})(P_2O_7)\}$ на плоскость (010).

OD-характер строения $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ показывает возможность локальных упорядоченных гетерополиэдрических слоев, т.е. образование разупорядоченных структур, и объясняет завышенные значения итоговых R -факторов.

Кристаллохимия медных диортофосфатов щелочноземельных элементов с общей формулой $B^{2+}\{Cu(P_2O_7)\}$. Кристаллические структуры соединений с щелочноземельными элементами в целом аналогичны соединениям с катионами щелочных металлов. Так, основу кристаллической структуры $Ba\{Cu(P_2O_7)\}$ [17, 18] составляют гетерополиэдрические ленты, образованные двумя цепочками из CuO_5 -пирамид и (P_2O_7) -диортогрупп (рис. 6а). Цепочки объединяются в двухрядные ленты через общие ребра CuO_5 -пирамид. Соседние ленты объединяются с помощью катионов Ba . Кристаллические структуры $Ca\{Cu(P_2O_7)\}$ [24], $Sr\{Cu(P_2O_7)\}$ [25] и $Pb\{Cu(P_2O_7)\}$ [26] представляют собой плотный гетерополиэдрический каркас, образованный связанными вершина-

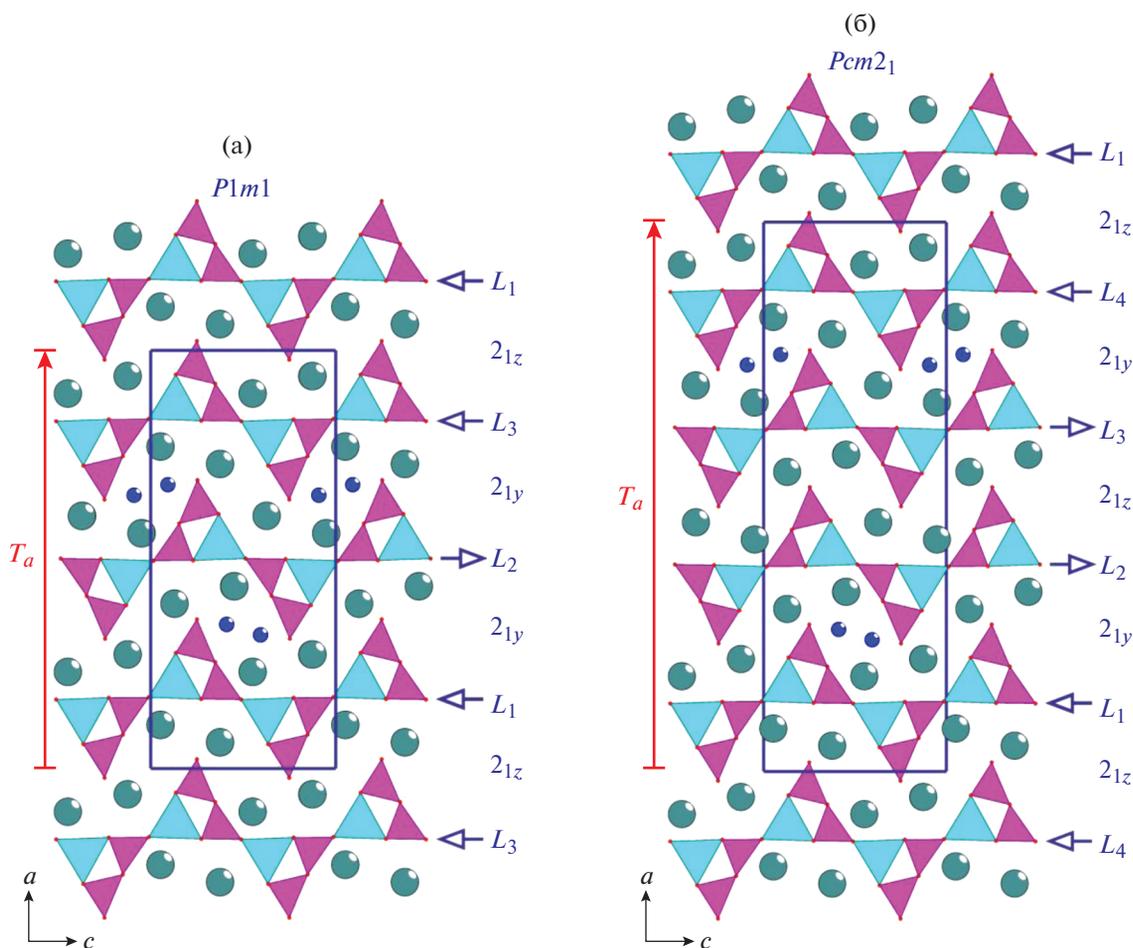


Рис. 5. Проекция на плоскость (010) кристаллических структур гипотетических 3М- (а) и 4О-политипов (б), содержащих три и четыре гетерополиэдрических слоя соответственно.

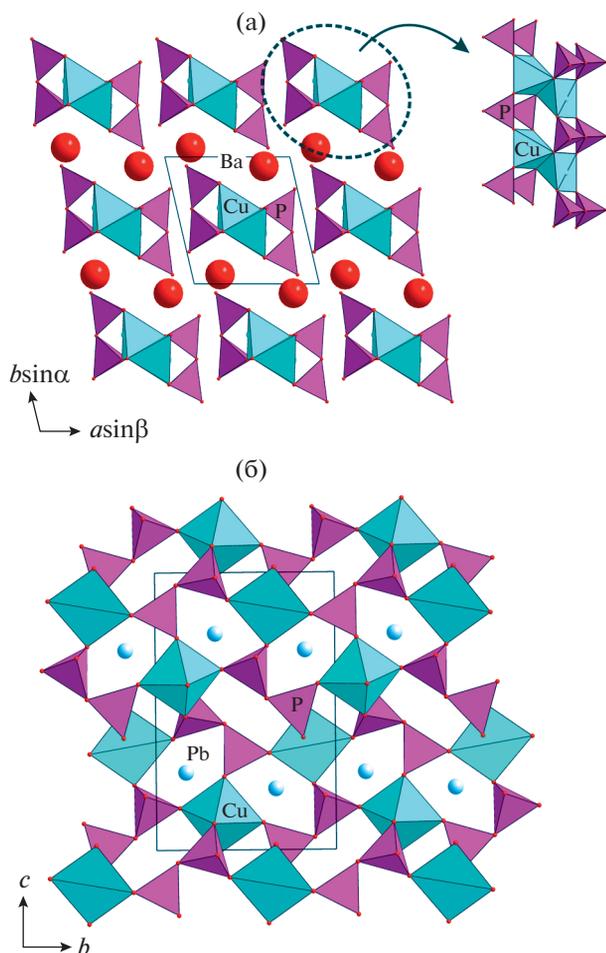


Рис. 6. Общий вид кристаллических структур $Ba\{CuP_2O_7\}$ (а) и $Pb\{Cu(P_2O_7)\}$ (б).

ми CuO_3 -пирамидами и (P_2O_7) -диортогруппами (рис. 6б). Пустоты каркаса заполнены катионами Ca, Sr или Pb.

ВЫВОДЫ

Методом рентгеноструктурного анализа изучен фосфат меди и рубидия $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$ – новый представитель группы $A_{2-x}^+B_{x/2}^{2+}\{Cu(P_2O_7)\}$, который отличается от β - $Rb_2\{Cu(P_2O_7)\}$ слоистым строением и более высокой симметрией. Тополого-симметричный анализ в рамках расширенной ОД-теории показал закономерности ориентации гетерополиэдрических медно-фосфатных слоев и предрасположенность к их локальному упорядочению. Это объясняет завышенные значения R -фактора усреднения эквивалентных отражений и итогового R -фактора.

Авторы выражают благодарность Е.Л. Белоконовой за ценные замечания и комментарии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-35-00182, 16-03-00691), Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке молодых кандидатов наук (грант № МК-3502.2018.5) и Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26). Рентгеноструктурные исследования проводились в РЦ РДМИ и РЦ ММ СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T. // *Angew. Chem.* 1999. V. 38. P. 3268.
2. MasPOCH D., Ruiz-Molina D., Veciana J. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 770.
3. Whittingham M.S. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11414.
4. Williams E.R., Leithall R.M., Raja R., Weller M.T. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 249.
5. Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Dimitrova O.V. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 2598.
6. Shvanskaya L., Yakubovich O., Ivanova A. et al. // *New J. Chem.* 2013. V. 37. P. 2743.
7. Mannasova A.A., Chernyatjeva A.P., Krivovichev S.V. // *Z. Kristallogr.* 2016. B. 231. S. 65.
8. Palatinus L., Chapis G. // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 786.
9. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // *Z. Kristallogr. B.* 2014. B. 229. № 5. S. 345.
10. Brown I.D., Altermatt D. // *Acta Cryst. B.* 1985. V. 41. P. 244.
11. Krivovichev S.V. // *Z. Kristallogr.* 2012. B. 227. S. 575.
12. Gopalakrishna G.S., Mahesh M.J., Ashamanjari K.G., Prasad J.S. // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 1171.
13. Spirlet M.R., Rebizant J., Liegeois-Duyckaerts M. // *Acta Cryst. C.* 1993. V. 49. P. 209.
14. Erragh F., Boukhari A., Abraham F., Elouadi B. // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 120. P. 23.
15. Etheredge K.M.S., Hwu S.-J. // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 1495.
16. Bennazha J., Boukhari A., Holt E.M. // *Acta Cryst. C.* 2002. V. 58. P. i87.
17. Moqine A., Boukhari A., Holt E.M. // *Acta Cryst. C.* 1991. V. 47. P. 2294.
18. Lopes A.M.L., Oliveira G.N.P., Ferdov S. // *Solid State Sci.* 2013. V. 26. P. 59.
19. ElMaadi A., Boukhari A., Holt E.M. // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 223. P. 13.
20. Huang Q., Hwu S.-J. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 5869.
21. Чернятьева А.П. Дис. “Кристаллохимия природных и синтетических фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами”... канд. геол.-минер. наук. СПб.: СПбГУ, 2014.
22. Keates A.C., Wand Q., Weller M.T. // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 210. P. 23.

23. Шванская Л.В., Якубович О.В., Урусов В.С. // Докл. РАН. 2012. Т. 442. № 3. С. 348.
24. Riou D., Goreaud M. // Acta Cryst. C. 1990. V. 46. P. 1191.
25. Moqine A., Boukhari A., Elammari L., Durand J. // J. Solid State Chem. 1993. V. 107. P. 368.
26. Elmarzouki A., Boukhari A., Berrada A. // J. Alloys. Compd. 1995. V. 227. P. 125.
27. Krivovichev S.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654.
28. Krivovichev S.V. // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 275.
29. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
30. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie der OD Strukturen aus Schichten. Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlfn, Kl. Chem. Geol. Biol. 1964. № 3.
31. Dornberger-Schiff K. // Acta Cryst. A. 1982. V. 38. P. 483.
32. Zvyagin B.B. // Comput. Math. Applic. 1988. V. 16. № 5–8. P. 569.
33. Āurovič S. // EMU Notes Mineralogy. 1997. V. 1. P. 3.
34. Belokoneva E.L. // Crystallogr. Rev. 2005. V. 11. P. 151.
35. Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Аксенов С.М. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 5.
36. Krivovichev S.V. // Crystallogr. Rev. 2017. V. 23. № 1. P. 2.
37. Grell H., Dornberger-Schiff K. // Acta Cryst. A. 1964. V. 38. P. 49.