

УДК 548.73

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. И. ПОНОМАРЕВ, О. С. ФИЛИПЕНКО, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{BaGeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В гидротермальных условиях в системе $\text{BaO}-\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ из шихты с соотношением $\text{BaO}:\text{GeO}_2=1:1$ и концентрацией NaOH от 0 до 30% при $T=400-500^\circ\text{C}$ и $P=1500$ ат. был получен новый германат бария — фаза G . Выделившиеся в малых количествах кристаллы весьма несовершенны и небольших размеров, что характерно для типичных цементных соединений, к которым относится Ba -фаза G .

Результаты микроанализа отобранного образца (Н. Н. Кузнецова и Т. И. Столярова): $\text{BaO}-54,20\%$, $\text{GeO}_2-39,57\%$, $\text{H}_2\text{O}-4,55\%$, $\text{Na}_2\text{O}-1,15\%$; $\Sigma=99,47\%$ соответствуют (если пренебречь Na_2O) формуле $\text{BaGeO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Межплоскостные расстояния (порошковые дифрактограммы) приведены в табл. 1.

Таблица 1

$\text{BaGeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Межплоскостные расстояния и интенсивности

$d, \text{\AA}$	I/I_{100}	$d, \text{\AA}$	I/I_{100}	$d, \text{\AA}$	I/I_{100}	$d, \text{\AA}$	I/I_{100}
5,29	3	3,37	80	2,92	2	2,10	3
4,45	1	3,28	10	2,68	20	2,07	4
3,84	100	3,23	20	2,52	9	2,04	13
3,74	80	3,11	8	2,49	13	2,01	6
3,65	7	3,05	3	2,46	2	1,935	5
3,59	3	3,00	3	2,39	5	1,866	16
3,54	8	2,95	2	2,28	2		
3,43	20			2,20	3		

Кристаллы фазы G представляют собой полупрозрачные или мутноватые прямоугольные пластинки — сростки нескольких монокристаллов — размером до 0,2 мм. Из них был выколот изометричный образец для рентгеноструктурного анализа. Четко выраженную на рентгенограммах монокристаллов псевдосимметрию (псевдоромбическая и моноклиная с особым направлением вдоль b) можно связать с характерным для Ba -силикатов (¹) более симметричным заполнением пространства в кристаллических решетках.

Псевдосимметрия и несовершенство кристаллов потребовали особо тщательного их исследования в дифрактометрах ДРОН-1 и ДАР-УМ на Cu - и Mo -излучениях.

Развертки (рентгеногонометр КФОР) и уточненные геометрические параметры выявили триклинную симметрию кристаллов:

$$\begin{aligned}
 a &= 7,48 \pm 0,01 \text{ \AA} & \alpha &= 91^\circ 10' \pm 0,5' & V &= 412 \text{ \AA}^3 \\
 b &= 7,70 \pm 0,01 \text{ \AA} & \beta &= 92^\circ 45' \pm 0,3' & d_x &= 4,46 \text{ г/см}^3 \\
 c &= 7,16 \pm 0,01 \text{ \AA} & \gamma &= 89^\circ 50' \pm 0,3' & d_o &= 4,1 \pm 0,3 \text{ г/см}^3 \\
 & & Z &= 4\text{BaGeO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} & n_p &= 1,773 \pm 0,005 \\
 & & & & n_g &= 1,785 \pm 0,005
 \end{aligned}$$

Экспериментальной основой структурной расшифровки был трехмерный массив из 2104 $F^2 \neq 0$ до $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,0$. F^2 принимались нулевыми для отражений, интенсивность которых при измерении не превышала двух стандартных ошибок.

Статистический тест на центр инверсии (программа «Рентген-70») и четкие тройки пиков ⁽²⁾ на функции Патерсона (программа «Кристалл») указывали на голоэдрическую группу $P\bar{1}$, в рамках которой была сконпана и далее уточнена модель.

Анализ трехмерной функции Патерсона, несколько затрудненный наложением Ba, Ge-векторов первого рода, позволил зафиксировать координаты тяжелых двух сортов Ba и двух сортов Ge. Последующие синтезы электронной плотности (полные и разностные) выявили восемь атомов O в независимой части ячейки, и это потребовало исправить исходную формулу на $\text{BaGeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Уточнение модели методом наименьших квадратов привело к

$$R_{\text{hkl}} = 0,077 \left(\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1 \text{ \AA}^{-1} \right).$$

Координаты 11 независимых базисных атомов приведены в табл. 2, межатомные расстояния — в табл. 3.

В кристаллической структуре $\text{BaGeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ помимо четко ведущей роли крупных катионов Ba особенно эффективна и эффективна сеть водородных связей. Почти одинаковые крупные девятивершинники вокруг Ba_1 и Ba_2 сочленяются по ребрам и граням в несколько гофрированную стенку вдоль (101); фрагмент ее представлен на рис. 1. Расстояния Ba—O в полиэдрах в обычных пределах 2,57—3,14 Å (Ba_1) и 2,63—3,29 Å (Ba_2). Каждый из шести O связан с одним атомом Ge и двумя катионами Ba и только два атома O (O_3 и O_7) общие для трех Ba.

Изолированные Ge-ортотетраэдр зажаты между стенками, «укрепляя» их (рис. 1). В обоих сортах тетраэдров дифференциацию расстояний Ge—O — одно короткое, два средних, одно длинное — нужно считать связанной с участием в структуре атомов водорода.

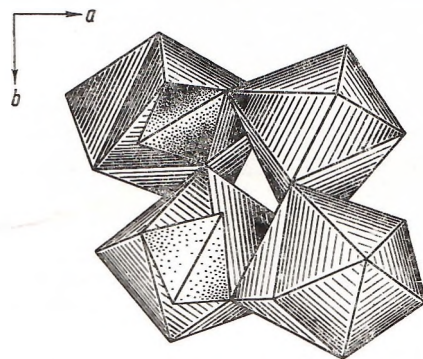


Рис. 1. $\text{BaGeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{BaGeO}_4$. Фрагмент стенки (слоя) из двух сортов Ba-девятивершинников с прокладывающими их Ge-тетраэдрами

В брутто-формулу фазы G входит вода, и анализ межатомных расстояний (табл. 3) позволяет сделать предположения о ее характере. Расстояния O—O в структуре распадаются на три группы: 2,49—2,55; 2,63; 2,79 Å и длиннее. Укороченные расстояния первых двух групп можно достаточно четко связать с проявлением восьми водородных связей между атомами кислорода: шести сильных ($\text{O}=\text{O}=2,49\text{--}2,55$ Å) и двух более слабых ($\text{O}_6\text{--O}_8=2,63$ Å). Эти связи создаются между атомами O ($\text{O}_4\text{--H--O}_4$ и $\text{O}_5\text{--H--O}_5$), объединяющимися уже чисто геометрически центром инверсии, в котором мы помещаем H. В шести же случаях водородные связи образуются между атомами O в равноценных положениях ($\text{O}_6 \dots \text{H--O}_7$, $\text{O}_2 \dots \text{H--O}_1$, $\text{O}_6 \dots \text{H--O}_8$), и тогда атомы водорода нужно считать смещенными ближе к одному из партнеров по связи с соответственным увеличением расстояния от атома O_6 *.

* Атом O_6 участвует одновременно в двух асимметричных водородных связях (2,49 и 2,63 Å) будучи в обоих партнером более удаленным.

Это предположение находит подтверждение в дополнительном анализе расстояний Ge—O в тетраэдрах: O₆—1,72; O₂—1,72 и O₇—1,74; O₁—1,82; O₈—1,79 Å. Таким образом, в структуре все атомы кислорода (кроме O₃) в той или иной степени участвуют в образовании водородных связей и приходится возвратиться к переставленной быть архаичной формуле H₂BaGeO₄.

В описанной модели выступают уже чисто геометрические черты родства с «цементными»: безводным ангидридом CaSO₄ и гипсом CaSO₄·2H₂O, для которых общей строительной деталью являются колонки из чередующихся Ca-полиэдров и S-тетраэдров ⁽³⁾, приведенные на рис. 2а. В структуре H₂BaGeO₄ вдоль «цементного» периода 7,16 Å также простираются

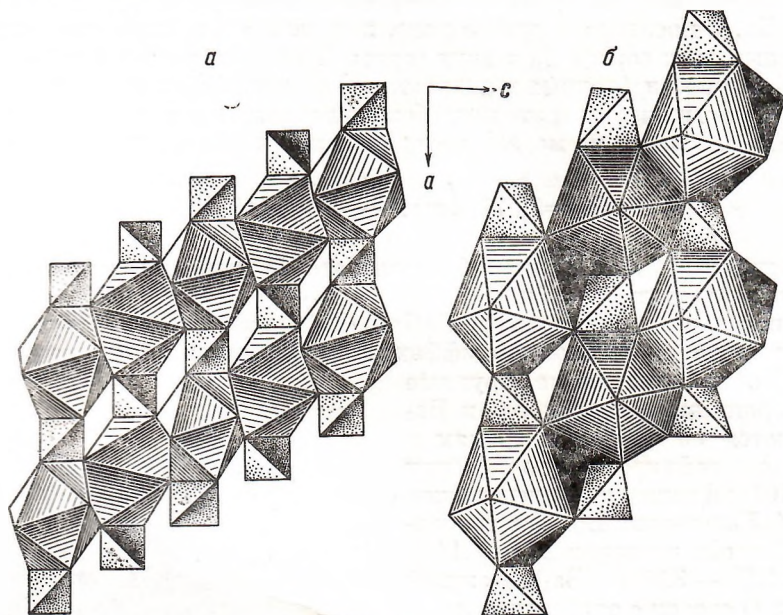


Рис. 2. «Гранатовые» колонки из крупных полиэдров, чередующихся с мелкими тетраэдрами: а—Ca-восьмигранники — S-тетраэдры (ангидрит, гипс); б — Ba-девятигранники — Ge-тетраэдры (BaGeO₃·H₂O)

(рис. 2б) аналогичные колонки из Ba-девятигранников и Ge-тетраэдров, но в германате, так же как и в CaSO₄, колонки — это лишь вырезки из трехмерной постройки, тогда как в структуре гипса CaSO₄·2H₂O цепи — компоненты изолированного слоя.

Запрятанные в массе объемистых катионных полиэдров Si- и Ge-тетраэдры, по-видимому, существенная характеристика цементных соединений, но если для Ca-силикатов и прежде всего для алита 3CaO·SiO₂ требуется отношение Ca : Si=3 : 1, то для Ba-соединений с Ba, радиус которого в полтора раза больше радиуса Ca, при отношении объемов, превышающем 3 (1,5³=3,375), достаточно Ba : Ge=1 : 1.

Таблица 2

BaGeO₃·H₂O. Координаты базисных атомов

	100 x/a	100 y/b	100 z/c	U		100 x/a	100 y/b	100 z/c	U
Ba ₁	68,61	29,95	56,99	0,79	O ₃	32,56	37,16	48,06	0,90
Ba ₂	23,87	21,15	13,50	0,80	O ₄	16,13	3,77	46,79	1,24
Ge ₁	73,96	29,11	8,04	0,63	O ₅	65,30	45,92	94,12	1,21
Ge ₂	22,62	21,44	61,61	0,73	O ₆	5,72	29,17	75,20	1,06
O ₁	40,20	13,77	77,94	0,26	O ₇	84,09	13,35	94,04	1,35
O ₂	58,55	19,34	21,36	1,04	O ₈	91,66	36,82	23,43	1,28

BaGeO₃·H₂O. Межатомные расстояния, Å

Ba ₁ —O ₁ 2,95 O ₂ 2,74 O ₃ 2,80 O ₃ 2,57 O ₄ 2,83 O ₅ 2,92 O ₆ 3,02 O ₇ 3,14 O ₈ 3,07	Ba ₂ —O ₁ 2,91 O ₂ 2,63 O ₃ 2,80 O ₄ 2,84 O ₅ 2,75 O ₆ 3,08 O ₇ 2,77 O ₇ 3,27 O ₈ 2,79	Ge ₁ —O ₂ 1,717 O ₅ 1,750 O ₇ 1,742 O ₈ 1,789	O ₆ —O ₇ 2,49 O ₅ —O ₅ 2,54 O ₄ —O ₄ 2,55 O ₁ —O ₂ 2,55 O ₆ —O ₈ 2,63 O ₇ —O ₈ 2,79 O ₂ —O ₆ 2,81 O ₁ —O ₆ 2,82 O ₂ —O ₇ 2,81 O ₂ *—O ₇ 2,83	O ₁ —O ₃ 2,86 O ₃ —O ₁ 2,86 O ₅ —O ₆ 2,86 O ₁ —O ₄ 2,91 O ₄ —O ₆ 2,91 O ₅ —O ₇ 2,91 O ₂ —O ₅ 2,92 O ₃ —O ₆ 2,93 Остальные O—O 3,00
Среднее 2,89	Среднее 2,87	Среднее 1,75 Ge ₂ —O ₁ 1,825 O ₃ 1,758 O ₄ 1,770 O ₆ 1,717 Среднее 1,77		

Любопытно сопоставить кристаллохимические характеристики двух соединений с подобными формулами: CuSiO₃·H₂O и BaGeO₃·H₂O. Первое — минерал диоптаз — сразу после открытия было отнесено к метасиликатам в согласии с приведенной выше формулой, но впоследствии физико-химический критерий Чермака (⁴), при помощи которого успешно классифицировались многие силикаты, заставил считать диоптаз ортосиликатом с формулой H₂CuSiO₄, и в этом виде диоптаз оказался в минералогических систематиках рядом с фенакитом Be₂SiO₄, с которым первый объединен и общим кристаллографическим классом $\bar{3}(L_3, C)$.

Наоборот, формула Ва-германата, особенно в первоначальном виде BaGeO₃·¹/₂H₂O не давала повода к сомнениям в его метарадикале.

В 1942 г. в результате рентгеноструктурного анализа (⁵) диоптаз стал метасиликатом с кольцевым радикалом бериллового типа и с цеолитной водой: Cu₆[Si₆O₁₈]·6H₂O, а сейчас, наоборот, признанный было метагерманатом BaGeO₃·H₂O оказался ортогерманатом с формулой H₂BaGeO₄, подобной той, которая 30 лет назад приписывалась диоптазу.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. С. Филипенко, Е. А. Победимская и др., ДАН, т. 200, 591 (1971). ² Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, т. 106, 462 (1956). ³ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, Изд. АН СССР, 1947. ⁴ G. Tschermak, Sitzungsber, Wiener Akad., v. 115, 217 (1906). ⁵ Н. В. Белов, ДАН, т. 37, № 4, 156 (1942).