

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОСНОВНОГО ОРТОФОСФАТА ЖЕЛЕЗА $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{PO}_4](\text{OH})$

Это, полученное О. К. Мельниковым в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР, соединение представлено крупными зеленоватого цвета кристаллами с удельным весом $d = 3,35 \text{ г/см}^3$ и характеризуется индивидуальной порошкограммой (табл. 1).

Результаты химического анализа: $\text{ZnO} - 2,99\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 36,19\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 27,55\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 32,29\%$, $\Sigma - 99,02\%$ позволили принять на первом этапе исследования формулу $\text{Na}_2(\text{Fe}_{0,93}\text{Zn}_{0,07})[\text{PO}_4]\text{O}$. В ромбической ячейке с параметрами, уточненными на автоматическом дифрактометре РИ «Спентекс» ($a = 5,227 \pm 0,001$, $b = 13,861 \pm 0,005$, $c = 11,774 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $V = 853,094 \text{ \AA}^3$) содержится $Z = 8$ единиц $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}[\text{PO}_4]\text{O}$.

При расшифровке кристаллической структуры основным экспериментальным материалом были интенсивности 2150 независимых ненулевых отражений, зарегистрированных на том же дифрактометре $2\theta : \theta$ -методом (скорость сканирования $4-24^\circ/\text{мин}$ * $\lambda \text{ Mo}$, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,05 \text{ \AA}^{-1}$). Извлече-

ние из интенсивностей структурных амплитуд и все последующие расчеты выполнены в ВЦ Московского университета на ЭВМ БЭСМ-4М по программам «Кристалл» (1).

Систематические погасания достаточно однозначно определяют федоровскую группу $D_{2h} = Pbcn$ (пьезоэффект по данным испытаний на физическом факультете Московского университета не обнаружен).

Таблица 1
 $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{PO}_4](\text{OH})$. Межплоскостные расстояния

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
90	7,00	45	2,585	45	1,895
18	5,95	7	2,454	15	1,865
15	4,52	5	2,417	20	1,739
18	3,95	10	2,243	45	1,712
45	3,427	5	2,091	15	1,505
100	2,607	7	2,073	25	1,435

($\lambda \text{ Cu}$, дифрактометр УРС-50 ИМ, сцинтилляционный счетчик).

Кристаллическая структура Fe-ортофосфата решена методом тяжелого атома. Координаты относительно тяжелого Fe найдены из патерсоновской функции $P(uvw)$. Более легкие P, Na и O локализованы в цикле последовательных приближений с построением трехмерных синтезов электронной плотности; при этом фактор расхождимости R_{hkl} снижался от 55,80% с учетом одного независимого Fe до 18% по всем атомам. Уточнение скомпанованной модели методом наименьших квадратов в изотропном приближении снизило R_{hkl} до 6,0%. Заключительные координаты базисных атомов с индивидуальными температурными поправками и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3.

* Поправка на поглощение не вводилась.

Расстояния атома Fe до шести ближайших соседей 2,04–2,17 Å. У двух сортов Na шесть соседей на расстояниях, близких к сумме ионных радиусов: $\text{Na}_1\text{—O}=2,35\text{—}2,54\text{ Å}$, $\text{Na}_2\text{—O}=2,28\text{—}2,55\text{ Å}$, седьмые по величине расстояния соответственно равны 2,94 Å и 2,79 Å, при их включении в координационные сферы Na лучше экранируется. В изолированных тетраэдрах $[\text{PO}_4]$ расстояния $\text{P—O}=1,52\text{—}1,55\text{ Å}$ соответствуют обычно указываемым.

Баланс валентных усилий согласно ⁽²⁾ в предположении наличия в структуре Fe^{3+} неудовлетворительный: слишком напряжен для O_1 и мал для O_5 и O_6 , которые образуют ребро, общее для Na_1 , Na_2 -полиэдра и Fe-

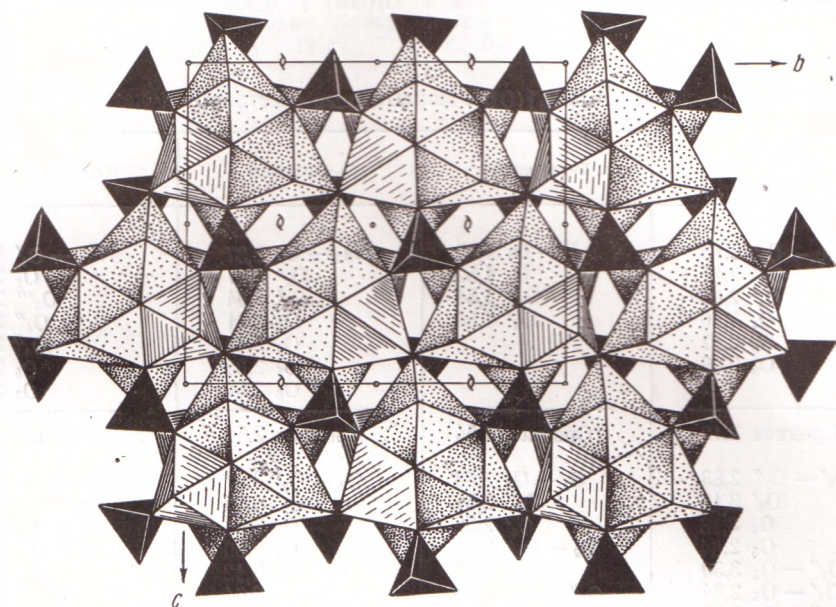


Рис. 1. $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{PO}_4](\text{OH})$. Проекция yz

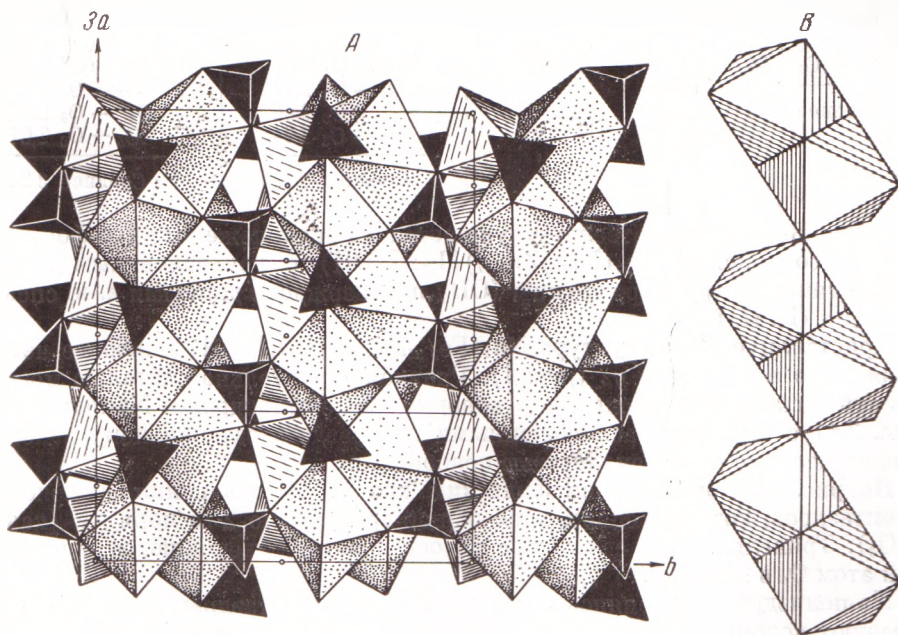


Рис. 2. $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{PO}_4](\text{OH})$. А — фрагмент структуры, способ сочленения (Na—Fe)-колонок по оси a ; В — цепочки из Fe-октаэдров

Таблица 2

Na₂Fe[PO₄](OH). Координаты базисных атомов

	x/a	y/b	z/c	B_f		x/a	y/b	z/c	B_f
Fe	0,226	0,010	0,174	0,28	O ₂	0,284	0,284	0,367	0,79
P	0,202	0,382	0,412	0,27	O ₃	0,089	0,395	0,103	0,69
Na ₁	0,263	0,245	0,172	1,05	O ₄	0,235	0,110	0,040	0,74
Na ₂	0,241	0,125	0,416	0,92	O ₅ (OH)	0	0,125	0,250	0,28
O ₁	0,341	0,464	0,348	0,56	O ₆ (OH)	0,500	0,099	0,250	0,45

Таблица 3

Na₂Fe[PO₄](OH). Межатомные расстояния

Fe-октаэдр	P-тетраэдр	Na ₁ -полиэдр	Na ₂ -полиэдр
Fe — O ₁ ' 2,13 O ₁ '' 2,17 O ₃ ' 2,04 O ₄ 2,10 O ₅ 2,17 O ₆ 2,09	P — O ₁ 1,55 O ₂ 1,52 O ₃ '' 1,54 O ₄ ' 1,54	Na ₁ — O ₂ 2,37 O ₂ ' 2,47 O ₂ '' 2,94 O ₃ 2,41 O ₄ 2,43 O ₅ 2,35 O ₆ 2,54	Na ₂ — O ₁ ' 2,41 O ₂ 2,28 O ₃ ''' 2,39 O ₄ '' 2,55 O ₄ '' 2,79 O ₅ 2,32 O ₆ 2,40
Среднее 2,12	Среднее 1,54	Среднее 2,51	Среднее 2,45
O ₁ ' — O ₁ '' 2,83 O ₃ ' 3,18 O ₄ 3,18 O ₅ 2,64 O ₁ '' — O ₃ 3,30 O ₁ ' — O ₅ 2,64 O ₁ '' — O ₆ 2,83 O ₃ ' — O ₄ 3,21 O ₆ 3,35 O ₄ — O ₅ 2,77 O ₆ 2,84 O ₅ — O ₆ 2,64	O ₁ — O ₂ 2,53 O ₃ '' 2,51 O ₄ ' 2,52 O ₂ — O ₃ '' 2,51 O ₄ ' 2,51 O ₃ '' — O ₄ ' 2,50 Среднее 2,51	O ₂ — O ₂ ' 3,57 O ₂ ' 4,05 O ₃ 3,62 O ₅ 2,99 O ₆ 3,12 O ₂ ' — O ₃ 3,64 O ₄ 3,64 O ₆ 3,12 O ₃ 2,51 O ₄ 3,78 O ₅ 2,99 O ₃ — O ₄ 4,09 O ₄ — O ₅ 2,77 O ₆ 2,84 O ₅ — O ₆ 2,64 Среднее 3,29	O ₁ — O ₃ 3,82 O ₄ 3,18 O ₄ 3,99 O ₅ 2,64 O ₆ 2,83 O ₂ — O ₃ ''' 3,78 O ₄ '' 3,64 O ₄ '' 3,78 O ₅ 2,99 O ₆ 3,12 O ₃ ''' — O ₄ '' 2,50 O ₄ '' 3,78 O ₄ — O ₅ 2,77 O ₄ '' — O ₆ 2,84 O ₅ — O ₆ 2,64 Среднее 3,22
Среднее 2,95			

октаэдра. Баланс существенно улучшается в предположении, что формула данного соединения Na₂(Fe_{0,93}Zn_{0,07})[PO₄](OH) с двухвалентным железом. Наличие в структуре группы (OH) подтверждено данными и.к. спектроскопии (И. И. Плюснина).

Кристаллическая структура Na₂(Fe_{0,93}Zn_{0,07})[PO₄](OH) наиболее четко отражается в проекции yz (рис. 1). Главной строительной деталью можно считать бесконечные вдоль оси a колонки из Fe-октаэдров и Na-полиэдров (рис. 2А) с торцами, расположенными по псевдогексагональному закону: каждая колонка окружена шестью подобными.

На рис. 2В показан специфический характер сочленения в колонке Fe-октаэдров, которые спарены по общей грани осью 2-го порядка (как в Fe₂O₃). Трансляционно связанные по оси a пары объединяются через общий атом O₆ в цепочку.

Na-полиэдры, сочленяясь между собой и Fe-октаэдрами через грани, образуют колонку. Тройки Na, Fe-полиэдров нанизаны на псевдовинтовую ось 6₃. Каждая колонка инкрустирована 6 ортотетраэдрами [PO₄], которые способствуют их объединению.

Вероятные водородные связи в структуре отвечают расстояниям $O_5 - O_2 = 2,99 \text{ \AA}$, $O_6 - O_2 = 3,12 \text{ \AA}$.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность О. К. Мельникову за предоставленные кристаллы, Ю. К. Егорову-Тисменко и И. И. Плюсниковой за помощь, оказанную в процессе выполнения работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ² Ю. А. Пятенко, Кристаллография, т. 17, 4 (1972).