

Ю. А. ГОРБУНОВ, Б. А. МАКСИМОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО
ОСНОВНОГО K,Sc-ГЕРМАНАТА $K_2Sc_2[Ge_2O_7](OH)_2$**

Синтетический основной скандиевый германат получен в Лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР в системе $K_2O - Sc_2O_3 - GeO_2 - H_2O$.

Рентгеноспектральными тестами в этих кристаллах обнаружены большие количества Ge, Sc и K. Более точное материальное содержание, а следовательно, и химическая формула соединения установлены на заключительном этапе рентгеноструктурного анализа.

Элементарная рентгенография выявила ромбическую симметрию кристаллов с параметрами примитивной ячейки $a = 7,06$, $b = 11,35$, $c = 10,67$ Å.

Дифракционный экспериментальный материал (MoK_α -излучение, эквинаклонный гониометр Вайсенберга) дали развертки $0kl - 3kl$, $h0l$, $h1l$ от сферического монокристалльного образца $\varnothing = 0,25$ мм (243 отражения, $\max \sin \theta / \lambda = 1$ Å⁻¹). Интенсивности оценивались по 2^{1/2}-шкале почернений. Закономерные погасания однозначно зафиксировали федоровскую группу $D_{2h}^{14} = Pbcn$.

Опыт по расфировке структур без знания химических формул (^{1, 2}) позволил на первом этапе разбить содержимое ячейки на две группы в соответствии с атомными номерами $A - Ge$ ($Z = 32$) и $B - Sc$ ($Z = 24$) и K ($Z = 19$). На трехмерной функции Патерсона достаточно уверенно был зафиксирован один комплекс атомов группы A (общее кристаллографическое положение) и три (два из них в частных позициях) комплекса группы B . Выделенному катионному распределению соответствовал фактор расходимости $R_{hkl} = 27,6\%$ *. Последующие циклы синтезов электронной плотности $\rho(x, y, z)$, построенных по знакам, которые определялись позициями катионов, позволили локализовать все прочие атомы структуры ($R_{hkl} = 17,2\%$).

При анализе межатомных расстояний катион — анион была выполнена окончательная дифференциация катионного состава и установлена химическая формула нашего K, Sc-германата: $K_2Sc_2[Ge_2O_7](OH)_2$. На элементарную ячейку приходится четыре таких единицы: $Z = 4$.

Заключительные значения уточненных методом наименьших квадратов ($R_{hkl} = 9,6$) 22 позиционных параметров структуры с индивидуальными тепловыми поправками приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния — в табл. 2.

В соответствии с установленной в ходе рентгеноструктурного анализа химической формулой, основной K-германат Sc оказался диортогерманатом с редкостной конфигурацией группы Ge_2O_7 : Ge-тетраэдры, в отличие от Si-тетраэдров синтетического Na, Sc-диортосиликата (³), но подобно Si-тетраэдрам единственного природного скандиевого силиката тортвейтита (⁴), развернуты один относительно другого на $\sim 180^\circ$ (60°). При расстоянии $Ge - Ge = 3,06$ Å угол $Ge - O - Ge$ меньше обычного $\sim 122^\circ$

* Первоначально для атомов группы B использовалась атомная кривая Sc.

Координаты базисных атомов структуры $K_2Sc_2[Ge_2O_7](OH)_2$

	x/a	y/b	z/c	B_j		x/a	y/b	z/c	B_j
Ge	0,284	0,081	0,247	0,01	O_I	0,159	0,978	0,338	0,39
Sc _I	0,500	0,500	0,500	0,31	O_{II}	0,194	0,712	0,318	0,63
Sc _{II}	0,500	0,337	0,250	0,25	O_{III}	0,000	0,503	0,250	1,77
K	0,039	0,331	0,431	0,97	O_{IV}	0,157	0,855	0,074	0,71
					O_V	0,192	0,102	0,101	0,87

(в тортвейтите имеем $\sim 140-150^\circ$). Шестерка наружных O образует несколько искаженную тригональную антипризму, т. е. вытянутый вдоль направления $[100]$ октаэдр. Днища антипризмы связаны между собой двойной осью (мостиковый O_{III} расположен на единственной 2-й поворотной оси 2_y). Расстояния $Ge-O = 1,68-1,76$ при ребрах $O-O = 2,66-2,91$ Å. Атомы Sc занимают две кристаллографически различные частные позиции в достаточно правильных октаэдрах, расстояния $Sc-O$ почти равны: $2,07-2,19$ Å. То же относится и к ребрам Sc-октаэдров с длинами в узком интервале: $2,79-3,18$ Å. Крупный катyon K находится в восьми-вершиннике с расстояниями $K-O = 2,61-3,18$ Å (следующего по величине расстояние $3,66$ Å).

Архитектурный мотив структуры $K_2Sc_2[Ge_2O_7](OH)_2$ демонстрирует проекция yz (рис. 1). Основной строительной деталью удобно считать ленты из Sc-октаэдров, расположенные на двух уровнях ($x = 0$ и $x = 1/2$). В свою очередь ленты, которые можно считать фрагментом плотнейшей гексагональной упаковки из атомов кислорода, объединены в трехмерный

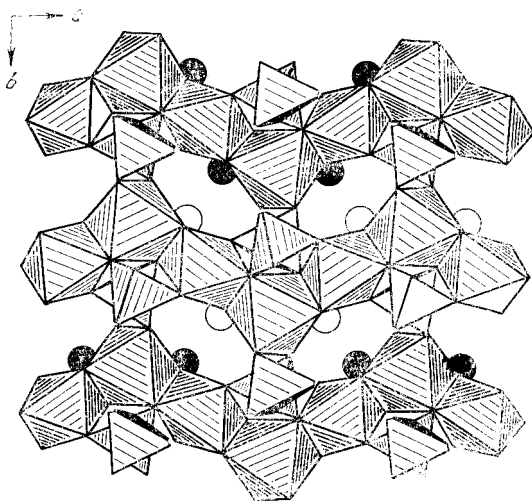


Рис. 1. K-Sc-диортогерманат. Проекция кристаллической структуры на плоскость yz . Более темные ленты из Sc-октаэдров и светлые шары катионов K расположены на уровне $x = 0$, более светлые — на уровне $x = 1/2$.

остов с одиночными октаэдрами со вписанными диортогерманатными группами $[Ge_2O_7]$. В этом аспекте структура $K_2Sc_2[Ge_2O_7](OH)_2$ представляется укладкой из октаэдров, в которой имеет место оригинальный порядок чередования заселенных полиэдров (октаэдров) с пустотами. Последние вдоль $[100]$ и $[001]$ соединены в каналы, у стенок которых располагаются крупные катионы K (на тех же уровнях, что и ленты из Sc-октаэдров: $x = 0$ и $x = 1/2$).

Представляет интерес сопоставление расшифрованной структуры диортогерманата со структурой прежде всего оливина (табл. 3). Как и в последнем, вдоль оси ленты из октаэдров проходит плоскость скольже-

Таблица 2

Основные межатомные расстояния в структуре K, Sc-ортогерманата

Ge-тетраэдр	Sc ₁ -октаэдр	Sc ₂ -октаэдр	K-полиэдр
Ge—O ₂ 1,68	Sc ₁ —O ₁ 2,07 (2)	Sc ₂ —O ₂ 2,10 (2)	K—O ₂ 2,61
Ge—O ₅ 1,70	Sc ₁ —O ₅ 2,08 (2)	Sc ₂ —O ₁ 2,17 (2)	K—O ₄ 2,71
Ge—O ₁ 1,76	Sc ₁ —O ₄ 2,14 (2)	Sc ₂ —O ₄ 2,19 (2)	K—O ₄ 2,74
Ge—O ₃ 1,76	O ₁ —O ₄ 2,79 (2)	O ₁ —O ₄ 2,80 (2)	K—O ₅ 2,74
O ₁ —O ₃ 2,66	O ₄ —O ₅ 2,82 (2)	O ₁ —O ₁ 2,93	K—O ₃ 2,76
O ₂ —O ₅ 2,75	O ₁ —O ₅ 2,92 (2)	O ₁ —O ₂ 3,03 (2)	K—O ₁ 2,88
O ₂ —O ₄ 2,84	O ₁ —O ₅ 2,96 (2)	O ₂ —O ₄ 3,08 (2)	K—O ₅ 3,09
O ₁ —O ₂ 2,86	O ₅ —O ₄ 3,14 (2)	O ₂ —O ₂ 3,10	K—O ₂ 3,18
O ₁ —O ₅ 2,90	O ₁ —O ₄ 3,15 (2)	O ₁ —O ₄ 3,14	
O ₃ —O ₅ 2,91		O ₂ —O ₄ 3,18 (2)	

ния с, которая рассекает centrosимметричные стержневые октаэдры и связывает зубцевые. У последних симметрия, однако, не зеркальная *m*, а лишь осевая 2. Стержневые октаэдры непосредственно не сцеплены, что увеличивает параметр с по сравнению с оливинным в $1\frac{2}{3}$ раза, а с другой стороны уменьшает глубину зигзага, и потому несмотря на раз-

Таблица 3

Сопоставление параметров диортогерманата с параметрами родственных силикатов

	a, Å	b, Å	c, Å
K ₂ Sc ₂ [Ge ₂ O ₇](OH) ₂	7,06	11,35	10,67
Оливин	4,78	10,30	6,01
Куспидин	7,55	10,85	10,43

движку лент в германате поперечный размер *b* остается почти одинаковым. Размер *a*, как обычно, — это период вдоль псевдо-3-ной оси плотнейшей двуслойной упаковки, и у германата он увеличен за счет «внедренных» крупных атомов K, а также замены октаэдров диортогруппами.

Более интересно сопоставление с формульным аналогом — куспидином Ca₄[Si₂O₇](OH)₂ — K₂Sc₂[Ge₂O₇](OH)₂. Параметры ячейки оказываются исключительно близкими (табл. 3). Приходится ионы калия считать партнерами скандия вдоль оси *a*. В куспидине каждая диортогруппа вписана в тригональную призму, зажатую в угол между двух Ca-октаэдров. В диортогерманате группа [Ge₂O₇] в октаэдре находится между Sc-октаэдром и K-полиэдром.

Авторы выражают благодарность Л. Н. Демьянец за предоставление монокристаллов, В. В. Лидеру за рентгеноспектральный анализ и В. В. Илюхину за помощь в работе и обсуждение результатов.

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

Поступило
20 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 202, № 2 (1972). ² Б. А. Максимов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 181, № 3 (1968). ³ С. М. Скурат, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 184, № 2 (1969). ⁴ W. H. Zachariasen, Zs. Kristallogr., 73, 1 (1930).