

마그네사이트 ($MgCO_3$) 의 結晶構造에 관한 연구

吳 基 東

釜山大學校 工科大學
(1975年 8月 1日 接受)

Studies on the Crystal Structure of Magnesite

Ki-Dong Oh

College of Engineering, Busan National University

(Received August 1, 1975)

ABSTRACT

The crystal structure of synthetic magnesite has been studied by X-ray method. Magnesite is trigonal $R\bar{3}c$, with $a=4.637\text{\AA}$, $c=15.023\text{\AA}$ and $Z=6$. Intensity data were collected with a Rigaku automated four-circle diffractometer and Mo- $K\alpha$ radiation. The structure was refined by the full-matrix least squares method using anisotropic thermal parameters. The final R index for 234 reflections is 0.037.

The C-O and Mg-O bond lengths were 1.283 and 2.105 \AA , respectively. The interatomic angles of three kinds of O-Mg-O were 88.25, 91.75 and 180.00 $^\circ$, respectively. It is clarified that the distortion of the Mg-O₆ octahedron in magnesite is smaller than that of Ca-O₆ in calcite.

1. 서 론

마그네시아(MgO)는 매우 중요한 鹽基性耐火材料이다. 이 마그네시아의 주요한 광산원료는 마그네사이트($MgCO_3$)인데 마그네사이트의 構造에 관한 보고가 없으므로 單結晶 X-線寫眞法으로 마그네사이트의 構造를 解析하고 그 結果를 前報¹⁾로 보고 하였다. 寫眞法에서는 Cu- $K\alpha$ 線을 사용하였으므로 O-層 Weissenberg 사진에 나타난 independent reflection의 數는 61個였다. 反射數도 적고 또한 얻어진 反射強度의 精度도 충분하지 못하여 酸素原자의 X-parameter는 0.2754(17)로 그 標準偏差가 컸다.

본 연구에서는 寫眞法으로 얻은 실험치의 精度를 높이기 위하여 마그네사이트의 單結晶을 4軸型 單結晶 X-線回折計를 사용하고 counter法으로 反射強度를 測定하였다. 또한 短波長의 Mo- $K\alpha$ 線을 사용하여 測定

가능한 逆格子點을 늘리어 反射의 數를 많이 얻고 마그네사이트中的 各原자의 熱振動의 영향을 검토하였다.

2. 실험 및 결과

2-1 格子定數와 空間群

粉末 X-線法으로 測定한 합성마그네사이트²⁾의 28個의 回折線을 六方晶系로 취하고 最小 2乘法으로 계산한 합성마그네사이트의 格子定數는

$$a=4.6369(7)\text{\AA}, c=15.0230(37)\text{\AA}$$

였다.

마그네사이트의 結晶面에 의한 反射의 消滅則³⁾은 (hkl) 에 $-h+k+l=3n$ 이고, $(00l)$ 에 $l=6n$ 이다. 單結晶 X-線法으로 촬영한 마그네사이트의 振動寫眞上에 대칭성이 확인되었으므로 마그네사이트의 空間群은 $R\bar{3}c$ 임을 weissenberg 사진으로 決定하였다.

2-2. 反射強度의 測定

본 연구에 사용한 실험장치는 理學電機社製의 4軸型 單結晶 X-線回折計이다. 約 80 μ 의 합성마그네사이트를 사용하여 Mo-K α 線으로 h를 0~11, k를 -11~11, l를 0~36의 範圍內의 反射強度를 전부 측정하였다. 反射의 測定條件은 $\frac{1}{2}^\circ$ min의 走査速度로, $\theta-2\theta$ 走査法에 의하였다. 52個의 測定值마다 3個의 標準反射를 측정하고 單結晶이 測定位置로부터 움직였는가를 標準反射強度의 變化로 조사하였는데 變化는 나타나지 않았다. 마그네사이트 결정의 外形은 菱面體의 粒狀이고 吸收係數, $\mu R=0.03$ 이므로 吸收의 補正은 行하지 않았다.

2-3. Parameter의 精密化

상술한 測定範圍內에서 反射強度가 零이 아닌 524個의 反射를 얻었다. 對稱同價인 反射의 平均値를 취하였더니 234個의 independent reflection 이 되었다. 寫眞法으로 求한 마그네사이트의 X-Parameter, 0.2754(17)를 初期値로 取하고 full-matrix 最小 2 乘法으로 非等方性 溫度因子를 사용하여 精密化하였다. 모든 構造因子에 대하여 weight factor $w=1.0$ 을 적용하였다. 이때의 변수는 酸素原子의 X-parameter 가 1개, 酸素의 溫度因子가 4개, Mg의 溫度因子가 2개, C의 溫度因子 2개, scale factor 1개를 합계하면 10개의 변수로 된다. 非等方性 溫度因子는 2次 tensor로 일반적으로 6개의 변수를 함유하고 있다. 酸素原子는 2회 回轉軸上에 있으므로 4개의 변수로 된다. Mg와 C는 3회 回轉軸上에 있으므로 각각 2개의 변수로 된다. 數사이클(cycle)의 精密化를 行하였더니 Table 1과 같이 되었다. 이때의 parameter를 Table 2에 표시하였다. 信賴度因子인 R는 3.7%이고 酸素原子의 X-parameter는 0.2767(2)이다. 이때의 C-O 原子間의 結合距離는 1.283(1) Å 이었다. Fig. 1은 C軸방향으로 투영

Table 2. Positional and thermal parameters of magnesite. Standard deviations are shown in parentheses.

Parameters	Atoms		
	Mg	C	O
x	0	0	0.2767(2)
y	0	0	0
z	0	1/4	1/4
β_{11}	0.0063(4)	0.0072(8)	0.0059(3)
β_{22}	—	—	0.0091(4)
β_{33}	0.00060(3)	0.00052(6)	0.00083(3)
β_{23}	—	—	-0.00027(9)

한 마그네사이트의 구조이다.

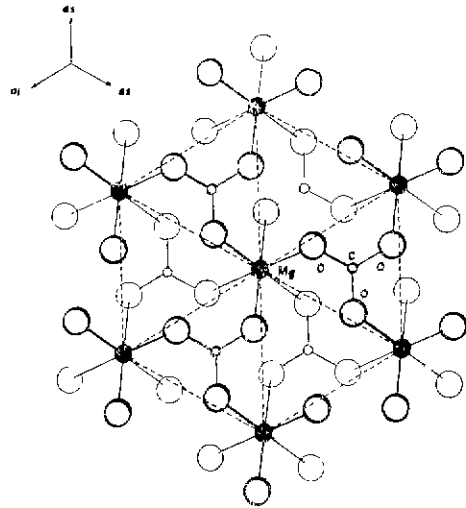


Fig. 1. Crystal structure of magnesite projected on (001). Only atoms between $z=-1/12$ and $1/12$ are shown.

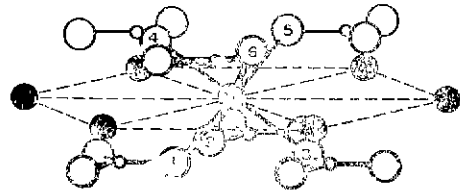


Fig. 2. Interatomic distances and angles in magnesite and calcite. Standard deviations are given in parentheses.

	magnesite	calcite*
M-O	2.105(1) Å	2.356(1) Å
C-O	1.283(1)	1.283(1)
O ₁ -O ₂	2.931(1)	3.261(2)
O ₁ -O ₆	3.022(1)	3.402(1)
O ₁ -M-O ₂	88.25(2)°	87.57(3)°
O ₁ -M-O ₆	91.75(2)	92.43(3)
O ₁ -M-O ₃	180.00(2)	180.00(3)

*after Chessin, et al.

2-4. 原子間距離와 角度

마그네사이트의 構造가 決定되었으므로 原子間의 距離와 角度를 계산하였다. Parameter는 全體의 反射로부터 求한것을 사용하였다. 또한 칼사이트(CaCO₃)의 值도 Chessin⁴⁾ 등의 메타에 의하여 산출하였다. 칼사이트의 格子定數는 $a=4.9900(2)$, $c=17.002(1)$ Å 이고

酸素原子的 X-parameter 는 0.25706(33)이다. 마그네사이트와 칼사이트의 原子間거리와 각도를 계산한 결과를 Fig. 2에 표시하였다.

3. 고찰

마그네사이트의 결과를 Chessin 등의 결과와 비교하면 매우 흥미있다. 陽이온과 酸素원자와의 결합거리인 M-O는 마그네사이트의 경우 2.105(1)Å, 칼사이트의 경우 2.356(1)Å이다.

C-O의 결합거리는 마그네사이트와 칼사이트의 경우 다같이 1.283(1)Å이다. O-O의 거리는 2종류있다. 짧은 쪽인 O₁-O₂는 Fig. 2중의 C軸에 垂直인 八面體의 正삼각형의 邊에 상당하고, 마그네사이트의 경우 2.931(1)Å, 칼사이트의 경우 3.261(2)Å이다. 긴 쪽인 O₁-O₆는 C軸과 약 20°의 기울기로 交叉하는 面內的 2等邊삼각형의 邊에 상당하는데 마그네사이트의 경우 3.022(1)Å, 칼사이트의 경우 3.402(1)Å이다. 이와같이 6配位로 되어있는 M-O 八面體가 理想的인 正八面體로부터 歪(歪) 있고 O-M-O의 原子間角度는 90°로부터 약간 歪(歪) 있다. 中心의 陽이온으로부터 C軸에 垂直인 正삼각형의 邊을 보는角 O₁-M-O₂는 마그네사이트의 경우 88.25(2)°, 칼사이트의 경우 87.57(3)°이다. 2等邊삼각형의 等邊을 보는角, O₁-M-O₆는 마그네사이트의 경우 91.75(2)°, 칼사이트의 경우 92.43(3)°이다.

以上과 같이 마그네사이트의 Mg-O 八面體는 C軸방향으로 늘어나고 또한 약간 歪(歪)된 八面體로 되어있음을 究明하였다. 칼사이트의 경우 Ca-O 八面體가 마그네사이트의 경우보다 丸(丸) 더 歪(歪)된 八面體로 되어있음을 밝혀냈다.

다음은 模型 反射를 사용하여 얻은 산소원자의 熱振動에 대한 고찰을하였다. 일반적으로 溫度因子, T는 다음 식으로 표시된다.

$$f = f_0 T \tag{1}$$

여기서 f₀는 정지한 원자의 原子散亂因子이다. 실제 結晶内部에 있는 原子의 散亂因子, f는 熱振動의 효과를 고려하면 위식으로 표시된다. 非等方性熱振動의 경우

$$T = \exp \left\{ -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{31}lh) \right\} \tag{2}$$

로 近似되어 溫度因子의 係數는 2次 tensor 形式으로 취급된다. 이 熱振動으로 원자가 空間에서 어떤 움직임에 對應하는가를 살펴보면, 平均位置의 周圍에 있는

原子의 分布函數는 非等方性의 경우 橢圓體의 主軸방향으로 座標軸을 적당히 선택하면

$$\phi(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \exp \left\{ - \left(\frac{\xi_1^2}{2\sigma_1^2} + \frac{\xi_2^2}{2\sigma_2^2} + \frac{\xi_3^2}{2\sigma_3^2} \right) \right\} \tag{3}$$

과 같이 Gauss 分布函數로 표시할 수 있다.

이 分布函數에서 확율이 50%인 마그네사이트중의 酸素原자의 橢圓體의 主軸과 그 방향을 Table 3에 표시하였다. Table 3의 R₁은 橢圓體의 主軸의 하나라 a軸에 일치한다. R₂, R₃는 a軸에 垂直인 平面內에 있다. R₃과 c軸이 이루는 角을 α로 표시하였다. 마그

Table 3. The r. m. s. component of thermal displacement (Å) of magnesite and calcite*.

	Magnesite		Calcite**	
	Mg	C	O	O
R ₁	0.072(4)	0.077(8)	0.063(7)	0.032(9)
R ₂	0.072(4)	0.077(8)	0.084(5)	0.089(7)
R ₃	0.083(4)	0.077(8)	0.099(3)	0.155(4)
α(°)	—	—	19(2)	48(2)

*R₁ and R₂ of Mg and C are on the plane normal to the c axis. R₃ of Mg and C, and R₁ of O coincide with the c axis, and the a axis, respectively. An angle α is defined as the angle which R₃ of O makes with the c axis, and this is measured from the positive c direction toward the negative b⁺ direction.

**The parameters of oxygen atoms in calcite were determined from the reflections with h≠0, k≠0 and l=2n+1 (after Chessin et al.).

네사이트와 칼사이트의 酸素原자의 橢圓體를 비교하면 어느 경우도 R₂, R₃는 R₁보다 크고, 산소원자의 熱振動은 a軸에 垂直인 面內에서 더 크다는 것이 判(判)되었다. 이것은 M-O 原子로 이루어진 八面體가 理想的인 正八面體로부터 약간 C軸방향으로 늘어나고, 또한 歪(歪)된 八面體를 이루고 있는 것과 對照해서 그 隙間을 카바(cover)하도록 산소원자의 電子雲이 펼쳐져 있는 것 같다. 또 Z=0, Z=1/2의 面內에는 陽이온만이 있는데 마그네사이트의 경우는 Mg-Mg의 원자간거리가 4.637Å, 칼사이트의 경우는 Ca-Ca의 원자간거리는 4.990Å이다. 이들 陽이온間的 反撥力을 遮蔽할 수 있도록 산소원자의 電子雲이 a軸에 垂直으로 펼쳐져 있는 것 같다. 칼사이트의 경우는 마그네사이트에 比해서 R₃가 크다. 산소이온 반경을 1.40Å라 하면, 마그네사이트의 Mg²⁺은 0.70Å, 칼사이트의 Ca²⁺은 0.96Å이다. 이

들의 값으로부터 이온반경 비를 계산하면 $Mg^{2+}/O^{2-} = 0.500$, $Ca^{2+}/O^{2-} = 0.686$ 이다. 칼사이트의 경우는 8 배위의 立方體의 極小半徑比, 0.732에 近似한 값이고 6 배위의 八面體에서는 隙間이 생긴다고 생각된다. 따라서 산소원자의 電子雲은, 이 隙間을 카바하도록 c 軸으로부터 48° 의 方向으로 크게 늘어나있다. 이 角度는 c 軸이 수직인 산소원자의 正삼각형과 Ca-O 이 만 드는 角인 36° 와 거의 같다. a 軸에 대하여 수직인 面內에 잇는 마그네사이트와 칼사이트의 산소원자의 R_0 와 R 의 橢圓體를 Fig. 3에 표시하였다.

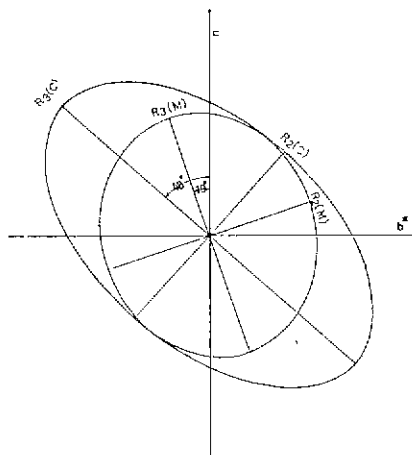


Fig. 3. Oxygen thermal ellipsoids of magnesite[R(M)] and calcite [R(C)] viewed along a-axis.

산소원자의 熱振動의 主軸은 마그네사이트에서는 0.063, 0.084와 0.099Å 이고, 칼사이트에서는 0.032, 0.089와 0.155Å 이다. 마그네사이트중의 산소원자의 熱振動橢圓體는 斜方晶系의 碳酸鹽⁽⁷⁾처럼 扁球이다. 그러나 칼사이트의 熱振動橢圓體는 a 軸方向으로 압축되고 다른 方向으로는 늘어나있다. Ca^{2+} 은 八面體의 上層係數이므로 Ca^{2+} 은 산소원자에 의해서 충분히 遮蔽되어 있지 않다. 따라서 칼사이트의 電子雲은 陽이온-陽이온의 상호작용을 遮蔽할 수 있도록 크게 늘어나 있는것 같다.

4. 결 론

(1) 약 80μ 의 합성마그네사이트 單結晶의 反射強度를 Mo-K α 線을 사용한 4 軸型單結晶 X線回折計로 측정하였다. 얻어진 234개의 反射強度에 非等方性溫度因자를 사용하고 full-matrix 최소 2승법으로 마그네사이트의 構造를 精密化하였다. 그 결과 유일한 parameter인 산소원자의 X-parameter는 0.2767(2)로 되었고 이때의 R因자는 3.7%였다.

(2) 6 배위인 Mg-O 八面體는 중심의 陽이온으로부터 c 軸에 수직인 正삼각형의 邊을 보는 角이 $88.25(2)$ 이다. c 軸과 약 20° 의 기울기로 交叉하는 面內의 2 등면 삼각형의 等邊을 보는 角은 $91.75(2)^\circ$ 이므로 이상적인 正八面體로부터 약간 찌그러지고, c 軸방향으로 늘어난 八面體임이 분명하게 되었다. 마그네사이트의 경우는 칼사이트의 경우보다 八面體가 찌그러지는 程度는 值少하다.

(3) 마그네사이트 單位格子中의 산소원자의 熱振動을 非等方性溫度因자의 值로 검토하였더니 a 軸에 수직인 面內에서는 거의 圓板狀으로 振動하고 있음이 밝혀졌다.

謝 辭

본 연구를 수행하는도중 적절한 助言과 敎示를 하여 주신 東京工業大學 工業材料研究所 敎授 岩井津一博士 및 同助手 森川日出貴博士에게 謝意를 表한다. 4 軸型 單結晶 X-線回折計의 便宜를 제공하여 주신 東京大學 藥學部敎授 飯高洋一博士에게 謝意를 表한다.

構造解折의 計算은 UNICS 프로그램을 사용하여 東京工業大學 大型電子計算機센터의 HITAC 8700으로 행하였다.

References

- 1) 吳基東, "마그네사이트($MgCO_3$)의 構造解折" 釜山大, 生技研, 研報 14輯 209-213 (1975).
- 2) Oh, K. D., H. Morikawa, S. Iwai, and H. Aoki, "Hydrothermal growth of magnesite single crystals" Amer. Mineral., 58, 339-340 (1973).
- 3) Norman, F. M. H., and K. Lonsdale, "International Tables for X-ray Crystallography" vol. 1, p. 275, Kynoch Press Birmingham, England (1969).
- 4) Chessin, H., W. C. Hamilton, and B. Post, "Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite" Acta Crystallogr., 18, 689-693 (1965).
- 5) Sakurai, T., "Universal Crystallographic Computation Program System" Crystallographic Society, Japan (1967)
- 6) De Villiers, J. P. R., "Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite" Amer. Mineral., 56, 758-767 (1971).
- 7) Dal Negro, A., and L. Ungaretti, "Refinement of the crystal structure of aragonite" Amer. Mineral., 56, 768-772 (1971).