

# Д О К Л А Д Ы

АКАДЕМИИ НАУК СССР

---

1968

ТОМ 181

№ 4



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА

А. А. КАШАЕВ, В. В. БАКАКИН

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФОЛЬБОРТИТА**  
 **$\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 27 XII 1967)

Минерал фольбортит, известный также под названием «узбекит», — водный ванадит меди с примерной валовой химической формулой  $3\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3-3,5(\text{H}_2\text{O})$ . Подробное минералогическое описание его содержится, например, в работе (1). Там, так же как в ряде минералогических справочников, фольбортиту приписывается ортованадатная формула  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Рентгенокристаллографические данные, за исключением обычной сводки межплоскостных расстояний, для фольбортита отсутствуют. Ниже приводятся результаты кристаллоструктурного исследования фольбортита из ванадиеносных сланцев Казахстана (1).

Изучение кристаллических обломков фольбортита по методу Лауэ показало, что для значительной части их характерно двойникование. Сингония моноклинная; определенные из рентгенограмм вращения и рентгенометрических разверток параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 10,60$ ,  $b = 5,86$ ,  $c = 7,21$  Å,  $\beta = 95^\circ 05'$ . Ячейка содержит две формульные единицы указанного выше состава;  $d_{\text{выч}} 3,55$  г/см<sup>3</sup> при  $d_{\text{эксп}} 3,53$  г/см<sup>3</sup>.

Основной экспериментальный материал по интенсивностям дифракционных отражений (рентгенометр типа КФОР-4, Mo-излучение) состоял из 91 независимого и не равного нуля рефлекса  $h0l$ , 41  $0kl$  и 21  $hkl$ . Оценка интенсивности проводилась визуально по маркам почернения, поправка на поглощение не вводилась. Симметрия рентгенограмм и закономерные погасания (с учетом рефлексов общего типа  $hkl$ ) соответствовали рентгеновской группе  $2/m C - / -$ , содержащей три пространственные группы:  $C_{2h}^3 = C2/m$ ,  $C_2^3 = C2$  и  $C_5^3 = Cm$ . Хотя кристаллы фольбортита обладают пьезоэффектом, отсутствие в процессе расшифровки явных отклонений от голоэдрической группы  $C2/m$  позволило оставить для структуры фольбортита centrosymmetric вариант решения.

Структурный мотив найден из анализа проекций Патерсона с учетом дополнительных моментов. Так, соотношение  $a$  и  $b$  параметров ячейки приводило к псевдогексагональности структуры с плотной укладкой анионов при значении  $c$ -параметра, указывающего на ее трехслойность. Характер расположения основных максимумов в  $P(xy)$  при наличии псевдопериодичности  $a' = a/2$ ,  $b' = b/2$  привел к схеме размещения тетраэдрически и октаэдрически координированных катионов. На проекциях фиксировались также позиции всех кислородных атомов, за исключением соответствующих молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ ; этот вопрос обсуждается ниже. Уточнение координат атомов проводилось по проекциям электронной плотности, а для перекрывающихся атомов — по разностным синтезам. Гидроксильные ионы установлены на основании расчета валентных усилий.

Таблица 1  
Координаты атомов в структуре фольбортита \*

Атом	Число и позиция атомов	$x/a$	$y/b$	$z/c$
$\text{Cu}_{\text{I}}$	2 (a)	0	0	0
$\text{Cu}_{\text{II}}$	4 (e)	0,250	0,250	0
V	4 (i)	0,496	0	0,256
$\text{O}_{\text{I}}$	2 (d)	0	0,500	0,500
$\text{O}_{\text{II}}$	8 (j)	0,081	0,250	0,178
$\text{O}_{\text{III}}$	4 (i)	0,345	0	0,149
(OH)	4 (i)	0,154	0	0,848

\* Приблизительные значения координат для  $\text{H}_2\text{O}$  приводятся в тексте.

Координаты базисных атомов приведены в табл. 1. Значения коэффициентов расходимости для всех  $F_0 \neq 0$ :  $R_{hko} = 14,7$ ,  $R_{okl} = 17,5$ ,  $R_{hol} = 18,7\%$ ; температурные факторы  $B_{hko} = 1,4$  и  $B_{okl, hol} = 1,1$ . Основные межатомные расстояния в структуре приведены в табл. 2.

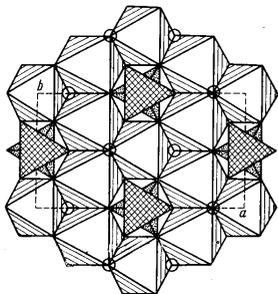


Рис. 1. Проекция вдоль оси  $c$  структуры фольборнита в полиэдрах. В нижнем слое — уложенные по шпинелевому (3:1) закону  $\text{Cu}$ -октаэдры, в верхнем — диортогруппы  $\text{V}_2\text{O}_7$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (обозначены кружками)

Удобно представить centrosymmetricный  $\text{V}_2\text{O}_7$ -радикал, вписанный в вытянутый октаэдр, как это сделано для ряда соединений в (2); начинка такого октаэдра — два атома  $\text{V}$  и центральный атом  $\text{O}$ . Вместе с  $\text{Cu}$ -октаэдрами они упаковываются в двухслойный шпинелевый пакет. Формула шпинели в общем виде:  $\text{TO}_2\text{X}_4$ , где  $\text{T}$  и  $\text{O}$  — тетраэдрически и октаэдрически координированные катионы, а  $\text{X}$  — анион. Заселение двух лобных смежных слоев октаэдрическими катионами  $\text{O}_3\text{X}_4$  плюс  $\text{OX}_4$  в среднем  $\text{O}_4\text{X}_8$ . Соответственно в формуле фольборнита имеем:  $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O})_6(\text{OH})_2$ .

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) в структуре фольборнита

$\text{Cu}_I$ -октаэдр		$\text{Cu}_{II}$ -октаэдр		V-тетраэдр	
$\text{Cu}_I - \text{O}_2$	2,06	$\text{Cu}_{II} - (\text{OH})$	2,44	$\text{V} - \text{O}_1$	1,77
$\text{Cu}_I - (\text{OH})$	2,04	$\text{Cu}_{II} - \text{O}_2$	2,29	$\text{V} - \text{O}_2$	1,74
$\text{O}_2 - \text{O}'_2$	2,93	$\text{Cu}_{II} - \text{O}_3$	2,03	$\text{V} - \text{O}_3$	1,72
$\text{O}_2 - \text{O}_2$	2,96	$\text{O}_2 - (\text{OH})$	2,96	$\text{O}_2 - \text{O}_1$	2,93
$\text{O}'_2 - (\text{OH})'$	2,96	$\text{O}'_2 - (\text{OH})$	3,19	$\text{O}_2 - \text{O}_2$	2,94
$\text{O}'_2 - (\text{OH})''$	2,88	$\text{O}_2 - \text{O}_3$	2,94	$\text{O}_1 - \text{O}_3$	2,89
		$\text{O}_2 - \text{O}'_3$	3,18	$\text{O}_2 - \text{O}_3$	2,89
		$\text{O}_3 - (\text{OH})'$	2,84		
		$\text{O}_3 - (\text{OH})$	2,93		

Помимо высокотемпературной гидроксильной воды, удаляющейся при  $\sim 780^\circ$ , в фольборните содержится еще 2—2,5 молекулы воды, удаляющейся постепенно до температуры  $400^\circ$  (1). Проверка показала, что в результате прокалывания при  $400^\circ$  кристаллы фольборнита рассыпаются в порошок, цвет из зеленого становится черным, дбаеаграмма не имеет сходства с фольборитовой. Таким образом, удаление молекулярной воды, которая располагается между октаэдрическими слоями, сильно раздвинутыми  $\text{V}_2\text{O}_7$ -группами, приводит к их обрушению и коренной перестройке

структуры. Для размещения воды в межслоевом пространстве имеются в принципе два сорта позиций. Первый: на уровне центральных кислородов диортогрупп над гранями  $\text{Cu}$ -октаэдров; соответственно три позиции на формулу, геометрически дополняющие слой  $\text{O}_1$  до плотноупакованного, — это был бы третий слой в общей кубической упаковке фольборнита. По этот вариант не согласуется с экспериментом — отсутствие максимумов на проекциях электронной плотности и худшее соответствие  $F_{\text{вмч}}$  и  $F_{\text{экср}}$ . Второй: над (под) «пустой» гранью между тройками  $\text{Cu}$ -октаэдров под (над) гидроксильными ионами; соответственно две позиции на формулу, формально соответствующие позициям тетраэдрических катионов в структуре шпинели. На проекциях электронной плотности пики от  $\text{H}_2\text{O}$  перекрываются пиками от  $\text{OH}$  или  $\text{O}_1$  и потому не были нами фиксированы на первых стадиях расшифровки. Этот вариант мы и принимаем, относя избыточное сверх двух молекул количество воды за счет адсорбционной (1).

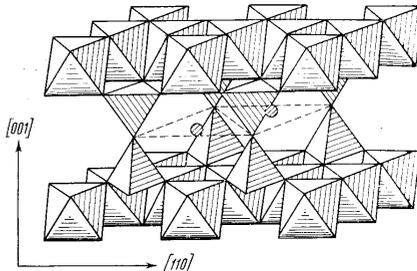


Рис. 2. Фрагмент структуры фольборнита

(При приблизительных значениях координат  $\text{H}_2\text{O}$ : (4i) 0,16 0 0,45 межатомные расстояния  $\text{H}_2\text{O} - (\text{OH})$ ,  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  укладываются в пределы обычных 2,7—3,0 Å.) И тогда фольбортит неожиданно полностью повторяет мотив одного двухслойного фрагмента шпинели, но с «однослойной» укладкой их, в отличие от трехслойной в шпинели. Структурная формула фольборнита, как аналога шпинели, может быть записана  $\text{T}_2\text{OX}_8 = (\text{H}_2\text{O})_2 / \text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}) / \text{O}_6(\text{OH})_2$ . Кристаллохимическая формула фольборнита:  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Интересно сопоставить фольбортит с единственным структурно изученным до него диортованадатом — синтетическим  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (3). Структура  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  принадлежит к типу тортвейтита. В ней  $\text{Mn}$ -октаэдры укладываются в гексагонализированный слой по корундовому (2:1) закону, а centrosymmetricные вписывающиеся в вытянутый октаэдр  $\text{V}_2\text{O}_7$ -группы в горизонтальном («лежащем») положении располагаются в смежном слое по карбонатному (1:2) закону. Здесь, как неоднократно указывал Н. В. Белов (4), при укладке октаэдрических «киршчей» двух сортов особенно наглядно проявляется влияние их относительных размеров. Так, размеры  $\text{Mg}$  и  $\text{P}_2\text{O}_7$  в  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sc}$  и  $\text{Si}_2\text{O}_7$  в  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{V}_2\text{O}_7$  в  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  возрастают пропорционально, и потому возможно для всех трех соединений сохранение структурного типа тортвейтита. В случае  $\text{Cu}^{2+}$  при  $\text{V}_2\text{O}_7$ -группе (фольбортит) из-за их несоизмеримости структурный тип тортвейтита не реализуется. Конечно, здесь сказываются и особенности условий образования фольборнита (соответствующая температура и pH-обстановка). Кстати, установление в фольбортите диортованадатного радикала снимает затруднение, возникшее у авторов (1), рассматривавших фольбортит как ортованадат.

В заключение авторы благодарят Е. А. Анкинович за образцы фольбортита и интерес к работе.

Институт геохимии  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Институт неорганической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
21 XII 1967

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Анкинович, Г. Л. Вилешина, И. И. Гехт, Вестн. АН КазССР, 5 (218), 55 (1963). <sup>2</sup> Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металллических фаз, Изд. АН СССР, 1947. <sup>3</sup> E. Dorn, B.-O. Maringer, Acta chem. scand., 21, № 2, 590 (1967). <sup>4</sup> Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961.