

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. С. КОРЯКИНА, Н. В. СУВОРОВА, Л. Н. ДЕМЬЯНЕЦ, Б. А. МАКСИМОВ,
В. В. ПЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЕРМАНАТОВ В СИСТЕМЕ
 $\text{Li}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Li , Cd -ОРТОГЕРМАНАТА

Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ изучена нами в двух изотермических сечениях (450° и 500°C) при различном содержании Li_2O и постоянном молярном отношении $\text{CdO} : \text{GeO}_2 = 1 : 1$. Аппаратура и методика эксперимента аналогичны описанным ранее (¹). Шихта — механическая смесь оксидов CdO и GeO_2 с растворителем — водным раствором LiOH . Концентрация щелочи изменялась от 0 до 30 вес. %. Система исследована в гидротермальных условиях методом температурного градиента с перепадом (ΔT) между зонами роста и растворения $20^\circ - 50^\circ$.

Результаты гидротермальной кристаллизации представлены диаграммой (рис. 1).

В отсутствие Li кристаллизуются два германата CdGeO_4 и CdGe_2O_7 и эти фазы сохраняются до концентрации $\text{LiOH} \sim 3$ вес. %, а при концентрациях, превышающих 3%, в исследуемой системе кристаллизуется Li , Cd -ортогерманат $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$.

При концентрациях LiOH , меньших 12 вес. %, кристаллизация Li , Cd -ортогерманата сопровождается выпадением мелкокристаллической недиагностированной твердой фазы «В», которая находится в подчиненном состоянии относительно $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$, и ее количественный выход составляет 10–20% от общей массы продуктов гидротермальной реакции. При концентрации щелочи выше 12 вес. % сопутствующей фазой становится гидроокись кадмия. Повышение температуры приводит лишь к уменьшению относительных количеств сопутствующих фаз; при $T = 500^\circ\text{C}$ на долю $\text{Cd}(\text{OH})_2$ падает менее 5% от общего веса выпадающих продуктов. Совместная кристаллизация $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ связана, по-видимому, с разной растворимостью CdO и GeO_2 в условиях эксперимента: как показали дополнительные опыты, незначительный избыток GeO_2 в шихте приводит к исчезновению $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в продуктах гидротермальной реакции.

Li , Cd -ортогерманат представлен бесцветными прозрачными монокристаллами размером до 3 мм. По данным оптической гониометрии при осевых отношениях $a : b : c = 1 : 0,839 : 0,758$ простые формы монокристаллов $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ — ромбическая призма $\{110\}$, пинакOID $\{100\}$ и диэдры (домы) $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$. При удлиненном габитусе вдоль $[001]$ наиболее развиты грани $\{110\}$, $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$ (рис. 2).

Для рентгеноструктурного исследования был отобран монокристалл $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ с размерами $0,2 \times 0,18 \times 0,25$ мм³. Лауэвская симметрия mmm .

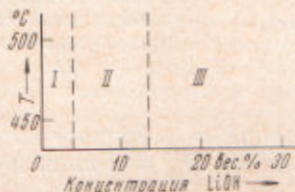


Рис. 1. Схема полей кристаллизации в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (исходное отношение $\text{CdO} : \text{GeO}_2 = 1 : 1$). I — область кристаллизации соединений $\text{Cd}_2\text{GeO}_4 + \text{CdGeO}_3$; II — $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ + фаза В; III — $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4 + \text{Cd}(\text{OH})_2$.

В ромбической ячейке с $a = 6,64 \text{ \AA}$ ($a' = a/2$); $b = 5,47 \text{ \AA}$; $c = 5,13 \text{ \AA}$ при экспериментальной плотности $d = 4,38 \text{ г/см}^3$ содержатся две единицы $Z = 2\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$. Экспериментальный материал для трехмерного набора интенсивностей дали рентгеногониометрические развертки зон $hk0 - hk5$, $h0l - h1l$ (Мо K_α -излучение, $\max \sin \theta / \lambda = 0,94 \text{ \AA}^{-1}$, оценка интенсивностей по маркам почернения). Погасание на слоевых (независимые зональные $h0l \div h + l \neq 2n$) фиксировали дифракционный символ

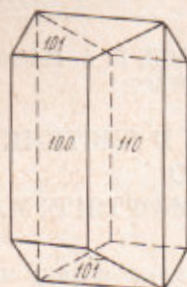


Рис. 2

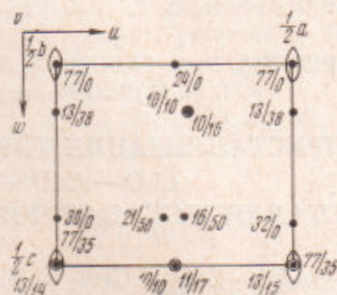


Рис. 3

Рис. 2. $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$. Изометрическая проекция, построенная по результатам гониометрических измерений

Рис. 3. $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$. Трехмерная функция Патерсона в точечном изображении. Числитель дает мощность пика в произвольной восьмеричной шкале, знаменатель — координату по оси c в ее сотых долях

$mmmP-n$, которому подчиняются две федоровские группы: центросимметричная $D_{2v}^{13} = Pmm$ и ацентричная $C_{2v}^7 = Pmn2_1 (P2_1nm)$. Исходя из материального содержания ячейки ($Z = 2$), атомы Cd и Ge в рамках указанных групп могут занимать лишь частные двухкратные положения.

Анализ трехмерной функции Патерсона (рис. 3) позволяет надежно зафиксировать атомы Cd и Ge на расстояниях $\sim 1,16 \text{ \AA}$ от клиноплоскости n ($y = 0,175$). Этим двум двухкратным комплексам соответствует четверка резко выделяющихся по мощности максимумов. Остальные пики, учитывая достаточно сильно различающуюся рассеивающую способность атомов, можно интерпретировать как пики взаимодействия Cd—O и Ge—O, а их расположение в непосредственной близости к плоскостям $(uv0)$ и $(uv\frac{1}{2})$ — существенный аргумент против плоскости m на третьей позиции группового символа.

Систематический анализ пиков взаимодействия $(^2)$ с учетом межатомных расстояний Cd—O и Ge—O, а также ряд последовательных полных и разностных синтезов электронной плотности позволили в рамках ацентричной группы $Pmn2_1$ локализовать не только атомы O, но и атомы Li, хотя на долю последних приходится лишь 3% рассеивающей материи.

Локализация легкого Li подтверждена пиками взаимодействия Cd—Li и Ge—Li, которые, перекрываясь (как это выяснилось позднее), пороже-

Таблица 1

Координаты базисных атомов в кристаллической структуре $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Cd	0	0,179	0	—0,281	O _I	0,286	0,340	0,893	—0,328
Ge	0,500	0,187	0,001	—0,131	O _{II}	0	0,160	0,441	0,095
Li	0,259	0,333	0,510	—0,348	O _{III}	0,500	0,194	0,380	—0,224

дают пик, сравнимый по мощности с максимумами, соответствующими взаимодействиям Cd—O (рис. 3).

Уточнение координатных параметров методом наименьших квадратов приводит к $R_{\text{мк}} = 0,118$ при $B_{\text{мк}} = 0,2 \text{ \AA}^3$. Заключительные координаты базисных атомов даны в табл. 1. Межатомные расстояния, рассчитанные по этим координатам, сведены в табл. 2.

Подобно расшифрованному в нашей лаборатории Li-метасиликату Li_2SiO_3 [3], структуру $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ можно считать еще одной хорошей иллюстрацией принципа плотнейшей анионной упаковки. В структурном мотиве $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ (рис. 4) также, как и в Li_2SiO_3 , четко выражена известная из кристаллохимии Zn-минералов полярность структур из одних тетраэдров: в плотнейшей упаковке заселена только половина всех тетраэдров, которая определяется однообразной ориентацией своих тетраэдров вершинами в одну сторону по оси (с) (это направление перпендикулярно плоскости рис. 4). Закономерное заполнение тетраэдрических пустот Li^{+} и Cd^{2+} , Ge^{4+} в отношении 1:1 позволяет выделить гофрированные тетраэдрические смешанные кадмиево-германиевые слои (параллельные оси [001]) и расположенные между ними слои из чисто литиевых тетраэдров (рис. 4, структура $\text{ZnO}(\text{ZnS})$ с раскраской тетраэдров в три цвета).

При четверной координации атомов Li и Cd имеем идеальный баланс валентностей: на каждом O сходятся вершинами два Li-тетраэдра, один Cd- и один Ge-тетраэдр. Сумма валентных усилий $1/4 + 1/4 + 3/4 + 1 = 2$.

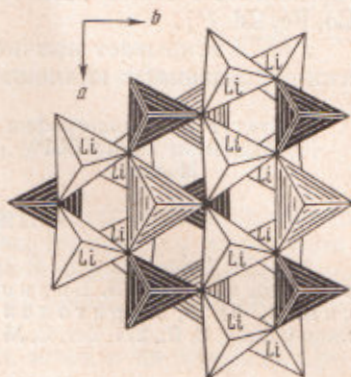


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ из тетраэдров. Проекция xy . Чередование гофрированных тетраэдрических кадмиево-германиевых слоев (германиевые тетраэдры более темные, чем кадмиевые в том же слое) со слоями из чисто литиевых тетраэдров, параллельными плоскости xOz

Таблица 2

Межатомные расстояния в кристаллической структуре $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ в $\text{\AA}$

Cd-тетраэдр		Ge-тетраэдр	
$\text{Cd} - \text{O}_I = 2,16$	$\text{O}_I - \text{O}_I^* = 3,80$	$\text{O}_I = 1,74$	$\text{O}_I - \text{O}_{III} = 2,98$
$\text{O}_{II} = 2,26$	$\text{O}_I - \text{O}_{II} = 3,53$		$\text{O}_I - \text{O}_{III} = 2,98$
$\text{O}_{III}^* = 2,14$	$\text{O}_I^* - \text{O}_{II} = 3,53$		$\text{O}_{II} - \text{O}_{III} = 2,97$
$\text{O}_{II}^* = 2,16$	$\text{O}_I - \text{O}_{III}^* = 3,48$	Li-тетраэдр	
	$\text{O}_I^* - \text{O}_{III}^* = 3,48$		
	$\text{O}_{II} - \text{O}_{III}^* = 3,47$		
Ge-тетраэдр			
$\text{Ge} - \text{O}_I = 1,74$	$\text{O}_I - \text{O}_I = 2,84$	$\text{Li} - \text{O}_I = 1,97$	$\text{O}_I - \text{O}_I^* = 3,14$
$\text{O}_{II} = 1,93$	$\text{O}_I - \text{O}_{II} = 3,09$	$\text{O}_{II} = 1,99$	$\text{O}_I - \text{O}_{II} = 3,15$
$\text{O}_I = 1,94$	$\text{O}_I - \text{O}_{II} = 3,09$	$\text{O}_I = 1,89$	$\text{O}_I^* - \text{O}_{II} = 3,09$
		$\text{O}_I^* = 1,91$	$\text{O}_I - \text{O}_{III} = 3,10$
			$\text{O}_I^* - \text{O}_{III} = 3,18$
			$\text{O}_{II} - \text{O}_{III} = 3,34$

Примечание. Звездочками отмечены атомы, получающиеся из базисных операциями симметрии.

Можно предположить, что четкое выполнение в данном структурном мотиве кристаллохимических условий Паулинга (идеальный баланс валентности и его основа — двуслойная плотнейшая анионная упаковка) создает благоприятные условия для кристаллизации серии изоструктурных германатов с общей химической формулой $\text{Li}_2\text{X}^{2+}\text{GeO}_4$, где $\text{X}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cd}$ (¹).

Рис. 4 вскрывает причину псевдопериода $a/2$: сосредоточение тяжелых атомов, связанных клиноплоскостью, в самой клиноплоскости.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Демьянец, В сборн. Гидротермальный синтез кристаллов, «Наука», 1968, стр. 93. ² С. В. Борисов, Кристаллография, 9, 603 (1964). ³ Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов и др., ДАН, 178, № 6 (1968). ⁴ Pierre Tarte, Rene Cahay, C. R., 271, Ser. C. № 14, 777 (1970).