

Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕГРАНДИТА



Для открытого в 1932 г. Драгманом и Хэйем ⁽¹⁾ природного леграндита $\text{Zn}_2[\text{AsO}_4]\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, как и для многих других водных арсенатов, обычно характерны коллоидно-дисперсные агрегаты, и лишь в мексиканских месторождениях леграндит встречается в виде дисперсных желтоватых кристаллов призматического облика, вытянутых вдоль [001]. Показатели преломления $N_g = 1,740$, $N_m = 1,709$, $N_p = 1,702$; плотность $3,98 \text{ г/см}^3$ ^(2, 3).

Для структурного исследования использованы кристаллы леграндита из месторождения Ла Охуэла (Мексика) *. Межплоскостные расстояния d/n кристаллов, параметры моноклинной ячейки $a = 12,76$, $b = 7,93$, $c = 10,21 \text{ \AA}$; $\beta = 104^\circ 24'$ и федоровская группа $C_{2h}^8 = P2_1/c$ хорошо согласуются с прежними данными ^(2, 4). Экспериментальный рентгенографический материал дал развертки $hk0 - hk8$, полученные с кристалла, отточенного в сферу диаметром 0,3 мм (рентгенгонометр Вейсенберга, Мо-излучение, $\max \sin \theta/\lambda = 0,958$). Интенсивности 986 независимых рефлексов оценены по $\sqrt{2}$ -шкале марок почернения, снятой непосредственно с исследованного кристалла.

В ячейке содержится $Z=8$ единиц $\text{Zn}_2[\text{AsO}_4]\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и, следовательно, 24 атома Zn и As с близкими Z , но разбитых на 6 кристаллографически независимых групп (известные кристаллохимические качества Zn и As не позволяют им быть в центрах симметрии), что исключало метод тяжелого атома. Но именно возможность ограничиться на первой стадии всего лишь шестью атомами почти одинакового веса сделали весьма эффективным применение прямого метода определения знаков структурных амплитуд по Сейру — Захариасену. Для расчетов была использована автоматизированная программа В. И. Андрианова и Б. Л. Тарнопольского ⁽⁵⁾. Построенное распределение электронной плотности $\rho(xyz)$ выявило положения всех четырех сортов Zn, обоих As и 11 остальных. Координаты двенадцатого легкого атома найдены из серии последовательных $\rho(xyz)$. Фактор $R_{\text{мл}}$ по шести тяжелым катионам составил 31%, добавление же 12 легких атомов снизило его до 20,8%. Уточнение структуры методом наименьших квадратов дало значение $R_{\text{мл}}$ 11,1%. Рассчитанные по заключительным координатам (табл. 1) межатомные расстояния в леграндите (табл. 2) достаточно хорошо согласуются со стандартными.

В качестве строительной основы леграндита выделяются стенки из четырех сортов Zn-полиэдров. У атомов $\text{Zn}_{1,2,3}$ это псевдотригональные бипирамиды. В них атомы Zn располагаются вблизи экваториальных сечений с отстояниями от всех пяти вершин, близкими к 2 Å. В координационном окружении атома Zn, участвуют и атомы O и группы OH, размещаясь в вершинах мало искаженного октаэдра. Совместное участие таких же Zn-октаэдров (к.ч. 6) и псевдотригональных бипирамид (к.ч. 5) давно уже показано в структуре адамина $\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$ **.

* Образцы для исследований любезно предоставлены аспирантом Геологического факультета МГУ М. К. Аредондо.

** Цинкового арсената с химической формулой леграндита, но без молекулы H_2O ⁽⁶⁾. Ромбическая структура адамина повторяет структуру более известного ап-

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре леграндита

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
As ₁	0,850	0,055	0,281	O ₄	0,659	0,285	0,186
As ₂	0,615	0,422	0,285	O ₅	0,050	0,406	0,206
Zn ₁	0,362	0,305	0,128	O ₆	0,860	0,158	0,419
Zn ₂	0,747	0,331	0,038	O ₇	0,348	0,100	0,210
Zn ₃	0,990	0,242	0,059	O ₈	0,475	0,446	0,241
Zn ₄	0,596	0,049	0,111	[OH] ₁	0,272	0,080	0,467
O ₁	0,642	0,337	0,448	[OH] ₂	0,442	0,343	0,514
O ₂	0,268	0,454	0,256	[H ₂ O] ₁	0,088	0,234	0,435
O ₃	0,866	0,181	0,156	[H ₂ O] ₂	0,077	0,030	0,142

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре леграндита, Å

As ₁ -тетраэдр		As ₂ -тетраэдр		Zn ₁ -пятивершинник		Zn ₂ -пятивершинник	
As ₁ -O ₃	1,67	As ₂ -O ₁	1,75	Zn ₁ -[OH] ₁	1,98	Zn ₂ -O ₁	1,96
As ₁ -O ₅	1,72	As ₂ -O ₄	1,67	Zn ₁ -O ₂	2,30	Zn ₂ -[OH] ₁	1,99
As ₁ -O ₈	1,62	As ₂ -O ₅	1,75	Zn ₁ -[OH] ₂	2,09	Zn ₂ -O ₃	2,07
As ₁ -O ₂	1,67	As ₂ -O ₇	1,65	Zn ₁ -O ₇	1,98	Zn ₂ -O ₄	2,13
ср.	1,67	ср.	1,70	Zn ₁ -O ₈	1,96	Zn ₂ -O ₆	2,11
				ср.	2,06	ср.	2,05
O ₃ -O ₅	2,68	O ₁ -O ₄	2,77	Zn ₃ -пятивершинник		Zn ₄ -октаэдр	
O ₃ -O ₆	2,71	O ₁ -O ₈	2,75	Zn ₃ -O ₃	2,12	Zn ₄ -O ₁	2,09
O ₃ -O ₂	2,78	O ₂ -O ₇	2,76	Zn ₃ -O ₅	1,91	Zn ₄ -[OH] ₂	2,15
O ₅ -O ₆	2,77	O ₄ -O ₈	2,85	Zn ₃ -[H ₂ O] ₂	2,08	Zn ₄ -O ₂	2,07
O ₅ -O ₂	2,74	O ₄ -O ₇	2,71	Zn ₃ -[H ₂ O] ₁	2,00	Zn ₄ -O ₄	2,11
O ₆ -O ₂	2,66	O ₈ -O ₇	2,85	Zn ₃ -O ₆	2,07	Zn ₄ -[OH] ₃	2,05
				ср.	2,04	ср.	2,10

Zn₄-октаэдр и Zn₁-пятивершинники, чередуясь и будучи связаны между собой один раз общей вершиной, другой — общим ребром, закручиваются по спирали (пространственному геликоиду) в бесконечные цепочки вдоль оси *y* (винтовой оси 2₁) с формулой ZnO₄(OH)₂ + ZnO₃(OH)₂ — [O₂ + (OH)₁]_n = [Zn₂O₃(OH)₂]_n (рис. 1а). Леграндитовые цепочки, как это характерно для ряда структур, инкрустированы: в глубокие полушпильки вставлены ортотетраэдры [As^{IV}O₄]. Но кроме того, от внешних границ полушпильки отходят отростки — каждый из двух Zn-пятивершинников (Zn₁ и Zn₂)*; у ближайшего Zn₂ общие ребра и с Zn₄-октаэдром и с Zn₁-пятивершинником, у наружного Zn₂-полиэдра в двух его вершинах по молекуле H₂O. Между отростками и Zn-полиэдрами основной спирали образуются входящие углы, в которые вставляются (также инкрустирующие) тетраэдры [As^IO₄]. Одной своей вершиной As^I-тетраэдр участвует в отростке трансляционно идентичной (вдоль оси *x*) спирали со своим As^I-тетраэдром, и как-то особенно часто в структурах с тетраэдрами (1¹¹), между двумя As^I-тетраэдрами образуется центросимметричный пустой октаэдр, в котором размещается начало моноклинической ячейки (рис. 1б).

далузита Al₂O₃·SiO₂ = Al₂[SiO₄]O (7), силиката, долго вызывавшего недоумение именно двумя сортами Al — в октаэдрах и пятивершинниках. Еще один структурный аналог адамина-андалузита — также арсенат — оливинит Cu₂AsO₄(OH) с двойкой координацией Cu (8). Но особенно интересна такая же двойная координация размерного, но не кристаллографического аналога цинка, а именно, магния (катиона типа благородного газа) в вагнерите Mg₂PO₄[F] (9). В обеих последних структурах уже не повторяется структурный тип андалузита — адамина — оливинита.

* Подобное ветвление таких инкрустированных Zn-цепочек весьма характерно для структуры хочкинсонита (12).

Баланс валентностей для анионов

Анионы	Катионы						Σ	Анионы	Катионы						Σ
	As ₁	As ₂	Zn ₁	Zn ₂	Zn ₃	Zn ₄			As ₁	As ₂	Zn ₁	Zn ₂	Zn ₃	Zn ₄	
O ₁	—	5/4	—	2/5	2/5	—	119/60	O ₇	—	5/4	2/5	—	—	—	33/20
O ₂	5/4	—	2/5	—	—	2/5	119/60	O ₈	—	5/4	2/5	—	—	2/5	119/60
O ₃	5/4	—	—	2/5	2/5	—	41/20	OH ₁	—	—	2/5	2/5	—	—	4/5
O ₄	—	5/4	—	2/5	—	2/5	119/60	OH ₂	—	—	2/5	—	—	2/5	32/20
O ₅	5/4	—	—	—	2/5	—	33/20	[H ₂ O] ₁	—	—	—	—	2/5	—	2/5
O ₆	5/4	—	—	2/5	2/5	—	41/20	[H ₂ O] ₂	—	—	—	—	2/5	—	2/5

Zn-спираль на уровне $z = 0$, отразившись в (перпендикулярной оси y и проходящей примерно по средней линии отрошков) плоскости скольжения c , превращается в энантиоморфную спираль на уровне $z = 1/2$. Через общие вершины полиэдров, в частности, отрошков, спирали на разных уровнях соединяются в стенки, параллельные (100) и одетые с двух сторон шипами $[\text{Zn}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Атомы мышьяка находятся в характерных для арсенатов правильных тетраэдрах. При незначительной разнице атомных номеров Zn и As (и соответствующих высот пиков, разнице, впрочем, благоприятствовал меньший ионный радиус As) именно строгая тетраэдричность окружения позволила в распределении $\rho(xyz)$ сразу отличить As от Zn. Оба сорта атомов As икрустируют — укрепляют недостаточно прочные цепочки из Zn-полиэдров, при этом As^{II}-полиэдры * вместе с наружными вершинами Zn-полиэдров участвуют в смыкании спиралей в стенки, тогда как в скреплении стенок в трехмерный каркас заняты одни лишь As^I-тетраэдры, каждый только одной своей вершиной. Поэтому между трансляционно связанными стенками связь менее прочная, и вдоль разделяющей плоскости проходит спайность (100), чему благоприятствует сосредоточение в этом же пограничном слое всех молекул H₂O — наружных вершин Zn₃-пятивершинников. Эти H₂O участвуют в (укороченных) водородных связях с ближайшими вершинами As^I-тетраэдров, но из собственной стенки.

Рис. 1. *a* — проекция спирали $[\text{Zn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]$ вдоль оси y . С октаэдрами спирали соединяются отрожки из двух Zn-пятивершинников состава $[\text{Zn}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]$. *b* — мотив сочленения спирали с отрошками из Zn-полиэдров и мышьяковыми тетраэдрами (проекция вдоль оси z). Пунктиром показаны водородные связи между соседними стенками из Zn-полиэдров

В табл. 3 приводится баланс валентностей по Паулингу, который достаточно однозначно позволил среди 12 кристаллографически различных анионов выделить атомы O, группы OH и молекулы H₂O.

При химическом анализе леграндита из разных месторождений в нем обнаруживается до 2% Mn, изоморфно замещающего Zn. Выше отмечено, что изоморфизм Mn — Zn в ряде соединений проявляется в люминесцентных свойствах: слабое зеленое свечение при ультрафиолетовом освещении

* Между парами As^{II}-тетраэдров также находятся пустые октаэдры с центрами симметрии.

наблюдается и у леграндита. По ⁽¹²⁾ для Mn в четверной координации характерно зеленое свечение (виллемит — трустит), но при увеличении к.ч. до 6 свечение становится красным (родонит — гелвин). Люминесценция леграндита по своим спектральным характеристикам ближе к свечению Mn, находящегося в тетраэдрическом окружении. Это позволяет предполагать, что Mn в леграндите внедряется в Zn₄-пятивершинники, имеющие четыре связи Zn—O несколько короче пятой, что определяет псевдотетраэдрическую координацию центрального катиона.

Авторы выражают глубокую благодарность Вергилио Майнегра за помощь в получении и обработке экспериментального материала.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Drugman, W. H. Hey, *Mineral. Mag.*, **23**, 175 (1932). ² P. E. Desautels, R. S. Clarke, *Am. Mineral.*, **48**, 1258 (1968). ³ E. S. Larsen, H. Berman, *U. S. Geol. Surv. Bull.*, № 848 (1934). ⁴ J. J. Finney, *Am. Mineral.*, **43**, 1255 (1963). ⁵ В. И. Андрианов, Б. Л. Тарнопольский, *ЖСХ*, **12**, № 3 (1971). ⁶ P. Kokkoros, *Zs. Kristallogr.*, **96**, 417 (1937). ⁷ G. W. Burnham, M. J. Buerger, *Zs. Kristallogr.*, **115**, 269 (1961). ⁸ H. Heritsch, *Zs. Kristallogr.*, **98**, 351 (1937). ⁹ A. Coda, G. Giuseppeti, C. Tadini, *Atti Acad. Naz. Lincei. Rend. Cl. fis., mat., nat.*, **43**, № 3—4 (1967). ¹⁰ Л. П. Соловьева, Н. В. Белов, *ДАН*, **140**, № 3 (1961). ¹¹ Чинь-хан, М. А. Симонов, Н. В. Белов, *ДАН*, **186**, № 4 (1969). ¹² S. H. Linwood, W. A. Weyl, *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, 443 (1962).