Доклады Академии наук СССР 1982. Том 266, № 3

УДК 548.736

Nabaphite КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

С.В. БАТУРИН, Ю.А. МАЛИНОВСКИЙ, академик Н.В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАБАФИТА NaBa[PO₄] • 9H₂ O

Набафит впервые обнаружен и описан А.П. Хомяковым [1] в щелочных породах Кольского полуострова. Состав минерала по данным химического анализа отвечает формуле Na (Ba_{0,96}Sr_{0,04}) [PO₄] ·9H₂O. Соединение весьма неустойчиво, на воздухе быстро теряет воду и через несколько дней разрушается. Поэтому находящийся в работе образец был покрыт тонкой оболочкой из цапон-лака, предотвращающей дегидратацию. Предварительное исследование монокристалла набафита установило кубическую симметрию (дифракционный класс m3). Параметр примитивной кубической ячейки, определенный фотометодами по рентгенограмме качания и по развертке слоевой линии (камера КФОР) и уточненный на автодифрактометре CAD-4F "Энраф-Нониус", a = 10,7116(9) Å (V = 1229,0 Å³).

Материалом для структурной расшифровки служил массив |F|, снятый на том же дифрактометре со сферического образца (радиус шарика r = 0,0175 см, $\mu r = 0,63$, Мо K_{α} -излучение, ω -метод, $\theta \le 40^{\circ}$; 615 независимых ненулевых отражений с $l_3 \ge 3 \sigma(I)$, $18 \ge k \ge h \ge 0$, $k \ge l \ge 0$). Федоровскую группу набафита $P2_13$ однозначно определяли по закономерным пинакоидальным погасаниям (h = 2n + 1). Для образца указанного состава $\rho_{\rm выч} = 2,24$ г/см³, число формульных единиц Z = 4. Все кристаллографические расчеты проводили на ЭВМ М-220М по комплексу программ "Кристалл" [3] с различными более поздними добавлениями.

Сопоставление составов, симметрии, параметров ячейки набафита и настрофита [2] (табл. 3) позволило предположить изоструктурность этих минералов. Это предположение подтвердил анализ функции Патерсона, распределение максимумов которой практически одинаково для обоих соединений.

Принимая во внимание предполагаемую изоструктурность этих двух минералов, за исходные координаты базисных атомов набафита взяты соответствующие значения координатных параметров атомов Sr, P, Na, $O_1 - O_3$ настрофита. *R*-фактор для заданной модели равнялся 9,0%. Уточнив этот фрагмент до R = 6,9%, рассчитали разностный синтез электронной плотности, на котором вокруг атома P проявился ряд размытых шиков, лежащих на сфере радиуса порядка 1,5 Å. Очевидно, что эти сгустки электронной плотности отвечали атомам O, формирующим [PO₄]-тетраэдры.

Детальный анализ расстояний Р–О и О–О показал, что можно выделить несколько ориентационных положений фосфор-кислородного тетраэдра. Предлагаемая модель, состоящая из 3 тетраэдров, с достаточной точностью соответствует картине распределения электронной плотности в районе атома Р. Согласно этой модели два [PO₄]-тетраэдра ориентированы вершинами на ближайший атом Ва, а вершина третьего направлена в противоположную сторону, но также лежит на оси 3, как и у первых двух (рис. 1). С целью определения вероятности, с которой реализуется каждое положение, проведено уточнение кратности позиций атомов О фосфорного тетраэдра по программе [4]. При этом исходили из условия, что суммарное количество атомов О равно 16 (атом О, образующий основание [PO₄]-тетраэдра, находится в общем положении – кратность 12, апикальный атом О лежит на оси 3 – кратность 4).



Рис. 1. Возможные ориентационные положения [РО4]-тетраэдра в структуре набафита



Рас. 2. Фрагмент структуры набафита. Два типа винтовых цепочек, выделяемых в рыхлом крупнокатионном каркасе

Попытка определить позиции атомов водорода не увенчалась успехом из-за сального "экранирующего" эффекта "тяжелого" атома Ва. Однако расчет локального баланса валентностей по найденной модели показывает, что полиэдры Ва и Na строятся молекулами воды, в то время как [PO₄]-тетраэдры слагают анионы O²⁻. Связь фосфорных тетраэдров с рыхлым крупнокатионным каркасом осуществляется с помощью системы водородных связей, где каждый из атомов O₁-O₃ служит донором двух атомов H, а каждый из O₄-O₈ – акцептором трех-четырех атомов H. Такому распределению ролей соответствуют и те паи валентных усилий, которые атомы H представляют атомам O₁-O₃ (по 0,8 в.е. каждому) и атомам O₄-O₈ (по 0,2 в.е.).

Заключительные значения координатных параметров в структуре набафита и изотропных (а для Ва, Р, Na, $O_1 - O_3$ и анизотропных) тепловых поправок приведены в табл. 1. Координаты атомов O_4 , O_5 , O_7 и O_8 не уточнялись и взяты из синтеза лектронной плотности. Рассчитанные межатомные расстояния приведены в табл. 2. Финальный фактор расходимости для данной модели R = 5,16%.

Структура набафита строится полиэдрами трех сортов: крупными Ва-девятивершинниками (тригональная призма с центрированными боковыми гранями), неколько искаженными Na-октаэдрами и тетраэдрами [PO₄]. Полиэдры Na и Ba создаюг рыхлый трехмерный каркас, в котором каждый многогранник имеет по общему

8 1775

Таблица 1

Координаты атомов и индивидуальные изотропные и анизотропные тепловые поправки в структуре набафита

Атом	Кратность позиции	x/a	у/b	z/c	Bj
Ba	4	0,0520	0,0520	0,0520	1,54
Р	4	0,4280	0,4280	0,4280	1,41
Na	4	0,6808	0,6808	0,6808	2,24
$O_1(H_2O)$	12	0,4017	0,0885	0,3383	2,91
$O_2(H_2O)$	12	0,2989	0,1434	0,0410	2,70
$O_3(H_2O)$	12	0,5961	0,2879	0,1590	2,32
0,	4 (0,86)	0,345	0,345	0,345	
O ₅	4 (0,14)	0,511	0,511	0,511	
0 ₆	12 (0,28)	0,5605	0,4379	0,3663	
0 ₇	12 (0,39)	0,388	0,501	0,307	
O ₈	12(0,33)	0,555	0,363	0,455	

Таблица 1 (окончание)

Атом	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B _{1 2}	B ₁₃	B ₂₃
Ba	0,0034	0,0034	0,0034	-0,0001	-0,0001	-0,0001
Р	0,0030	0,0030	0,0030	0,0001	0,0001	0,0001
Na	0,0048	0,0048	0,0048	-0,0009	-0,0009	-0,0009
0 ₁	0,0087	0,0043	0,0049	-0,0000	-0,0014	-0,0011
0,	0,0038	0,0088	0,0053	-0,0017	-0,0003	-0,0020
O ₃	0,0031	0,0056	0,0059	0,0017	0,0010	0,0001

Примечания. В скобках приведены коэффициенты заселенности позиций. $T = \exp[-\frac{1}{4} \times (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)].$

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре набафита, А

.

626

Гаолица 3
Основные кристаллохимические характеристики набафита и настрофита

	Набафит	Настрофит
Состав	$NaBa[PO_{4}] \cdot 9H_{2}O_{4}$	NaSr[PO ₄]·9H ₂ O
Симметрия	P2,3	P2, 3
a, Å	10,7116	10,559
Средние расстояния, А		
Ba(Sr) - O	2,827	2,681
0-0	3,393	3,215
Na – O	2,422	2,417
0-0	3,438	3,439
P - O	1,56; 1,55; 1,56	1,551; 1,546
0-0	2,55; 2,54; 2,56	2,532; 2,520

ребру с тремя соседними полиэдрами другого сорта. В каркасе могут быть выделены спиральные цепочки, выющиеся вокруг осей 2₁ (рис. 2). В шахматном порядке следуют широкие спирали из 8 полиэдров на период повторяемости и 4-членные цепочки. Первые образуют широкие сквозные каналы диаметром ~2,6 Å. В стенках этих каналов между витками спирали "подвешены" тетраэдры [PO₄], прикрепленные к крупнокатионному каркасу системой водородных связей.

Небольшие различия структур набафита и настрофита состоят в несколько иной ориентации фосфор-кислородных тетраэдров и в увеличении размеров девятивершинника при замене Sr (настрофит) на Ba (набафит), что, в свою очередь, сказывается на размерах элементарной ячейки. Сравнительные геометрические характеристики структур этих двух минералов приведены в табл. 3.

Структурный мотив набафита и настрофита можно образно назвать "антицеолитным". Роль ажурного цеолитного каркаса играет трехмерная конструкция из крупнокатионных многовершинников, а вместо "обитателей" каналов и полостей цеолитов – крупных катионов и молекул воды – в просторных нишах этой катионной конструкции помещаются изолированные ортоанионы [PO₄]³⁻.

Набафит и настрофит – первые представители соединений подобного рода.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Академии наук СССР Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Академии наук СССР Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Хомяков А.П., Коробицин М.Ф., Меньшиков Ю.П., Полежаева Л.И. – ДАН, 1982, т. 266, № 3. 2. Батурин С.В., Малиновский Ю.А., Белов Н.В. – ДАН, 1981, т. 261, № 3, с. 619–623. 3. Товбис А.Б., Щедрин Б.М. Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов. М.: Изд-во ВЦ МГУ, ртп 1968, ч. 1. 4. Мурадян Л.А., Симонов В.И. – Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 1, с. 75–80.

Поступило

13 IV 1982