

黄铁矿型结构的晶体化学*

何铸文 杨 忆

(中国科学技术大学研究生院 北京 100039)

提 要 本文根据特征离子坐标变化的特点,对黄铁矿型结构的微变规律性进行了讨论,作了一些规律图。总结出:成分的变化控制着 u 值的变化, u 值的变化影响着晶体结构的微变化。 u 值发生变化, MX_6 反三方柱的顶面和底面会沿 $\bar{3}$ 轴相向或相背移动, u 值增加愈接近正八面体。 u 值发生变化, $\text{X}(\text{M}_3\text{X})$ 三方锥底面的方位不变,但锥顶(X7)和锥体内的(X1)的坐标要变化,它们会沿着锥的中轴线相向或相背移动,形成扁平型的三方锥。最后得出:当成分变化时,X离子的移动是按照 $X=Y=Z$ 的直线方程进行的。

键 词 黄铁矿 晶体化学 结构微变 离子坐标法 移动轨迹

黄铁矿是一个重要的硫化物矿物。它的晶体结构首先由Bragg (1914), Parker 和 Whitehouse (1932) 测定。以后 Elliott^[1], Brostigen 和 Kjekshus^[2]重新进行了测定和修正。在最近一段时期中,各种成分的黄铁矿型的二硫化物、二硒化物等许多化合物的晶体结构也测定出来了。本文利用特征离子坐标变化的规律^[3]来讨论黄铁矿型化合物的一些晶体化学问题。

1 黄铁矿的晶体结构

黄铁矿为二硫化合物,其成分为 FeS_2 。它的晶体结构属 $Pa\bar{3}$ 空间群。结构中Fe的配位数为6,它由6个S离子包围构成八面体形状的 FeS_6 配位多面体;S的配位数为4,它与3个Fe和1个S相联,构成四面体状的多面体。结构中的各个 FeS_6 配位多面体相互共顶联结,形成黄铁矿型的晶体结构(图1)。

2 黄铁矿型晶体结构中各离子的几何关系

2.1 黄铁矿型晶体结构中的 MX_6 八面体

在黄铁矿晶体结构中,M阳离子位于4a位置,它的坐标是(0,0,0)等(即位于 $\bar{3}$ 轴的反伸点上),这个位置和对称($\bar{3}$)不随成分的变化而变化,八面体角顶上的X离子的坐标是变化的,它会同步地按 $\bar{3}$ 的对称规律进行变动。这样,它就形成一个反三方柱的配位体,其变形可用八面体的扁平角(Φ)来表征。

2.2 黄铁矿型晶体结构中的 $\text{X}(\text{Fe}_3\text{X})$ 四面体

在黄铁矿晶体结构中,X离子位于8c位置,它的坐标是(u, u, u)等(即位于 $\bar{3}$ 轴的非反伸点上),这个位置的坐标是变化的,它会在两个反伸点之间进行变动。这样,它就形成

ISSN 1000-4734 1995年4月收稿 1995年6月改回

第一作者简介 何铸文 男 1934年生 教授 矿物物理、晶体结构专业

* 国家自然科学基金资助项目(编号:49372091)

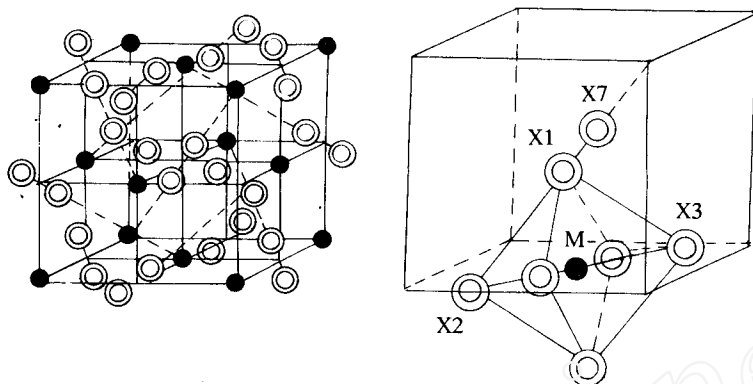


图 1 黄铁矿型的晶体结构

Fig. 1. Crystal structure of pyrite.

一个扁平的三方锥多面体。它的变形可用 $(M_2-X_7) / (M-M)$ 、 $(M-X_1) / (X_7-X_1)$ 比值或者用 $(X-X-M)$ 度来表征。

2.3 结构中各离子的几何关系

2.3.1 结构中各离子的几何关系 根据结构中各离子的几何关系可以得出下列的公式

$$(M-X_1) / a = \sqrt{(3u^2 - 2u + 0.5)} \quad (1)$$

$$(X_7-X_1) / a = 1.732\ 05 (1-2u) \quad (2)$$

或 $u = 0.5 - 0.288\ 68 (X_7-X_1) / a \quad (3)$

$$(M-X_1) / (X_7-X_1) = 0.577\ 35 \sqrt{(3u^2 - 2u + 0.5)} / (1-2u) \quad (4)$$

$$(M-M) = 0.707\ 1a \quad (5)$$

$$(X_1-X_2) / a = \sqrt{(8u^2 - 6u + 1.5)} \quad (6)$$

$$(X_1-X_3) / a = \sqrt{(4u^2 - 2u + 0.5)} \quad (7)$$

$$(X_1-X_2) / (X_1-X_3) = \sqrt{[1 + (1-2u)^2 / (4u^2 - 2u + 0.5)]} \quad (8)$$

$$(M_2-X_7) / a = \sqrt{(3u^2 - 4u + 1.5)} \quad (9)$$

从 (1)、(2) 式可以看出, $(M-X_1) / a$ 数值随 u 值而增加, $(X_7-X_1) / a$ 数值则随 u 值而减少。从 (4) 式得出, 当 u 值等于 0.379 88 时, 这两个数值相等, 这时是一个等键长的结构。从 (8) 式得出, 当 $(X_1-X_2) / (X_1-X_3)$ 比值等于 1 时, MX_6 八面体是一个正八面体。这时式中 $(1-2u)^2$ 数值必为正数, 这样比值必大于 1, 反三方柱就一定是扁平形的。

2.3.2 MX_6 反三方柱配位体的变形 在 MX_6 反三方柱中, 其顶面与底面必与 $\bar{3}$ 轴垂直, 因此它们的平面方程分别是

$$\begin{aligned} X-Y+Z &= u \\ X-Y+Z &= -u \end{aligned} \quad (10)$$

当 u 值发生变化, MX_6 反三方柱配位体的顶、底面之间的距离会随 u 发生变化, 其关系为

$$d = 1.154\ 8u \quad (11)$$

它的变形可用八面体的扁平角 Φ 来表征, 根据几何关系,

$$\cos(\Phi) = 0.577\ 35u / \sqrt{(3u^2 - 2u + 0.5)} \quad (12)$$

当(12)式中的 $u/\sqrt{(3u^2-2u+0.5)}$ 项等于1时, $u=0.5$, $\Phi=54.736^\circ$, 配位体为正八面体, 而各样品的 u 值都小于0.5, 这时 $u/\sqrt{(3u^2-2u+0.5)}$ 比值就都小于1, 算出来的 Φ 值都大于 54.736° , 这样(12)式表明八面体都应形变为扁平形的反三方柱。

2.3.3 X (M₃X) 三方锥多面体的变形 在 X (M₃X) 三方锥多面体中, 三方锥底面的方程为

$$X+Y+Z=1 \quad (13)$$

当 u 值发生变化, 其方位和位置都不变, 但三方锥的锥顶 (X7) 和锥体内的 (X1) 的坐标要变化, 它们会沿着锥的中轴线移动, 这样, (X7-X1-M) 角、(M2-X7)/(M-M) 比值和 (M-X1)/(X7-X1) 比值就要变化。三方锥的变形便可用式(4)、(14)、(15)表示

$$\cos (X7-X1-M)=0.577\ 35\ (6u^2-5u+1) / [(1-2u) \sqrt{(3u^2-2u+0.5)}] \quad (14)$$

$$(M2-X7)/(M-M)=1.414\ 2\ \sqrt{(3u^2-4u+1.5)} \quad (15)$$

从(15)式可以看出, 当 $(M2-X7)/(M-M)=1$, 它是一个正四面体, u 应等于0.333 33。但在各实例中, u 值都大于0.333 33, 这样, $(M2-X7)$ 都比 $(M-M)$ 小, 因此在外形上, 三方锥都应是扁平状的。但是在三方锥多面体的内部, 由于 $(M-X1)/(X7-X1)$ 的比值可以从0.86变化到1.24, 也就是说, X1点的位置会沿着 $\bar{3}$ 轴 (即三方锥的中轴) 移动, 当比值等于1时, u 应该等于0.379 88。表中的 u 值是从0.36到0.4。于是 $(M-X1)/(X7-X1)$ 的比值便成为我们分区的基础。

2.4 几个变化规律图

作者利用各种参数作了两种类型的关系图。

2.4.1 u 值与其它参数的关系图 以 u 值作纵坐标, 其它参数作横坐标作图 (图2, 3)。从这些关系图中可以看出:

(1) 各投影点在图上呈直线或曲线分布, 各点按 u 值的大小顺序排列, 它们或呈正的斜率或呈负的斜率。各种关系可用方程表示

u 与 $(M-X1)/a$ 的关系为

$$u=4\ 716 [(M-X1)/a]^3-5\ 991.88 [(M-X1)/a]^2+2\ 539.89 [(M-X1)/a]-358.795 \quad (16)$$

u 与 $(X7-X1)/a$ 的关系为

$$u=-0.288\ 675 [(X7-X1)/a]+0.5 \quad (17)$$

u 与 Φ 的关系为

$$u=0.001\ 248\ 37\Phi^2-0.160\ 894\Phi+5.515\ 27 \quad (18)$$

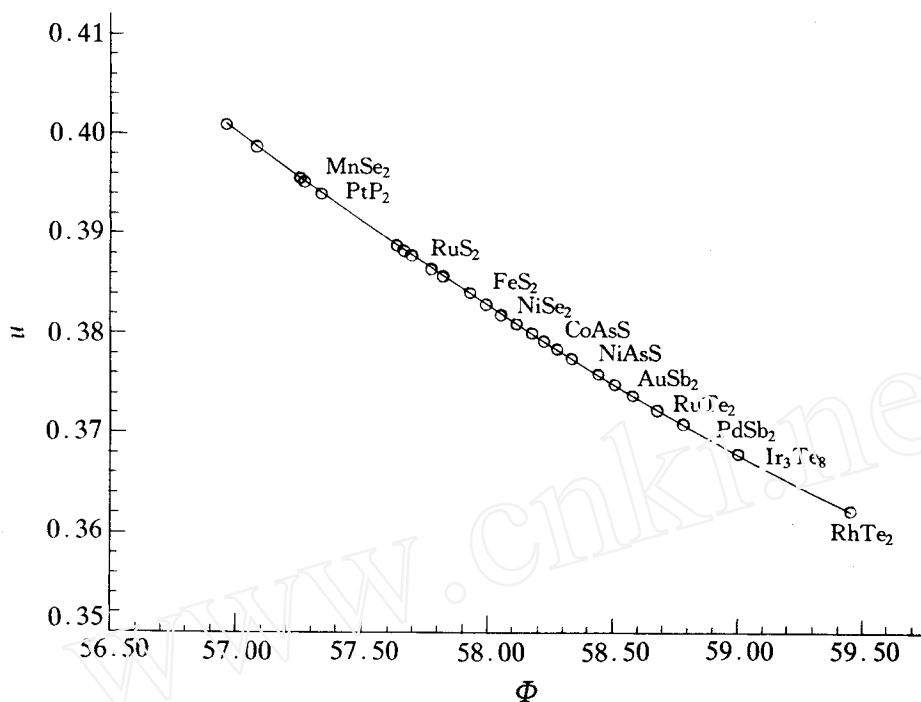
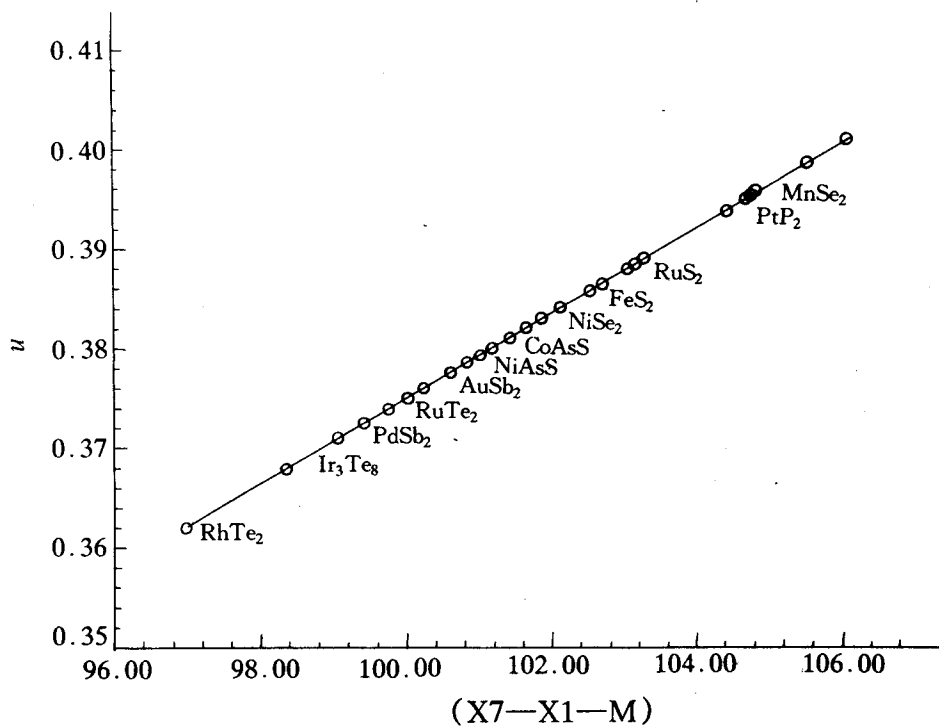
u 与 $(X7-X1-M)$ 的关系为

$$u=0.000\ 014\ 849 (X7-X1-M)^2+0.001\ 275\ 553 (X7-X1-M)+0.098\ 850\ 6 \quad (19)$$

u 与 $(M-X1)/(X7-X1)$ 的关系为

$$u=0.106\ 811 [(M-X1)/(X7-X1)]^3-0.434\ 553 [(M-X1)/(X7-X1)]^2+0.658\ 456 (M-X1)/(X7-X1)+0.049\ 171\ 2 \quad (20)$$

u 与 $(X7-M)/(M-M)$ 的关系为

图2 u 值与 Φ 值关系图Fig. 2. The relationship between u value and Φ value.图3 u 值与 X7-X1-M 关系图Fig. 3. The relationship between u value and X7-X1-M.

$$u = 0.170\,755[(X7-M)/(M-M)]^2 - 0.039\,226\,2[(X7-M)/(M-M)] + 1.001\,85 \quad (21)$$

(2) 在 $u=0.38$ 处是分界点, 可分成三个区, 即 $(M-X1) > (X7-X1)$ 区; $(M-X1) \cong (X7-X1)$ 区和 $(M-X1) < (X7-X1)$ 区。

2.4.2 其它参数之间的关系图 例如 $(M-X1)/a$ 值与 $(X7-X1)/a$ 值关系图 (图4), 各投影点成一曲线分布, 它们的顺序与 u 值的大小顺序一致。其方程为

$$(M-X1)/a = 0.287\,502[(X7-X1)/a]^2 - 0.335\,962[(X7-X1)/a] + 0.506\,15 \quad (22)$$

图中也可分成三个区。

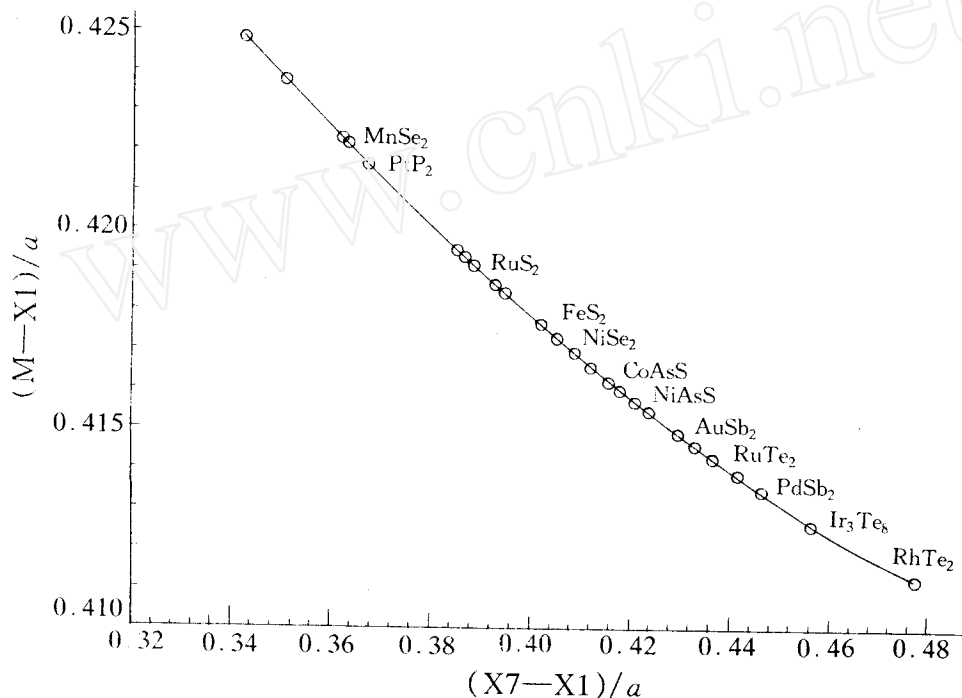


图4 $(M-X1)/a$ 与 $(X7-X1)/a$ 关系图

Fig. 4. The relationship between $(M-X1)/a$ and $(X7-X1)/a$.

3 成分变化时结构的变化和 X 离子的移动轨迹

3.1 成分变化对结构微变化的影响

在黄铁矿结构中, M 阳离子占据着特殊位置, 成分变化时它的对称和坐标都不会改变, X 离子则不同, 在成分变化时它会沿 $\bar{3}$ 轴移动, u 值便发生变化, 从而导致 MX_6 反三方柱和 $X(M_6X)$ 三方锥的不同反应, 产生结构的变化。

黄铁矿型晶体结构中, 两个 X 离子先键络成对, 然后再与金属离子形成键。我们知道, S—S 键、Se—Se 键、P—P 键和 As—As 键含有较高的共价键成分, 键长较短, 而 Te—Te 键、Sb—Sb 键和 Bi—Bi 键则含有较高的金属键成分, 键长较长。这样, 与 P、As、S、Se 形成的化合物, 阳离子的半径都大于 P、As、S、Se 等阴离子的共价半径, 键长比值 $(M-X1)/$

(X7-X1) 就大于 1。而与 Sb、Bi 和 Te 形成的化合物, 金属原子的原子半径远远小于 Sb、Bi、Te 的原子半径, 键长比值 $(M-X1) / (X7-X1)$ 自然就小于 1 (其中只有 $MnTe_2$ 为例外)。现以 $(M-X1) / (X7-X1)$ 的比值关系分成三个区, 即 $(M-X1) > (X7-X1)$ 区、 $(M-X1) \cong (X7-X1)$ 区和 $(M-X1) < (X7-X1)$ 区, 进行讨论。

3.1.1 $(M-X1) > (X7-X1)$ 区 在这一区中, 键长比值 $(M-X1) / (X7-X1)$ 大于 1, 即阳离子的半径要大于阴离子的半径, u 值在 0.38 到 0.4 之间, 对于三方锥多面体来说, X1 的位置较高, $(X7-X1-M)$ 角较大。八面体变形较小, 所以 Φ 角接近 54.736° 。这样, 属于这区的化合物是二硫化物、二砷化物、二硒化物和二磷化物。

3.1.2 $(M-X1) \cong (X7-X1)$ 区 在这一区中, 键长比值 $(M-X1) / (X7-X1)$ 接近 1, 即阳离子的半径等于阴离子的半径, u 值在 0.378 到 0.38 之间, 这时在结构中, 各种参数的数值都在中等的位置, 属于这区的化合物较少, 它们是 Co 的二硒化物, Co、Ni 的硫砷化物和 Ir 的硫锑化物。

3.1.3 $(M-X1) < (X7-X1)$ 区 在这一区中, 键长比值 $(M-X1) / (X7-X1)$ 小于 1, 即阳离子的半径要小于阴离子的半径, u 值小于 0.378, 这时对于三方锥多面体来说, X1 的位置较低, $(X7-X1-M)$ 角较小。八面体变形较大, 所以 Φ 角较大, 它远离 54.736° 。这样, 属于这区的化合物是 Ru、Pd、Os、Pt、Au 的二锑化物和二碲化物。

于是我们就可以得出, 阴离子的种类 (或者说是化学键的类型) 是影响结构微变的第一个因素, 阳离子的种类是影响结构微变的第二因素。

3.2 X 离子的移动轨迹

在黄铁矿型结构中, u 值的变化影响到 MX_6 反三方柱配位体和 $X(M_3X)$ 三方锥多面体的变化。

在 MX_6 反三方柱配位体中, 根据各个 MX_2 化合物的 u 值, $(X1)$ 离子坐标的变化范围是从 $(0.36, 0.36, 0.36)$ 到 $(0.4, 0.4, 0.4)$ 。设初始点 X1 的坐标为 u_0 , 位移后 X1' 点坐标 (x') 与 X1 点坐标的差值为 Δ , 这时可得出

$$x' = u_0 + \Delta \quad (23)$$

求出 MX_6 八面体中各个 X 离子的 x 坐标与一系列的 x' 坐标并把它标在图上, 用线段将相应的点联起来, 便会得出中心相同但大小不同的一系列的反三方柱图形, 这样 MX_6 八面体的形变图便可作出来了 (图 5)。从图中可以看出, 在反三方柱形变的同时, 它会绕 $\bar{3}$ 轴转动 (很微量)。

在我们讨论 X 离子的移动轨迹时, 三方锥多面体的变化更为典型。在三方锥多面体中, 三方锥底面的方程为

$$X + Y + Z = 1 \quad (13)$$

X7、X1 对阴离子都位于三方锥的中轴线上, 这中轴线的方程为

$$X = Y = Z \quad (24)$$

当 u 值发生变化时, 三方锥底面的方位和位置都不变, 三方锥的中轴线也不变, 只是 X7 和 X1 点会沿着中轴线以 X7-X1 键的中点作相向 (或相背) 的移动。 $(X7)$ 离子的变化范围是从 $(0.64, 0.64, 0.64)$ 到 $(0.6, 0.6, 0.6)$ 。设 X7 点的坐标为 $(1-2u_0)$, X7' 点坐标 (x') 与 X7 点坐标的差值为 Δ , 这时也就得出

$$x' = (1 - 2u_0) - \Delta \quad (25)$$

求出 $X (M_3X)$ 三方锥体中各个 X 离子的 x 与 x' 坐标并把它标在图上，用线段将相应的点联起来，这时 $X (M_3X)$ 三方锥体的形变图便可作出来了（图6）。

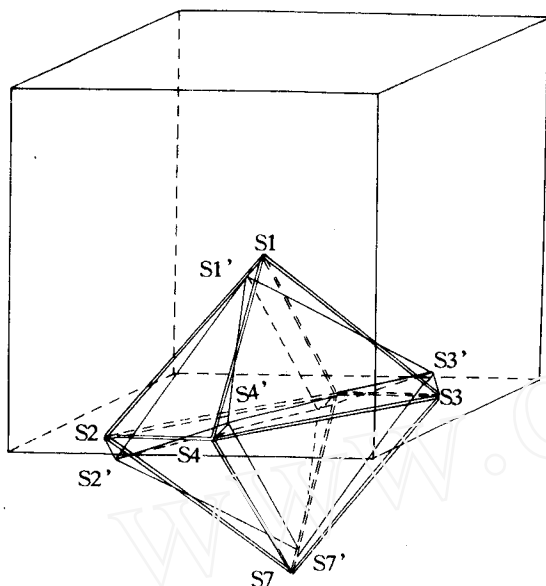


图5 成分改变时，黄铁矿型结构八面体中 X 离子的移动轨迹

Fig. 5. The move orbit of the X ion of the octahedron of the pyrite structure during composition change.

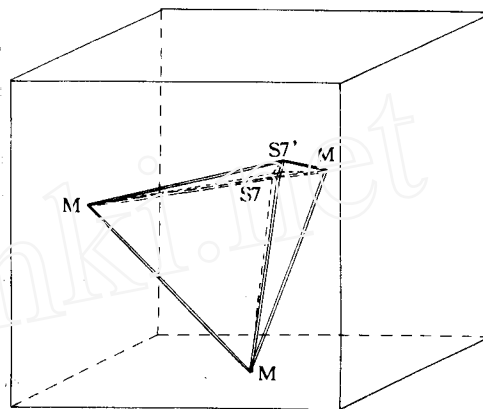


图6 成分改变时，黄铁矿型结构三方锥中 X 离子的移动轨迹

Fig. 6. The move orbit of the X ion of the trigonal pyramid of the pyrite structure during composition change.

最后，我们根据上述的讨论就可以得出黄铁矿结构中 X 离子的运动方程

$$\begin{cases} x' = u_0 + \Delta \\ y' = u_0 + \Delta \\ z' = u_0 + \Delta \end{cases} \quad (26)$$

我们按照这个方程对黄铁矿结构图中的各个 $(X-X)$ 点分别表示出它们的移动位置，这就可得出成分不同时黄铁矿型结构的运动图形。最后，我们便可认为，当成分变化时， X 离子的移动是按照 $X=Y=Z$ 的直线方程和 $Pa\bar{3}$ 对称进行的，对于不同成分的黄铁矿型结构，各有它自己的变化范围就是了。

参 考 文 献

- 1 Elliott N. Interatomic distances in FeS_2 , CoS_2 , and NiS_2 . *J. Chem. Phys.*, 1960, 33: 903~905
- 2 Brostigen G. & Kjekshus A. Bonding schemes for compounds with the pyrite, marcasite, and arsenopyrite type structures. *Acta Chem. Scand.*, 1970, 23: 2993~2012
- 3 何铸文. 辉石晶体结构的微变化及晶体结构微变化的特征离子坐标表示法. *矿物学报*, 1989, 9 (4): 304~311

CRYSTAL CHEMISTRY OF PYRITE-TYPE STRUCTURES

He Zhuwen Yang Yi

(Graduate School, China University of Science and Technology, Beijing, 100039)

Abstract: This paper discusses the microvaried regularities of the pyrite-type crystal structures, in terms of the characterized ion coordinate and also discusses the move orbit of X ion during the composition change.

The sites occupied by M cations in the pyrite unit cell are the special sites. These sites are therefore fixed. The oxygen, on the other hand, occupies the general sites. Only one parameter, conventionally called u , needs to be determined. As the composition or temperature changes, only the coordinate of X ions will change, which would cause the change of whole structure.

Some diagrams are presented, including the diagrams of correlation between the u value and the $(M-X)/a$, Φ value. In the diagrams the projection points fall in 3 regions according to u values, and they are controlled by the size of M cations.

Key words: pyrite; crystal chemistry; structure microvariation; move orbit