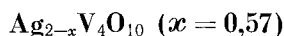


Ю. Н. ДРОЗДОВ, Э. А. КУЗЬМИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВАНАДАТА СЕРЕБРА



Кристаллы этого ванадата серебра, выращенные в лаборатории гидро-термального синтеза Института кристаллографии АН СССР Л. Н. Демьянец и Т. Г. Уваровой и любезно предоставленные нам, представляют собой очень тонкие и длинные иголки черного цвета с металлическим блеском. После длительной процедуры отборки кристаллов, затрудненной их волокнистым строением, был найден пригодный для дифракционного исследования образец с сечением $0,05 \times 0,1$ мм². Параметры элементарной ячейки получены из рентгенограммы вращения и разверток слоевых линий, вдоль оси иголки c :

$$a = 11,93 \text{ \AA}, \quad b = 8,81 \text{ \AA}, \quad c = 3,69 \text{ \AA}, \quad \gamma = 90^\circ 24'.$$

В ячейке содержится две единицы $\text{Ag}_{2-x}\text{V}_4\text{O}_{10}$ ($x = 0,57$).

Трехмерный экспериментальный материал для рентгеноструктурного анализа составили 300 ненулевых отражений $hk0 - hk3$ (Mo K_α -излучение. $\max \sin \theta/\lambda = 0,85 \text{ \AA}^{-1}$). Интенсивности рефлексов оценивались по $2^{1/4}$ -шкале марок почернения с использованием кратных экспозиций для сильных рефлексов и приводились к абсолютной шкале по методу Вильсона (¹). При лауэвской симметрии $2/m$ одни лишь интегральные (hkl) погасания $h + l = 2n + 1$ допускают три федоровские группы (ф.г.) $C_2^3 = B2$, $C_2^3 = Bm$, $C_{2h}^- = B2/m$.

Трехмерная функция Патерсона, построенная по экспериментальным данным, приведена в точечном виде на рис. 1.

При наличии тяжелого Ag ($Z = 47$) анализ межатомной функции все же осложняется псевдосимметрией, которую можно характеризовать двумя факторами:

1) Все сильные патерсоновские пики концентрируются в плоскостях ($uv0$) и ($uv\frac{1}{2}$), что говорит о расположении тяжелых атомов Ag и V в двух сечениях ($z = 0$ и $z = \frac{1}{2}$). Это перекрывание затрудняет разделение пиков связи и взаимодействия от кристаллографически различных атомов.

2) Наиболее сильные пики функции межатомных векторов попадают на бесконечные цепочки, аналогичные описанным в (²), создавая псевдопериодичность.

Эти затруднения заставили для анализа функции Патерсона привлечь кристаллохимические особенности соединений «бронзового» типа (², ³) в рамках характерной для них ф.г. $B2/m$.

На функции Патерсона сравнительная оценка мощности пика связи Ag — Ag подтверждала их нестехиометрию. С учетом этого фактора была получена предварительная модель, уточнение которой привело к сочтенному нами недостаточным коэффициенту расходимости $R = 15\%$. Уточнение методом наименьших квадратов параметров степени заселенности атомов Ag делало необходимым понижение симметрии до ф.г. Bm , за счет разной кратности этих атомов: $\mu_{\text{Ag}_1} = 2$ и $\mu_{\text{Ag}_2} = 0,86$. Правомомерность данной модели подтверждалась сокращением R -фактора до $10,3\%$. Окончательные координаты приведены в табл. 1.

Структура состоит из сильно искаженных ванадиево-кислородных октаэдров (рис. 2), которые соединены вершинами и ребрами в слои, параллельные плоскости xy (рис. 3). Кристаллохимический мотив близок к структуре фазы δ синей серебряно-ванадиевой бронзы $Ag_{1-x}V_2O_5$ с $x = 0,32$ (⁴) с оговоркой о понижении симметрии ф.г. $B2/m$ до Bm за счет неэквивалентности двух атомов Ag.

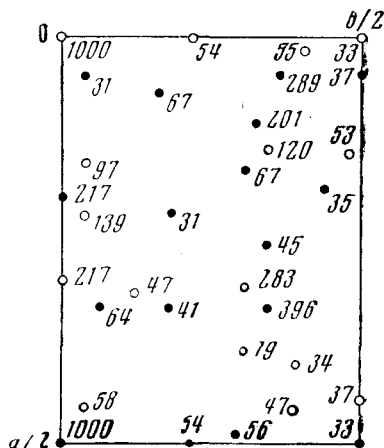


Рис. 1. Функция Патерсона в точечном приближении. Черными кружками обозначены максимумы с $w = 1/2$, светлыми с $w = 0$

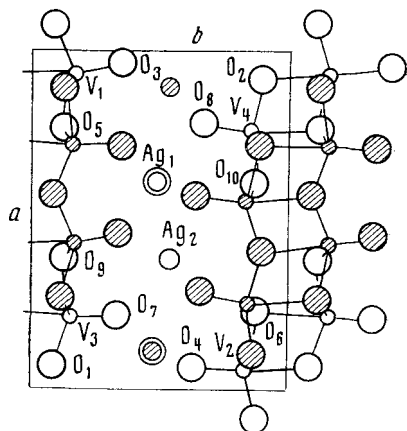


Рис. 2. Структура $Ag_{2-x}V_4O_{10}$ в проекции на плоскость xy . Заштрихованными кружками обозначены атомы с $z = 1/2$

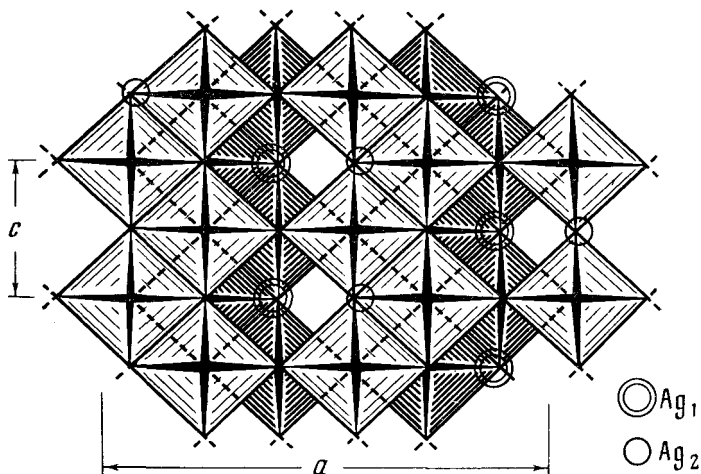


Рис. 3. Стенка ванадиево-кислородных октаэдров в структуре $Ag_{2-x}V_4O_{10}$. Проекция на плоскость xy

Расстояния $V-O$ в октаэдрах 1,64–2,51 Å с функциональным различием связей. Самые короткие связи с неособенным между различными атомами ванадия атомом O (связи типа V_1-O_3 ; рис. 2) имеют длины 1,64–1,77 Å (среднее 1,67). Наиболее длинные связи от атома V до одного из обобщенных атомов O направлены перпендикулярно стенке из октаэдров (типа V_1-O_2): 2,30–2,51 Å (среднее 2,40). Остальные связи 1,74–2,26 Å (среднее 1,94).

Атомы Ag_1 и Ag_2 с к.ч. 7 при длинах связей $Ag-O = 2,45-2,95$ Å (среднее 2,62) расположены между стенками ванадиево-кислородных октаэдров.

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов в структуре $\text{Ag}_{2-x}\text{V}_4\text{O}_{10}$

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
Ag ₁	0,378	0,476	0	O ₃	0,042	0,357	0
Ag ₂	0,602	0,528	0	O ₄	0,929	0,646	0
V ₁	0,070	0,160	0	O ₅	0,235	0,119	0
V ₂	0,943	0,832	0	O ₆	0,758	0,886	0
V ₃	0,776	0,158	0	O ₇	0,778	0,345	0
V ₄	0,238	0,834	0	O ₈	0,203	0,654	0
O ₁	0,925	0,092	0	O ₉	0,607	0,134	0
O ₂	0,082	0,891	0	O ₁₀	0,398	0,859	0

Расстояния V—V через общую O-вершину их октаэдров 3,51, 3,52 Å, через общее ребро 3,07—3,51 Å (среднее 3,28).

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
24 I 1972

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. С. J. Wilson, Nature, 150, 152 (1942). ² А. А. Петрунина, Э. А. Кузьмин и др., Сборн. Конституция и свойства минералов, Киев, 1973. ³ J. Galy, Bull. Soc. fr. Mineral. et Cristallogr., 94, 250 (1971). ⁴ S. Andersson, Acta chem. scand., 19, 6, 1371 (1965).