

Ю. К. КАБАЛОВ, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ  
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$**

Исследованное соединение (фаза  $P$ ) получено О. К. Мельниковым в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР в системе  $\text{NaCl}-\text{ZnO}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ . Порошковая фаза  $P$  (УРС-50ИМ,  $\lambda\text{Cu}$ , Ni-фильтр) характеризуется индивидуальной дифракционной картиной (табл. 1). Рентгенографический монокристальный анализ (автоматический дифрактометр Р1,  $\lambda$  Mo, графитовый монохроматор) выявил ромбическую ячейку:  $a=8,972\pm0,005$ ;  $b=6,854\pm0,003$ ;  $c=5,031\pm0,001$  Å;  $V=311,290$  Å<sup>3</sup>.

Недостаточное количество материала исключало полный химический анализ. Учитывая, что в состав всех ранее полученных в той же системе фаз (<sup>1</sup>) 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 ( $2\theta:\theta$ ) — методом с переменной скоростью сканирования 6—24 град/мин ( $\lambda$  Mo,  $\sin \frac{\theta}{\lambda} = 1,03$  Å<sup>-1</sup>,  $0 \leq h \leq 18$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 10$ ). Систематические погасания определяют две федоровские группы  $D_{2h}^{16}=Pnma$  и  $C_{2v}^9=Pn2_1a$ .

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

$I$	$d$	$I$	$d$	$I$	$d$
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  
 $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})(\text{PO}_4)$ . Координаты атомов

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Fe (Zn)	0	0	0	0,32
P	0,177	0,250	0,461	0,01
O <sub>1</sub>	0,121	0,071	0,315	0,41
O <sub>3</sub>	0,414	0,250	0,750	0,31
O <sub>2</sub>	0,345	0,250	0,457	0,21
Na	0,352	0,250	0,969	0,45

Геометрический анализ распределения  $P(uvw)$  позволял принять 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.

$=31,3\%$  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  $x=0,310$ ,

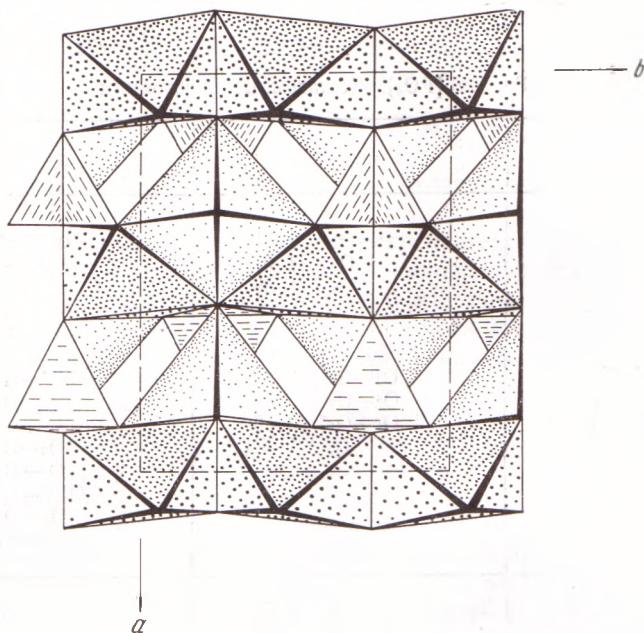


Рис. 1.  $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$ . Проекция  $xy$

$y=0,25$ ,  $z=0$  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-

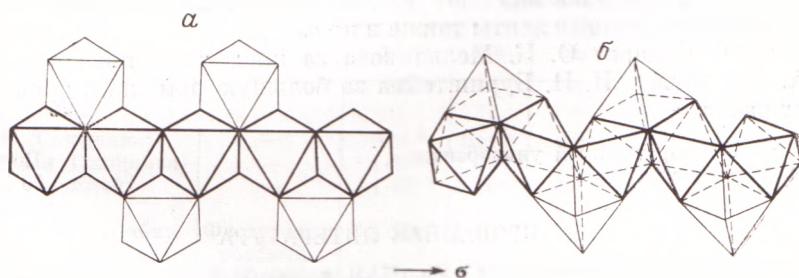


Рис. 2.  $a$  – лента в оливиноподобных структурах;  $b$  – лента в структуре  $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$ . Выделен стержень из  $(\text{Fe}, \text{Zn})$ -октаэдров

щимся» (ионный радиус 0,97 Å) атомом Na. Фактор расходности, 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 (<sup>2</sup>) в изотропном приближении в рамках обеих федоровских групп  $Pnma$  и  $Pn2_1a$ . При практических равных факторах расходности  $R_{hkl}=8,7\%$  для центросимметричной и  $R_{hkl}=8,5\%$  для ацентрической групп 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  $xy$  (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
$\text{Fe}-\text{O}_1$ 1,99(2) $\text{O}_2'$ 2,22(2) $\text{O}_3$ 2,36(2)	$\text{P}-\text{O}_2$ 1,51 $\text{O}_1$ 1,52(2) $\text{O}_3$ 1,56	$\text{Na}-\text{O}_1'''$ 2,35(2) $\text{O}_3$ 2,41 $\text{O}_2$ 2,46 $\text{O}_2$ 2,58 $\text{O}_3''$ 2,60
$\text{O}_1-\text{O}_2'$ 2,87(2) $\text{O}_3'$ 3,06(2) $\text{O}_2''$ 3,08(2) $\text{O}_3$ 3,11(2) $\text{O}_2''-\text{O}_3$ 2,82(2) $\text{O}_3'$ 3,61(2)	$\text{O}_1-\text{O}_2$ 2,47(2) $\text{O}_2-\text{O}_2$ 2,56 $\text{O}_1-\text{O}_1''$ 2,46 $\text{O}_3$ 2,52(2)	$\text{O}_1'''-\text{O}_2$ 2,87(2) $\text{O}_3''$ 3,06(2) $\text{O}_3$ 3,27(2) $\text{O}_3-\text{O}_2$ 2,56 $\text{O}_2-\text{O}_3''$ 2,82 $\text{O}_1'''-\text{O}_2$ 3,93(2) $\text{O}_3-\text{O}_2$ 4,13 $\text{O}_2-\text{O}_3'''$ 4,30
Среднее $\text{Fe}-\text{O}$ 2,19 $\text{O}-\text{O}$ 3,09	Среднее $\text{P}-\text{O}$ 1,53 $\text{O}-\text{O}$ 2,50	Среднее $\text{Na}-\text{O}$ 2,49 $\text{O}-\text{O}$ 3,34

$\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})$ -октаэдров. Стержень ленты выполнен из центросимметричных  $(\text{Fe}, \text{Zn})$ -октаэдров, в зубцах Na-октаэдры. Но в отличие от ленты оливинового 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  $(\text{Fe}, \text{Zn})$ -октаэдрами (рис. 2). Объединению лент, расположенных на уровнях  $x=0$  и  $1/2$ , способствуют  $\text{PO}_4$ -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. Бурнштейна за большую помощь в проведении счетных работ.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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