

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.4:548.736.5:548.734.8

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЬТАИТА
 $[K_{0,90}(NH_4)_{0,10}]_2(Fe_{3,190}^{2+}Fe_{1,124}^{3+}Mg_{1,686})(Fe_{0,938}^{3+}Mg_{0,062})_2(Al_{0,98}Fe_{0,02}^{3+})(SO_4)_{12} \cdot 18,9H_2O$

В. Х. Сабиров

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: v_sabirov@mail.ru

Статья поступила 12 января 2015 г.

С доработки — 6 мая 2016 г.

Вольтаит $[K_{0,90}(NH_4)_{0,10}]_2(Fe_{3,190}^{2+}Fe_{1,124}^{3+}Mg_{1,686})(Fe_{0,938}^{3+}Mg_{0,062})_2(Al_{0,98}Fe_{0,02}^{3+})(SO_4)_{12} \cdot 18,9H_2O^*$ был получен в ходе серно кислотной обработки полиметаллического образца. Кристаллическая структура вещества построена из октаэдров $(Fe^{3+}, Mg)O_6$ и $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg)O_4(H_2O)_2$, а также 12-вершинника $(K^+, NH_4^+)O_{12}$, объединенных в трехмерный каркас благодаря мостиковой функции иона SO_4^{2-} . В пустотах каркаса расположены катионы $[(Fe^{3+}, Al)(H_2O)_6]^{3+}$ с разупорядоченными по нескольким позициям аква-лигандами.

DOI: 10.15372/JSC20170125

Ключевые слова: вольтаит, каркасная структура, изовалентное и гетеровалентное замещения, октаэдрическая координация.

Вольтаит относится к фумарольным минералам и описывается общей формулой $M_2^I M_5^{II} M_3^{III} M'^{III} (SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$, где M^I — однозарядные катионы (K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Li^+), M^{II} — двухзарядные катионы (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), M^{III} и M'^{III} — трехзарядные катионы (в основном Fe^{3+} и Al^{3+}) [1]. Первый вольтаит, изученный методом РСА, имеет состав $K_2Fe_8Al(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$ (II) и аномально большие для обычных сульфатов параметры кристаллической решетки ($a = 27,254 \text{ \AA}$), принадлежит к кубической сингонии и пространственной группе $Fd\bar{3}c$ [2]. РСА и мессбауэровская спектроскопия II показали, что катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают позицию M(1), соответствующую позиции Вайкоффа 32c, катион Fe^{3+} — позицию M(2), отвечающую позиции Вайкоффа 96g, а атомы K и Al расположены в позициях 32b и 16a соответственно. Структурная формула $K_2^{M2}(Fe_5^{2+}Fe^{3+})^{M1}Fe_2^{3+}Al(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$ описывает распределение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях M(1) и M(2) [3].

Широкая вариация состава вольтаита благодаря полным или частичным изо- и гетеровалентным замещениям катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на другие парамагнитные катионы делает его перспективным магнитным материалом для использования в физике сверхнизких температур, как это имеет место в случае железоаммонийных квасцов [4].

В настоящей работе обсуждаются результаты РСА нового синтетического вольтаита $[K_{0,90}(NH_4)_{0,10}]_2(Fe_{3,190}^{2+}Fe_{1,124}^{3+}Mg_{1,686})(Fe_{0,938}^{3+}Mg_{0,062})_2(Al_{0,98}Fe_{0,02}^{3+})(SO_4)_{12} \cdot 18,9H_2O$ (I), в котором реализуются изовалентное и гетеровалентное замещения катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

* Трехзначные значения заселенностей катионов (Fe^{3+} , Mg) приведены для обеспечения электронейтральности вещества.

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$, для $\text{H} \times 10^3$), заселенности позиций и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов $U_{\text{экв}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, для $\text{H} \times 10^2$) в структуре I

Атом	Позиция		Заселенности	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
M(1)	32c	$\bar{3}$	0,938(8)Fe + 0,062(8)Mg	0	0	0	4,4(3)
M(2)	96g	..2	0,719(6)Fe + 0,281(6)Mg	2500	1031(2)	-1031(2)	6,4(2)
Al	16a	23.	0,98(1)Al + 0,02(1)Fe	1250	1250	1250	3,3(7)
K	32b	.32	0,90(1)K + 0,10(1)N	2500	2500	2500	23,4(6)
S	192h	1	1	2375(1)	2752(1)	1186(1)	7,2(2)
O(1)	192h	1	1	2499(1)	2464(1)	740(1)	14,7(4)
O(2)	192h	1	1	2247(1)	3257(1)	1044(1)	20,3(5)
O(3)	192h	1	1	1955(1)	2538(1)	1433(1)	28,6(6)
O(4)	192h	1	1	2800(1)	2752(1)	1518(1)	19,7(5)
O _w (1)	192h	1	1	1809(1)	1218(1)	-792(1)	20,5(1)
H(1) _{w1}	192h	1	1	170	152	-85	5,0
H(2) _{w1}	192h	1	1	176	107	-51	5,0
O _w (2)	96f	2..	0,24(1)	1806(3)	889(3)	1468(4)	23(3)
O _w (3)	192h	1	0,18(1)	1940(6)	1250	1250	17(6)
O _w (4)	192h	1	0,24(1)	1795(3)	1611(3)	1467(4)	21(3)

Экспериментальная часть. Кристаллы I были выделены в ходе сернокислотной обработки полиметаллического образца из сильноокислого раствора. В растворе присутствовали также сульфаты калия и аммония, которые были добавлены с целью повышения температуры кипения раствора. Полуколичественный анализ продуктивного раствора, проведенный на масс-спектрометре "Agilent", показал, что в нем содержатся калий, железо, цинк, алюминий, магний, титан, а также следы других металлов.

Мелкие темно-зеленые октаэдрические кристаллы I, обладающие жирным блеском, были получены путем упаривания продуктивного раствора при комнатной температуре: кристаллы кубические, $a = 27,246(2) \text{\AA}$, $V = 20225,3(2) \text{\AA}^3$, $d_{\text{выч.}} = 2,595 \text{ г/см}^3$, пр. гр. $Fd\bar{3}c$, $Z = 16$. Рентгеновский эксперимент проведен на дифрактометре Xcalibur, Ruby ($\lambda\text{CuK}\alpha$ -излучение, комнатная температура, $4,59 \leq \theta_{\text{max}} \leq 76,30^\circ$, $-7 \leq h \leq 33$, $-22 \leq k \leq 14$, $-30 \leq l \leq 14$, 890 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$). Сбор и обработка экспериментальных данных, внесение эмпирических поправок на поглощение, фактор Лорентца, а также поляризации введены по программе CrysAlis^{Pro} [5]. Все расчеты проведены программой SHELXL-97 [6]. Структура уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H молекулы H₂O, входящие в координационный октаэдр атома Fe(2), локализованы из разностного синтеза Фурье, но не уточнялись. В табл. 1 приведены основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента. Окончательные значения факторов расходимости равны $R_1 = 0,0268$ и $R_w = 0,0346$. Координаты атомов, симметрия их позиций, заселенности и эквивалентные изотропные параметры приведены в табл. 2.

Вещества I и II изоструктурны, и по этой причине в начальной стадии уточнения структуры были использованы координаты атомов, полученные в работе [2]: атом Fe был размещен в позициях 32c и 96g, а Al и K — в позициях 32b и 16a соответственно.

Заселенность атомных позиций уточнялась совместно с другими параметрами структуры в предположении, что суммарная заселенность каждой позиции равна 1. Координаты атомов, их заселенности и тепловые параметры в I приведены в табл. 2.

Вначале были уточнены индивидуальные заселенности позиций неупорядоченных молекул воды O_w(2), O_w(3) и O_w(4) наряду с другими структурными параметрами, а позиции остальных атомов считались занятыми полностью. В результате уточнения структуры в изотропном при-

Важнейшие длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре I

Связь	d	Угол*	ω	Угол	ω
M(1)—O(1) ⁱ	2,019(2)	O(1) ⁱ —M(1)—O(1) ^l	87,09(8)	O(1)—S—O(2)	109,43(12)
M(2)—O _w (1)	2,055(2)	O _w (1)—M(2)—O _w (1) ^m	87,20(12)	O(1)—S—O(3)	110,31(13)
M(2)—O(2) ^j	2,058(2)	O _w (1)—M(2)—O(2) ⁿ	94,51(9)	O(1)—S—O(4)	109,00(12)
M(2)—O(4) ^k	2,110(2)	O _w (1)—M(2)—O(2) ^p	89,29(9)	O(2)—S—O(3)	108,04(14)
Al—O _w (4)	1,877(8)	O(2) ^r —M(2)—O(4) ^s	88,08(8)	O(2)—S—O(4)	110,33(13)
K—O(3)	3,266(3)	M(1)—O(1) ⁱ —S ⁱ	142,36(13)	O(3)—S—O(4)	109,72(14)
K—O(4)	2,881(2)	M(2)—O(2) ^j —S ^j	143,68(15)		
S—O(1)	1,484(2)	M(2)—O(4) ^k —S ^k	134,74(13)		
S—O(2)	1,474(2)				
S—O(3)	1,450(2)				
S—O(4)	1,471(2)				

* Атомы, связанные с исходными преобразованиями симметрии: ⁱ $-x+1/4, -y+1/4, z$; ^j $-x+1/2, -y+1/2, -z$; ^k $-y+1/2, x-1/4, z+1/2$; ^l $z, -x+1/4, -y+1/4$; ^m $-x+1/2, -z, -y$; ⁿ $-x+1/2, -y+1/2, -z$; ^p $x, z, y-1/2$; ^r $-x+1/2, -y+1/2, -z$; ^s $-y+1/2, x+3/4, z+1/2$.

ближении были получены довольно низкие значения факторов расходимости: $R_1 = 0,061$ по 724 независимым отражениям с $F_o > 4\sigma(F_o)$ и $R_w = 0,071$ по всем 890 независимым отражениям в изотропном приближении.

Дальнейшие уточнения структуры до полного определения типа катионов были проведены также в изотропном приближении в последовательности Al, K, Fe(2) и Fe(1).

Изотропный тепловой параметр атома Al имел завышенное значение, что могло быть обусловлено заселенностью позиции статистической смесью Al+Fe. В других вольтаитах позиция 16a обычно занимает атомы Al или Fe [3—5]. При частичном замещении атома Al атомом Fe изотропный тепловой параметр принял обычные значения.

Заселенность позиции 32b атомом K была меньше единицы, и поэтому в эту позицию был заселен также катион NH_4^+ . Уточнение структуры привело к незначительному уменьшению факторов расходимости.

Аналогичная ситуация была и с заселенностью атома Fe(2) в позиции 96g. В кристаллах других вольтаитов было найдено, что данная позиция частично или полностью занята атомами двухвалентных металлов [3, 7]. В кристалле I этими атомами могли быть атомы Mg и Zn, которые содержались в продуктивном растворе в достаточном количестве. Заселение позиции атомами Fe и Mg привело к снижению фактора расходимости до $R_1 = 0,053$ и $R_w = 0,062$, а в случае введения атома Zn уточнение структуры стало неустойчивым.

Предпочтительность вхождения магния в состав I по сравнению с цинком может быть объяснена правилом полярности Гольдшмидта, согласно которому в случае изовалентных замещений ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию [8]. Ионный радиус магния равен $0,72 \text{ \AA}$, а цинка — $0,74 \text{ \AA}$ [9].

Надо отметить, что также был рассмотрен случай заселения позиции 96g атомом Ti, при котором структура уточнялась до $R_1 = 0,033$ и $R_w = 0,042$. Распределение атомов Ti и Fe по позициям M1 и M2 соответствует формуле $\text{K}_2^{\text{M2}}(\text{Ti}_5^{2+}\text{Ti}^{3+})^{\text{M1}}\text{Fe}_2^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, что требует присутствия в кристалле катионов Ti^{2+} и Ti^{3+} . Завышенные значения тепловых параметров атома Ti, а также невозможность реализации в обычных условиях степеней окисления 2+ и 3+ атома Ti заставили нас отказаться от такой модели. Полученные для такой модели низкие зна-

чения R -факторов, вероятно, обусловлены близостью значений атомных факторов рассеяния Fe и Ti [10].

Идентичность атомных факторов рассеяния катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при значениях $\sin\theta/\lambda \geq 0,25$ не позволяет определить индивидуальные заселенности каждого катиона в случае их замещения одних и тех же кристаллографических позиций [11]. Доля катиона Fe^{3+} в позиции 96g была определена на конечной стадии уточнения структуры.

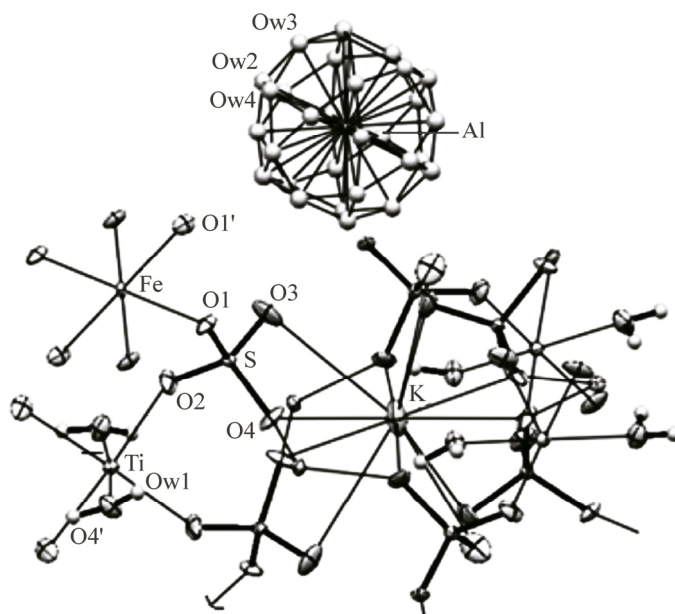
На последних этапах уточнения структуры было выяснено, что расстояние $\text{M}(1)\text{—O}$ в координационном октаэдре незначительно превышает сумму ионных радиусов ионов Fe^{3+} и O^{2-} . Это могло быть обусловлено частичным замещением катиона Fe^{3+} ионом с большим, чем катион Fe^{3+} , ионным радиусом. Ранее в работе [3] было показано, что позиция 32c может частично замещаться также катионами двухвалентных атомов (Mg, Cd). Частичное замещение атома Fe атомом Mg и уточнение структуры в анизотропном приближении привело к конечным значениям факторов расходимости: $R_1 = 0,0268$ и $R_w = 0,0346$.

Гетеровалентное замещение катиона Fe^{3+} атомом Mg привело к дефициту положительного заряда в структуре. Задание линейных уравнений для обеспечения в позиции 32c единичной заселенности и заряда 3+ не дало положительного результата. Заряд 3+ получался при суммарной заселенности позиции больше, чем единица.

Дефицит положительного заряда в позиции 32c компенсируется за счет гетеровалентного (сопряженного) частичного замещения катиона Fe^{2+} в позиции 96g катионом Fe^{3+} . Заселенности катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в позиции 96g были вычислены из системы уравнений для суммарных значений зарядов катионов и их заселенностей в этой позиции. В результате расчетов для I была получена следующая структурная формула:



Результаты и их обсуждение. Кристаллическая структура I построена из сочлененных октаэдров $\text{M}(1)\text{O}_6$ [$\text{M}(1) = (\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})$], $\text{M}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [$\text{M}(2) = (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})$] и 12-вершинников ($\text{K}^+, \text{NH}_4^+$) O_{12} , объединенных в трехмерный каркас благодаря мостиковой функции тетраэдрического иона SO_4^{2-} . В пустотах каркаса расположены катионы $[(\text{Fe}, \text{Al})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с сильно неупорядоченными аква-лигандами (см. рисунок). Параметр элементарной ячейки a кристалла I ($a = 27,246(2)$ Å) незначительно сокращен по сравнению с параметром II ($27,254(8)$ Å).



Фрагмент каркасной структуры I (штрихами отмечены симметричные атомы)

Октаэдр атома $M(1) = 0,938(8)Fe^{3+} + 0,062(8)Mg$ образован за счет шести атомов O трех SO_4^{2-} ионов, связанных взаимно инверсионной осью третьего порядка. Расстояние $M(1)—O$ в октаэдре равно $2,019(2) \text{ \AA}$ и лежит в пределах сумм ионных радиусов Fe^{3+} ($0,645 \text{ \AA}$, КЧ 6, высшее спиновое состояние), Mg^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$, КЧ 6) и O^{2-} ($1,36 \text{ \AA}$, КЧ 3) $2,005$ и $2,080 \text{ \AA}$ соответственно [9]. В II это расстояние равно $2,005 \text{ \AA}$ [2]. Сумма усредненных ионных радиусов Fe^{3+} , Mg и ионного радиуса O^{2-} имеет значение такого же порядка: $0,938(Fe^{3+}) \cdot 0,645 \text{ \AA} + 0,062(Mg)0,72 \text{ \AA} + 1,36 \text{ \AA} = 2,01065 \text{ \AA} \approx 2,011 \text{ \AA}$.

Октаэдр атома $M(2) = 0,532Fe^{2+} + 0,187Fe^{3+} + 0,281Mg$ образован за счет атомов O двух молекул H_2O и четырех анионов SO_4^{2-} , связанных попарно кристаллографической осью 2. Расстояния $M(2)—O$ в октаэдре ($2,055(2)—2,110(2) \text{ \AA}$) лежат в интервале сумм ионных радиусов ионов Mg^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) и Fe^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$, КЧ 6, высшее спиновое состояние) и O^{2-} . В II эти расстояния лежат в интервале $2,075—2,116 \text{ \AA}$. Сумма усредненных ионных радиусов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg и ионного радиуса O^{2-} равна $0,532 \cdot 0,78 \text{ \AA} + 0,187 \cdot 0,645 \text{ \AA} + 0,281 \cdot 0,72 + 1,36 \text{ \AA} = 2,098 \text{ \AA}$, что не противоречит значениям, полученным для I.

Координационный многогранник катионов (K^+ , NH_4^+) образован благодаря бидентатной координации с шестью SO_4^{2-} ионами. Расстояния $M^+—O$ в полиэдре неравнозначны ($2,881(2)$ и $3,266(3) \text{ \AA}$), что также имеет место и в структуре II.

Катионы (Al, Fe^{3+}) гидратированы тремя кристаллографически независимыми молекулами H_2O , неупорядоченными в нескольких позициях, одна из которых находится в частной позиции на оси 2. Расстояния $M^{3+}—OH_2$ в координационном полиэдре ($1,877(8)$ и $1,878(8) \text{ \AA}$) близки к сумме ионных радиусов Al^{3+} ($0,535 \text{ \AA}$, КЧ 6) и O^{2-} . Это обстоятельство, по-видимому, связано малой долей включения ($\sim 2\%$) катиона Fe^{3+} в позиции 16a.

Количество молекул H_2O в I составляет 18,9, которое в различных кристаллах вольтаита меняется от 18 до 20 [1].

Выводы. Методом РСА были определены химический состав и кристаллическая структура нового синтетического вольтаита. В кристалле обнаружено частичное замещение катиона Fe^{3+} в позиции 32c катионом Mg^{2+} . Дефицит заряда, возникающий при таком гетеровалентном замещении, компенсируется за счет гетеровалентного (сопряженного) частичного замещения катиона Fe^{2+} в позиции 96g катионом Fe^{3+} . Наблюдается также изовалентное частичное замещение катиона Fe^{2+} катионом Mg^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broemme B., Poellmann H. // Goldschmidt Conference Abstracts. – 2007. – **A123**.
2. Mereiter K. // Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. – 1972. – **18**, N 3. – P. 185.
3. Majzlan J., Schlicht H., Wierzbicka-Wieczorek M. et al. // Miner. Petrol. – 2013. – **107**, N 4. – P. 221.
4. Cooke A.H. // Proc. Roy. Soc. – 1949. – **A62**, N 2. – P. 269.
5. Oxford Diffraction Ltd. CrysAlisPro. Version.1.171.33.44, 2009.
6. Sheldrick G.M. SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement. – Germany, University of Göttingen, 1998.
7. Long G.J., Longworth G., Day P., Beveridge D. // Inorg. Chem. – 1980. – **19**, N 4. – P. 821.
8. Петьков В.И., Грудзинская Е.Ю. Изоморфизм. Твердые растворы. – Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2010.
9. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, N 5. – P. 751.
10. Hawthorne F.C. // Am. Mineral. – 1983. – **68**, N 3. – P. 287.
11. Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. // Can. Mineral. – 1995. – **33**, N 4. – P. 907.