

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. К. КАБАЛОВ, М. А. СИМОНОВ, О. В. ЯКУБОВИЧ,
Н. А. ЯМНОВА, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО $\text{Fe}(\text{Zn})\text{-САРКОПСИДА } (\text{Fe}, \text{Zn})_3[\text{PO}_4]_2$

Исследованные кристаллы получены в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР О. К. Мельниковым при изучении кристаллизации в системе $\text{ZnO} - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы бесцветны или окрашены в желтоватый цвет, прозрачны, хорошо огранены, размер вдоль удлинения до 3–4 мм. Пересчет химического анализа (%): ZnO 12,84, Fe_2O_3 47,52, P_2O_5 39,05, CuO 1, $\Sigma = 100,41$ позволил принять на первом этапе исследования в качестве химической формулы $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZnO}$. Анализ порошкограммы (табл. 1) и параметров элементарной ячейки * ($a = 10,404 \pm 0,004$, $b = 4,771 \pm 0,003$, $c = 6,006 \pm 0,004$ Å, $\beta = 91^\circ 07'$) выявил аналогию изученного соединения с природным фосфатом – саркопсидом (*).

При удельном весе $d = 3,82$ г/см³ в ячейке содержится $Z = 1$ единица $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZnO}$.

Основной экспериментальный материал при расшифровке структуры дали 580 отражений с вейсенбергограмм $h0l - h3l$ ($\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,16 \text{ Å}^{-1}$, λMo).

Таблица 1

Межплоскостные расстояния

Природный саркопсид (*)		$(\text{Fe}_{0,76}\text{Zn}_{0,24})_3 [\text{PO}_4]_2$		Природный саркопсид (*)		$(\text{Fe}_{0,76}\text{Zn}_{0,24})_3 [\text{PO}_4]_2$	
I	d	I	d	I	d	I	d
50	6,06	10	6,16	15	2,047	20	2,050
20	5,24			5	1,885	10	1,875
30	4,37	30	4,34	20	1,833	30	1,825
40	3,95	50	3,91	20	1,769	60	1,765
15	3,76			5	1,744		
80	3,54	80	3,526	10	1,694	50	1,685
100	3,03	80	3,018	10	1,601	40	1,645
50	2,819	100	2,810	5	1,579	20	1,604
10	2,610			10	1,544		
30	2,558	70	2,564	10	1,529	10	1,523
25	2,486	60	2,485	5	1,513	50	1,504
20	2,400	20	2,377	10	1,450		
15	2,340	10	2,332	10	1,425		
10	2,301	20	2,290	10	1,513		
10	2,180	20	2,181	5	1,361		

Примечание. Наши данные получены на дифрактометре УРС-50 ИМ. λ Cu, фильтр Ni, сцинтилляционный счетчик.

Интенсивности рефлексов оценены по стандартной шкале почернения 2^{1/4}. Систематические погасания на развертках слоевых линий однозначно фиксируют федоровскую группу $C_{2h}^5 = P2_1/a$. Отрицательный результат испытаний на пьезоэффект (Физфак МГУ) также был в пользу выбранной группы симметрии.

* Определены в камере РКOP с последующим уточнением на дифрактометре ДРОН-1, λ Mo, K_α -излучение.

Структура этого фосфата определена методом тяжелого атома. Координаты относительно тяжелых Fe(Zn) установлены из патерсоновской функции $P(uvw)$. Более легкие P и O локализованы циклом последовательных трехмерных синтезов электронной плотности $\rho(xyz)$; при этом фактор расходимости R_{hkl} снижался от 38,82% с учетом двух независимых Fe(Zn) до 22,5% с добавлением фосфора и всех четырех атомов O.

Баланс валентных усилий для скомпанованной модели структуры удовлетворительный в предположении, что Fe двухвалентно. Пересчет химического анализа на Fe^{2+} приводит к формуле $(Fe_{0,76}Zn_{0,24})_3[PO_4]_2$, хорошо

Таблица 2
Координаты базисных атомов в структуре $(Fe_{0,76}Zn_{0,24})_3[PO_4]_2$

Атом	x/a	y/b	c/z	B_j
Fe (Zn) _I	0	0	0	0,34
Fe (Zn) _{II}	0,283	0,981	0,266	0,09
P	0,101	0,434	0,239	0,07
O ₁	0,160	0,282	0,027	0,17
O ₂	0,181	0,316	0,427	0,55
O ₃	0,100	0,256	0,226	0,51
O ₄	0,463	0,179	0,250	0,44

Таблица 3
Межатомные расстояния в структуре $(Fe_{0,76}Zn_{0,24})_3[PO_4]_2 \cdot A$

Fe(Zn) _I -октаэдр	Fe (Zn) _{II} -октаэдр	P-тетраэдр
Fe (Zn)—O ₁ =2,14 Fe(Zn)—O ₃ =2,09 Fe (Zn)—O ₄ =2,18	Fe (Zn)—O ₁ =2,39 Fe (Zn)—O ₂ =2,14 Fe (Zn)—O ₃ =2,22 Fe (Zn)—O ₄ =2,10 Fe (Zn)—O _{1'} =2,08 Fe (Zn)—O _{2'} =2,03	P—O ₁ =1,59 P—O ₂ =1,51 P—O ₃ =1,56 P—O _{4'} =1,53
Среднее 2,14 O ₁ —O ₃ **=2,90 O ₁ —O _{4'} *=2,48 O ₁ —O ₄ '=3,55 O ₁ —O _{3'} =3,08 O ₃ —O _{4'} =3,10 O ₃ —O ₄ '=2,94	Среднее 2,16 O ₁ —O _{1'} =3,05 O ₁ —O ₂ *=2,41 O ₂ —O _{2'} =2,91 O ₁ —O ₃ **=2,90 O ₂ —O ₃ =3,09 O ₂ —O ₄ =3,21 O ₁ —O ₄ =3,44 O _{2'} —O ₄ =3,02 O _{1'} —O ₄ =2,65 O _{2'} —O ₃ =3,08 O _{1'} —O ₃ =2,95 O _{1'} —O _{2'} =3,62	Среднее 1,55 O ₁ —O ₂ *=2,41 O ₁ —O _{4'} =2,49 O ₁ —O ₃ =2,63 O ₂ —O ₃ =2,58 O ₃ —O _{4'} =2,56 O ₁ —O ₄ '=2,48
Среднее 3,01	Среднее 3,03	Среднее 2,53

Примечание. Одной звездочкой отмечены общие ребра октаэдров и тетраэдров, двумя звездочками — общие ребра октаэдров.

согласующейся с полученной моделью. В элементарной ячейке указанных размеров число таких формульных единиц $(Fe_{0,76}Zn_{0,24})_3[PO_4]_2$ становится равным $Z=2$. Уменьшение фактора расходимости, рассчитанного в предположении о статистическом распределении Fe и Zn, до $R_{hkl}=18,15\%$ подтвердило объединение в одной позиции (в одной скобке) Zn и Fe^{2+} .

Уточнение структурной модели методом наименьших квадратов ⁽²⁾ в Вычислительном центре МГУ на ЭВМ БЭСМ-4 по трехмерному набору

интенсивностей в изотропном приближении снизило фактор расходимости до $R_{hkl} = 11,56\%$.

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

В $[\text{PO}_4]$ -тетраэдрах межатомные расстояния соответствуют обычно встречающимся $\text{P}-\text{O} = 1,55 \text{ \AA}$; длины кислородных ребер P-тетраэдра

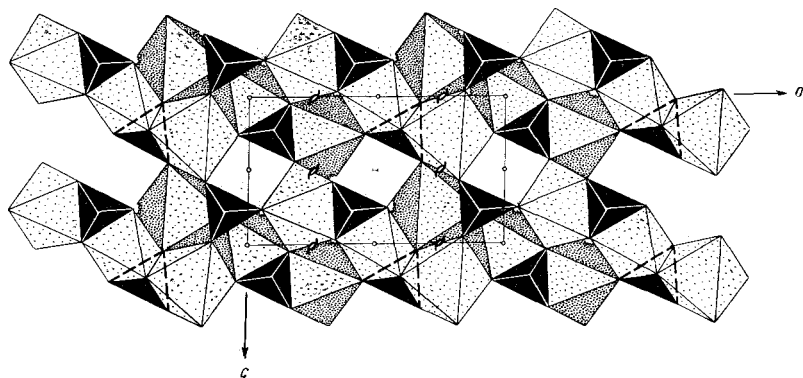


Рис. 1. $\text{Fe}(\text{Zn})$ -саркопсид $(\text{Fe}, \text{Zn})_3[\text{PO}_4]_2$, XZ-проекция структуры

также не выходят из узких пределов. В $\text{Fe}(\text{Zn})$ -октаэдрах имеет место несколько больший разброс для ребер — их длин, что можно считать следствием общих ребер у P-тетраэдра с $\text{Fe}(\text{Zn})$ -октаэдрами.

Структурный мотив $\text{Fe}(\text{Zn})$ -саркопсиды наиболее четко выступает в базисной проекции XZ (рис. 1). Основу структуры составляет трехмерный каркас из $\text{Fe}(\text{Zn})$ -октаэдров, который построен по закону гексагональной плотнейшей упаковки. В диагональном направлении $a+c$ проекции XZ (рис. 1) хорошо видно чередование троек $\text{Fe}(\text{Zn})$ -октаэдров, сочленяющихся по общим ребрам и чередующихся на своем уровне (вдоль b) с пустыми. В выше- и нижележащих слоях гексагональной упаковки и также в направлении $a+c$ на уровнях $y = \pm 1/2$ имеем те же тройки $\text{Fe}(\text{Zn})$ -октаэдров, но смещенные по диагонали относительно $\text{Fe}(\text{Zn})$ -октаэдров нижнего ($y = 0$) слоя (заселены над и под пустыми и наоборот). Полости из $\text{Fe}(\text{Zn})$ -октаэдров можно считать посадочными площадками для $[\text{PO}_4]$ -тетраэдров.

Структурный мотив $\text{Fe}(\text{Zn})$ -саркопсиды можно сравнить со структурным мотивом рутилового типа, если в колонках последнего каждый 4 октаэдр сделать пустым.

Ряд авторов ⁽³⁾, исходя из близости параметров элементарных ячеек саркопсиды и оливина, предполагали, что они изоструктурны. Полученная нами структура синтетического саркопсиды позволяет сказать, что полной аналогии между ними нет, хотя в структуре $\text{Fe}(\text{Zn})$ -саркопсиды можно выделить геометрически подобные ленты оливинового типа, простирающиеся вдоль c , но только лишь подобные, поскольку в их стержнях каждый второй октаэдр пустой.

При подготовке рукописи авторы познакомились с только что вышедшей работой ⁽⁴⁾ по структуре минерала саркопсиды $(\text{Fe}_{0,78}\text{Mn}_{0,21}\text{Mg}_{0,01})_3[\text{PO}_4]_2$. Близкие значения координат атомов и межатомных расстояний подтверждают отмеченную ранее ⁽⁵⁾ аналогию.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. S. Hurlbut, Amer. Mineralogist, 50, 1698 (1965). ² А. Б. Товбис, Б. М. Шедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, ВЦ МГУ, М., 1968. ³ А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966. ⁴ Р. В. Моогге, Amer. Mineralogist, 57, 24 (1972). ⁵ Ю. К. Кабалов, О. К. Мельников и др., ДАН, 206, № 3, 609 (1972).