

等轴砷铋钼矿(丰滦矿)的晶体结构

施俊承 马喆生 张乃翔 丁奎首

(武汉地质学院 X 光实验室) (中国科学院地质研究所)

等轴砷铋钼矿 (Isomertieite) 是近年来发现的一种铂族元素新矿物。英国学者 Clark^[1] 及我国于祖相等^[2] 于 1974 年分别报道了该矿物的发现。在于祖相的报道中将它称为“丰滦矿” (Fenglunite)。彭志忠等人曾详细地论述了丰滦矿及等轴砷铋钼矿的关系^[3], 证明它们确属同一矿物。由于于祖相同志的文章发表稍晚于英国学者, 而且在化学式、粉末图指标化及空间群确定方面有错误, “丰滦矿”的命名未获得国际新矿物及新矿物命名委员会的通过。故现在 E 我们仍将它称为等轴砷铋钼矿。

本次工作样品是由于祖相同志提供的。矿物颗粒呈不规则状, 粒度约 0.15 毫米左右。对单晶颗粒沿 $[hho]$ 方向拍摄了迴摆及华森堡照片。经品胞转换后求得该矿物为等轴晶系, $a = 12.28 \text{ \AA}$, 与 Clark 所测的 $a = 12.283 \text{ \AA}$ 是一致的。华森堡照片经指标化后求得衍射条件为:

hkl : 全为奇数或全为偶数;

hko : $h + k = 4n, \zeta$.

故确定其空间群为 $Fd\bar{3}m$, 与 Clark 根据粉晶资料求得的空间群一致。在文献 [1] 中将该矿物的化学分子式写为 $\text{Pd}_3(\text{As}, \text{Sb})_2$, 式中 $\text{As} \approx \text{Sb}$, 这与我国产出的该矿物的化学成分也是一致的。据 Clark 所提供的 X 光密度, 可算得单位晶胞的分子数 $z = 16$ 。

用 RC-200 型强功率 X 光发生器对单晶样品进行华森堡法的强度收集工作。强度是用多重胶片法目估测定的, 进行了极化因子及积分因子的修正。在 $[hho]$ 方向的零、壹、贰、叁层底片上共收集了 126 个衍射数据。对各层衍射数据进行了强度统一后得到了 69 个独立的衍射数据。

试用结构是根据空间群理论及晶体化学原理提出的。据晶胞内的分子数 z , 可求得晶胞内共有 112 个原子。其中 Pd 有 80 个, As 及 Sb 共 32 个。它们分别位于 c, d, e, f 这四套等", 1 效点系上。其中 f 等效点系上必然是 Pd。如 c, d 上也是 Pd 的话, 则 Pd 原子分别占据了三种不同的晶体化学位置, 这不符合节约法则 (以后的结构因子的偏离因子的计算也否定了这个方案)。因此在等效点系 c, d 上只能是 As 及 Sb, 等效点 e 的位置上则是 Pd。

据 X 射线国际结晶学表可以查得, 若将原点选在 $\bar{4}3m$ 上, 则等效点系 c, d 的坐标参数是已知的。 e 及 f 各有一个参数需要确定。据 Wyckoff 的空间群关系图表^[4], 如取 $1/8$ 晶胞来研究等效点系之间的关系, 可以看出 f 分布在立方体的棱上, 而 e 在立方体的对角线上。根据 Pd、As、Sb 的原子半径及它们之间的键长资料, 初步确定 e 的参数为 $x = 0.33-0.38$; f 的参数

为 $x = 0.25-0.30$, 根据这个参数范围反复进行了结构因子计算, 终于确定了 e 的 $x = 0.3415$; f 的 $x = 0.2748$.

在 Clark 所提供的化学分子式中, 推测 As 和 Sb 是统计分布的, 但经结构分析表明, c 、 d 两套等效点系上原子 Sb 或 As 周围的 Pd_I 的键长是有明显差别的. 前者为 $2.864 \text{ \AA}$; 后者为 $2.496 \text{ \AA}$. 这只能用 As 及 Sb 的有序化来加以解释. 即由于 $As(1.26 \text{ \AA})$ 、 $Sb(1.44 \text{ \AA})$ 原子半径的差别, 因而形成了不同的键长: $As-Pd_I$ 为 $2.496 \text{ \AA}$; $Sb-Pd_I$ 为 $2.864 \text{ \AA}$.

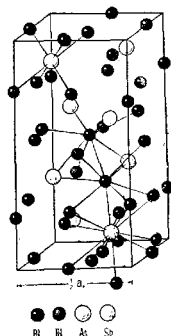


图1 等轴砷锑钨矿的晶体结构图

等轴砷锑钨矿原子坐标参数如表1. 键长数据如表2.

据上述坐标参数, 计算了偏离因子 R 为 0.15 , 其结构因子的观察值与计算值的对比见表3.

等轴砷锑钨矿的晶体结构图如图1所示. 对 As 来说, 有 6 个 Pd_I 与它成八面体配位. 八面体之间以共角顶方式联接. 对 Sb 来说, 有 6 个 Pd_I 及 6 个 Pd_{II} 与它成 12 次配位. 组成三角二十面体. 各三角二十面体之间以共面方式联接. 对于 Pd_I 来说, 则有 2 个 As、2 个 Sb 及 4 个 Pd_{II} 与它配位. 对于 Pd_{II} 来说, 则有 6 个 Pd_I 、3 个 As 或 Sb 与它配位. 此外, 在 Pd_I 和 Pd_I 之间、 Pd_{II} 及 Pd_{II} 之间也可看作是相互配位的.

从整体来看, 等轴砷锑钨矿可看作是一个缺席的立方体心格子. 这个体心格子亚晶胞的棱为原晶胞棱长的 $1/4$. As、Sb、Pd 原子分布于亚晶胞的角顶和体中心. 在每个亚晶胞中, 有一条立体对角线两端角顶缺失原子. 这个角顶各为 8 个亚晶胞所共有. 因此每个亚晶胞平均缺席 $1/8 \times 2$ 个原子, 即每个亚晶胞有 $1 \frac{6}{8}$ 个原子.

表1 等轴砷锑钨矿的原子坐标(以 $43m$ 作原点)

原子种类	等效点系符号	x	y	z
Pd_I	f	0.2748	0	0
Pd_{II}	e	0.3415	0.3415	0.3415
As	d	$5/8$	$5/8$	$5/8$
Sb	c	$1/8$	$1/8$	$1/8$

表2 等轴砷锑钨矿的键长

原 子	键长($\text{\AA}$)	原 子	键长($\text{\AA}$)
As— Pd_I	2.496	Pd_I — Pd_{II}	2.897
Sb— Pd_I	2.861	Pd_I — Pd_I	3.113
Sb— Pd_{II}	2.718	Pd_{II} — Pd_{II}	3.136
Pd_I — Pd_{II}	2.777		

表3 等轴砷铋钡矿结构因子的观察值(F_o)与计算值(F_c)对比表

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	2	4	103	-136	5	5	7	117	-81	6	2	12	173	158
1	1	5	209	-204	7	7	1	104	107	3	3	13	106	93
3	3	3	163	215	5	1	9	116	-140	9	9	5	181	-169
4	0	4	467	528	7	3	7	154	158	8	8	8	146	154
4	2	4	73	98	2	2	10	212	196	5	1	3	102	104
6	2	0	93	-126	6	6	6	137	128	11	7	5	97	119
3	3	5	63	44	9	5	3	93	-66	10	10	0	156	-153
2	2	6	129	122	8	8	0	262	239	2	2	14	227	191
1	1	7	60	-30	5	5	9	99	57	10	10	2	67	61
5	5	3	87	87	8	8	2	111	128	12	8	0	74	38
3	1	7	104	-116	4	4	10	62	-40	9	9	7	128	-99
0	0	8	329	337	9	3	7	67	61	12	8	7	56	64
2	2	8	122	136	6	2	10	153	133	4	2	14	66	-33
6	6	0	153	-137	0	0	12	123	-119	10	10	4	57	-12
5	5	5	246	-249	5	1	11	70	-57	5	5	13	89	-86
6	6	2	139	135	7	7	7	54	-74	11	7	7	136	142
8	4	0	57	-39	2	2	12	137	-131	7	1	13	70	69
4	2	8	80	109	10	6	4	86	-88	8	4	12	163	142
6	6	4	77	-126	9	9	1	149	112	7	3	13	91	92
3	1	9	102	116	6	6	10	128	107	9	5	11	61	-55
4	4	8	277	283	7	7	9	99	114	6	2	14	140	114
7	7	3	156	273	7	3	11	112	-125	10	6	10	96	73
3	3	9	85	109	10	4	8	45	-47	3	3	15	100	-133

等轴砷铋钡矿的晶体化学式应写作 Pd_5AsSb 。

致谢: 本项研究工作是在彭志忠教授指导下进行的。沈今川同志和张建洪同志也参加了研究工作。于祖相同志为本项研究提供了样品, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Clark, A. M., Criddle, A. T. & Fejer, E. E., *Brazil. Min. Mag.*, 39(1974), 528—543.
- [2] 于祖相、林树人、赵宝、方青松、黄其顺, 地质学报, 1971, 2, 202—218.
- [3] 彭志忠、张建洪、西门露露, 地质学报, 1978, 4.
- [4] Wyckoff, R. W. G., *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups* (second edition), Carnegie Institution of Washington, Washington, April, 1930, 219.