

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Na(Fe, Zn) [PO₄]

Исследованное соединение (фаза *P*) получено О. К. Мельниковым в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР в системе NaCl—ZnO—(NH₄)₂HPO₄—H₂O. Порошковая фаза *P* (УРС-50ИМ, λCu, Ni-фильтр) характеризуется индивидуальной дифракционной картиной (табл. 1). Рентгенографический монокристалльный анализ (автоматический дифрактометр Р1, λ Mo, графитовый монохроматор) выявил ромбическую ячейку: $a=8,972\pm0,005$; $b=6,854\pm0,003$; $c=5,031\pm0,001$ Å; $V=311,290$ Å³.

Недостаточное количество материала исключало полный химический анализ. Учитывая, что в состав всех ранее полученных в той же системе фаз (1) входили Na, Zn, P, Fe (следствие синтеза в автоклавах с железными вкладышами), исследуемое соединение было принято условно новым Na, Zn, Fe-фосфатом, что и подтвердилось полной структурной расшифровкой фазы *.

Основным экспериментальным материалом при расшифровке структуры были 600 независимых ненулевых отражений, интенсивности которых измерены на том же автодифрактометре (2θ : θ) — методом с переменной скоростью сканирования 6—24 град/мин (λ Mo, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,03$ Å⁻¹, $0 \leq$

$0 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 10$). Систематические погасания определяют две федоровские группы $D_{2h}^{16} = Pnma$ и $C_{2v}^9 = Pn2_1a$.

Таблица 1

Na(Fe, Zn) [PO₄]. Межплоскостные расстояния

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
23	4,48	18	2,505	27	1,852
23	4,40	9	2,462	18	1,716
23	3,75	9	2,398	15	1,519
32	3,70	5	2,243	8	1,508
15	3,302	8	2,094	7	1,486
64	2,550	27	1,877	18	1,432
100	2,713				

Таблица 2

Na(Fe, Zn) (PO₄). Координаты атомов

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B_j</i>
Fe(Zn)	0	0	0	0,32
P	0,177	0,250	0,461	0,01
O ₁	0,121	0,071	0,315	0,41
O ₃	0,114	0,250	0,750	0,31
O ₂	0,345	0,250	0,457	0,21
Na	0,352	0,250	0,969	0,45

Геометрический анализ распределения $P(uvw)$ позволял приписать в качестве наиболее вероятной центросимметричную группу $Pnma$, в рамках которой методом тяжелого атома и решена структура.

На патерсоновской функции $P(uvw)$, кроме тривиального нулевого максимума, выделялись максимумы, свидетельствующие о расположении тяжелых Zn, Fe в центрах инверсии, а также два других с примерно одинаковыми весами с координатами $u=0,310$, $v=0,250$, $w=0$ и $u=0,168$, $v=0,250$, $w=0,500$. Более низкое значение фактора расходимости $R_{hkl}=$

* Результаты спектрального анализа подтверждают присутствие P, Zn, Fe и Na.

$\approx 31,3\%$ против $R_{hkl}=38\%$ отвечает координатам Fe(0,0,0) и P(0,168; 0,250; 0,500).

На трехмерном синтезе электронной плотности $\rho(xyz)$, построенном с учетом найденных Fe и P, кроме трех атомов кислорода, более четко проявился максимум, отмеченный ранее на $P(uvw)$ с координатами $x=0,310$,

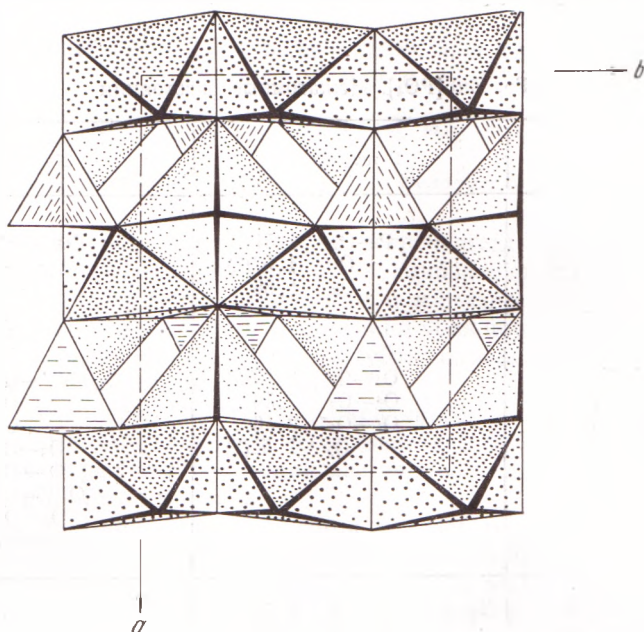


Рис. 1. Na(Fe, Zn) [PO₄]. Проекция xy

$y=0,25$, $z=0$ и по мощности промежуточный между пиками, отвечающими положениям Fe, P и O.

Кристаллоструктурный анализ (учет межатомных расстояний, баланс валентных усилий) позволил отождествить этот максимум с «расплываю-

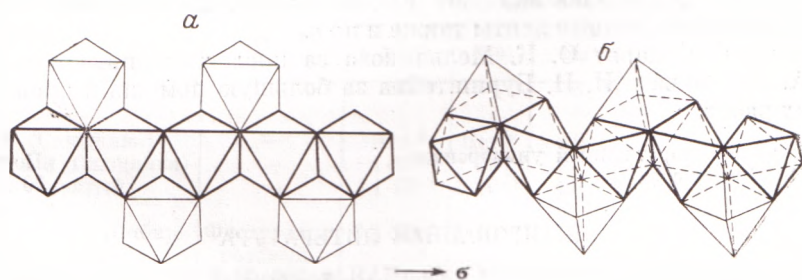


Рис. 2. а — лента в оливиноподобных структурах; б — лента в структуре Na(Fe, Zn) [PO₄]. Выделен стержень из (Fe, Zn)-октаэдров

щимся» (ионный радиус 0,97 Å) атомом Na. Фактор расходимости, рассчитанный с учетом всех базисных атомов, оказался равным 18,6% (использовалась f -кривая Fe). Уточнение полученной модели структуры проводилось на основе трехмерного набора интенсивностей методом наименьших квадратов⁽²⁾ в изотропном приближении в рамках обеих федоровских групп $Pnma$ и $Pn2_1a$. При практически равных факторах расходимости $R_{hkl}=8,7\%$ для centrosymmetrichesкой и $R_{hkl}=8,5\%$ для аcentrichеской группы лучшие межатомные расстояния были в пользу $Pnma$. Заключительные координаты базисных атомов в рамках группы $Pnma$ и межатомные расстояния приводятся в табл. 2 и 3.

Проведенное в заключение уточнение структуры методом наименьших квадратов с использованием f -кривых Zn и Fe $f=0,5\text{Zn}+0,5\text{Fe}$ дало значения R_{hkl} соответственно 9,5 и 8,62%, что свидетельствует о совместном статистическом заполнении позиций (000) атомами Fe и Zn.

Структурный мотив $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$ четко выступает в проекции $xу$ (рис. 1). Основу структуры составляют бесконечные вдоль b ленты из

Таблица 3

$\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$. Межатомные расстояния

Fe-октаэдр	P-тетраэдр	Na-октаэдр
Fe—O ₁ 1,99(2) O ₂ ' 2,22(2) O ₃ 2,36(2)	P—O ₂ 1,51 O ₁ 1,52(2) O ₃ 1,56	Na—O ₁ ''' 2,35(2) O ₃ 2,41 O ₂ 2,46 O ₂ 2,58 O ₃ '' 2,60
O ₁ —O ₂ ' 2,87(2) O ₃ ' 3,06(2) O ₂ '' 3,08(2) O ₃ 3,11(2) O ₂ ''—O ₃ 2,82(2) O ₃ ' 3,61(2)	O ₁ —O ₂ 2,47(2) O ₂ —O ₂ 2,56 O ₁ —O ₁ '' 2,46 O ₃ 2,52(2)	O ₁ '''—O ₂ 2,87(2) O ₃ '' 3,06(2) O ₃ 3,27(2) O ₃ —O ₂ 2,56 O ₂ —O ₃ '' 2,82 O ₁ '''—O ₂ 3,93(2) O ₃ —O ₂ 4,13 O ₂ —O ₃ ''' 4,30
Среднее Fe—O 2,19 O—O 3,09	Среднее P—O 1,53 O—O 2,50	Среднее Na—O 2,49 O—O 3,34

$\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})$ -октаэдров. Стержень ленты выполнен из центросимметричных (Fe, Zn)-октаэдров, в зубцах Na-октаэдры. Но в отличие от ленты оливникового типа, в которой сочленение октаэдров-зубцов со стержневыми происходит по ребрам, в $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$ Na-октаэдры имеют общие грани с (Fe, Zn)-октаэдрами (рис. 2). Объединению лент, расположенных на уровнях $x=0$ и $1/2$, способствуют PO_4 -тетраэдры, которые цементируют трансляционно связанные ленты также и по c .

Авторы благодарят О. К. Мельникова за предоставленные кристаллы и Ю. А. Симонова и И. И. Бурштейна за большую помощь в проведении счетных работ.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. К. Кабалов, М. А. Симонов и др., ДАН, т. 206, № 3 (1972). ² А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968.