

Н. А. НОСЫРЕВ, Е. Н. ТРЕУШНИКОВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

**О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  
Na, Zr-ОКСИОРТОГЕРМАНАТА  $\text{Na}_2\text{ZrGeO}_5$**

Изучение кристаллизации в системах  $A_2O-ZrO_2-Si(Ge)O_2$  ( $A=Li, K, Na$  и др.) стало весьма актуальным в свете перспектив использования циркониевых соединений в качестве матриц для люминофоров.

Среди продуктов гидротермального синтеза в Zr, Ge-системе с натрием были выделены монокристаллы, химический анализ которых делал вероятной формулу  $\text{Na}_2\text{ZrGeO}_5$ .

Близость последней к формуле аналогичного цирконосилита <sup>(1)</sup>, а также кристаллохимические представления о роли Ge в щелочных германатах <sup>(2)</sup> были в пользу структурного подобия (тождества) обоих соединений, однако уже первичный рентгеновский анализ привел неожиданно \* к ромбической ячейке:  $a=24,75$ ;  $b=13,88$ ;  $c=5,56$  Å;  $Z=16$  единиц  $\text{Na}_2\text{ZrGeO}_5$ ; фиксируемые систематические погасания: интегральные  $h+k=2n+1$ , зональные  $h=2n+1$  (в зоне  $hk0$ ) и сериальные  $l=2n+1$  (пинакоид  $00l$ ) не соответствовали ни одной из возможных федоровских групп в рамках двух рентгеновских  $222C-2_1, mmmC-a$ . С большими неувязками мы остановились на группах  $C2ma$  и  $Ctma$ , входящих в одну патерсоновскую  $Cmmm$ .

Экспериментальный материал составили 470 ненулевых отражений  $hk0-hk5, h0l-h2l$  ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, оценка интенсивностей по маркам почернения с шагом  $2^{1/4}$ ). Из систематического анализа функции Патерсона не удалось уточнить федоровскую группу, и поэтому расшифровка структуры выполнялась в рамках ацентричной  $C2ma=C_{2v}^{15}$ .

Выделение основной системы из векторной осуществлено по методике кратных пиков с учетом симметричных закономерностей расположения патерсоновских пиков в низших сингониях <sup>(3, 4)</sup>. Несмотря на достаточно воспроизводимое получение копий основной системы и сравнительно низкий  $R$ -фактор (0,25–0,30) по катионам (ср. <sup>(3, 5, 6)</sup>) положения части атомов противоречили элементарным кристаллохимическим закономерностям.

Указанные противоречия оправдывали предположение, что исследуемые кристаллы существуют только в виде микродвойников (см. <sup>(7)</sup>) со следующей схемой двойничивания: каждое отражение  $HKL$  ромбической обратной решетки возникает в результате наложения отражений двух моноклинных индивидуумов:  $h_1k_1l_1=1/2(H+K)KL$  одного и  $h_2k_2l_2=1/2(H-K)\bar{K}L$  другого \*\*.

Анализ суммарных интенсивностей выявил почти одинаковый вклад отдельных компонентов, и при разделении интенсивностей поправка — учет объема каждого индивидуума — не вводилась. По выделенным таким образом структурным факторам одного индивидуума в рамках моноклинной симметрии была выполнена расшифровка структуры до заключительного  $R$ -фактора 0,088. (600 отражений;  $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,1$ ;  $B=0,55$  Å). Соответствующие координаты и межатомные расстояния сведены в табл. 1 и 2.

Два независимых атома Zr локализуются в октаэдрах при расстояниях  $Zr_1-O=1,98-2,00$  Å и  $Zr_2-O=2,03-2,20$  Å.

Ge-тетраэдры крупнее соответствующих кремниевых в аналогичном цирконосиликате  $Ge_1-O=1,64-1,77$  Å (среднее 1,705 Å) при ребрах тетраэдра

\* Na-цирконосиликат кристаллизуется в моноклинной сингонии с ячейкой  $a=13,92$ ;  $b=13,7$ ;  $c=5,46$  Å;  $\gamma=120^\circ$ ;  $Z=8$  формульных единиц.

\*\* Параметры моноклинной ячейки:  $a=14,10$ ;  $b=13,88$ ;  $c=5,56$  Å,  $\gamma=120^\circ$ .

$O-O=2,70-2,80 \text{ \AA}$  и  $Ge_2-O=1,68-1,78$  (среднее  $1,735 \text{ \AA}$ ) и соответственно ребра  $O-O=2,76-2,89 \text{ \AA}$ .

Из четырех кристаллографически независимых катионов Na у трех  $Na_1$ ,  $Na_3$  и  $Na_4$  пять лигандов можно отнести к первой координационной сфере  $Na_1-O=2,40; 2,43; 2,52; 2,60; 2,60$ ;  $Na_3-O=2,39; 2,45; 2,45; 2,51; 2,55$ ;  $Na_4-O=2,34; 2,36; 2,50; 2,53; 2,60 \text{ \AA}$ ; шестой сосед — ко второй:  $2,77; 2,80; 2,85 \text{ \AA}$  соответственно, и, наконец, седьмые лиганды удалены за пределы  $3,00 \text{ \AA}$ . В  $Na_2$ -полиэдре в первой сфере только два соседа —  $2,27$  и  $2,33 \text{ \AA}$ , два во второй —  $2,91$  и  $2,96 \text{ \AA}$ , но три занимают промежуточное положение:  $2,59; 2,70; 2,70 \text{ \AA}$ .

Архитектурный остов структуры оксиортогерманата повторяет таковой у соответствующего силиката (рис. 1).

Четыре независимых колонки из Zr-октаэдров скрепляются друг с другом через Ge-тетраэдры. Каждый Ge-тетраэдр связывает три Zr-колонки: с двумя он имеет по одной общей вершине и с третьей — две. В каналах возник-

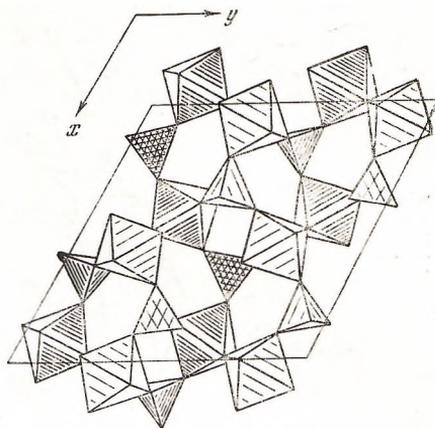


Рис. 1.  $Na_2ZrGeO_5$ . Проекция структуры на плоскость  $xy$  в полиэдрах. Более темные полиэдры расположены на уровне  $y=1/4$ , светлые — на уровне  $y=3/4$

Таблица 1  
Координаты базисных атомов Na, Zr-ортогерманата

АТОМЫ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	АТОМЫ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Zr <sub>1</sub>	0,0632	0,3696	0,7629	O <sub>2</sub>	0,296	0,153	0,271
Zr <sub>2</sub>	0,4361	0,3059	0,2604	O <sub>3</sub>	0,409	0,044	0,792
Ge <sub>1</sub>	0,1588	0,0674	0,2314	O <sub>4</sub>	0,203	0,359	0,715
Ge <sub>2</sub>	0,3402	0,4067	0,7684	O <sub>5</sub>	0,090	0,130	0,310
Na <sub>1</sub>	0,318	0,148	0,735	O <sub>6</sub>	0,383	0,336	0,589
Na <sub>2</sub>	0,078	0,148	0,791	O <sub>7</sub>	0,129	0,022	0,928
Na <sub>3</sub>	0,179	0,328	0,269	O <sub>8</sub>	0,365	0,395	0,079
Na <sub>4</sub>	0,422	0,069	0,238	O <sub>9</sub>	0,007	0,272	0,477
O <sub>1</sub>	0,124	0,456	0,105	O <sub>10</sub>	0,493	0,266	0,962

Таблица 2

Межатомные расстояния в  $Na_2ZrGeO_5$ ,  $\text{ \AA}$

Zr-октаэдры		Ge-тетраэдры	
Zr <sub>1</sub> — O <sub>9</sub> 1,98	Zr <sub>2</sub> — O <sub>10</sub> * 2,03	Ge <sub>1</sub> — O <sub>1</sub> * 1,64	Ge <sub>2</sub> — O <sub>3</sub> * 1,68
O <sub>4</sub> 2,08	O <sub>2</sub> 2,05	O <sub>5</sub> 1,65	O <sub>6</sub> 1,71
O <sub>5</sub> * 2,08	O <sub>10</sub> ** 2,07	O <sub>2</sub> 1,72	O <sub>4</sub> 1,74
O <sub>7</sub> * 2,12	O <sub>6</sub> 2,10	O <sub>7</sub> * 1,77	O <sub>8</sub> * 1,78
O <sub>1</sub> * 2,18	O <sub>3</sub> * 2,15		
O <sub>5</sub> 2,20	O <sub>8</sub> 2,20		
Na-полиэдры			
Na <sub>1</sub> — O <sub>3</sub> 2,40	Na <sub>2</sub> — O <sub>9</sub> * 2,27	Na <sub>3</sub> — O <sub>5</sub> 2,39	Na <sub>4</sub> — O <sub>10</sub> 2,34
O <sub>6</sub> 2,43	O <sub>7</sub> 2,33	O <sub>1</sub> 2,45	O <sub>8</sub> * 2,36
O <sub>10</sub> 2,52	O <sub>4</sub> 2,59	O <sub>9</sub> 2,45	O <sub>3</sub> * 2,50
O <sub>7</sub> 2,60	O <sub>1</sub> * 2,70	O <sub>4</sub> 2,51	O <sub>6</sub> * 2,53
O <sub>2</sub> 2,60	O <sub>5</sub> 2,70	O <sub>6</sub> 2,55	O <sub>2</sub> 2,60
O <sub>10</sub> * 2,77	O <sub>5</sub> * 2,91	O <sub>9</sub> * 2,80	O <sub>10</sub> * 2,85
O <sub>2</sub> * 3,00	O <sub>9</sub> 2,96	O <sub>4</sub> * 3,10	O <sub>3</sub> 3,09

Примечание. Звездочкой отмечены атомы, связанные операциями симметрии с базисными.

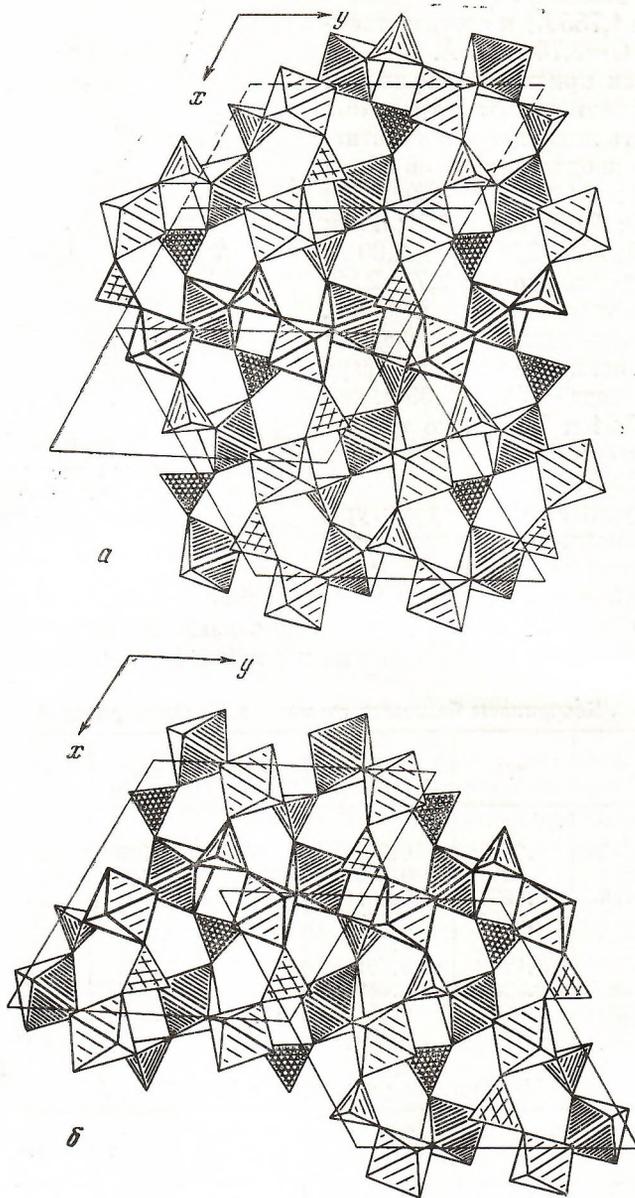


Рис. 2.  $\text{Na}_2\text{ZrGeO}_5$ . Вероятные схемы возникновения двойников: двойникование по плоскости со скольжением (а), двойникование по оси со скольжением (б). Выделена цепочка из полиэдров, общая для обоих индивидуумов

шего ажурного каркаса крупные катионы Na также располагаются не по оси, но вблизи стенок, как бы уплотняя их. Подобно Zr-силикату, и германиевый аналог может быть отнесен к ионообменникам с цеолитными свойствами.

Расшифровка структуры  $\text{Na}_2\text{ZrGeO}_5$  позволяет объяснить со структурных позиций устойчивое возникновение и стабильность микродвойников этого соединения.

Кристаллохимической предпосылкой образования структурного двойника следует считать наличие общей группы атомов (либо общих элементов симметрии), по которой и должно произойти сшивание двух индивидуумов. Рис. 2 иллюстрирует две возможные схемы двойникования: путем

отражения в плоскости (плюс сдвиг на  $1/2(a+c)$ ) — рис. 2а, либо поворотом вокруг оси 2, параллельной [100] — рис. 2б. В обоих случаях при моноклинной симметрии индивидуумов наиболее вероятным становится повышение суммарной макросимметрии с двойникового кристалла до ромбической.

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

Поступило  
15 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> *Е. Н. Треушников, В. В. Илюхин, Н. В. Белов*, ДАН, т. 190, 334 (1970). <sup>2</sup> *А. Н. Лобачев, I. P. Kuzmina et al.*, Kristall u. Technik, v. 5, № 3, 425 (1970). <sup>3</sup> *Е. Н. Треушников*, Автореф. кандидатской диссертации, 1970. <sup>4</sup> *А. А. Петрунина*, Автореф. кандидатской диссертации, 1972. <sup>5</sup> *Е. Н. Треушников и др.*, Кристаллография, т. 16, 76 (1971). <sup>6</sup> *Е. Н. Треушников и др.*, Кристаллография, т. 16, 80 (1971). <sup>7</sup> *Э. Каннилло, Ф. Мацци, Дж. Росси*, Кристаллография, т. 16, 1167 (1971).