

УДК 548.736(1)

ХИМИЯ

К. К. ПАЛКИНА, В. Г. КУЗНЕЦОВ, Н. Н. ЧУДИНОВА,
Н. Т. ЧИБИСКОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$

(Представлено академиком И. В. Тананаяевым 16 IX 1975)

Конденсированные фосфаты редкоземельных элементов являются перспективными материалами для квантовой электроники. В данной работе приведены результаты изучения структуры двойного метафосфата $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$, описанного в работах (¹, ³). Кристаллы $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ получены по методике (²) нагреванием смеси H_3PO_4 , NdCO_3 и K_2CO_3 при 300° . Согласно данным химического анализа, компоненты входят в состав соединения в отношении $\text{P}:\text{K}:\text{Nd}=4,03:1,01:1,00$, что соответствует формуле $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$. Методом хроматографии на бумаге установлено цепочечное строение фосфатного аниона в этом соединении.

Рентгеноструктурное исследование $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ проводилось на ограниченном монокристалле, имеющем форму кубика размером $0,30 \times 0,30 \times 0,30$ мм³. Трехмерный набор интенсивностей получен на четырехкружном автоматическом дифрактометре «Hilger» на Mo-излучении методом «ординарного анализа» со сканированием по углу ω , $\varphi_{\text{max}}=30^\circ$. Получено 1700 независимых отражений. Соединение относится к моноклинной сингонии. Систематические погасания указывают на две возможные пространственные группы: $P2_1/m$ и $P2_1$. Параметры элементарной ячейки: $a=8,0078 \pm 0,0006$ Å, $b=8,4380 \pm 0,0004$ Å, $c=7,2796 \pm 0,0005$ Å, $\beta=91,974 \pm 0,008^\circ$; $Z=2$; $d_{\text{экс.}}=3,29$ г/см³; $V=491,606$ Å³. Структура решена методом тяжелого атома. Анализ распределения функции Патерсона позволил выбрать нецентросимметричную пространственную группу $P2_1$. Координаты атомов Nd найдены из трехмерного распределения функции Патерсона, координаты атомов K, P и O из распределения электронной плотности. Уточнение структуры проводилось методом наименьших квадратов в изотропном приближении. Всего на ячейку приходится 2 атома Nd, 2 атома K, 4 атома P и 12 атомов кислорода, $R_{\text{hkl}}=0,054$.

В табл. 1 представлены координаты атомов и индивидуальные температурные коэффициенты.

Описание структуры. Как видно из рис. 1, 2 — проекций структуры $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ на плоскости XZ и YZ , — анионы PO_4 образуют бесконечные цепи тетраэдров, связанных мостиковыми кислородами. Цепочки вытянуты вдоль периода a — 4 тетраэдра на период, две цепочки на элементарную ячейку. Форма цепей идентична форме цепей в $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ (⁴). Тетраэдрическая координация фосфора неодинакова (табл. 2). Два расстояния P—O (мостиковый) в каждом тетраэдре больше двух других расстояний P—O (концевой). Валентные углы O—P—O не имеют отклонений от нормы. Как и следует ожидать, углы O (мостик.)—P—O (мостик.) меньше остальных углов в тетраэдре. Все концевые кислороды тетраэдров участвуют в координационных сферах вокруг Nd и K. Катионы Nd и калия окружены 8-ю атомами кислорода (табл. 3). Координационный многогранник Nd — искаженная антипризма, калия — неправильный восьмивершинник. Полиэдры Nd так же, как и полиэдры калия, изолированы друг от друга, но каждый восьмивершинник Nd (K) контактирует с 4-я полиэдрами K (Nd) и 4-я полифосфатными цепочками. В свою очередь, каждая

Таблица 1

Координаты атомов и индивидуальные тепловые коэффициенты, $B_{\text{общ}}=0,469$

АТОМЫ	X	Y	Z	B_j
Nd	0,2349(2)	0,2580(2)	0,2420(2)	0,416(10)
K	0,2731(8)	0,9515(8)	0,7192(9)	1,340(50)
P(1)	0,3778(10)	0,5083(11)	0,6039(11)	0,310(60)
P(2)	0,1029(10)	0,6759(11)	0,1038(11)	0,322(60)
P(3)	0,4342(10)	0,8785(11)	0,0979(11)	0,351(65)
P(4)	0,0010(10)	0,9026(11)	0,3806(11)	0,301(65)
O(1)	0,1689(15)	0,5162(18)	0,6565(17)	0,60(18)
O(2)	0,3889(15)	0,4508(18)	0,4304(17)	0,81(18)
O(3)	0,4562(15)	0,3743(18)	0,7258(17)	0,78(18)
O(4)	0,4649(15)	0,6621(18)	0,6508(17)	0,74(18)
O(5)	0,3139(15)	0,7244(15)	0,1272(16)	0,92(18)
O(6)	0,0377(15)	0,7069(15)	0,9312(17)	0,81(18)
O(7)	0,0839(15)	0,5147(18)	0,1793(17)	0,92(18)
O(8)	0,9931(15)	0,7974(15)	0,2170(17)	1,03(19)
O(9)	0,3179(15)	0,0226(18)	0,0721(17)	0,70(18)
O(10)	0,9685(15)	0,8017(15)	0,5291(17)	0,93(19)
O(11)	0,4352(15)	0,3477(18)	0,0363(17)	1,20(18)
O(12)	0,1690(15)	0,0023(18)	0,3852(17)	0,63(18)

Таблица 2

Расстояния и углы в тетраэдрах PO_4 в фосфорной цепи
(погрешности определения $\pm 0,010 \text{ \AA}$, $\pm 0,5$ град.)

Расстояния	Å	Углы	Град.	Расстояния	Å	Углы	Град.
P(1)—O(1)	1,594	O(1)P(1)O(2)	110,0	O(3)—O(11)	2,507		
P(1)—O(2)	1,475	O(1)P(1)O(3)	101,4	O(5)—O(9)	2,536		
P(1)—O(3)	1,581	O(1)P(1)O(4)	107,0	O(5)—O(11)	2,506		
P(1)—O(4)	1,480	O(2)P(1)O(3)	108,5	O(9)—O(11)	2,498		
O(1)—O(2)	2,519	O(2)P(1)O(4)	115,2	P(4)—O(1')	1,581	O(1')P(4)O(8)	99,8
O(1)—O(3)	2,453	O(3)P(1)O(4)	108,5	P(4)—O(8)	1,578	O(1')P(4)O(10)	110,2
O(1)—O(4)	2,479			P(4)—O(10)	1,486	O(1')P(4)O(12')	107,3
O(2)—O(3)	2,484			P(4)—O(12')	1,481	O(8)P(4)O(10)	110,0
O(3)—O(4)	2,487			O(1')—O(8)	2,420	O(8)P(4)O(12')	109,3
O(2)—O(4)	2,548			O(1')—O(10)	2,519	O(10)P(4)O(12')	115,0
P(2)—O(5)	1,593	O(5)P(2)O(6')	110,0	O(1')—O(12')	2,475		
P(2)—O(6)	1,469	O(5)P(2)O(7)	106,1	O(8)—O(10)	2,511		
P(2)—O(7)	1,488	O(5)P(2)O(8)	105,2	O(8)—O(12')	2,506		
P(2)—O(8)	1,593	O(6')P(2)O(7)	115,6	O(10)—O(12')	2,533		
O(5)—O(6)	2,512	O(6')P(2)O(8)	105,3				
O(5)—O(7)	2,472	O(6')P(2)O(8)	106,2	P(1')—P(3)	2,922	P(4)O(8)P(2)	145,0
O(5)—O(8)	2,543			P(1')—P(4)	2,903	P(2)O(9)P(3)	136,6
O(6')—O(7)	2,572			P(2)—P(3)	2,951	P(3)O(3')P(1')	133,6
O(6')—O(8)	2,445			P(4)—P(2)	3,030	P(1')O(1')P(4)	132,2
O(7)—O(8)	2,481						
P(3)—O(3)	1,598	O(3)P(3)O(5)	98,0				
P(3)—O(5)	1,582	O(3)P(3)O(9)	113,3				
P(3)—O(9)	1,485	O(3)P(3)O(11)	108,2				
P(3)—O(11)	1,482	O(5)P(3)O(9)	111,2				
O(3)—O(5)	2,373	O(5)P(3)O(11)	108,9				
O(3)—O(9)	2,584	O(5)P(3)O(11)	115,0				

Таблица 3

Расстояния (Å) Nd—O и K—O (погрешность определения $\pm 0,010 \text{ \AA}$)

Nd—O(2)	2,454	Nd—O(9)	2,482	K—O(2')	2,774	K—O(10)	2,930
O(4')	2,456	O(10)	2,422	O(4)	2,860	O(11')	2,968
O(6')	2,420	O(11)	2,360	O(7')	2,800	O(12)	2,789
O(7')	2,459	O(12)	2,484	O(9)	2,897	O(6)	3,196

5,19, 5,69, 6,00 Å соответственно. Следует особо отметить, такое большое расстояние Nd—Nd в структуре $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$, еще не найдено ни в каких других конденсированных фосфатах редких земель.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Чудинова, И. В. Тананаев, II Symp. Inorg. Phosphorus Compounds, Prague, September, 9 — 13, 1974. ² Н. Н. Чудинова, И. В. Виноградова, Неорганические материалы, т. 11, 773 (1975). ³ T. Yamada, K. Otsuka, I. Nakano, J. Appl. Phys., v. 45, № 11, 5096 (1974). ⁴ K. H. Iost, Acta crystallogr., v. 17, 1539 (1964). ⁵ K.-R. Albrand, R. Attig et al., Mater. Res. Bull., v. 9, 129 (1974). ⁶ H. Y.-P. Hong, J. W. Pierce, Mater. Res. Bull., v. 9, 179 (1974). ⁷ A. Durif, Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr., v. 94, 314 (1971).