

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  $K_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -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 H 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 <sup>3</sup>	$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 <sub>1</sub>	0,3862 (2)	0,2482 (2)	0,4916 (2)	0,44	12	49	59	02	49	48
Zn <sub>2</sub>	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 <sub>1</sub>	0,7759 (11)	0,9935 (11)	0,1498 (10)	0,99	66	59	66	37	51	08
O <sub>2</sub>	0,9421 (11)	0,3845 (10)	0,1336 (9)	0,75	97	58	61	77	99	82
O <sub>3</sub>	0,6029 (11)	0,3782 (10)	0,3342 (10)	0,68	50	56	83	34	83	59
O <sub>4</sub>	0,9696 (10)	0,7514 (11)	0,5137 (9)	0,70	33	63	53	29	22	47
O <sub>5</sub>	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 Zn<sub>2</sub>[PO<sub>4</sub>](OH)

Zn-полиэдры			
Zn <sub>1</sub> -O' <sub>4</sub>	1,968(6)	Zn <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1,979(6)
O' <sub>5</sub>	1,993(6)	O <sub>5</sub>	1,985(6)
O <sub>3</sub>	2,001(6)	O <sub>2</sub>	2,033(6)
O <sub>5</sub>	2,161(6)	O' <sub>2</sub>	2,097(6)
O' <sub>5</sub>	2,177(6)	O <sub>4</sub>	2,176(6)
Среднее	2,060	Среднее	2,054
Следующее	≥ 3,177	Следующее	≥ 3,112
O <sub>3</sub> -O' <sub>3</sub>	2,729(9)	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	3,528(10)
O' <sub>4</sub>	3,685(10)	O' <sub>2</sub>	3,103(10)
O <sub>5</sub>	3,068(9)	O <sub>4</sub>	2,957(10)
O <sub>5</sub>	3,170(10)	O <sub>5</sub>	3,230(10)
O' <sub>3</sub> -O' <sub>4</sub>	2,891(10)	O <sub>2</sub> -O' <sub>2</sub>	2,592(9)
O' <sub>5</sub>	3,170(10)	O <sub>4</sub>	2,839(10)
O' <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	2,930(10)	O <sub>5</sub>	3,606(10)
O' <sub>5</sub>	3,484(10)	O' <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	3,040(10)
O <sub>5</sub> -O' <sub>5</sub>	2,827(10)	O <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	3,049(10)
Среднее	3,106	Среднее	3,105
P-тетраэдр			
P-O <sub>1</sub>	1,523(6)	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	2,490(9)
O' <sub>4</sub>	1,537(6)	O <sub>3</sub>	2,507(9)
O <sub>3</sub>	1,537(6)	O' <sub>4</sub>	2,514(9)
O <sub>2</sub>	1,540(6)	O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2,519(9)
Среднее	1,534	O <sub>4</sub>	2,507(9)
		O <sub>3</sub> -O' <sub>4</sub>	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 O<sub>1</sub> и O<sub>5</sub> на расстояниях 2,157 и 0,902 Å соответственно. Уточнение МНК по полному массиву структур-

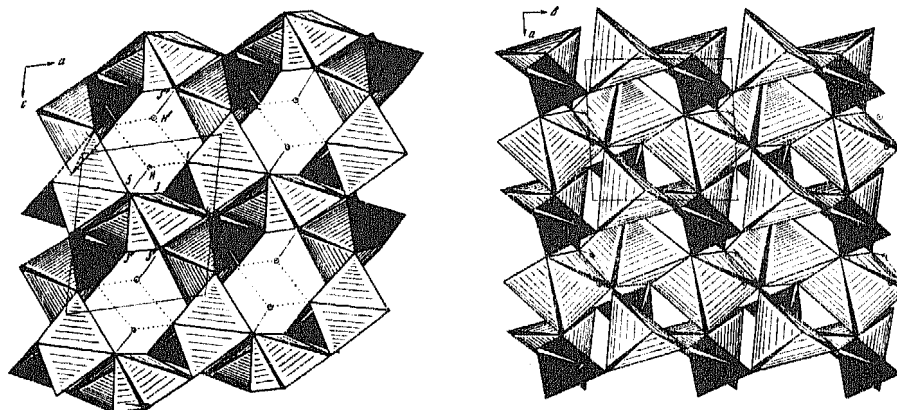


Рис. 1. Проекция структуры  $Zn_2[PO_4](OH)$  на плоскость  $ac$ . Бипирамиды цинка заштрихованы, залиты Р-тетраэдры

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  $\rho$  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 Н-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" Н-связи, то мы имеем в тарбутите слабую бифуркированную связь. Если в ординарных Н-связях отклонение от угла  $180^\circ$ , как правило, невелико и лежит в пределах  $160-180^\circ$ , то в случаях бифуркированных Н-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 Н-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  $19,48$  Å<sup>3</sup>. При этом каждый кислородный атом окружен тремя катионами (в том числе Н-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.