

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. Н. САФЬЯНОВ, Р. И. БОЧКОВА, Э. А. КУЗЬМИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАВАНАДАТА КОБАЛЬТА $\text{Co}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Кристаллы этого соединения, выращенные из водного раствора, представляют собой темно-вишневые столбики ромбического сечения, вытянутые вдоль короткой оси. Для рентгеноструктурного исследования отобран кристаллик с размерами $0,1 \times 0,1 \times 0,4$ мм³. Моноклинная ячейка с параметрами: $a=13,034$, $b=6,929$, $c=9,920$ Å, $\gamma=112^\circ 23'$. При плотности $\rho=2,62$ ($\rho_{\text{рентг}}=2,64$ г/см³) в ячейке содержится $Z=4$ единицы состава $\text{Co}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Трехмерный экспериментальный материал, полученный на монокристалльном дифрактометре на основе ДРОН-1,5 по методу «неподвижный счетчик — вращающийся кристалл» (MoK_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,76$ Å⁻¹, графитовый монохроматор), состоял из 468 независимых реф-

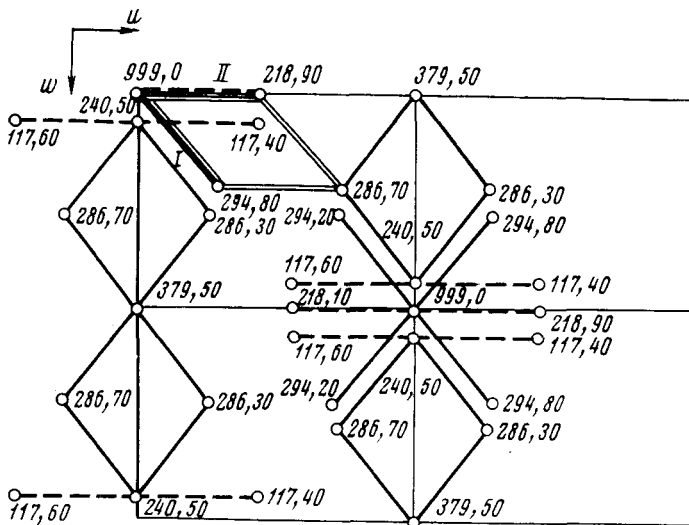


Рис. 1. На функции Патерсона выделены две системы ромбов (одна для исходного отрезка I, вторая (пунктиром) для отрезка II) и параллелограмм взаимодействия начальной звезды (двойной линией). Первая цифра у пика — вес в относительных единицах, вторая — координата V в сотых долях ячейки

лексов. Дифракционная симметрия и погасания приводят к двум возможным федоровским группам $C_s^4=Bb$ и $C_{2h}^6=B2/b$.

При анализе функции Патерсона по методу ромбов (¹) в качестве исходного пика выбран наибольший по весу пик 294,80 ($U_I=14$, $V_I=80$, $W_I=22$) в общем положении (рис. 1). Следующий по величине пик 218,90 ($U_{II}=22$, $V_{II}=90$, $W_{II}=0$) позволил найти вторую систему ромбов. Детали ромбов обеих выделенных систем характерны для федоровской группы

Bb (²), которая подтверждена в ходе структурного исследования. Согласование исходных отрезков I и II проведено с помощью параллелограммов взаимодействия (³); на рис. 1 двойными линиями показан параллелограмм взаимодействия начальной звезды.

Атомы, найденные по методу ромбов с учетом мощности пиков, были приняты за Co и два V. Атомы O и молекулы H_2O локализованы в цикле

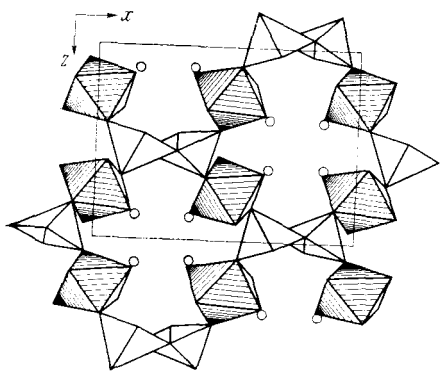


Рис. 2. Проекция структуры на плоскость xz . Кругками обозначены молекулы несвязанной воды

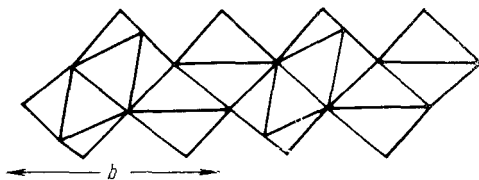


Рис. 3. Бесконечная двойная цепочка ванадиевых тригональных бипирамид

синтезов электронной плотности $\rho(xyz)$. Достигнутое значение R -фактора по всем атомам было 0,157. Уточнение по методу наименьших квадратов снизило R_{hkl} до 0,073. Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые поправки (при $V_{\text{общ}}=0,42 \text{ \AA}^3$) приведены в табл. 1, а рассчитанные по ним межатомные расстояния в табл. 2.

На рис. 2 показана проекция кристаллической структуры на плоскость xz . Атом Co находится в несколько искаженном октаэдре, образованном четырьмя атомами кислорода и двумя молекулами воды, последние в транс-положении. Расстояния Co—O колеблются в пределах 1,97–2,18 Å при O—O 2,82–3,16 Å. Оба атома ванадия в искаженных тригональных бипирамидах, для которых характерны две группы межатомных расстояний. В первой группе расстояния несколько меньше суммы ионных радиусов: 1,60–1,74 Å, во второй они существенно больше: 2,03–2,08 Å. Расстояния O—O в бипирамидах изменяются в пределах 2,34–3,58 Å.

Основу структуры составляют двойные цепочки из ванадиевых пяти-вершинников — тригональных бипирамид, которые простираются вдоль оси b . Бипирамиды соединяются одна с другой через общие ребра в бесконечный радикал состава $[VO_3]_{\infty}^1$ (рис. 3). Цепочки скрепляются друг с другом посредством изолированных октаэдров кобальта. Такие цепочки были найдены в структуре метароссита и в подобных ему минералах (⁴).

Таблица 1

Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые поправки

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_i, \text{\AA}^2$	Атом	x/a	y/b	z/c	$B_i, \text{\AA}^2$
Co	—0,005	0,013	0,247	0,33	O ₅	0,457	0,327	0,430	0,32
V ₁	0,142	0,323	0,523	0,27	O ₆	0,410	0,177	0,668	0,37
V ₂	0,355	0,221	0,531	0,23	H ₂ O _I	0,139	0,209	0,149	0,35
O ₁	0,039	0,194	0,407	0,29	H ₂ O _{II}	0,363	0,281	0,148	0,46
O ₂	0,188	0,075	0,545	0,34	H ₂ O _{III}	0,156	0,134	0,880	0,41
O ₃	0,309	0,425	0,545	0,33	H ₂ O _{IV}	0,370	0,424	0,876	0,42
O ₄	0,086	0,328	0,680	0,42					

Межатомные расстояния, Å

Со-октаэдр	V ₁ -тригональная бипирамида	V ₂ -тригональная бипирамида
Co—O _I 1,97	V ₁ —O _I 1,74	V ₂ —O ₂ 2,03
O ₄ * 2,18	O ₂ 2,08	O ₃ 1,74
O ₅ * 2,11	O ₂ * 1,71	O ₃ * 2,05
O ₆ * 2,02	O ₃ 2,04	O ₅ 1,60
H ₂ O _I 2,08	O ₄ 1,72	O ₆ 1,62
H ₂ O _{II} 2,13	O ₁ —O ₂ 2,74	O ₂ —O ₃ 2,34
O ₁ —H ₂ O _I 2,85	O ₂ * 2,65	O ₃ * 2,37
O ₆ * 2,88	O ₄ 2,85	O ₅ 2,97
H ₂ O _I * 2,96	O ₃ —O ₂ 2,34	O ₅ —O ₃ 2,54
O ₄ * 2,96	O ₂ * 2,37	O ₃ * 2,73
O ₅ *—H ₂ O _I 2,91	O ₄ 3,03	O ₆ 2,56
O ₆ * 2,88	O ₂ —O ₂ * 3,58	O ₃ —O ₃ * 3,58
H ₂ O _{II} * 3,01	O ₄ 2,90	O ₆ 2,81
O ₄ * 2,99	O ₄ —O ₂ * 2,82	O ₆ —O ₃ * 2,74
O ₄ *—H ₂ O _I 2,99		
H ₂ O _I * 2,82		
O ₆ *—H ₂ O _I 2,91		
H ₂ O _{II} * 3,16		

П р и м е ч а н и е. Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными элементами симметрии.

Молекулы несвязанной воды сосредоточены в пустотах, которые в форме каналов пронизывают структуру параллельно оси *b*. Как результат структурного исследования, развернутую формулу соединения можно предоставить в виде $\text{Co}[\text{VO}_3]_{2\infty}^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Авторы приносят благодарность В. К. Андрееву за предоставленные кристаллы.

Физико-технический институт
Горьковского государственного университета
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
29 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, т. 192, № 1, 86 (1970). ² Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур, Кишинев, «Штиинца», 1972. ³ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 17, № 3, 477 (1972). ⁴ А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966.