

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е.А. ГЕНКИНА, Б.А. МАКСИМОВ, О.К. МЕЛЬНИКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СИНТЕТИЧЕСКОГО ТАРБУТИТА $Zn_2[PO_4](OH)$

(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 20 VII 1984)

При исследовании кристаллизации в гидротермальной многокомпонентной системе $Li_2O-ZnO-P_2O_5-H_2O$ были получены бесцветные прозрачные кристаллы изометричной формы, размером 0,1–0,3 мм, которые уже на первых этапах рентгенофазового анализа были достаточно надежно отождествлены с минералом тарбутином.

Первые данные о кристаллической структуре природного ортофосфата цинка (тарбутига) относятся к 1966 г. Авторами этой работы с использованием фотографического массива дифракционных данных при $R_{hkl} = 0,12$ была выявлена общая модель структуры без локализации водородного атома [1].

Настоящее исследование – уточнение структурных характеристик и локализация атомов водорода в структуре синтетического тарбутига – выполнено в рамках систематического исследования Fe-, Zn-, Al-фосфатов, проводимого в плане поиска соединений, обладающих интересными физическими свойствами (электрофизическими, люминесцентными, магнитными).

Уточнение констант элементарной ячейки (табл. 1) и набор дифракционных интенсивностей с $I_{hkl} \geq 3\sigma I$ с изометрического образца тарбутига ($r = 0,1$ мм) выполнены на автоматическом монокристалльном дифрактометре CAD-4F "Энраф-Нониус" (Mo K_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -метод съемки с переменной скоростью сканирования). При уточнении констант решетки использованы 25 отражений.

Уточнение структуры МНК по программе "Рентген-75" на ЭВМ БЭСМ-6 [2] с использованием кривых атомного рассеивания из [3] и без учета рассеивания на атоме Н привело к значению фактора недостоверности R_{hkl} 0,056 в изотропном и 0,040 в анизотропном приближениях. Локальный баланс валентных усилий в структуре синтетического тарбутига, рассчитанный по методике [4], вполне удовлетворителен ($D = 9,9\%$), а отклонения сумм валентных усилий катионов от формальной валентности 2 для кислородных атомов O_1 ($\Delta i = 0,18$) и O_5 ($\Delta i = 1,17$) указывали

Т а б л и ц а 1

Рентгенографические данные синтетического тарбутига

$a = 5,5517(5)$ А	$\alpha = 102,67(1)^\circ$	Ф.гр. $P\bar{1}$	$\theta < 28^\circ$
$b = 5,7001(8)$ А	$\beta = 102,81(1)^\circ$	$V = 194,803$ А ³	$711 F_{hkl} $
$c = 6,4707(8)$ А	$\gamma = 86,88(1)^\circ$	$Z = 2$	$R_{hkl} = 0,039$

Таблица 2

Координатные и изотропные и анизотропные ($\times 10^4$) тепловые параметры атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Zn ₁	0,3862 (2)	0,2482 (2)	0,4916 (2)	0,44	12	49	59	02	49	48
Zn ₂	0,0276 (2)	0,7384 (2)	0,1897 (2)	0,31	24	30	40	06	37	28
P	0,8371 (4)	0,2497 (4)	0,2757 (3)	0,22	17	31	19	05	39	36
O ₁	0,7759 (11)	0,9935 (11)	0,1498 (10)	0,99	66	59	66	37	51	08
O ₂	0,9421 (11)	0,3845 (10)	0,1336 (9)	0,75	97	58	61	77	99	82
O ₃	0,6029 (11)	0,3782 (10)	0,3342 (10)	0,68	50	56	83	34	83	59
O ₄	0,9696 (10)	0,7514 (11)	0,5137 (9)	0,70	33	63	53	29	22	47
O ₅	0,3595 (11)	0,8872 (11)	0,2954 (9)	0,85	56	76	53	19	57	19
H	0,428 (5)	0,946 (5)	0,193 (5)	1,57						

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре Zn₂[PO₄](OH)

Zn-полиэдры			
Zn ₁ -O' ₄	1,968(6)	Zn ₂ -O ₁	1,979(6)
O' ₅	1,993(6)	O ₅	1,985(6)
O ₃	2,001(6)	O ₂	2,033(6)
O ₅	2,161(6)	O' ₂	2,097(6)
O' ₅	2,177(6)	O ₄	2,176(6)
Среднее	2,060	Среднее	2,054
Следующее	≥ 3,177	Следующее	≥ 3,112
O ₃ -O' ₃	2,729(9)	O ₁ -O ₂	3,528(10)
O' ₄	3,685(10)	O' ₂	3,103(10)
O ₅	3,068(9)	O ₄	2,957(10)
O ₅	3,170(10)	O ₅	3,230(10)
O' ₃ -O' ₄	2,891(10)	O ₂ -O' ₂	2,592(9)
O' ₅	3,170(10)	O ₄	2,839(10)
O' ₄ -O ₅	2,930(10)	O ₅	3,606(10)
O' ₅	3,484(10)	O' ₂ -O ₅	3,040(10)
O ₅ -O' ₅	2,827(10)	O ₄ -O ₅	3,049(10)
Среднее	3,106	Среднее	3,105
P-тетраэдр			
P-O ₁	1,523(6)	O ₁ -O ₂	2,490(9)
O' ₄	1,537(6)	O ₃	2,507(9)
O ₃	1,537(6)	O' ₄	2,514(9)
O ₂	1,540(6)	O ₂ -O ₃	2,519(9)
Среднее	1,534	O ₄	2,507(9)
		O ₃ -O' ₄	2,498(9)
		Среднее	2,506

на их участие в водородной связи. На построенном нулевом синтезе $\Delta\rho(x, y, z)$ для массива структурных амплитуд F_{hkl} с $\sin\theta/\lambda \leq 0,5$ (515 отражений), рассчитанном по уточненным координатам "тяжелых" атомов Zn, P и O, был достаточно уверенно локализован атом водорода, находящийся от атомов O₁ и O₅ на расстояниях 2,157 и 0,902 Å соответственно. Уточнение МНК по полному массиву структур-

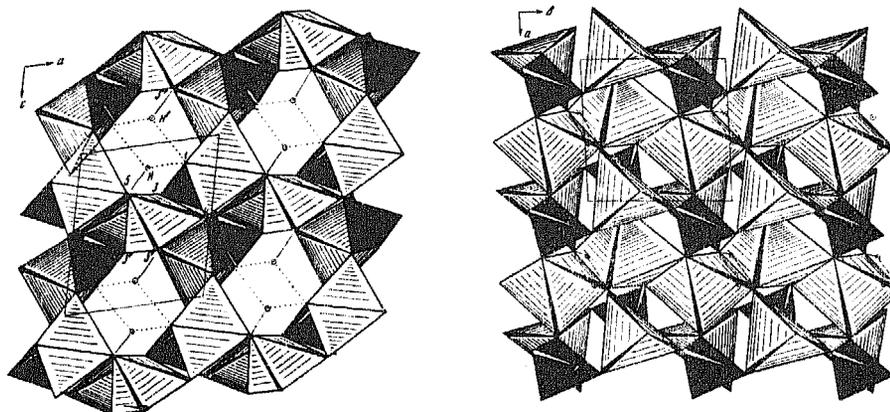


Рис. 1. Проекция структуры $Zn_2[PO_4](OH)$ на плоскость ac . Бипирамиды цинка заштрихованы, залиты Р-тетраэдры

Рис. 2. Проекция структуры $Zn_2[PO_4](OH)$ на плоскость ab

ных амплитуд с участием Н-атома привело к некоторому снижению R_{hkl} до 0,039 (анизотропное приближение, Н — изотропное). Вычисленное значение плотности синтетического тарбутита $\rho_{\text{рент}} = 4,11 \text{ г/см}^3$ хорошо согласуется с экспериментальным значением ρ для природного образца — $4,21 \text{ г/см}^3$ [1].

Уточненные координаты структуры синтетического тарбутита приведены в табл. 2. Расхождения между фиксированными нами и приведенными в [1] значениями находятся в пределах 0,003–0,085 Å. Основные межатомные расстояния собраны в табл. 3. Катионы двух кристаллографически независимых атомов Zn окружены пятью анионами O со средними значениями Zn–O = 2,060 и 2,054 Å. Величины ребер O–O заключены в пределах 2,592–3,685 Å. Полиэдры вокруг атомов Zn представляют собой тригональную бипирамиду, экваториальным основанием которой является треугольник с вершинами $O_5-O_3-O'_5$ в Zn_1 -полиэдре и треугольник $O_1-O'_2-O_3$ в Zn_2 -полиэдре (рис. 1). Надо отметить, что Zn, относясь к довольно крупным катионам, для которых характерна октаэдрическая координация, в большинстве случаев предпочитает менее "удобное" для себя тетраэдрическое окружение. Пятигранная же координация цинка, реализуемая в тарбутите, наблюдается в очень редких случаях. Так, для фосфатов она встречена в синтетическом Zn-триплоидите $ZnFePO_4(OH)$, где цинк также находится внутри тригональной бипирамиды со средними расстояниями Zn–O = 2,06 Å и O–O = 3,12 Å [5]. Пятью анионами окружает себя Zn и в соединении $\gamma-(Zn_{0,7}Ni_{0,3})_3[PO_4]_2$ [6].

Длины связей P–O в тетраэдре структуры тарбутита не имеют отклонений от нормы. Среднее значение P–O = 1,534 Å, O–O = 2,506 Å.

Как видно из рис. 2, в пространственной структуре тарбутита можно выделить бесконечные зигзагообразные цепочки, образованные Zn_1 -бипирамидами, которые связаны друг с другом по общим, укороченным согласно правилу Полинга, ребрам $O_5-O'_5$ и $O_3-O'_3$. Цепочки простираются вдоль оси u с периодом повторяемости 2 полиэдра, 1 цепочка на элементарную ячейку. Минимальные расстояния $Zn_1-Zn'_1$ в цепочке равны 3,169 Å и 3,049 Å. Zn_2 -бипирамиды также имеют общее ребро $O_2-O'_2$ и образуют дискретные бинарные группы состава $[Zn_2O_8]$. Расстояние $Zn_2-Zn'_2$ в такой группе имеет величину 3,215 Å. Между собой полиэдры Zn_1 и Zn_2 связываются через мостиковые анионы O_4 и O_5 и образуют единый цинковый трехмерный каркас. При этом каждая Zn_1 -бипирамида окружена тремя различными бинарными группами $[Zn_2O_8]$, а каждая бинарная группа, в свою оче-

редь, стягивает 4 трансляционно-идентичные Zn_1 -цепочки, имея с каждой лишь по одной общей вершине. Одиночные фосфорные тетраэдры придают прочность цинковому каркасу, контактируя по общим вершинам сразу с семью бипирамидами (через анионы O_3 и O_4 с тремя Zn_1 -полиэдрами и через $O_{1,2,4}$ -анионы с четырьмя Zn_2 -полиэдрами). При этом в структуре образуются каналы, тянущиеся вдоль оси y (рис. 1). Ось таких каналов проходит через центры симметрии. Именно в этих каналах и располагается атом водорода. Расстояние от H-атома до аниона-акцептора центросимметрично расположенной связи (рис. 1) равно 2,350 Å, и, как следует из геометрических характеристик водородной связи, она может рассматриваться как бифуркированная (или биакцепторная). Расстояния и углы связи близки к определяемым методами РСА: $O_5-H = 0,957$ Å, $H...O_1 = 2,050$ Å, $H...O'_1 = 2,350$ Å, $O_5-O_1 = 2,823$ Å, $O_5-O'_1 = 3,028$ Å. Поскольку сила связи $O_D-H...O_A$ определяется более слабым звеном $H...O_A$, т.е. эта длина является одним из критериев "качества" H-связи, то мы имеем в тарбутите слабую бифуркированную связь. Если в ординарных H-связях отклонение от угла 180° , как правило, невелико и лежит в пределах $160-180^\circ$, то в случаях бифуркированных H-связей угол $O_D-H...O_A$ заостряется до $110-140^\circ$. Такое значительное отклонение от линейности, типичное для бифуркированной связи, происходит и в нашем случае: угол $O_5-H...O_1 = 136,6^\circ$, угол $O_5-H...O'_1 = 127,2^\circ$. Поскольку полости структуры пронизаны слабыми H-связями, то можно предположить наличие в структуре тарбутита протонной проводимости.

В целом структура $Zn_2 [PO_4] (OH)$ достаточно плотно упакована; ее удельный анионный объем V_0 , равный отношению объема ячейки к числу анионов в ней, составляет $19,48$ Å³. При этом каждый кислородный атом окружен тремя катионами (в том числе H-атомом), лишь O_5 имеет связь с четырьмя катионными атомами.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Академии наук СССР, Москва

Поступило
1 VIII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cocco G., Fanfani L., Zanazzi P.F.* - Z. Kristallogr., 1966, Bd. 123, № 5, S. 321-329.
2. *Андрянов В.И., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л.* - ЖСХ, 1974, т. 15, № 5, с. 911.
3. International Tables. Birmingham: Kynoch Press, England, 1974, vol. 4, p. 72.
4. *Пятенко Ю.А.* - Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4, с. 773-779.
5. *Сандомирский П.А., Симонов М.А., Белов Н.В.* - ДАН, 1975, т. 220, № 1, с. 89-92.
6. *Anders G. Nord, Teodor Stefanidis* - Acta cryst., 1981, vol. B37, № 8, p. 1509-1511.