

Г. Ф. ПЛАХОВ, Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, М. А. СИМОНОВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Zn(Fe)-АНАЛОГА
БЕРИЛЛОНИТА $\text{Na}(\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})[\text{PO}_4]$**

Объектом исследования послужили кристаллы, полученные в Лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР О. К. Мельниковым при изучении кристаллизации в системе $\text{NaCl}-\text{ZnO}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (¹). Прозрачные, бесцветные кристаллы в основной массе столбчатые, в виде гексагональных призм, по удлинению достигают 2–3 мм. В ультрафиолетовом свете люминесцируют голубым свечением. Химический состав (%): $\text{Na}_2\text{O} - 17,48$; $\text{ZnO} - 36,40$; $\text{FeO} - 7,68$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 38,87$; $\Sigma = 100,39$ (аналитик Г. А. Арапова).

Уточненные на автоматическом дифрактометре Р1 «Синтекс» (Мо-излучение, плоский графитовый монохроматор) параметры моноклинной ячейки: $a = 8,717 \pm 0,002$, $b = 15,267 \pm 0,004$, $c = 8,043 \pm 0,007$ Å; $\gamma = 90^\circ, 20 \pm 0,02^\circ$ *, выявили аналогию этого Zn-фосфата с природным и синтетическим бериллопитом $\text{NaBe}[\text{PO}_4]$ (^{2, 3}). При удельном весе $d = 3,21$ г/см³ в элементарной ячейке содержится $Z = 12$ единиц $\text{Na}(\text{Zn}_{0,8}, \text{Fe}_{0,2})[\text{PO}_4]$.

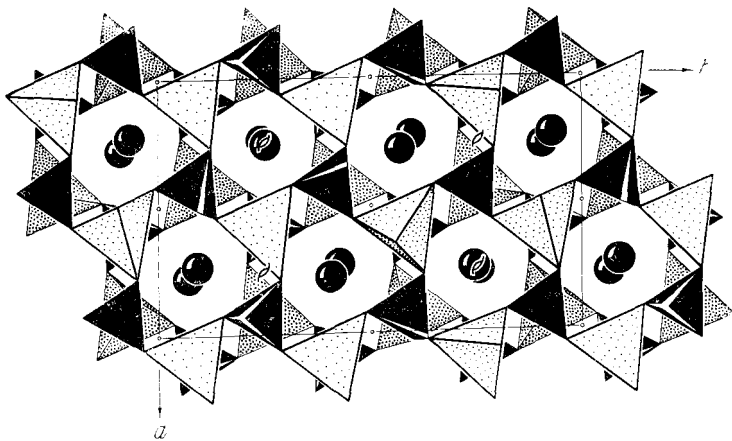


Рис. 1. «Zn-бериллопит» $\text{Na}(\text{Zn}_{0,8}, \text{Fe}_{0,2})[\text{PO}_4]$; проекция xy

Основной экспериментальный материал для структурной расшифровки составили интенсивности 1985 независимых ненулевых отражений ($-10 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 24$, $0 \leq l \leq 13$), зарегистрированных $2\theta : \theta$ -методом с переменной скоростью сканирования 6–24 град/мин на том же дифрактометре (Мо-излучение). Перевод интенсивностей в $|F_{hkl}|$ и последующие расчеты выполнены в ВЦ МГУ на ЭВМ БЭСМ-4М по программе «Кристалл» (⁴).

Отсутствие пьезоэффекта и систематические погасания достаточно четко фиксировали федоровскую группу $C_{2h}^5 = P2_1/n$.

* Псевдоортогексагональная с отношением $b:a = 1,75 \approx 3^2$.

Исходный фактор расходимости R_{hkl} , рассчитанный по трехмерному набору $|F_{hkl}|$ с использованием координат базисных атомов Na, P, O и Zn (\approx Fe), взятых из (3), составил 30%. После предварительного уточнения позиционных параметров для выяснения упорядоченности расположения катионов Zn и Fe были проведены расчеты R -факторов, которые свидетельствовали о статистическом распределении этих атомов по всем трем позициям. Дальнейшее уточнение методом наименьших квадратов с использованием функции атомного рассеяния $f(0,8Zn+0,2Fe^{2+})$ привело к $R_{hkl}=4,2\%$ по 1985 отражениям ($R_{hkl}=3,1\%$ по 1570 отражениям).

Заключительные координаты базисных атомов с индивидуальными температурными поправками и отвечающие им межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Основная архитектурная деталь структуры $Na(Zn_{0,8}, Fe_{0,2})[PO_4]$, так же как и бериллонита $NaBe[PO_4]$ (2, 3), — представленные в проекции xy (рис. 1) слои из шестерных колец, каждое из трех фосфорных и трех Zn, Fe-тетраэдров, чередующихся между собой. Такие слои (их два на период c) связываются через общие O центрами инверсии и осями 2_1 в единый трехмерный каркас.

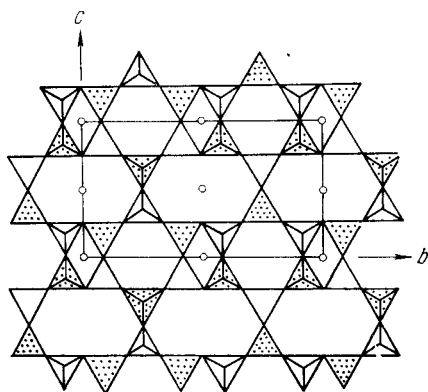


Рис. 2. Идеализированная стенка из P(Zn, Fe)-тетраэдров, образованная лентами ксютитового типа в структуре $Na(Zn_{0,8}, Fe_{0,2})[PO_4]$

Таблица 1

Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки в структуре $Na(Zn_{0,8}, Fe_{0,2})[PO_4]$

Атомы	x/a	y/b	z/c	B_j
Zn(Fe) ₁	0,9190 (1)	0,2431 (1)	0,1765 (1)	0,76 (1)
Zn(Fe) ₂	0,4071 (1)	0,4212 (1)	0,1701 (1)	0,70 (1)
Zn(Fe) ₃	0,4359 (1)	0,0915 (1)	0,1663 (1)	0,79 (1)
P ₁	0,5791 (2)	0,2668 (1)	0,2783 (2)	0,68 (3)
P ₂	0,10e9 (2)	0,0810 (1)	0,2780 (3)	0,80 (3)
P ₃	0,0649 (2)	0,4112 (1)	0,2705 (2)	0,70 (2)
Na ₁	0,2408 (4)	0,2448 (2)	0,9776 (5)	2,50 (6)
Na ₂	0,7328 (5)	0,0878 (2)	0,4670 (4)	1,54 (5)
Na ₃	0,7768 (3)	0,0691 (2)	0,0214 (5)	1,87 (5)
O ₁	0,4336 (6)	0,2103 (3)	0,2534 (7)	1,54 (9)
O ₂	0,0878 (6)	0,1812 (3)	0,2818 (7)	1,51 (8)
O ₃	0,2267 (5)	0,3708 (3)	0,2778 (7)	1,25 (8)
O ₄	0,7195 (5)	0,2072 (3)	0,2600 (7)	1,30 (8)
O ₅	0,9499 (5)	0,0384 (3)	0,2406 (7)	1,33 (8)
O ₆	0,5808 (5)	0,0097 (3)	0,2654 (7)	1,09 (8)
O ₇	0,5832 (5)	0,3421 (3)	0,1521 (7)	1,37 (8)
O ₈	0,2218 (6)	0,0552 (3)	0,1434 (7)	1,41 (8)
O ₉	0,9685 (5)	0,3661 (3)	0,1374 (6)	1,18 (8)
O ₁₀	0,5735 (6)	0,3079 (3)	0,4505 (7)	1,78 (9)
O ₁₁	0,1666 (5)	0,0502 (3)	0,4464 (7)	1,26 (8)
O ₁₂	0,9824 (5)	0,3973 (3)	0,4385 (7)	1,36 (8)

Располагающиеся друг над другом кольца смыкаются (рис. 1), образуя псевдогексагональные двух сортов пустоты — каналы, заполненные атомами Na. Сидящие почти на осях 2_1 атомы Na₁ окружены каждый семью атомами O на расстояниях от 2,41 до 3,09 Å, при среднем Na₁-O=2,72 Å. Если исключить отстоящий от Na₁ на 2,87 Å седьмой O₁₀, то координационные многогранники этого атома описываются как искаженные октаэдры, вытянутые вдоль псевдотройной оси и связанные между собой через грани в бесконечные колонки, которые как бы пронизывают («прошивают») всю структуру в направлении винтовых осей 2_1 (рис. 1). Также заполняющие октаэдрические пустоты атомы Na₂ и Na₃ (Na₂-O=2,35—

Na(Zn_{0,8}Fe_{0,2})[PO₄]. Межатомные расстояния, Å

Zn(Fe)-тетраэдры			P-тетраэдры		
Zn(Fe) ₁ -O ₂ 1,95	Zn(Fe) ₂ -O ₃ 1,95	Zn(Fe) ₃ -O ₁ 1,94	P ₁ -O ₁ 1,54	P ₂ -O ₂ 1,54	P ₃ -O ₃ 1,54
O ₄ 1,94	O ₅ 1,96	O ₆ 1,95	O ₄ 1,53	O ₅ 1,54	O ₆ 1,54
O ₉ 1,95	O ₇ 1,96	O ₈ 1,95	O ₇ 1,53	O ₈ 1,53	O ₉ 1,52
O ₁₀ 1,98	O ₁₁ 1,96	O ₁₂ 1,97	O ₁₀ 1,52	O ₁₁ 1,53	O ₁₂ 1,54
Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее
Zn(Fe) ₁ -O 1,96	Zn(Fe) ₂ -O 1,96	Zn(Fe) ₃ -O 1,95	P ₁ -O 1,53	P ₂ -O 1,53	P ₃ -O 1,54
O ₂ -O ₄ 3,24	O ₃ -O ₅ 3,21	O ₁ -O ₆ 3,33	O ₁ -O ₄ 2,49	O ₂ -O ₅ 2,51	O ₃ -O ₆ 2,50
O ₉ 3,23	O ₇ 3,30	O ₈ 3,12	O ₇ 2,53	O ₈ 2,51	O ₉ 2,52
O ₁₀ 3,02	O ₁₁ 3,07	O ₁₂ 3,11	O ₁₀ 2,49	O ₁₁ 2,50	O ₁₂ 2,52
O ₄ -O ₉ 3,39	O ₅ -O ₇ 3,33	O ₆ -O ₈ 3,35	O ₄ -O ₇ 2,53	O ₅ -O ₈ 2,51	O ₆ -O ₉ 2,52
O ₁₀ 3,08	O ₁₁ 3,03	O ₁₂ 3,04	O ₁₀ 2,52	O ₁₁ 2,52	O ₁₂ 2,52
O ₉ -O ₁₀ 3,07	O ₇ -O ₁₁ 3,20	O ₈ -O ₁₂ 3,14	O ₇ -O ₁₀ 2,46	O ₈ -O ₁₁ 2,49	O ₉ -O ₁₂ 2,47
Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее
O-O 3,17	O-O 3,19	O-O 3,18	O-O 2,50	O-O 2,51	O-O 2,51
Na ₁ -полиэдр			Na-октаэдры		
Na ₁ -O ₁ 2,46	O ₁ -O ₂ 3,05	Na ₂ -O ₄ 2,47	O ₄ -O ₅ 3,28	Na ₃ -O ₄ 2,90	O ₄ -O ₅ 3,28
O ₁ ' 2,83	O ₂ ' 4,57	O ₅ 2,73	O ₆ 3,25	O ₆ 2,37	O ₆ 3,25
O ₂ 2,44	O ₃ 3,05	O ₇ 2,41	O ₇ 3,67	O ₈ 2,75	O ₈ 3,08
O ₂ ' 2,95	O ₃ ' 4,61	O ₇ 2,43	O ₉ 3,62	O ₈ 2,32	O ₁₀ 3,51
O ₃ 2,41	O ₁₀ 2,49	O ₉ 2,34	O ₅ -O ₆ 3,25	O ₁₀ 2,35	O ₅ -O ₆ 3,25
O ₃ ' 3,09	O ₁ '-O ₂ 4,14	O ₁₁ 2,39	O ₇ -O ₇ 3,79	O ₁₂ 2,41	O ₈ 3,72
O ₁₀ 2,86	O ₂ ' 3,05	Среднее	O ₁₁ 3,03	Среднее	O ₁₀ 3,31
Среднее	O ₃ 4,26	Na ₂ -O 2,46	O ₆ -O ₉ 3,57	Na ₃ -O 2,52	O ₆ -O ₈ 3,84
Na ₁ -O 2,72	O ₃ ' 3,05		O ₁₁ 3,33		O ₁₂ 3,04
	O ₂ -O ₃ 3,14		O ₇ -O ₉ 3,38		O ₈ -O ₁₀ 4,06
	O ₃ ' 4,38		O ₁₁ 3,35		O ₁₂ 3,33
	O ₂ '-O ₃ 4,44		O ₉ -O ₁₁ 3,92		O ₁₀ -O ₁₂ 3,81
	O ₃ ' 3,14		Среднее		Среднее
	O ₁₀ 3,62		O-O 3,45		O-O 3,46
	O ₃ -O ₁₀ 3,47				
	O ₃ '-O ₁₀ 4,60				
	Среднее				
	O-O 3,65				

2,73 Å, при ср. 2,46 Å; Na₃-O=2,33-2,90 Å, ср. 2,52 Å) располагаются в менее симметричных каналах; в каждом чередуются Na₂ и Na₃.

Если подобно тому, что обычно признается для Be-тетраэдров, приписать и Zn-тетраэдрам роль строителей трехмерной вязи, то мы и в «Zn-бериллоните» увидим трехмерный каркас из тетраэдров [Z₂O₄]_{∞∞∞}, где 2Z=Zn+P. Соответствующая вязь (идеализированный рис. 2), как в кристаллите — тридимита, построена из смешанных диортогрупп ZnPO₇. В сечении, параллельном (100)=yz, эти группы собраны в «ксонотлитовые» ленты [Z₆O₁₇]_∞ (см. (5), также (6)), которые вытянуты вдоль оси y. Ленты конденсируются в сетки апофиллитового типа с чередованием восьмерных и четверных колец и далее в трехмерный каркас с каналами для трех сортов Na.

Координаты атомов в Zn-бериллоните ближе к координатам атомов собственно бериллолита, приведенным в работе (3) по сравнению с данными (2).

Авторы приносят благодарность Ю. К. Кабалову и Е. П. Железину за большую помощь в осуществлении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 VI 1974

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. К. Кабалов, О. К. Мельников и др., ДАН, т. 206, № 3, 609 (1972). ² Н. И. Головастиков, Кристаллография, т. 6, 909 (1961). ³ G. Giuseppetti, Carla Tadini, Tschermaks Min. Petr. Mitt., v. 20, 1 (1973). ⁴ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ⁵ X. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, т. 104, № 4 (1955). ⁶ Г. Ф. Плахов, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 215, № 5 (1974).