

Ю. К. КАБАЛОВ, М. А. СИМОНОВ, В. И. ИВАНОВ,
О. К. МЕЛЬНИКОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$

Люминесцентные и антиферромагнитные свойства фосфатов типа шпинели — оливина $\text{AX}[\text{PO}_4]$, где $\text{A}^+ - \text{Li}, \text{Na}, \text{X}^{2+} - \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ и др., стимулировали работы по их синтезу и структурному исследованию. Изученное соединение, представленное прозрачными, слабозеленоватыми, хорошо ограниченными кристалликами, достигающими размеров 1–1,5 мм, получено в Лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР в системе $\text{ZnO} - \text{LiCl} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Удельный вес соединения (метод гидростатического взвешивания) $d = 3,50 \pm 0,01$ г/см³. Пьезоэффект, по данным испытаний на физическом факультете МГУ, не обнаружен. Иммерсионным методом фокального экранирования для кристаллов $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$ измерены оптические константы: $n_g = 1,702 \pm 0,001$, $n_m = 1,698 \pm 0,001$, $n_p = 1,696 \pm 0,001$; оптическая ориентировка $N_p \equiv a$, $N_m \equiv b$, $N_g \equiv c$; кристаллы оптически положительны.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния

$\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]^*$		трифлин $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{PO}_4]^{(*)}$		$\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]^*$		трифлин $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{PO}_4]^{(*)}$	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>		<i>d</i>
21	5,22	30	5,22	25	2,27		
47	4,30	90	4,29	20	2,14	10	2,15
19	3,92	30	3,95	15	1,84	10	1,86
75	3,49	90	3,51	18	1,81	10	1,81
100	3,00	90	3,03	39	1,74	50	1,75
39	2,78	40	2,79	18	1,67	10	1,67
87	2,52	100	2,54	18	1,65		
35	2,46	20	2,47	20	1,63	10	1,63
20	2,37	10	2,39	14	1,58	10	1,59
15	2,29	20	2,29	35	1,50	40	1,51

* Дифрактометр УРС-50 ИМ, λ_{Cu} , Ni-фильтр.

Таблица 2

Координаты базисных атомов

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Fe(Zn)	0,281	0,250	0,974
P	0,093	0,250	0,415
Li	0	0	0
O ₁	0,453	0,250	0,206
O ₂	0,164	0,045	0,284
O ₃	0,087	0,250	0,738

Параметры элементарной ячейки (лауэ-класс mmm), определенные методом качания (камера РКОН, λMo) и уточненные на дифрактометре ДРОН-1: $a = 10,315 \pm 0,002$, $b = 5,993 \pm 0,001$, $c = 4,692 \pm 0,001$ Å, а также межплоскостные расстояния (табл. 1) подтверждают структурную аналогию исследуемого соединения с природными минералами группы трифилина (¹).

По данным химического анализа: Fe_2O_3 32,51%, ZnO 18,15%, Li_2O 8,70%, P_2O_5 41,09%, H_2O 0,20%, $\Sigma = 100,65\%$ (Т. И. Столярова, Н. Н. Кузнецова), согласно (²), установлена приближенная формула исследованного соединения $\text{Li}(\text{Fe}^{2/3}\text{Zn}_{1/3})[\text{PO}_4]$.

В ячейке указанных размеров содержится $Z = 4$ единицы $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$. В рентгенограмме Вейсенберга получены развертки слоевых линий $hk0 - hk3$ и $0kl$ ($\lambda \text{Mo}, \max \frac{\sin \theta}{\lambda} =$

$= 1,2$). Интенсивности рефлексов оценивались по 2^ν -маркам почернения, полученным непосредственно от исследуемого кристалла. Закономерные погасания соответствуют двум Федоровским группам: центросимметричной $D_{2h}^{16} = P_{nma}$ и ацентричной $C_{2v}^9 = P_{n2/a}$. Статистика интенсивностей в зоне $hk0$ была в пользу центросимметричной группы $D_{2h}^{16} = P_{nma}$, которая подтвердилась структурным исследованием. Все расчеты выполнены в Вычислительном центре МГУ на ЭВМ БЭСМ-4 по программе «Кристалл» А. Б. Товбиса и Б. М. Щедрина (³).

Кристаллическая структура решена методом тяжелого атома. Координаты относительно тяжелых $\text{Fe}(\text{Zn})$ на зеркальных плоскостях установ-

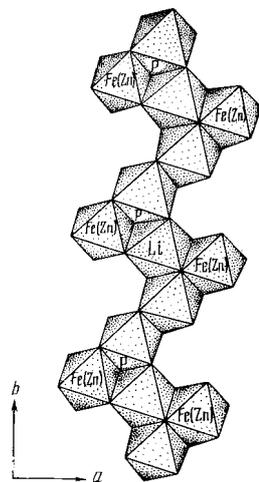


Рис. 1. Идеализированная лента из катионных полиэдров в структуре $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$

Таблица 3
Межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$

Fe(Zn)-октаэдр	Li-октаэдр	P-тетраэдр
Fe(Zn) — O ₁ 2,08	Li — O ₁ ' 2,09 (2)	P — O ₁ ' 1,55
Fe(Zn) — O ₂ 2,26 (2)	Li — O ₂ 2,17 (2)	P — O ₂ 1,55 (2)
Fe(Zn) — O ₂ ' 2,06 (2)	Li — O ₃ '' 2,18 (2)	P — O ₃ 1,52
Fe(Zn) — O ₃ ' 2,20	O ₁ ' — O ₂ 2,54 (2)	O ₂ — O ₁ ' 2,50 (2)
O ₁ — O ₂ 3,27	O ₂ — O ₁ '' 2,62	O ₁ — O ₃ 2,56
O ₁ — O ₂ ' 2,91	O ₁ ' — O ₃ ' 3,00	O ₂ — O ₂ 2,46
O ₁ — O ₃ ' 3,00	O ₁ ' — O ₃ '' 3,04	O ₂ — O ₃ 2,55
O ₂ — O ₂ 2,46	O ₂ — O ₃ ' 2,92	
O ₂ — O ₂ ' 2,99	O ₂ — O ₃ '' 3,21 (2)	
O ₂ — O ₃ ' 2,92		
O ₃ ' — O ₂ ' 3,04		
O ₂ ' — O ₂ ' 3,54		
Среднее Fe(Zn) — O 2,15	Li — O 2,15	P — O 1,54
O — O 3,03	O — O 2,89	O — O 2,52

лены из патерсоновской функции $P(uvw)$. Более легкие P, O и Li локализованы в цикле последовательных приближений с построением трехмерных синтезов электронной плотности $\rho(xyz)$; при этом фактор расходимости R_{hkl} снижался от 39%, с учетом одного независимого Fe(Zn), до 23,27% по всем базисным атомам. Уточнение модели методом наименьших квадратов на основе трехмерного набора интенсивностей (350 независимых ненулевых отражений) снизило фактор расходимости до $R_{hkl} = 11,58\%$ ($B = 0,35 \text{ \AA}^2$). Заключительные координаты базисных атомов и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3.

Главной строительной единицей в структуре Li(Fe, Zn) $[\text{PO}_4]$ служат оливиноподобные ленты из октаэдров Fe(Zn) и Li, простирающиеся вдоль оси b (рис. 1). Стержень ленты составлен центросимметричными Li-октаэдрами, зубцы лент — Fe(Zn)-октаэдрами, через которые проходят перпендикулярные b зеркальные плоскости m . Поставленные основаниями на трехгранные лунки тетраэдры PO_4 скрепляют ленты из октаэдров, располагающиеся на двух уровнях по c , причем PO_4 -тетраэдры попеременно направлены вверх и вниз по этой же оси.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Stunz, Mineralogische Tabellen, 5 Auflage, Leipzig, 1970. ² А. Г. Булах, Руководство и таблицы для расчета формул минералов, М., 1967. ³ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрип, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ⁴ American Society for Testing Materials, № 11—456, 1961.