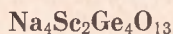


Ю. А. ГОРБУНОВ, Б. А. МАКСИМОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Na, Sc-ГЕРМАНАТА



Бесцветные, прозрачные кристаллы нового, ромбического ($a = 14,30 \text{ \AA}$, $b = 5,46 \text{ \AA}$, $c = 14,65 \text{ \AA}$) Na, Sc-германата* получены в гидротермальной лаборатории Института кристаллографии при изучении кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Химическая формула $\text{Na}_4\text{Sc}_2[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ — установлена в результате полного рентгеноструктурного анализа.

Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей (593) дали развертки слоевых линий $h0l - h5l$, $hk0$ (рентгенгонометр Вейсенберга, эквивалентная съемка, Mo K_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,85$, оценка по $2^{1/4}$ -шкале

марок почернения) получен от кристалла, обточенного в сферу $\varnothing = 0,25 \text{ мм}$. При стандартном выделении $|F_{hkl}|$ учитывались кинематический и поляризационный факторы. Все расчеты выполнены по комплексу программ «Кристалл»⁽¹⁾. Поправка на поглощение на ранней стадии исследования не вводилась, так как первоначально не было известно количественное отношение атомных рассеятелей.

Соответствующая закономерным погасаниям рентгеновская группа $mmm \text{ Pna}$ -включает две федоровские $D_{2h}^{16} = \text{Pnam}$ и $C_{2v}^9 = \text{Pna } 2_1$. Предпочтение гемиморфной было отдано с большой степенью уверенности на стадии анализа трехмерной патерсоновской функции с использованием предположенных в^(2, 3) тестов и подтверждено окончательным вариантом структурной модели. Из функции Патерсона в рамках ацентричной группы было выделено шесть четырехкратных комплексов. Учет относительных мощностей межатомных взаимодействий позволил четыре комплекса закрепить за Ge ($Z = 32$), а два за Sc ($Z = 21$). Остальные атомы (их количество и координаты) локализованы из серии синтезов электронных плотностей. Для Na и O первоначально допускалась одинаковая рассеивающая способность ($\approx f_0$); их дифференциация уверенно выполнена при анализе межатомных расстояний катион — анион. Заключительный R_{hkl} (по синтезам $\rho(x, y, z)$) был 0,16. Уточнение позиционных параметров и введение общей тепловой поправки $B = -0,22 \text{ \AA}$ снизило R_{hkl} до 0,082. Обращение к индивидуальным тепловым множителям не приводило к существенному изменению R_{hkl} (0,079). Объективной причиной отрицательного значения $V_{\text{общ}}$ можно считать неучет поглощения ($\mu R = 3,4$).

Заключительные координаты базисных атомов (69 параметров, $R_{hkl} = 0,082$) приведены в табл. 1. Рассчитанный по координатам табл. 1 последний синтез электронной плотности достаточно хорошо отразил модель структуры, практическое же отсутствие паразитных пиков и вполне удовлетворительное соответствие «истинных» максимумов $\rho(x, y, z)$ задаваемым атомным функциям можно было считать достаточным аргументом в пользу установленной химической формулы $\text{Na}_4\text{Sc}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ для синтезированного Na, Sc-германата. Основные межатомные расстояния приведены в табл. 2.

* Наличие в химической формуле Na, Ge, Sc установлено рентгеноспектральными тестами и подтверждено качественным химическим анализом (аналитик Е. Н. Емельянова).

В Ge-тетраэдрах средние Ge — O 1,73 и O — O 2,84 Å. Максимальные отклонения межатомных расстояний от этих средних составляют 6,9 и 10% соответственно. В достаточно правильном Sc-октаэдре расстояния почти не отличаются от ранее известных (⁴, ⁵). Среднее Sc — O 2,12 Å при крайних 1,91–2,29 Å. У четырех независимых атомов Na координационные числа различны. Для Na₁ и Na₂ отчетливо выделяются шесть кратчайших расстояний Na — O в сравнительно узких пределах: Na₂ — O 2,45–2,53 Å при ближайшем седьмом 2,89 Å, Na₄ — O 2,31–2,70 Å, следующие по величине расстояния 3,02 Å. Форма Na₁- и Na₂-полиэдров — искаженные октаэдры. Для атомов Na₃, Na₄ характерна тенденция к еще более низкой тетраэдрической координации: у четырех связей Na₄ — O почти равные длины в пределах 2,36–2,47 Å при расстояниях от Na₄ до следующих атомов O 2,65; 2,81; 2,87; 2,89, у Na₃-полиэдра одно укороченное до O₁₂ (2,17 Å) и три практически равных (2,41–2,46) при следующих 2,95; 3,07 Å.

Таблица 1

Координаты базисных атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	B _j	Атом	x/a	y/b	z/c	B _j
Ge ₁	0,020	0,154	+0,000	—0,1	O ₃	0,241	0,230	0,157	0,95
Ge ₂	0,309	0,332	0,227	—0,28	O ₄	0,223	0,473	0,984	—0,43
Ge ₃	0,440	0,198	0,814	—0,21	O ₅	0,396	0,121	0,213	—0,65
Ge ₄	0,229	0,174	0,041	—0,39	O ₆	0,280	0,315	0,345	—0,48
Sc ₁	0,170	0,197	0,421	—0,13	O ₇	0,176	0,118	0,686	1,38
Sc ₂	0,077	0,351	0,624	—0,34	O ₈	0,034	0,223	0,880	—1,81
Na ₁	0,331	0,177	0,617	0,97	O ₉	0,058	0,062	0,521	0,02
Na ₂	0,420	0,158	0,421	0,65	O ₁₀	0,018	0,429	0,056	+0,89
Na ₃	0,053	0,191	0,212	—0,02	O ₁₁	0,355	0,401	0,856	—0,72
Na ₄	0,194	0,294	0,832	0,76	O ₁₂	0,075	0,378	0,341	+0,50
O ₁	0,122	—0,004	0,025	—0,22	O ₁₃	0,465	0,252	0,709	—0,87
O ₂	0,322	—0,023	0,027	—0,10					

Таблица 2

Межатомные расстояния

Ge ₁ -тетраэдр	Ge ₂ -тетраэдр	Ge ₃ -тетраэдр	Ge ₄ -тетраэдр	Sc ₁ -октаэдр
Ge ₁ — O ₉ = 1,66 O ₁₀ = 1,71 O ₁ = 1,74 O ₂ = 1,80	Ge ₂ — O ₇ = 1,68 O ₅ = 1,71 O ₆ = 1,77 O ₃ = 1,81	Ge ₃ — O ₁₃ = 1,61 O ₈ = 1,70 O ₁₁ = 1,76 O ₁₂ = 1,08	Ge ₄ — O ₂ = 1,72 O ₃ = 1,71 O ₁ = 1,82 O ₄ = 1,83	Sc ₁ — O ₁₁ = 1,91 O ₆ = 2,03 O ₁₂ = 2,05 O ₄ = 2,17 O ₂ = 2,18 O ₉ = 2,29
O ₉ — O ₁ = 2,61 O ₁₁ — O ₈ = 2,77 O ₁₁ — O ₈ = 2,83 O ₁₁ — O ₁ = 2,83 O ₉ — O ₈ = 2,91 O ₉ — O ₁₀ = 2,94	O ₇ — O ₃ = 2,70 O ₅ — O ₆ = 2,75 O ₅ — O ₃ = 2,83 O ₇ — O ₆ = 2,91 O ₇ — O ₅ = 2,93 O ₆ — O ₃ = 2,95	O ₃ — O ₁₁ = 2,67 O ₅ — O ₁₃ = 2,69 O ₈ — O ₁₂ = 2,74 O ₁₃ — O ₁₁ = 2,78 O ₁₃ — O ₁₂ = 2,86 O ₁₁ — O ₁₂ = 3,03	O ₃ — O ₁ = 2,65 O ₃ — O ₂ = 2,83 O ₂ — O ₁ = 2,86 O ₃ — O ₄ = 2,86 O ₁ — O ₄ = 3,04 O ₂ — O ₄ = 3,12	
Sc ₂ -октаэдр	Na ₁ -полиэдр	Na ₂ -полиэдр	Na ₃ -полиэдр	Na ₄ -полиэдр
Sc ₂ — O ₅ = 2,00 O ₁₁ = 2,07 O ₁₃ = 2,10 O ₇ = 2,11 O ₂ = 2,15 O ₉ = 2,20	Na ₁ — O ₁ = 2,31 O ₄ = 2,37 O ₁₃ = 2,38 O ₇ = 2,45 O ₃ = 2,58 O ₁₀ = 2,70	Na ₂ — O ₆ = 2,45 O ₁ = 2,46 O ₄ = 2,47 O ₁₀ = 2,49 O ₁₂ = 2,51 O ₈ = 2,53	Na ₃ — O ₁₂ = 2,17 O ₃ = 2,41 O ₁₃ = 2,41 O ₅ = 2,46 O ₁₀ = 2,67	Na ₄ — O ₇ = 2,36 O ₁₁ = 2,39 O ₃ = 2,43 O ₄ = 2,47 O ₆ = 2,65

Кристаллическая постройка исследованного Na, Sc-германата интересна прежде всего тем, что в нее входит новый ранее не известный в кристаллохимии силикатов (германатов) линейный радикал $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]^*$, который строго в арифметической прогрессии продолжает ряд островных радикалов: $\text{XO}_4 - \text{X}_2\text{O}_7 - \text{X}_3\text{O}_{10} - \text{X}_4\text{O}_{13} - \dots$

Архитектурный мотив $\text{Na}_4\text{Sc}_2[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ четко представляется проекцией вдоль короткой оси *b* (рис. 1), на которой он формально расчленяется на четыре (на ячейку) параллельные $[001]$ цепочки. Повторяющееся звено цепочки состоит из двух спаренных (по общему ребру) Sc-октаэдров

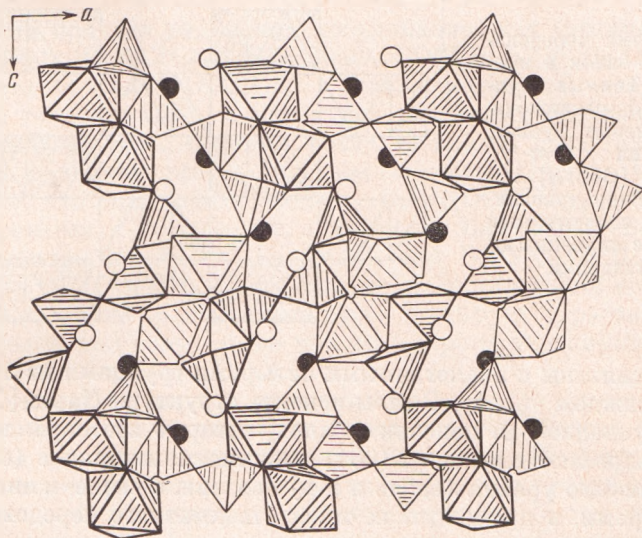


Рис. 1. $\text{Na}_4\text{Sc}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. Проекция xz , параллельная плоскости скольжения *a* и нормальная клинплоскости *n*. Вдоль $[001]$ тянутся цепочки из тетрагрупп, связанных двойными по ребру $[\text{Sc}_2\text{O}_{10}]$ октаэдрами

$[\text{Sc}_2\text{O}_{10}]$ и линейной тетрагруппы $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$. Такие слегка гофрированные цепочки располагаются весьма близко к плоскостям $xz = a$, находящимся на уровнях $b/4$ и $3b/4$ (светлые и заштрихованные полиэдры). Внутри каждой такой цепочки связь между парами $[\text{Sc}_2\text{O}_{10}]$ и тетрагруппами $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ смотрится не очень хорошо и кристаллохимически, и даже физически предпочтителен иной аспект структуры.

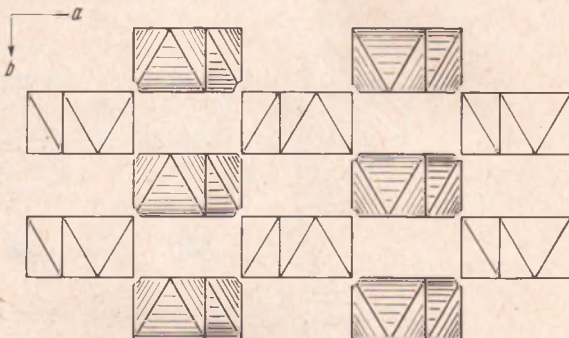
В слюдоподобных минералах с дискретными трехэтажными пакетами мы различаем катионные сердечники из атомов в октаэдрах и облекающие их с двух сторон кольчуги из тетраэдров. Между пакетами помещается разреженный слой из щелочных или щелочноземельных катионов. В Ва-силикате — санборните $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (и его «модельном» аналоге RbBe_2F_5) ⁽⁷⁾ последние слои отсутствуют, и их функции передаются сердечнику из Ва-катионов, в соответствии с чем кольчуги — сетки перестают быть односторонними — полярными и перед нами просто чередование катионных слоев (октаэдры) и анионных из тетраэдров, которые по очереди смотрят своими носителями и к верхнему и к нижнему слою из октаэдров ⁽⁷⁾. Соответственный мотив нетрудно увидеть и в Na, Sc-германате в каждой половине рис. 1 — вдоль оси *c*. Катионный мотив представлен парами Sc-октаэдров среди Na-октаэдров, анионный сетками из Ge-тетраэдров, разорвавшимися на почти линейные тетрагруппы.

Рассекающие («двоящие») каждый слой плоскости скольжения $xz = a$ делают оба слоя двусторонними (половина тетраэдров смотрит носиками

* Аналогичный тетраэдрический радикал $[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]$ был зафиксирован в хроматах ⁽⁶⁾.

вверх вдоль оси y , половина — вниз, соответственно меняется ориентация верхних граней Sc-октаэдров). Семейством плоскостей (001) такая санборнитоподобная структура разрезается на отсеки толщиной в $c/2$ (рис. 1), взаимно смещенные на $b/2$, т. е. слой из октаэдров одного отсека продолжается слоем из тетраэдров соседнего отсека с результатом — теми различными цепочками, которые отмечались в начале описания структуры. Одноименные структурные фрагменты из разных отсеков взаимно связаны клиноплоскостями $yz = n$ и винтовыми осями 2_1 . Группы $[\text{Sc}_2\text{O}_{10}]$ своими

Рис. 2. Схема чередования Sc, Ge-балок в проекции xy . Темные группы $[\text{Sc}_2\text{O}_{10}]$ расположены на нулевом уровне, светлые — на $z \approx 1/2$. Тетраэдры $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ находятся между трансляционно идентичными Sc-октаэдрами



вершинами связаны с аналогичными четырьмя группами из двух соседних отсеков на каждом уровне. В этом аспекте структура $\text{Na}_4\text{Sc}_2[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ представляется укладкой из цепочек — балок, которые все параллельны $[100]$. Торцы их разрезают плоскости (001) в шахматном порядке (схема рис. 2), т. е. балки любого уровня (вдоль a и b) связаны с выше- и нижележащими общими ребрами, в промежутках такого шахматного чередования Sc, Ge-балок располагаются атомы Na.

В заключение отметим, что зафиксированный новый вид островного радикала $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ на рис. 1 легко разбивается на две диортогруппы $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$, каждая из которых «натянута» на один из октаэдров комплекса $[\text{Sc}_2\text{O}_{10}]$ по правилам II главы кристаллохимии силикатов (германатов): как это уже имело место в кристаллической структуре основного K, Sc-диортогерманата $\text{K}_2\text{Sc}_2[\text{Ge}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ ⁽⁵⁾.

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

Поступило
28 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, 1, М., 1968. ² С. В. Борисов, Кристаллография, 9, 5, 603 (1964). ³ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, 192, № 1, 86 (1970). ⁴ С. М. Скшат, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 184, № 2 (1969). ⁵ Ю. А. Горбунов, Б. А. Максимов, Н. В. Белов, ДАН, 208, № 1 (1973). ⁶ В. П. Головачев, Э. А. Кузьмин и др., ДАН, 192, № 6, 1272 (1970). ⁷ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, 6, 6, 847 (1961).