

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. Н. САФЬЯНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДЕКАВАНАДАТА НЕОДИМА
 $\text{Nd}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$

Ярко-красные кристаллы декаванадата неодима выращены из водного раствора при комнатной температуре. Для настоящего рентгеноструктурного исследования выбран кристаллик в виде параллелепипеда с размерами $0,1 \times 0,15 \times 0,3$ мм³. Параметры моноклинной ячейки определены по рентгенограммам качания и уточнены на дифрактометре: $a=9,88$, $b=19,59$, $c=11,99$ Å; $\gamma=98^\circ 37'$. Эти данные хорошо согласуются с результатами гониометрических измерений $a:b:c=1,6344:1:0,8173$ ⁽¹⁾. При плотности $\rho=2,43$ г/см³ ⁽²⁾ в элементарной ячейке содержится $Z=2$ единицы состава $\text{Nd}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

Трехмерный экспериментальный материал, полученный на монокристалльном дифрактометре на основе ДРОН-1,5, по методу «неподвижный счетчик — вращающийся кристалл» (Mo K_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,61 \text{ Å}^{-1}$,

графитовый монохроматор), состоял из 810 независимых рефлексов. Дифракционная симметрия и погасания приводят к федоровской группе $C_{2h}^5 = P11 2_1/b$. После исключения LP -фактора по программе ⁽³⁾ с учетом монохроматизации получены $|F_{hkl}|^2$ (поправка на поглощение не вводилась).

Кристаллическая структура расшифрована из анализа функции Патерсона по методу ромбов ⁽⁴⁾. В качестве исходного пика выбран наибольший по «мощности» пик в общем положении, который оказался шестикратным. Согласование выделенных систем ромбов с помощью параллелограммов взаимодействия ⁽⁵⁾ привело к фиксации трех отрезков, которые дали первоначальный фрагмент структуры.

Цикл приближений электронной плотности позволил полностью найти модель структуры, достоверность которой подтверждалась R -фактором

Таблица 1

Координаты базисных атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
Nd	0,1693	0,1661	0,1027	O ₇	0,491	0,144	0,673	O ₁₈	0,311	0,211	0,938
V ₁	0,4323	0,1275	0,5294	O ₈	0,528	0,095	0,879	O ₁₉	0,044	0,209	0,264
V ₂	0,5939	0,0857	0,3280	O ₉	0,662	0,052	0,693	O ₂₀	0,010	0,283	0,500
V ₃	0,4776	0,0636	0,7646	O ₁₀	0,469	0,471	0,707	O ₂₁	0,206	0,294	0,103
V ₄	0,6473	0,0237	0,5639	O ₁₁	0,401	0,072	0,391	O ₂₂	0,183	0,088	0,268
V ₅	0,2068	0,0217	0,6423	O ₁₂	0,436	0,203	0,484	O ₂₃	0,115	0,084	0,942
O ₁	0,049	0,019	0,669	O ₁₃	0,620	0,105	0,492	O ₂₄	0,019	0,144	0,464
O ₂	0,428	0,020	0,587	O ₁₄	0,597	0,160	0,275	O ₂₅	0,204	0,217	0,737
O ₃	0,293	0,059	0,771	O ₁₅	0,361	0,090	0,069	O ₂₆	0,082	0,365	0,271
O ₄	0,247	0,104	0,564	O ₁₆	0,055	0,411	0,629	O ₂₇	0,184	0,453	0,439
O ₅	0,233	0,433	0,815	O ₁₇	0,377	0,224	0,210	O ₂₈	0,286	0,313	0,513
O ₆	0,192	0,477	0,008								

Примечание. Атомы кислорода, начиная с O₁₅, принадлежат молекулам воды.

Таблица 2

Межатомные расстояния, Å

V-октаэдр				Nd-полиэдр	
V ₁ —O ₁₂ 1,58	V ₂ —O ₁₄ 1,59	V ₃ —O ₈ 1,56	V ₄ —O ₉ 1,64	V ₅ —O ₁ 1,58	Nd—O ₂₀ 2,48
O ₇ 1,83	O ₅ * 1,81	O ₃ 1,81	O ₆ * 1,73	O ₅ * 1,86	O ₂₁ 2,48
O ₄ 1,86	O ₁₀ * 1,88	O ₁₀ * 1,83	O ₁₃ 1,87	O ₄ 1,86	O ₁₈ 2,50
O ₁₁ 1,99	O ₁₃ 2,01	O ₇ 1,90	O ₁₁ * 1,94	O ₃ 1,86	O ₁₉ 2,51
O ₁₃ 2,02	O ₁₁ 2,03	O ₉ 2,06	O ₂ * 2,09	O ₆ * 2,01	O ₁₆ 2,51
O ₂ 2,21	O ₂ * 2,29	O ₂ 2,32	O ₂ 2,17	O ₂ 2,29	O ₂₃ 2,52
O ₂ —O ₄ 2,62	O ₂ *—O ₅ * 2,65	O ₇ —O ₂ 2,62	O ₁₁ *—O ₂ 2,65	O ₄ —O ₁ 2,68	O ₂₃ 2,52
O ₇ 2,62	O ₁₀ * 2,70	O ₃ 2,64	O ₂ * 2,59	O ₂ 2,62	O ₁₇ 2,54
O ₁₁ 2,59	O ₁₁ 2,65	O ₈ 2,70	O ₆ * 2,84	O ₃ 2,69	O ₁₅ 2,60
O ₁₃ 2,60	O ₁₃ 2,60	O ₉ 2,66	O ₉ 2,61	O ₆ * 2,63	O—O в пределах 2,67—3,97
O ₁₂ —O ₄ 2,66	O ₁₄ —O ₅ * 2,71	O ₁₀ *—O ₂ 2,70	O ₁₃ —O ₂ 2,60	O ₅ —O ₁ 2,66	
O ₇ 2,65	O ₁₀ * 2,69	O ₃ 2,64	O ₂ * 2,60	O ₂ 2,65	
O ₁₁ 2,78	O ₁₁ 2,77	O ₈ 2,62	O ₆ * 2,64	O ₃ 2,66	
O ₁₃ 2,84	O ₁₃ 2,83	O ₉ 2,59	O ₉ 2,69	O ₆ * 2,53	
O ₄ —O ₇ 2,75	O ₅ *—O ₁₀ * 2,67	O ₃ —O ₂ 2,75	O ₂ —O ₂ * 2,71	O ₁ —O ₃ 2,71	
O ₁₁ 2,71	O ₁₃ 2,74	O ₈ 2,66	O ₉ 2,63	O ₆ * 2,74	
O ₁₃ —O ₇ 2,69	O ₁₁ —O ₁₀ * 2,74	O ₉ —O ₂ 2,63	O ₆ *—O ₂ * 2,63	O ₂ —O ₃ 2,75	
O ₁₁ 2,48	O ₁₃ 2,48	O ₈ 2,80	O ₉ 2,75	O ₆ * 2,63	

Примечание. Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными элементами симметрии.

0,163. Уточнение модели методом наименьших квадратов снизило его до $R=0,057$. Координаты базисных атомов (102 позиционных параметра) приведены в табл. 1, а рассчитанные по ним межатомные расстояния в табл. 2. Осредненные тепловые поправки составляют для Nd — 1,25, для V — 1,16, для O — 1,29, для молекул воды — $3,07 \text{ \AA}^{-2}$.

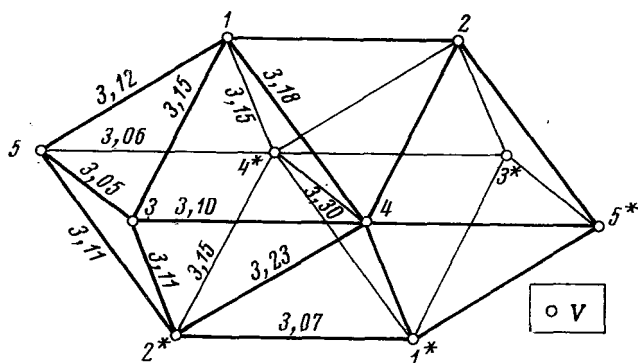


Рис. 1. Расположение атомов V в декаванадатной группе, расстояния V—V в $\text{\AA}$

Основу структуры составляют компактные декаванадатные ионы $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ и ионы $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. Атомы ванадия в ионе располагаются по вершинам двух, сопрягающихся по длинному ребру $\text{V}_4\text{—V}_4^*$, октаэдров, вид которых и межатомные расстояния V—V показаны на рис. 1. Каждый

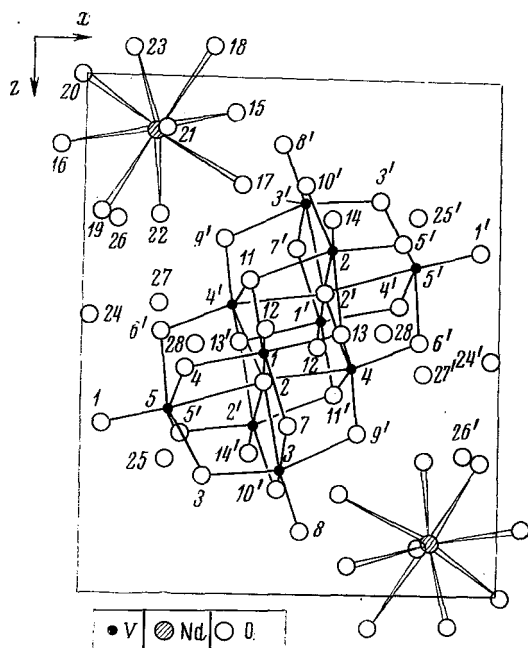


Рис. 2. Выделенный декаванадатный ион и Nd-ион в проекции на плоскость xz

атом V находится в октаэдрическом кислородном окружении. Декаванадатная группа содержит десять октаэдров VO_6 , соединяющихся общими ребрами. Октаэдры V_4 и V_4^* имеют по семь общих ребер с соседними, октаэдры $\text{V}_1, \text{V}_1^*, \text{V}_2, \text{V}_2^*$ — по пять и октаэдры $\text{V}_3, \text{V}_3^*, \text{V}_5, \text{V}_5^*$ — по четыре общих ребра. Общие ребра $\text{O—O}=2,48\text{—}2,75 \text{ \AA}$ в среднем короче, чем свободные ($2,53\text{—}2,84 \text{ \AA}$). Атомы ванадия во всех октаэдрах удалены от общих ребер, в результате чего образуются два коротких расстояния $\text{V—O}=1,64$ и $1,73 \text{ \AA}$ в октаэдрах V_4, V_4^* и по одному короткому расстоянию $\text{V—O}=1,56\text{—}1,59 \text{ \AA}$ в восьми других. Декаванадатный ион, изображенный в проекции на плоскость xz (рис. 2), имеет в пределах точности нашего исследования собственную

симметрию mmm . Такая же симметрия приписана ему в структуре минерала паскоита ⁽⁶⁾.

Атом неодима координирован девятью молекулами воды со средним расстоянием $\text{Nd—O}=2,52 \text{ \AA}$ при $\text{O—O}=2,67\text{—}3,97 \text{ \AA}$. Форма этого полиэ-

ра может быть описана как искаженная тригональная призма с тремя полуюктаэдрами (шапочками) на боковых гранях. Основания призмы образованы треугольниками $O_{17}-O_{19}-O_{22}$ и $O_{18}-O_{20}-O_{23}$, вершины полуюктаэдров — O_{15} , O_{16} и O_{21} (рис. 2).

Пять молекул воды ($O_{24}-O_{28}$, табл. 1) не входят ни в один из ионов. Изолированные ионы $V_{10}O_{28}^{6-}$ и $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$ в структуре связаны, очевидно, посредством водородных мостиков. На ячейку приходится два декаванадатных иона $V_{10}O_{28}^{6-}$ и четыре иона $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$.

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

Горьковский исследовательский
физико-технический институт

Поступило
16 XII 1975

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

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. П. Глазырин, А. А. Ивакин, Кристаллография, т. 9, 927 (1964). ² А. А. Ивакин, Н. И. Игнатьева, М. П. Глазырин, ЖНХ, т. 12, 50 (1967). ³ В. И. Андрианов, З. Ш. Сафина, Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, т. 12, 1052 (1971). ⁴ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, т. 192, 86 (1970). ⁵ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 17, 477 (1972). ⁶ A. G. Swallow, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, Acta crystallogr., v. 21, 397 (1966).