

П. А. САНДОМИРСКИЙ, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Zn-ТРИПЛОИДИТА

Кристаллы Zn-триплоидита получены О. К. Мельниковым в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении фазообразования в системе $\text{NaCl}-\text{ZnO}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (1).

Предварительное рентгенографическое исследование Ю. К. Кабалова указывало на близость синтезированных кристаллов к природному ортофосфату — триплоидиту $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{PO}_4\text{OH}$ со сходными поронограммами и элементарными ячейками (1, 2):

Триплоидит	Zn-триплоидит
$a = 12,366 (1) \text{ \AA}$	$a = 12,470 (8) \text{ \AA}$
$b = 13,276 (2) \text{ \AA}$	$b = 13,148 (8) \text{ \AA}$
$c = 9,943 (1) \text{ \AA}$	$c = 9,650 (5) \text{ \AA}$
$\beta = 108^\circ 230 (4)$	$\beta = 112^\circ (1)$
$Z=16$	$Z=16$

Неполный химический анализ исследуемых кристаллов, выполненный во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья ($\text{Na}_2\text{O} - 0,23\%$; $\text{ZnO} - 34,78\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 30,95\%$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 30,60\%$; $\Sigma = 96,56\%$), подтвердил это сходство. Некоторая неопределенность возникла из-за отсутствия анализа на воду при неоднозначности валентности железа. Приближенная оценка возможных формул, скорректированная по числу формульных единиц и удельному весу ($d_{\text{теор}} = 4,15 \text{ г/см}^3$), позволила остановиться на формуле, идентичной природному триплоидиту, $\text{Zn}_{1,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{OH}$.

Основной экспериментальный материал получен со сферического образца $\varnothing 0,036 \text{ см}$ на автоматическом монокристалльном дифрактометре $P\bar{1}$ методом $2\theta : \theta$, с переменной скоростью скапирования $6-24 \text{ град/мин}$ ($K_\alpha\text{Mo}$ -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,9 \text{ \AA}$). На этом дифрактометре уточнены

параметры моноклинной ячейки: $a=9,678(3)$; $b=12,154(3)$; $c=13,149(6) \text{ \AA}$; $\gamma=109^\circ,00(2)$.

Анализ систематических погасаний достаточно однозначно указывал на федоровскую группу $C_{2h}^5 = P2_1/b$, также по аналогии с триплоидитом.

После первого этапа расшифровки с исходными координатами природного триплоидита из (2) фактор расходимости составил $16,9\%$; при расчете использовались усредненные f -кривые Zn и Fe. Л. Валдроп (2) выделил в триплоидите два типа полиэдров вокруг статистически размещенных Mn и Fe: октаэдры и пятивершинники. Исходя из этого, а также из отмечаемой склонности Zn в отдельных случаях окружать себя пятью ближайшими соседями, были апробированы варианты структуры с разделением цинка и железа по позициям с пятерным и шестерным окружением. Факторы расходимости, отвечающие трем вариантам размещения катионов по позициям (Zn и Fe размещены статистически; Zn в пятивершинниках, Fe в октаэдрах; Fe в пятивершинниках, Zn в октаэдрах), составили $10,3\%$, $9,6\%$,

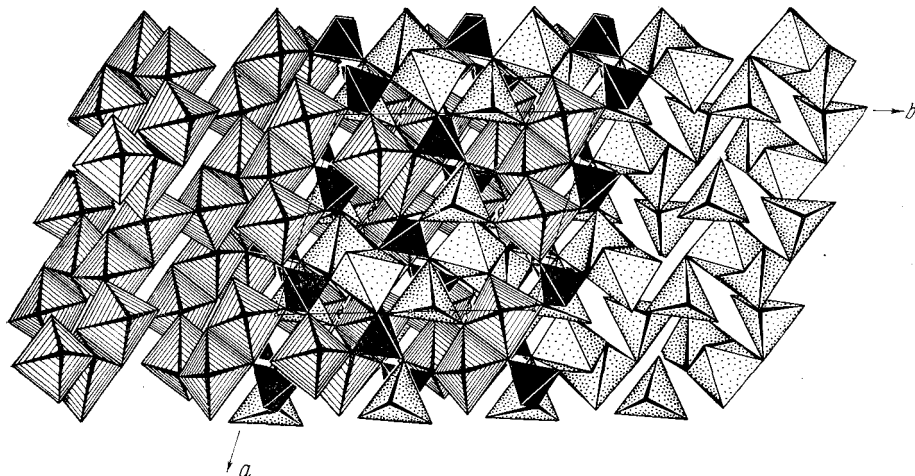


Рис. 1. Базисная проекция [001]. Слева и справа выделены «подкаркасы» из Fe-октаэдров и Zn-тригональных бипирамид

15,6%. Уточнение координат базисных атомов второго варианта методом наименьших квадратов в изотропном приближении привело к фактору расхождения 5,5% по 3000 ненулевым независимым рефлексам и 5,2% по 2950 рефлексам. Заключительные координаты базисных атомов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Координаты базисных атомов в структуре Zn-триплоидита

Атомы	x/a	y/b	z/c	B_j
Zn ₁	0,1953 (2)	0,1874 (1)	0,4801 (1)	0,37 (2)
Zn ₂	0,2992 (2)	0,3167 (1)	0,2677 (1)	0,38 (2)
Zn ₃	0,4515 (2)	0,0846 (1)	0,5779 (1)	0,27 (2)
Zn ₄	0,0410 (2)	0,4211 (1)	0,1756 (1)	0,28 (2)
Fe ₁	0,2134 (2)	0,1991 (1)	0,9968 (1)	0,31 (2)
Fe ₂	0,2932 (2)	0,3040 (1)	0,7518 (1)	0,18 (2)
Fe ₃	0,4696 (2)	0,0976 (1)	0,0707 (1)	0,07 (2)
Fe ₄	0,0321 (2)	0,3950 (1)	0,6751 (1)	0,08 (2)
P ₁	0,3821 (5)	0,0795 (3)	0,8218 (4)	0,10 (5)
P ₂	0,3808 (4)	0,0740 (2)	0,3274 (4)	0,05 (4)
P ₃	0,1129 (5)	0,4221 (3)	0,4217 (4)	0,07 (5)
P ₄	0,1198 (5)	0,4247 (3)	0,9273 (4)	0,09 (5)
O ₁	0,4700 (9)	0,0455 (6)	0,4139 (6)	0,48 (10)
O ₂	0,4804 (10)	0,0607 (7)	0,9086 (7)	0,45 (12)
O ₃	0,0158 (9)	0,4358 (6)	0,8329 (6)	0,37 (10)
O ₄	0,0211 (10)	0,4555 (6)	0,3367 (7)	0,51 (11)
O ₅	0,2436 (10)	0,0286 (6)	0,0490 (6)	0,38 (10)
O ₆	0,2369 (10)	0,0440 (6)	0,5541 (6)	0,38 (10)
O ₇	0,2634 (10)	0,4667 (6)	0,7049 (6)	0,57 (10)
O ₈	0,2575 (10)	0,4640 (6)	0,2027 (6)	0,74 (11)
O ₉	0,3154 (8)	0,1765 (5)	0,8490 (5)	0,01 (8)
O ₁₀	0,3202 (7)	0,1737 (5)	0,3609 (4)	0,12 (7)
O ₁₁	0,1656 (8)	0,3236 (5)	0,3823 (5)	0,89 (9)
O ₁₂	0,1957 (8)	0,3371 (6)	0,9037 (5)	0,80 (9)
O ₁₃	0,4855 (10)	0,1211 (7)	0,7300 (8)	0,59 (12)
O ₁₄	0,4777 (10)	0,1170 (6)	0,2337 (7)	0,56 (11)
O ₁₅	0,0198 (10)	0,3857 (6)	0,0217 (8)	0,34 (12)
O ₁₆	0,0129 (9)	0,3772 (6)	0,5151 (7)	0,44 (10)
*O ₁₇	0,4382 (8)	0,2563 (5)	0,0324 (5)	0,37 (8)
*O ₁₈	0,1913 (8)	0,2069 (5)	0,1626 (5)	0,72 (9)
*O ₁₉	0,0684 (8)	0,2408 (5)	0,7178 (5)	0,44 (8)
*O ₂₀	0,3109 (8)	0,3012 (5)	0,5811 (5)	0,48 (9)

Примечания. Звездочкой отмечены атомы O в (OH)-группах. В скобках указаны стандартные отклонения.

Межатомные расстояния в структуре Zn-триплоидита, Å

Zn-полиэдры							
Zn ₁ —O ₂₀	1,99	Zn ₂ —O ₁₈	1,97	Zn ₃ —O ₁₇	1,96	Zn ₄ —O ₁₉	1,98
O ₁₀	2,02	O ₁₁	2,02	O ₁	1,98	O ₃	2,00
O ₁₅	2,04	O ₁₃	2,05	O ₆	2,00	O ₅	2,03
O ₆	2,15	O ₈	2,11	O ₁₃	2,02	O ₁₅	2,07
O ₁₁	2,23	O ₁₀	2,22	O ₁	2,21	O ₄	2,19
Средние							
Zn ₁ —O	2,09	Zn ₂ —O	2,07	Zn ₃ —O	2,04	Zn ₄ —O	2,06
O—O	3,18	O—O	3,13	O—O	3,06	O—O	3,10
Fe-октаэдры							
Fe ₁ —O ₁₆	2,08	Fe ₂ —O ₁₉	2,09	Fe ₃ —O ₂₁	2,07	Fe ₄ —O ₄	2,05
O ₁₇	2,10	O ₉	2,09	O ₅	2,08	O ₁₉	2,11
O ₁₂	2,17	O ₁₄	2,12	O ₁₇	2,11	O ₁₈	2,12
O ₁₈	2,19	O ₇	2,14	O ₁₄	2,12	O ₁₆	2,14
O ₉	2,23	O ₂₀	2,25	O ₂	2,15	O ₇	2,17
O ₅	2,32	O ₁₂	2,31	O ₂	2,17	O ₃	2,24
Средние							
Fe ₁ —O	2,18	Fe ₂ —O	2,17	Fe ₃ —O	2,12	Fe ₄ —O	2,14
O—O	3,06	O—O	3,05	O—O	2,99	O—O	3,02
P-тетраэдры							
P ₁ —O ₇	1,54	P ₂ —O ₁	1,53	P ₃ —O ₁₁	1,49	P ₄ —O ₁₂	1,46
O ₂	1,55	O ₈	1,54	O ₅	1,53	O ₆	1,54
O ₉	1,56	O ₁₀	1,56	O ₁₆	1,54	O ₁₅	1,55
O ₁₃	1,58	O ₁₄	1,56	O ₄	1,54	O ₃	1,57
Средние							
P ₁ —O	1,56	P ₂ —O	1,55	P ₃ —O	1,52	P ₄ —O	1,53
O—O	2,54	O—O	2,53	O—O	2,49	O—O	2,50

Примечание. Штрихом отмечены атомы, связанные элементами симметрии.

Детальное рассмотрение межатомных расстояний в полиэдрах цинка, железа и фосфора (табл. 2) подтвердило правильность разделения Zn и Fe. Если в природном триплоидите средние расстояния катион — анион в пяти-вершинниках и октаэдрах составляют 2,13 и 2,21 Å⁽²⁾, то в Zn-триплоидите они соответственно равны 2,06 и 2,15 Å. Первое — 2,06 Å — достаточно характерно для расстояния Zn²⁺—O, второе — 2,15 Å — для Fe²⁺—O. Двухвалентность железа также подтверждается локальным балансом валентности на анионах.

Координационный полиэдр вокруг цинка — тригональная бипирамида, причем Zn смещен из геометрического центра к одной из вершин. Его четыре ближайших соседа образуют тетраэдр со средним расстоянием Zn—O(OH)=2,03 Å при среднем пятом расстоянии Zn—O=2,21 Å, что весьма характерно для цинкового окружения. Вокруг Zn₁ и Zn₂, кроме ближайших пяти соседей, имеется по одному атому O, удаленному соответственно на 2,79 и 2,87 Å; их необходимо учитывать при уточненном локальном балансе валентности на анионах по Ю. А. Пятенко⁽³⁾. Эти атомы O дополняют тригональные бипирамиды до сильно искаженных октаэдров, обладающими общими ребрами в 2,45 и 2,52 Å с тетраэдрами [PO₄].

Как видно из базисной проекции [001] (рис. 1), тяжелую основу структуры Zn-триплоидита составляет каркас из Fe-октаэдров и Zn-пятивершинников, причем Fe и Zn на равных правах участвуют в построении каркаса и сами образуют «подкаркасы», взаимно сдвинутые на половину

трансляции по оси *c*. «Подкаркасы» связаны между собой по вершинам и общим, укороченным согласно правилу Полинга ребрам. Fe- и Zn-«подкаркасы» составлены из зигзагообразных цепочек, связанных в слои (рис. 1). Изолированные фосфорные тетраэдры пахдятся в пустотах каркаса.

В отличие от других ранее изученных (Fe—Zn)-фосфатов (¹, ⁴, ⁵) в Zn-триплоидите Zn и Fe разделены по самостоятельным позициям.

Все расчеты выполнены в Вычислительном центре Московского университета по программам комплекса «Кристалл» (⁶).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. К. Кабалов, М. А. Симонов и др., ДАН, т. 206, № 3 (1972). ² L. Waldrop, Zs. Kristallogr., B. 131, 1 (1970). ³ Ю. А. Пятенко, Кристаллография, т. 17, 4 (1972). ⁴ Ю. К. Кабалов, М. А. Симонов и др., ДАН, т. 208, № 6 (1973). ⁵ Ю. К. Кабалов, М. А. Симонов и др., ДАН, т. 212, № 4 (1973). ⁶ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968.