

О. В. ЯКУБОВИЧ, М. А. СИМОНОВ, Е. Н. МАТВИЕНКО,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО КОНЕЧНОГО Fe-ЧЛЕНА РЯДА ТРИПЛИТ — ЦВИЗЕЛИТ $Fe_2[PO_4]F$

Кристаллы этого соединения получены в лаборатории гидротермально-го синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении систем $KF-Fe_2O_3-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ и $CsF-Fe_2O_3-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ в виде прозрачных, розовых, хорошо ограненных кристаллов. Предварительное рентгенографическое исследование указало на близость синтезированных кристаллов к минералам группы триплита со сходными порошкограммами и параметрами элементарных ячеек.

При удельном весе $d=4,03$ г/см³ (Т. Н. Иванова, МГУ) в моноклинной ячейке с параметрами, уточненными на автоматическом монокристалльном дифрактометре Р1: $a=11,999(3)$, $b=9,890(3)$, $c=6,489(1)$ Å, $\gamma=107^\circ,72(2)$ — содержится $Z=8$ единиц $Fe_2[PO_4]F$. Формула принята на основании качественного рентгеноспектрального анализа (Г. П. Кудрявцева, МГУ) и отмеченной аналогии с минералами группы триплита, подтверждена последующим структурным исследованием, а также соответствием экспериментальной и вычисленной плотностей, $d_s=4,09$ г/см³.

Экспериментальный материал — 1795 независимых ненулевых отражений ($I \geq 1,96\sigma I$) — с кристалла сферической формы зарегистрирован ($2\theta : \theta$)-методом со скоростью сканирования 6–24 градус/мин на том же автодифрактометре (λMoK_α , $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,0$ Å⁻¹). Поправка на поглоще-

ние не вводилась ($\mu r=0,42$). Систематические погасания указывали на две возможные федоровские группы: $I2/a$ и Ia .

За исходные координаты атомов при расчетах в рамках группы $I2/a$ использованы координаты расшифрованной ранее структуры природного триплита из Mica Lode пегматитов Колорадо со сложным катионным составом (Mn, Fe, Mg, Ca)FPO₄ (1). Обе октаэдрические катионные позиции в нашем синтетическом образце заняты атомами Fe. Все расчеты выполнены на специализированной вычислительной системе E-XTL «Синтекс». Уточнение этой модели структуры методом наименьших квадратов (м.н.к.) в изотропном приближении привело к фактору расходимости $R_{hkl}=5,0\%$. Атомы F, расположенные в двух наполовину занятых позициях, отстоят друг от друга на 0,34 Å.

В природном триплите распределение F по двум позициям было связано с высоким значением температурного фактора для этого атома при помещении его в среднее положение и с более высоким значением фактора расходимости для такой модели. Уточнение м.н.к. структурной модели синтетического соединения с атомом F в одной целиком занятой позиции привело к фактору расходимости $R_{hkl}=5,3\%$ и к изотропному температурному фактору для фтора $B=1,93$ Å² (против 4,2 Å² в триплите). Анизотропное уточнение этой модели структуры снизило R_{hkl} до 3,5%. Заключительные координаты базисных атомов, изотропные и анизотропные температурные факторы, а также межатомные расстояния со стандартными отклонениями приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

$\text{Fe}_2[\text{PO}_4]\text{F}$. Координаты базисных атомов и индивидуальные изотропные и анизотропные температурные поправки

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Fe_1	0,19092 (5)	0,19415 (6)	0,97691 (9)	0,681 (9)
Fe_2	0,09267 (5)	0,44905 (6)	0,14738 (9)	0,562 (9)
P	0,07663 (8)	0,38279 (9)	0,65836 (15)	0,39 (1)
O_1	0,0563 (2)	0,4763 (3)	0,8347 (4)	0,77 (5)
O_2	0,9614 (2)	0,2669 (3)	0,6079 (4)	0,74 (5)
O_3	0,1709 (2)	0,3137 (3)	0,7161 (4)	0,71 (5)
O_4	0,1190 (2)	0,4808 (3)	0,4688 (4)	0,68 (4)
F	0,2664 (2)	0,3727 (3)	0,1444 (5)	1,93 (6)

$$T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$$

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe_1	0,65 (2)	0,50 (1)	0,82 (2)	0,24 (1)	0,24 (1)	0,06 (1)
Fe_2	0,72 (2)	0,58 (2)	0,45 (2)	0,25 (1)	-0,07 (1)	-0,08 (1)
P	0,37 (2)	0,45 (2)	0,40 (3)	0,18 (2)	0,00 (2)	0,00 (2)
O_1	1,05 (9)	1,05 (9)	0,55 (9)	0,73 (7)	-0,03 (7)	-0,24 (7)
O_2	0,71 (8)	0,59 (8)	0,93 (9)	0,08 (7)	-0,23 (7)	0,07 (7)
O_3	0,66 (8)	1,05 (9)	0,81 (9)	0,68 (7)	0,16 (7)	0,18 (7)
O_4	0,95 (8)	0,70 (8)	0,45 (8)	0,26 (7)	0,04 (7)	0,13 (7)
F	1,29 (9)	2,30 (11)	1,92 (12)	-0,39 (8)	0,21 (9)	-1,23 (10)

Таблица 2

$\text{Fe}_2[\text{PO}_4]\text{F}$. Межатомные расстояния, Å

Fe-октаэдр						P-тетраэдр			
Fe_1-O_2	2,154 (3)	O_3-O_2	2,975 (4)	Fe_2-O_1	2,110 (3)	$\text{O}_4-\text{F}'$	2,684 (4)	P- O_1	1,537 (3)
O_3	2,119 (3)	O_3'	2,615 (4)	O_1	2,134 (3)	F	3,139 (4)	O_2	1,539 (3)
O_2	2,098 (3)	F	2,995 (4)	O_2	2,050 (3)	O_2	3,313 (4)	O_3	1,533 (3)
O_4	2,052 (3)	O_4	3,763 (4)	O_4	2,118 (3)	O_1	3,004 (4)	O_1	1,553 (3)
F	2,036 (3)	F- O_3	3,206 (4)	F'	2,037 (3)	$\text{O}_1-\text{F}'$	2,976 (4)	O_1-O_2	2,513 (4)
F'	2,635 (3)	O_2	2,672 (4)	F	2,424 (3)	F	3,608 (4)	O_4	2,488 (4)
		O_4-O_2	2,979 (4)			O_1'	2,651 (4)	O_3	2,534 (4)
		O_3	3,153 (4)			O_2	2,975 (4)	O_4-O_3	2,514 (4)
		F'- O_4	2,684 (4)			F'-F	2,664 (4)	O_2	2,536 (4)
		O_3	3,874 (4)			O_1'	3,315 (4)	O_3-O_2	2,514 (4)
		O_2	3,263 (4)			O_2-O_1	3,418 (4)		
		F	2,710 (4)			F	2,672 (4)		
Среднее	2,182		3,074		2,145 _а		3,035	P-O	1,541
								O-O	2,516 _а

Вокруг катионов Fe расположены пять ближайших анионов (4 O и F): 2,036–2,154 Å при ребрах O–O(F)=2,615–3,763 Å вокруг Fe_1 и 2,037–2,134 Å при O–O(F)=2,651–3,418 Å вокруг Fe_2 . При включении в координационную сферу Fe шестого лиганда на расстоянии $\text{Fe}_1-\text{F}=2,635$ и $\text{Fe}_2-\text{F}=2,424$ Å полиэдры вокруг Fe становятся сильно искаженными октаэдрами, но в работе (2) по структуре чисто магниевого представителя группы вагнерита часть этих полиэдров характеризуется как пятивершинники (тригональные бипирамиды). Атомы P одного сорта расположены в изолированных тетраэдрах с расстояниями P–O=1,536–1,553, O–O=2,488–2,536 Å.

В структуре $\text{Fe}_2[\text{PO}_4]\text{F}$ выделяются бесконечные вдоль a цепочки из объединенных через общие ребра октаэдров Fe_2 со звеньями на двух уровнях — парами Fe_2 -октаэдров. Соседние в направлении b цепочки со стержнями на уровнях 0 и $1/2$ связаны между собой двойными цепочками из октаэдров Fe_1 и тетраэдров P , протягивающимися в том же направлении на тех же уровнях по c (рис. 1). Разнородные октаэдры Fe_2 и Fe_1 в слое, параллельном плоскости (001) (рис. 1, 2), также связаны через общие

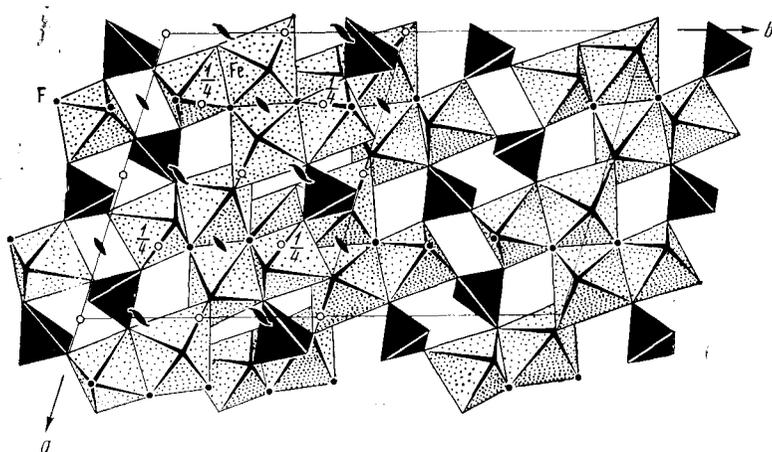


Рис. 1. $\text{Fe}_2[\text{PO}_4]\text{F}$, проекция xy . Расположенные на двух уровнях по c слою построены из чередующихся цепочек из одних Fe_2 -октаэдров и смешанных лент из октаэдров Fe_2 и тетраэдров P

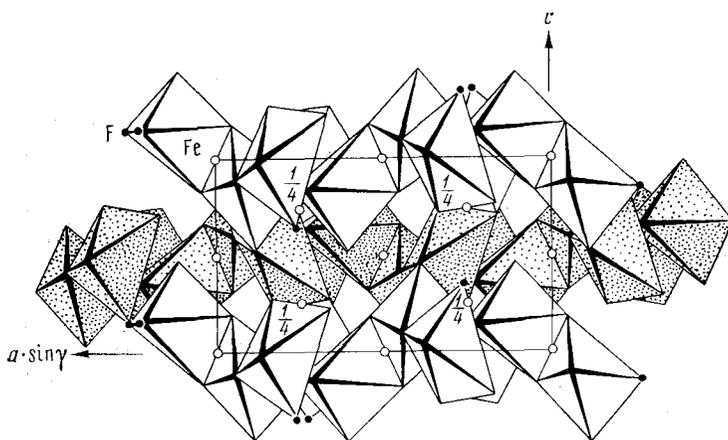


Рис. 2. Фрагмент структуры $\text{Fe}_2[\text{PO}_4]\text{F}$. Вырезки из слоев, параллельных плоскости (001) в проекции xz

ребра, у тетраэдров P три общие вершины с октаэдрами Fe одного слоя и одна с октаэдрами Fe_2 слоя на другом уровне.

Октаэдры Fe_1 , связанные через общие ребра, образуют бесконечные вдоль c цепочки со стержнями на уровнях $1/4$ и $3/4$ по b (рис. 3). Рассматриваемую структуру можно описать как состоящую из протягивающихся в двух взаимно перпендикулярных направлениях цепочек двух типов: из октаэдров Fe_2 (параллельно a) и октаэдров Fe_1 (параллельно c). Полуценный каркас («штабель») укрепляют изолированные тетраэдры P , связанные 4 вершинами с Fe -октаэдрами.

В структуре чисто магниевого представителя группы триплита — цвизелита, а именно, в вагнерите ⁽²⁾ с удвоенным параметром *c* число сортов атомов Mg увеличивается до 8, и половина полиэдров определяется как тригональные бипирамиды, т. е. координационное число Mg фиксируется в вагнерите также равным 5. На атоме F в вагнерите сходится не 4Mg, а только 3, что улучшает соответствующий баланс валентности: вместо $4 \cdot \frac{2}{6} = 1,33$ имеем $\frac{2}{5} + 2 \cdot \frac{2}{6} = 1,07$.

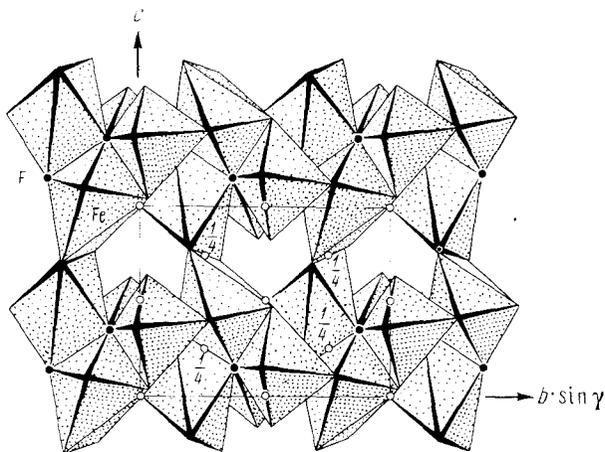


Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{Fe}_2[\text{PO}_4]\text{F}$. Цепочки из Fe_1 -октаэдров на уровнях $y = \frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ и пересекающие их в перпендикулярном направлении цепочки из октаэдров Fe_2

Вполне аналогична вагнериту структура Zn-триплоидита, где позиции Zn и Fe четко разделены: Zn — в тригональной бипирамиде, Fe — в октаэдре ⁽³⁾.

Авторы благодарят А. Н. Иващенко и О. К. Мельникова за помощь в получении монокристаллов, Е. П. Железина и Ю. К. Егорова-Тисменко за участие в получении экспериментального материала и оформлении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Waldrop, Zs. Kristallogr., B. 130, 1 (1969). ² A. Coda, G. Ginsupetti, C. Tadani, Atti Accad. Naz. Lincei. Rendiconti, Ser. 8, v. 43, Fasc. 3—4 (1967). ³ П. А. Сандомирский, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 220, № 1, 89 (1975).