

УДК 548.736.6

**РАВНОВЕСНОСТЬ, ОДНОРОДНОСТЬ И АЦЕНТРИЧНОСТЬ СТРУКТУРЫ
ФОЛЬБОРТИТА $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$** © 2008 А.А. Кашаев¹, И.В. Рождественская², И.И. Баннова², А.Н. Сапожников^{3*},
О.Д. Глебова⁴¹Иркутский государственный университет путей сообщения²Санкт-Петербургский государственный университет³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск⁴Иркутский государственный педагогический университет

Статья поступила 3 октября 2007 г.

Проведено сравнение четырех моделей структуры фольбортита $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 10,646(2)$, $b = 5,867(1)$, $c = 14,432(2)$ Å, $\beta = 95,19(1)^\circ$, $V = 897,7(5)$ Å³, $Z = 4$, $R/R_w = 0,038/0,046$), рассчитанных в возможных пространственных группах, согласно погасаниям рефлексов. Исходя из уравновешенности структуры и учитывая подобие слагающих ее полиэдров, величин R -фактора и изотропных температурных поправок, обоснована предпочтительность пространственной группе Ia , которая является единственно возможным ацентричным и однородным вариантом. Локализованы атомы водорода ОН-групп, атомы кислорода и часть атомов водорода молекул воды.

Ключевые слова: структура фольбортита, Cu-октаэдр, V-тетраэдр, равновесность структуры, однородность структуры, водородная связь.

ВВЕДЕНИЕ

Модель структуры фольбортита — единственного среди минералов с диортованадатным радикалом — была впервые определена фотометодом в 1968 г. в рамках элементарной ячейки $a = 10,60$, $b = 5,86$ и $c = 7,21$ Å, $\beta = 95^\circ$, пространственной группе $C2/m$ [1]. Позже было установлено, что этот минерал имеет в действительности ячейку с удвоенным периодом c и другую пространственную группу симметрии [2].

Настоящее исследование было предпринято с целью уточнения структуры в новой ячейке, а также в надежде определить положение молекул воды, ранее лишь предполагавшееся, и попытаться объяснить нецентросимметричность структуры, следовавшей из наличия пьезоэффекта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структура фольбортита уточнена по массиву из 2357 интенсивностей с $F_{hkl} > 5,00\sigma_F$, полученному на автоматическом рентгеновском монокристалльном дифрактометре Nicolett R3 до $2\theta_{\max} = 75^\circ$, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, переменная скорость сканирования от 2 до 30 град./мин от образца размером $0,2 \times 0,2 \times 0,25$ мм. Параметры элементарной ячейки: $a = 10,646(2)$, $b = 5,867(1)$, $c = 14,432(2)$ Å, $\beta = 95,19(1)^\circ$, $V = 897,7(5)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа Ia , $d_{\text{выч}} = 3,51$ г/см³. В значения интегральных интенсивностей введены поправки на LP -фактор. После уточнения анизотропных тепловых параметров вводили поправку на форму образца по программе DIFABS [3], $WS: 1/[\sigma_F^2 + 0,002F_{\text{obs}}^2]$, $GOOF = 0,98$. На разностных Фурье-

* E-mail: sapozh@igc.irk.ru

синтезах локализована часть атомов водорода. Для пространственной группы Ia заключительные значения $R/R_w = 0,038/0,046$.

Массив содержал в себе погасания, свидетельствующие об объемно-центрированности ячейки, наличии оси 2_1 , плоскостей симметрии a , c или n , что предоставляло возможность выбора нескольких пространственных групп для уточнения. Все возможные варианты были проверены на пригодность для описания структуры минерала.

Расчеты структуры в пространственных группах $I2$, Ic и Pn проведены по программе AREN [4] в изотропном приближении. Расчеты структуры в рамках пространственных групп $P2_1/a$, Ia и Ic выполнены по комплексу программ CSD [5]. Варианты структур в пространственных группах Ia , Ic , $P2_1/a$ и Pn позволяли провести уточнение координат до приемлемого на данном уровне структурного анализа R -фактора 0,04—0,06. Вариант $I2$ далее не рассматривается из-за значительно более высокого R -фактора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При выборе пространственной группы авторы исходили из того, что структура должна быть уравновешенной и тем предпочтительнее, чем меньше число составляющих ее разнородных полиэдров (в нашем случае Cu -октаэдров и V -тетраэдров) с учетом величины R -фактора и температурных поправок.

Основу структуры фольбортита составляют слегка гофрированные шпинелиевые слои из Cu -октаэдров, разделенные диортогруппами V_2O_7 (рис. 1, 2). В пространственной группе Ia атомы Cu в октаэдрической координации занимают три неэквивалентные позиции, а атомы V в тетраэдрической координации — две (табл. 1). Все октаэдры по форме искажения подобны. Межатомные расстояния Cu—OH в них самые короткие (табл. 2). Подобное укорочение связи катиона с гидроксилем является типичным для слоистых структур и объясняется тем, что атомы кислорода групп OH связаны с тремя катионами Cu^{2+} слоя и одним атомом водорода группы OH , тогда как другие атомы кислорода октаэдров связаны с двумя катионами Cu^{2+} слоя и более высоковалентным катионом V^{5+} , вследствие чего все атомы кислорода гидроксила оказываются утопленными в слое. V -тетраэдры также искажены за счет взаимного отталкивания атомов V , что вызывает характерное для тетраэдрических диортогрупп увеличение расстояния до их мостикового атома кислорода (см. табл. 2). Эти факты позволяют считать структуру в пространственной группе Ia уравновешенной. Все остальные варианты таковыми не являются.

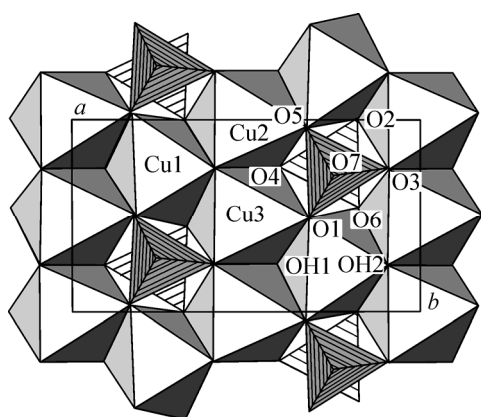


Рис. 1. Проекция структуры фольбортита на плоскость xy

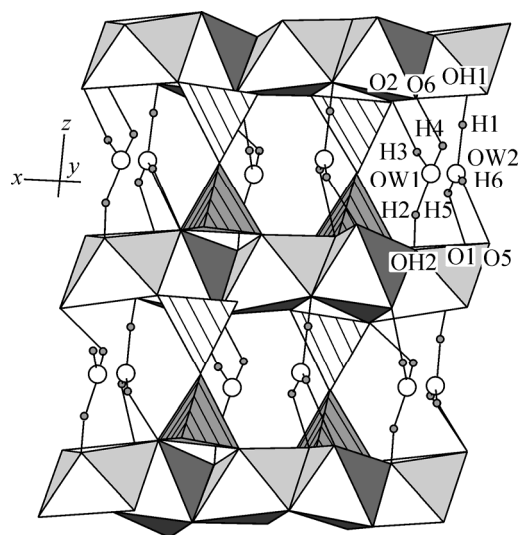


Рис. 2. Система водородных связей в структуре фольбортита

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и тепловые параметры $U_{is/eq}$, Å² в структуре фольбортита

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{is/eq} \cdot 100^*$	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{is/eq} \cdot 100^*$
Cu1	0	0,7492(3)	0	0,76(1)	O5	0,0772(4)	0,4606(8)	0,0997(3)	1,36(10)
Cu2	0,24954(6)	0	0,49886(4)	0,63(2)	O6	0,4262(4)	0,9532(8)	0,8983(3)	1,14(10)
Cu3	0,24380(6)	0,4905(1)	0,50135(5)	0,88(2)	O7	0,5011(13)	0,7960(8)	0,2483(9)	1,95(10)
V1	0,00232(8)	0,2738(1)	0,87181(6)	0,61(2)	OW1	0,3193(7)	0,2295(11)	0,7375(4)	3,2(2)
V2	0,49457(8)	0,7720(2)	0,12562(6)	0,61(2)	OW2	0,1688(12)	0,7522(12)	0,2586(5)	5,0(3)
O1	0,5705(4)	0,0098(6)	0,0878(3)	0,87(9)	H1	0,661(12)	0,247(13)	0,379(9)	1,7(29)
O2	0,9322(4)	0,5021(8)	0,9140(3)	1,40(11)	H2	0,352(14)	0,242(15)	0,138(11)	1,8(30)
O3	0,3389(4)	0,7459(6)	0,5761(3)	0,66(8)	H3	0,857(12)	0,848(21)	0,289(8)	8,4(29)
O4	0,1558(5)	0,2439(6)	0,4252(4)	1,33(11)	H4	0,808(11)	0,865(20)	0,781(8)	3,8(30)
OH1	0,1585(4)	0,7517(6)	0,9391(3)	0,98(9)	H5	0,625(17)	0,167(36)	0,201(13)	6,3(58)
OH2	0,3438(3)	0,2534(6)	0,0561(3)	0,46(8)	H6	0,170	0,620	0,215	

$$* U_{eq} = 1/3[U_{11}a^* \cdot a^2 + \dots + 2U_{23}b^* \cdot c^* \cdot b \cos(\alpha)].$$

Так, в единственно возможном centrosимметричном варианте (пр. гр. $P2_1/c$), в котором могла бы быть описана структура фольбортита, атомы Cu в октаэдрической координации занимают четыре неэквивалентные позиции, две из которых являются 4-кратными, а две — 2-кратными centrosимметричными, причем в половине из всех расстояния Cu—OH не являются кратчайшими. В пространственной группе Ic структура была просчитана в обоих вариантах программ, и в обоих случаях получилось, что она отличается от структуры в пространственной группе Ia тем, что в одном из V-тетраэдров расстояние V—O для мостикового атома кислорода не является удлиненным. Наибольшее отличие обнаружено в пространственной группе Pn , в которой атомы Cu в октаэдрической координации занимают шесть неэквивалентных позиций, а атомы V — четыре неэквивалентные позиции. Причем один из октаэдров и один из тетраэдров искажены не типично, т.е. расстояния Cu—OH не являются кратчайшими, а расстояния

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния d , Å и углы ω , град. в структуре фольбортита (пр. гр. Ia)

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Cu1—OH2	1,915(4)	Cu3—OH2	1,912(4)	V1—O6	1,622(5)	O2—V1—O4	108,5(2)
Cu1—OH1	1,972(4)	Cu3—OH1	1,942(4)	V1—O2	1,674(5)	O2—V1—O6	108,8(2)
Cu1—O1	1,999(4)	Cu3—O4	1,998(5)	V1—O4	1,746(5)	O2—V1—O7	109,9(4)
Cu1—O2	2,000(4)	Cu3—O3	2,058(4)	V1—O7	1,786(13)	O4—V1—O6	108,4(2)
Cu1—O5	2,323(5)	Cu3—O1	2,321(5)	Среднее	1,707	O4—V1—O7	111,5(4)
Cu1—O6	2,369(5)	Cu3—O6	2,572(5)			O6—V1—O7	109,6(4)
Среднее	2,0963	Среднее	2,1338			Среднее	109,45
Cu2—OH2	1,906(4)			V2—O5	1,684(5)	O1—V2—O3	111,9(2)
Cu2—OH1	1,927(4)			V2—O1	1,726(4)	O1—V2—O5	108,4(2)
Cu2—O4	1,955(5)			V2—O3	1,748(4)	O1—V2—O7	105,9(4)
Cu2—O3	2,044(4)			V2—O7	1,772(13)	O3—V2—O5	110,8(2)
Cu2—O2	2,391(5)			Среднее	1,732	O3—V2—O7	111,3(4)
Cu2—O5	2,454(5)					O5—V2—O7	108,2(4)
Среднее	2,1128					Среднее	109,42

Т а б л и ц а 3

Сравнение некоторых характеристик структуры фольбортита в различных пространственных группах

Пространственная группа	(Cu—OH) _{ср} , Å	Δ, Å	U	(V—O) _{ср} , Å	Δ, Å	U
<i>Ia</i>	1,930	0,018	0,63—0,88	1,779	0,007	0,61
<i>Ic</i>	1,925	0,023	0,65—0,97	1,779	0,050	0,61—0,66
<i>P2₁/c</i>	1,961	0,044	0,31—1,16	1,784	0,020	0,35—0,65
<i>Pn</i>	1,927	0,030	0,40—0,92	1,780	0,080	0,00—2,41

Примечание: Δ — среднеарифметическая ошибка определения длин связей, U — интервалы изменений изотропных температурных поправок для катионов.

V—O до мостикового атома кислорода не являются удлинёнными. Дополнительным доказательством предпочтительности варианта структуры в пространственной группе *Ia* является меньший разброс межатомных расстояний в полиэдрах, а также близость изотропных температурных факторов для атомов Cu и V, тогда как в других вариантах разница между этими факторами много больше, хотя никаких видимых оснований для этого нет (табл. 3).

В пространственной группе *Ia* октаэдры Cu-слоя псевдотетрагонально вытянуты, расстояние до наиболее удалённых вершин (Cu—O)_{ср} составляет 2,41 Å. Экваториальное сечение октаэдра имеет форму слабо искажённого квадрата с длинами полудиagonalей Cu—O порядка 2,02 Å и Cu—OH порядка 1,92 Å. Шпинелиевые слои соединяются V-диортогруппами и водородными связями, образованными молекулами H₂O и группами OH. В отличие от первоначальной модели [1] угол V1—O7—V2 171° заметно отличается от 180°, V2-тетраэдр больше V1-тетраэдра, (V2—O)_{ср} 1,732, (V1—O)_{ср} 1,707 Å (см. табл. 2). Оба тетраэдра искажены, катионы V⁵⁺ в обоих тетраэдрах приближены к основаниям.

Две молекулы воды располагаются в структуре на высоте вершинного атома кислорода O7 диортогруппы. Атомы кислорода воды длинной водородной связью связаны с атомами водорода гидроксильных групп OH, а атомы водорода воды — с атомами кислорода октаэдрического слоя (см. рис. 2). Атомы кислорода каждой молекулы воды находятся на расстояниях не более 3,15 Å от трёх атомов кислорода октаэдрического слоя, что соответствует возможности образования водородных связей вдоль всех этих направлений. Из разностных синтезов электронной плотности найдены положения пяти атомов водорода (H1—H5), а положение ещё одного (H6) задано теоретически. Некоторые характеристики водородных связей приведены в табл. 4, ориентировка их представлена на рис. 2. Все атомы водорода образуют нелинейные связи. Расстояния H3—H4 и H5—H6 равны 1,3(1) Å, что соответствует углам H—OW—H 88 и 94° (см. рис. 2).

Отмеченная в начале статьи сильная степень проявления псевдопериодичности в половину периода *c* вызвана тем, что в проекции в этом направлении при трансляции в 1/2*c* не совпадают

Т а б л и ц а 4

Характеристика водородных связей в структуре фольбортита (пр. гр. *Ia*)

Связь	Длина связи, Å			Угол O—H...O, град.
	O—O	O—H	H...O	
OW1—H1—OH1	2,617(9)	0,88(13)	1,74(13)	178
OW2—H2—OH2	2,656(7)	1,18(15)	1,52(15)	160
OW2—H3—O2	3,139(8)	1,07(10)	2,10(10)	164
OW2—H4—O6	2,971(8)	0,80(10)	2,20(10)	162
OW1—H5—O1	2,941(9)	1,03(19)	1,92(19)	170
OW1—H6—O5	2,955(9)	0,90(20)	2,00(10)	172

лишь положения легких атомов из-за искажения полиэдров, тогда как в других направлениях не совпадают положения и части тяжелых атомов.

Таким образом, только вариант структуры в нецентросимметричной пространственной группе *Ia* является для фольбортита наиболее уравновешенным и однородным, поскольку он описывается подобными по типу искажения полиэдрами. Настоящим исследованием также установлено, что положение молекул воды в структуре минерала обусловлено связью их с гидроксильными группами октаэдрического слоя, что однозначно определяет содержание кристаллизационной воды как соответствующее вышеприведенной формуле. Наблюдающееся содержание воды свыше этого является гигроскопическим. Удаление кристаллизационной воды при нагреве до 400 °С приводит к разрушению структуры минерала [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кашаев А.А., Бакакин В.В.* // Докл. АН СССР. – 1968. – **181**, № 4. – С. 967 – 969.
2. *Кашаев А.А., Васильев Е.К.* Кристаллическая структура и кристаллохимия минералов. – Л.: Наука, 1974. – С. 124 – 125.
3. *Walker N., Stuart D.* // Acta Crystallogr. – 1983. – **C39**. – P. 158 – 165.
4. *Андреанов В.И.* // Кристаллография. – 1987. – **32**, № 1. – С. 228 – 231.
5. *Akselrud L.G., Grin Yu.N., Pecharski V.K. et al.* // Collected Abstracts XII Eur. Cryst. Meeting. – Moscow, 1989. – **V3**. – P. 155.