

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

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ ЦИНКА

Малая кристаллохимическая изученность и перспективные люминесцентные свойства фосфатов цинка стимулировали постановку работ по их синтезу и исследованию.

Здесь приводятся результаты рентгенографического исследования Zn и Na, Zn-фосфатов, полученных гидротермальным методом кристаллизации в системе АВ — ZnO — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O, где А = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и В = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Для активации кристаллов в систему вводили специфическую для Zn-соединений примесь марганца в виде MnO.

Полученные фазы исследовались методами порошка (УРС-50 ИМ, сцинтилляционный счетчик, CuK<sub>α</sub>-излучение) и монокристалльной съемки в камерах РКОН, РГНС и дифрактометре ДРОН-1. Анализ дифрактограмм (табл. 1) позволил выделить шесть соединений, названных фазами А, В, С, D, E, I, параметры их элементарных ячеек устанавливались по рентгенограммам качания и уточнялись на ДРОН-1. Удельные веса определялись методом гидростатического взвешивания, испытания на пьезоэффект выполнены на физическом факультете МГУ\*.

Краткая характеристика синтезированных фаз. Фаза А — хорошо ограненные прозрачные кристаллы до 3 мм длины. Цвет от буровато-желтого до зеленого, удельный вес 4,14±0,01 г/см<sup>3</sup>. Данные химического анализа (Г. А. Арапова): ZnO — 34,78%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 30,95%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 30,6%, Na<sub>2</sub>O — 0,23%, ∑ = 96,56% и есть летучие. Рентгеноспектральный анализ (Г. П. Кудрявцева, МГУ) указал на присутствие фтора в фазе А. Сопоставление межплоскостных расстояний (табл. 1) и параметров элементарных ячеек известных фосфатов и фазы А показало структурную аналогию с природными минералами группы триплита — триплондита.

Фаза А (Лауэ-класс 2/m):  $a = 12,470 \pm 0,009 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,148 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,650 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112^\circ$  \*\*.

Триплондит<sup>(4)</sup> (Mn, Fe)<sub>2</sub>[PO<sub>4</sub>]OH:  $a = 12,366 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,276 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,943 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108^\circ, 23$ .

Если исходить из установленной аналогии данных химического и рентгеноспектрального анализов, то возможная формула фазы А (Zn, Fe)[PO<sub>4</sub>]F.

Фаза В — белые кристаллические сростки. При у.-ф. облучении наблюдается голубое свечение. Химический состав (ZnO — 36,4%, FeO — 7,68%, Na<sub>2</sub>O — 17,48%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 38,87%, ∑ = 100,39) может быть выражен (приближенной) формулой NaZn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>[PO<sub>4</sub>].

В моноклинной ячейке (Лауэ-класс 2/m) с параметрами  $a = 8,668 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,125 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,281 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 10'$  при удельном весе 3,21±0,005 г/см<sup>3</sup> содержится Z = 12 единиц NaZn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>[PO<sub>4</sub>].

\* Пьезоэффект не обнаружен ни у одной из названных фаз.

\*\* Угол на дифрактометре ДРОН-1 не уточнялся.

Таблица 1

A		B		C		D		E		I	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
27	4,34	48	4,670	31	4,70	70	8,27	50	6,17	21	5,22
42	3,58	100	4,37	49	4,40	7	4,89	20	4,34	47	4,30
32	3,314	100	4,00	64	4,07	30	3,71	50	3,91	19	3,92
75	3,115	30	3,90	20	3,860	40	3,63	80	3,53	75	3,49
100	3,073	38	3,71	27	3,72	8	3,59	80	3,018	100	3,004
90	2,894	14	3,283	16	3,209	70	3,186	100	2,810	7	2,908
40	2,854	25	3,196	100	2,979	50	3,044	70	2,564	39	2,780
70	2,767	12	3,054	24	2,867	10	2,849	60	2,485	87	2,522
22	2,670	100	2,955	43	2,552	50	2,805	20	2,377	35	2,462
18	2,617	25	2,899	69	2,515	100	2,755	10	2,332	20	2,371
52	2,545	40	2,860	16	2,455	10	2,687	20	2,290	15	2,295
23	2,408	100	2,518	14	2,436	35	2,659	20	2,181	25	2,270
25	2,285	38	2,419	25	2,417	20	2,592	20	2,050	20	2,141
27	2,246	30	2,398	14	2,344	15	2,552	15	2,006	7	2,040
27	2,129	30	2,254	20	2,309	30	2,472	10	1,875	7	2,014
10	2,103	35	2,123	13	2,276	20	2,125	30	1,825	15	1,844
16	2,051	21	2,100	26	2,143	10	2,080	30	1,812	18	1,810
14	2,016	16	2,080	21	2,122	15	2,071	60	1,765	39	1,740
8	1,995	19	2,010	16	2,102	23	2,052	50	1,685	18	1,669
12	1,947	19	1,924	14	2,034	7	1,852	40	1,645	18	1,653
42	1,920	14	1,827	14	1,933	15	1,843	20	1,604	20	1,626
11	1,809	17	1,679	8	1,841	7	1,812	10	1,523	14	1,580
33	1,776	11	1,651	9	1,687	10	1,805	50	1,504	35	1,501
14	1,757	21	1,616	9	1,584	9	1,791				
9	1,675	10	1,576	10	1,542	7	1,771				
22	1,616	10	1,551	14	1,526	4	1,748				
24	1,594	23	1,527	13	1,465	4	1,723				
20	1,578	30	1,510	15	1,443						
19	1,553	43	1,479	16	1,379						
16	1,535			10	1,365						

Фаза *C* — прозрачные кристаллы гексагонального габитуса. Удельный вес  $3,31 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>. Химический состав: ZnO — 42,05%, Na<sub>2</sub>O — 16,37%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 36,60%,  $\Sigma = 96,12\%$  и летучие (из условий синтеза, это, по-видимому, NH<sub>3</sub>).

В гексагональной ячейке фазы *C* с параметрами  $a = 18,15 \pm 0,01$  Å,  $c = 8,485 \pm 0,002$  Å двояко выражен псевдопериод  $a' = 1/2a$ . Энантиоморфная Федоровская группа фазы *C*  $D_6^6 = P 6_3 22$ .

Близость межплоскостных расстояний у фаз *C* и *B* (табл. 1) говорит об их структурном сходстве. Действительно, сопоставление элементарных ячеек фазы *C* и *B* с учетом отмеченного псевдопериода позволяет установить их взаимосвязь (рис. 1).

Сходство химических анализов, удельных весов, а также соотношение объемов элементарных ячеек фаз *B* и *C* (1:2) позволяет считать, что на ячейку фазы *C* приходится в два раза большее число формульных единиц, т. е.  $Z = 24$ , что хорошо соответствует формуле фазы *C* — NaZn(NH<sub>3</sub>)PO<sub>4</sub>.

Наличие относительно крупного нейтрального NH<sub>3</sub> может объяснить изменение симметрии и удвоение объема элементарной ячейки фазы *C* по сравнению с фазой *B*.

Еще одну интересную параллель получаем, сопоставляя фазу *B* NaZn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>[PO<sub>4</sub>] с бериллонитом NaBe[PO<sub>4</sub>].

Параметры моноклинной ячейки последнего —  $a = 8,16$  Å,  $b = 7,79$  Å,  $c = 14,08$  Å,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Z = 12$  — сопоставимы с параметрами NaZn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>[PO<sub>4</sub>] с учетом «малости» атомов Be по сравнению с Zn.

В основной работе по расшифровке структуры бериллонита (2) отмечается псевдогексагональность последнего. Фазы *B* и *C* можно считать

еще одним примером часто отмечающейся структурной аналогии между бериллиевыми минералами и цинковыми (1).

Фаза *D* — прозрачные, хорошо ограниченные изометричные кристаллы с удельным весом  $3,06 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>, люминесцирующие в у.ф. зелено-вато-желтым светом. Пересчет химического анализа фазы *D* ( $\text{Na}_2\text{O} - 25,9\%$ ,  $\text{ZnO} - 38,25\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 - 31,92\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 4,01\%$ ,  $\Sigma = 100,08\%$ ) и решение ее структуры (3) приводят к формуле  $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{PO}_4](\text{OH})$ . Порошковая диаграмма фазы *D* (табл. 1) характеризуется индивидуальной картиной. Параметры моноклинной ячейки:  $a = 8,285 \pm 0,004$  Å,  $b = 9,906 \pm 0,005$  Å,  $c = 5,593 \pm 0,008$  Å,  $\beta = 104^\circ 54'$ ,  $Z = 4$ . Федоровская группа  $C_{2v}^5 = P2_1/c$ .

Основу кристаллической структуры  $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{PO}_4](\text{OH})$  составляют вытянутые в направлении *c* метацепочки  $[\text{Zn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$  (рис. 2), расположенные на уровнях  $y = 1/4, 3/4$ , их стабилизируют (1) ортотетраэдр  $[\text{PO}_4]$ . Между трансляционно идентичными уровнями с Zn-цепочками крупные Na образуют параллельные (100) стенки и притом двуслойные: два этажа стенки связаны центрами симметрии. В каждом слое цепочки из Na-октаэдров с резкими зигзагами чередуются с цепочками из Na-тетраэдров, более прямолинейными. Расщепление  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}^2 \rightarrow 2(\text{OH})^{1-}$  устанавливает основной характер расшифрованного фосфата.

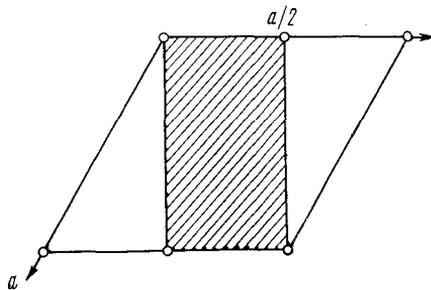


Рис. 1. Взаимосвязь элементарных ячеек фаз *C* и *B*. Ячейка фазы *B* заштрихована

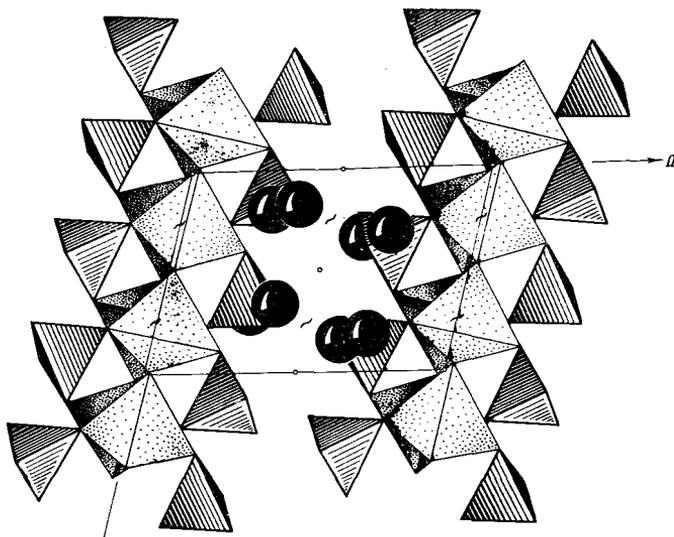


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{PO}_4](\text{OH})$  в полиэдрах, проекция *xz*

Фазы *E* и *I*. Кристаллы обеих фаз бесцветны, иногда окрашены в желтоватый цвет, прозрачны, хорошо ограничены. У фазы *E* они удлиненные, у фазы *I* изометричны. Удельный вес фазы *E*  $3,82 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>, фазы *I* —  $3,50 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>. Данные химического анализа ( $\text{P}_2\text{O}_5 - 41,09\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 32,51\%$ ,  $\text{ZnO} - 18,15\%$ ,  $\text{Li}_2\text{O} - 8,7\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 0,2\%$ ,  $\Sigma = 100,65\%$ ) позволили принять для фазы *I* приближенную химическую

формулу  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Zn})[\text{PO}_4]$ . Спектральный анализ фазы *E* подтвердил присутствие Р, Zn и Fe.

Дифрактограммы обеих фаз (табл. 1), параметры их элементарных ячеек: фазы *E* (Лауэ-класс  $2/m$ ):  $a = 10,420 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,779 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,014 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91^\circ 7'$ ,  $Z = 2$ ; Федоровская группа  $C_{2v}^5 = P2_1/a$ ; фаза *I* (Лауэ-класс  $mmm$ ):  $a = 5,993 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,692 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,315 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ; возможные Федоровские группы  $D_{2h}^{16} = P_{mon}$  или  $C_{2v}^9 = P2_1/cn$  достаточно хорошо выявляют изоструктурность их с оливином.

Сопоставление с фосфатами позволяет говорить о фазе *E* как об аналоге минерала саркопсида <sup>(4)</sup>  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ca})_3[\text{PO}_4]_2$ , параметры элементарной ячейки которого  $a = 10,46 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,05 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 30'$ , и о фазе *I* как об аналоге минералов группы трифилина <sup>(4)</sup>, где  $a = 5,83 - 6,10 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,68 - 4,98 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,70 - 10,54 \text{ \AA}$ . По аналогии с саркопсидом для фазы *E* предположительно принята формула  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})_3[\text{PO}_4]_2$ .

Авторы выражают благодарность Г. А. Араповой за точные микрохимические анализы и Т. Н. Ивановой за определение удельных весов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. В. Белов, Вестн. Московск. унив., сер. геол., № 6 (1971). <sup>2</sup> Н. И. Головастикова, Кристаллография, 6, 909 (1961). <sup>3</sup> Ю. К. Кабалов, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 202, № 4 (1972). <sup>4</sup> H. Strunz, Mineralogische Tabellen 5 Auflage, Leipzig, 1970.