

Р. Ф. КЛЕВЦОВА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНОГО  
НАТРИЙ-ЖЕЛЕЗИСТОГО МОЛИБДАТА  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 27 IX 1974)

Все известные двойные молибдаты натрия и трехвалентных элементов состава  $\text{NaR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$  можно отнести к трем различным структурным типам: соединения с  $R=\text{р.з.э.}$  (включая Y) и Bi кристаллизуются в структурном типе тетрагонального шеелита (<sup>1-3</sup>), натрий-индийский молибдат кристаллизуется в триклинной сингонии и является представителем второго структурного типа (<sup>4</sup>) и, наконец, соединения с  $R=\text{Fe, Al, Cr}$  составляют ряд, характеризующийся третьим структурным типом.

В настоящей работе проведено рентгеноструктурное исследование последнего ряда на монокристаллах  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ , полученных кристаллизацией из раствора в расплаве и имеющих форму гексагональных утолщенных пластин. Однако истинная симметрия кристаллов моноклинная, а их более симметричный габитус объясняется структурными особенностями.

Размеры элементарной ячейки, уточненные по данным порошковой дифрактограммы, следующие:  $a=9,87$ ;  $b=5,31$ ;  $c=13,57$  Å;  $\beta=90,4^\circ$ ,  $Z=4$ , пространственная группа  $C_{2h}^6=C2/c$  окончательно установлена в ходе структурного определения.

При расфировке кристаллической структуры в используемый экспериментальный материал были включены интенсивности 1242 независимых ненулевых отражений (развертки  $h0l-h6l$ , эквинаклонный рентгенгонометр Вейсенберга, Mo-излучение,  $\max \frac{\sin \theta}{\lambda}=0,98$  Å<sup>-1</sup>), оцененных по

шкале марок почернения и пересчитанных в структурные факторы без учета поглощения.

Из рассчитанной на их основе трехмерной патерсоновской функции  $P(uvw)$  найдены координаты относительно тяжелых атомов Mo и Fe. Более легкие атомы Na и O локализованы в серии последовательных синтезов электронной плотности при снижении фактора расходимости  $R$  с 0,30 до 0,12. Уточнение полученной модели методом наименьших квадратов в изотропном приближении (программы Л. П. Соловьевой с сотрудниками (<sup>5</sup>)) снизило  $R$  до 0,094 для всех  $F(hkl)$ . Соответствующие ему значения координат базисных атомов с индивидуальными температурными поправками и рассчитанные межатомные расстояния приводятся в табл. 1 и 2.

Атомы Fe, расположенные в центре симметрии, имеют достаточно правильную октаэдрическую координацию с  $\text{Fe}-\text{O}=1,97-2,01$  Å. Большие искажения ( $\text{Na}-\text{O}=2,36-2,68$  Å) имеют октаэдры вокруг атомов Na, локализованных в другой частной позиции на двойной оси. В общих положениях находятся атомы Mo, характеризующиеся тетраэдрической координацией, с расстояниями  $\text{Mo}-\text{O}$  в пределах 1,68–1,82 Å.

Мотив структуры хорошо просматривается вдоль [010] — самой короткой оси ячейки (рис. 1). Основной ее фрагмент — стержни из связанных по общим ребрам чередующихся Fe- и Na-полиэдров. Объединение последних в трехмерный каркас происходит за счет общих вершин Mo-тетраэдров.

На этом же рис. 1 ясно видно, что параллельно (001) структуру можно разбить на отдельные слои, заселенные либо только атомами Fe, либо Na. Один из таких слоев, состоящий из Fe-октаэдров и проходящий через  $z=0$ , изображен на рис. 2. Поскольку этот слой почти аналогичен по расположению полиэдров следующему ( $z=0,25$ ) с Na, то наблюдаемая симметрия расположения характерна для стержней в целом. Как видим, они образуют

Таблица 1

NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Координаты базисных атомов

| АТОМЫ          | $x/a$  | $y/b$   | $z/c$  | $B_j$ |
|----------------|--------|---------|--------|-------|
| Mo             | 0,1755 | 0,4634  | 0,1200 | 0,90  |
| Fe             | 0      | 0       | 0      | 0,66  |
| Na             | 0      | -0,0685 | 0,25   | 1,94  |
| O <sub>1</sub> | 0,101  | 0,688   | 0,041  | 1,76  |
| O <sub>2</sub> | 0,349  | 0,401   | 0,086  | 1,62  |
| O <sub>3</sub> | 0,076  | 0,175   | 0,116  | 1,45  |
| O <sub>4</sub> | 0,173  | 0,592   | 0,233  | 2,23  |

Таблица 2

NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Межатомные расстояния, Å

| Fe-полиэдр        |           | Na-полиэдр        |           | Mo-тетраэдр                    |      |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|--------------------------------|------|
| Fe—O <sub>2</sub> | 1,97 (2)  | Na—O <sub>3</sub> | 2,36 (2)  | Mo—O <sub>4</sub>              | 1,68 |
| O <sub>3</sub>    | 1,97 (2)  | O <sub>4</sub>    | 2,49 (2)  | O <sub>1</sub>                 | 1,76 |
| O <sub>1</sub>    | 2,01 (2)  | O <sub>2</sub>    | 2,67 (2)  | O <sub>2</sub>                 | 1,81 |
| O—O               | 2,70—2,87 | O—O               | 2,70—4,36 | O <sub>3</sub>                 | 1,82 |
|                   |           |                   |           | O <sub>1</sub> —O <sub>4</sub> | 2,74 |
|                   |           |                   |           | O <sub>2</sub> —O <sub>4</sub> | 2,84 |
|                   |           |                   |           | O <sub>3</sub> —O <sub>4</sub> | 2,88 |
|                   |           |                   |           | O <sub>1</sub> —O <sub>3</sub> | 2,92 |
|                   |           |                   |           | O <sub>2</sub>                 | 2,94 |
|                   |           |                   |           | O <sub>2</sub> —O <sub>3</sub> | 2,98 |
| Среднее           |           |                   |           |                                |      |
| Fe—O              | 1,98      | Na—O              | 2,51      | Mo—O                           | 1,77 |
| O—O               | 2,81      | O—O               | 3,57      | O—O                            | 2,88 |

|       |                              |
|-------|------------------------------|
| Mo—Mo | 4,24; 4,65; 4,70; 4,75; 4,96 |
| Mo—Fe | 3,42*; 3,61*; 3,71*;         |
| Mo—Na | 3,51*; 3,65*; 3,76*;         |
| Fe—Na | 3,41**;                      |

Примечание. 1) В скобках указано количество расстояний. 2) Одной звездочкой отмечена общая вершина двух полиэдров, двумя — общее ребро.

в таком сечении псевдогексагональный мотив, при котором каждый полиэдр (и стержень) окружен шестью себе подобными. Это псевдогексагональное строение предопределяет морфологические особенности образующихся кристаллов и выявляет родство этой структуры с тригональным KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6).

Размеры ячеек этих двух соединений допускают возможность корреляции: если для KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  $a_K=b_K=5,66$  и  $c_K=14,24$  Å, то за аналогичные «гексагональные» оси для NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> можно выбрать  $a_{Na}=b_{Na}=5,60$ ;  $c_{Na}=13,57$  Å ( $\gamma_{Na}=123,4$  Å)\*. Заметная разница в величинах  $c$ , очевидно, обусловлена различием в ионных радиусах K и Na, а поскольку параметры  $a$  и  $b$ , лежащие в плоскости слоев, почти одинаковы, то они, по-видимому, определяются строением одинаковых в обеих структурах Fe-слоев.

\* Эти оси выводятся из приведенных моноклинных путем преобразований  $a_{Na}=(a+b)/2$ ,  $b_{Na}=(b-a)/2$ .

Однако при общем структурном сходстве в деталях проявляются специфические особенности структур. Вследствие различной координации и формы  $M^{1+}$ -полиэдров в более симметричном К-соединении колонки образуются за счет общих граней Fe- и К-полиэдров, тогда как в Na-аналог

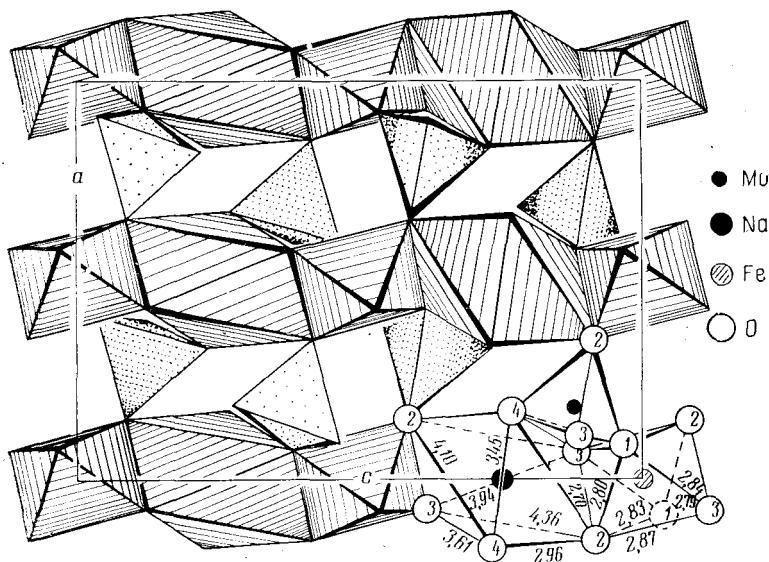


Рис. 1.  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ . Проекция структуры на (010)

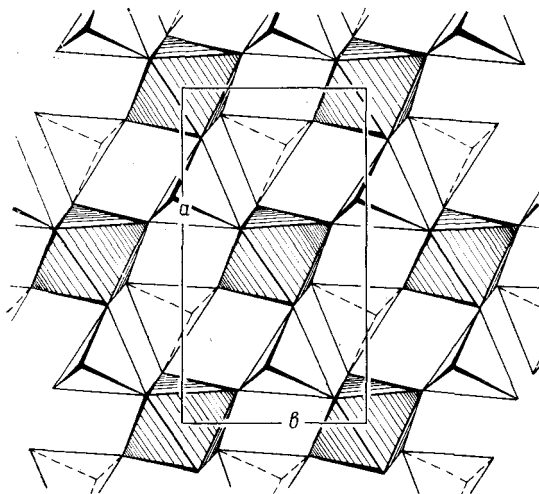


Рис. 2.  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ . Фрагмент структуры: псевдогексагональный мотив из Fe-октаэдров в слое, параллельном (001)

образование их происходит через общие ребра. Но тем не менее в Na-молибдате усматривается тенденция к устранению этих различий, т. е. увеличению координационного числа Na. За счет присоединения к его координационной сфере двух атомов  $\text{O}_1$  на расстоянии 3,28 Å сразу создается общая грань Fe- и Na-полиэдров, а дополнение координации до 12 (аналогично К) происходит при включении двух пар  $\text{O}_4$  на более далеких расстояниях 3,34 и 3,91 Å. И хотя структура позволяет нормализовать все эти

расстояния путем небольших сдвигов атомов О, переход в более симметричное состояние остается только возможным, ибо реально при нагревании кристаллов  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  он не был зафиксирован.

Институт неорганической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
27 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. G. Sillen, H. Sundvall, Arkiv Kemi, mineral., geol., v. A 17, 1 (1943). <sup>2</sup> M. Schieber, L. Holmes, J. Appl. Phys., v. 35, 1004 (1964). <sup>3</sup> М. В. Мохосов, В. И. Кривобок и др., Неорганические материалы, т. 3, 1657 (1967). <sup>4</sup> Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, Кристаллография, т. 17, 955 (1972). <sup>5</sup> Е. Н. Ипагова, В. Е. Овчинников и др., Кристаллография, т. 19, 248 (1974). <sup>6</sup> Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, Кристаллография, т. 15, 953 (1970).