

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_2\text{Pr}_6[\text{Ge}_4\text{O}_{12}][\text{Ge}_2\text{O}_7]_2$

Объектами рентгеновского исследования были таблитчатые салатного цвета монокристаллы — продукты гидротермальной кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Участие в них Pr и Ge установлено рентгеноспектральным анализом (В. В. Лидер, Институт кристаллографии АН СССР), вхождение Na — химическим методом. Количественные соотношения элементов, а тем самым и полная химическая формула нового щелочного германата правозидима $\text{Na}_2\text{Pr}_6[\text{Ge}_4\text{O}_{12}][\text{Ge}_2\text{O}_7]_2$ — результат полного структурного анализа. Выбранные по Делоне (1) параметры триклинной ячейки $a=7,18$; $b=11,61$; $c=7,04$ Å; $\alpha=98^\circ 55'$; $\beta=91^\circ 37'$; $\gamma=102^\circ 30'$. На заключительном этапе расшифровки структуры была принята федоровская группа (ф.г.) $P\bar{1}$.

Экспериментальный материал составили 1170 отражений $h0l-h5l, hk0$ (КФОР, MoK_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} \sim 1,0\text{Å}^{-1}$), интенсивности которых оце-

нены по 2^{1/2}-шкале марок почерпнения. Все расчеты выполнены по комплексу программ «Кристалл». Из трехмерной функции Патерсона $P(u, v, w)$ методом кратных циклов (2) без всякого предположения о симметрии кристалла был выделен фрагмент из 6 атомов. Их координаты (первоначально использовалась кривая атомного рассеяния одного Pr) были приняты за исходные при расчетах серии приближений трехмерного распределения $\rho(x, y, z)$ сначала в рамках ф.г. $P\bar{1}$, а затем и $P\bar{1}$.

На этих синтезах $\rho(x, y, z)$ — при постоянном контроле по максимумам $P(u, v, w)$ — были зафиксированы еще 8 атомов, которые исходя из соотношения весов пиков идентифицированы как Ge. Локализация более легких Na и O стала возможной лишь на следующем этапе расшифровки, при переходе к разностным синтезам $\Delta\rho(x, y, z)$. Окончательная дифференциация атомов (по сортам) выполнена с учетом ожидаемых межкатомных расстояний катион — анион и подтверждена разумными значениями индивидуальных изотропных тепловых параметров и уточненными значениями кратностей атомов.

Катионная часть исследованного Pr-германата содержит 16 атомов (6Pr, 8Ge, 2Na), анионная — 26 атомов O. Полученные результаты подтверждают прикидочные наметки содержания ячейки, сделанные по (3). Уточнение методом наименьших квадратов (м.н.к.) по всему массиву экспериментальных амплитуд с весовыми множителями $w_{\text{H}}=(a+|F_{\text{H}}|+|b|F_{\text{H}}|^2)^{-1}$, где $a=2|F_{\text{min}}|$, $b=2/|F_{\text{max}}|$ (4) привело к $R_{\text{int}}=0,113$. Отвечающие ему координаты базисных атомов и вычисленные в процессе м.н.к. стандартные отклонения приведены в табл. 1, межатомные расстояния — в табл. 2.

Основные особенности германиево-кислородного мотива весьма четко выступают на рис. 1. В направлении, перпендикулярном плоскости (010), выделяются бесконечные панели двух сортов: для одной из них характерны диортогруппы $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$, расположенные в пределах ячейки на двух уровнях, изолированные, но связанные между собой центром инверсии (светлые на высоте $z\sim 0,85$, темные $z\sim 0,15$). Каждой диортогруппе отве-

Таблица 1

	x/a	y/b	z/c	B_j
Pr ₁	0,3257 (6)	0,3544 (3)	0,0513 (4)	0,27 (4)
Pr ₂	0,0877 (6)	0,8642 (3)	0,2772 (4)	0,30 (4)
Pr ₃	0,4595 (6)	0,1650 (3)	0,4432 (4)	0,26 (4)
Ge ₁	0,061 (1)	0,8782 (5)	0,7760 (8)	0,26 (8)
Ge ₂	0,279 (1)	0,4334 (5)	0,5948 (8)	0,21 (8)
Ge ₃	0,397 (1)	0,1006 (5)	0,8821 (8)	0,21 (8)
Ge ₄	0,158 (1)	0,5958 (5)	0,3094 (8)	0,18 (8)
O ₁	0,347 (7)	0,346 (3)	0,402 (5)	-0,3 (6)
O ₂	0,114 (7)	0,074 (3)	0,364 (5)	0,7 (5)
O ₃	0,200 (7)	0,845 (3)	0,567 (5)	0,1 (6)
O ₄	0,283 (7)	0,184 (3)	0,753 (5)	0,0 (6)
O ₅	0,206 (7)	0,992 (3)	0,952 (5)	0,3 (5)
O ₆	0,307 (7)	0,718 (3)	0,250 (5)	0,2 (6)
O ₇	0,117 (7)	0,469 (3)	0,147 (5)	-0,1 (7)
O ₈	0,415 (7)	0,480 (3)	0,803 (5)	0,3 (6)
O ₉	0,218 (7)	0,560 (3)	0,542 (5)	0,2 (6)
O ₁₀	0,059 (7)	0,351 (3)	0,673 (5)	1,0 (6)
O ₁₁	0,488 (7)	0,193 (3)	0,112 (5)	0,8 (6)
O ₁₂	0,444 (7)	0,953 (3)	0,279 (5)	0,2 (8)
O ₁₃	0,012 (7)	0,212 (3)	0,061 (5)	-0,4 (7)
Na	0,201 (4)	0,652 (2)	0,876 (3)	0,1 (5)

Примечание. В скобках указаны погрешности относительных координат в единицах последнего знака.

Таблица 2

Pr-полиэдры				Na-полиэдры			
Pr ₁ — O ₇	2,26	Pr ₂ — O ₃	2,23	Pr ₃ — O ₁₁	2,41	Na — O ₇	2,39
O ₈	2,44	O ₂	2,39	O ₁	2,46	O ₁₃	2,43
O ₈	2,46	O ₁₃	2,44	O ₃	2,48	O ₉	2,45
O ₁	2,49	O ₁₂	2,54	O ₂	2,49	O ₁₁	2,54
O ₁₁	2,49	O ₅	2,54	O ₁₂	2,53	O ₅	2,67
O ₁₃	2,50	O ₁₀	2,57	O ₄	2,56	O ₈	2,77
O ₄	2,61	O ₄	2,59	O ₆	2,69		
				O ₁₂	2,71		

Ge-тетраэдры

Ge ₁ — O ₁₃	1,69	Ge ₂ — O ₈	1,69	Ge ₃ — O ₄	1,74	Ge ₄ — O ₇	1,68
O ₅	1,79	O ₉	1,71	O ₁₂	1,77	O ₆	1,70
O ₂	1,80	O ₄	1,71	O ₅	1,79	O ₁₀	1,80
O ₃	1,84	O ₁₀	1,81	O ₁₁	1,81	O ₉	1,81
O ₁₃ — O ₅	2,53	O ₈ — O ₉	2,68	O ₄ — O ₁₂	2,77	O ₆ — O ₁₀	2,68
O ₂ — O ₃	2,65	O ₁₀	2,72	O ₄ — O ₅	2,78	O ₉ — O ₁₀	2,92
O ₅ — O ₃	2,96	O ₉ — O ₁₀	2,76	O ₅ — O ₁₁	2,80	O ₇ — O ₁₀	2,83
O ₁₃ — O ₂	3,02	O ₁ — O ₁₀	2,85	O ₄ — O ₁₁	2,86	O ₉	2,83
O ₅ — O ₂	3,04	O ₉ — O ₁	2,88	O ₁₂ — O ₅	3,04	O ₆	2,89
O ₁₃ — O ₃	3,15	O ₈ — O ₁	2,98	O ₁₁	3,11	O ₆ — O ₉	2,96

чаат пара редкоземельных катионов Pr на расстоянии, примерно равном половине трансляции $c/2$. Тем самым очевидная формула такой совместной строительной единицы четко стехиометрическая: $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 = \text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$. Основная архитектурная особенность второй панели на рис. 1 — четверное кольцо $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$, обладающее минимальной симметрией $\bar{1}$. Его возникновение можно представить как конденсацию двух диортогрупп $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$, расположенных, как и в первой панели, на двух уровнях ($z \sim 0,65$,

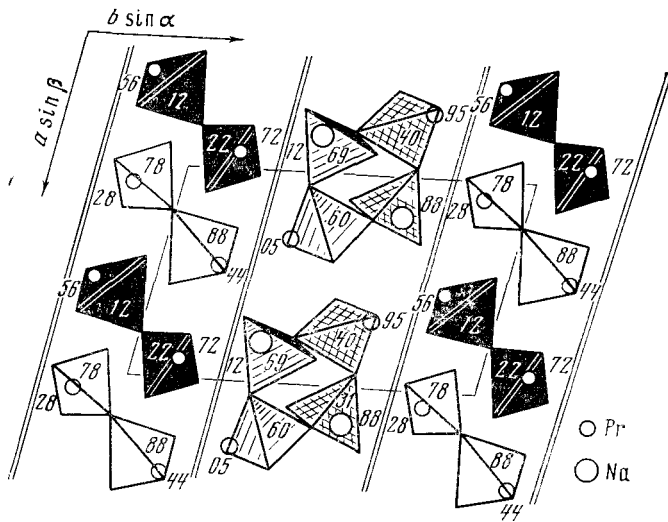


Рис. 1. Na, Pr-германат. Проекция XY. Выделены блоки – панели двух сортов: одни составлены из диортогрупп $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ и атомов Pr, другие из островных групп $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$ и атомов Pr и Na. Цифры – относительные координаты катионов по оси c

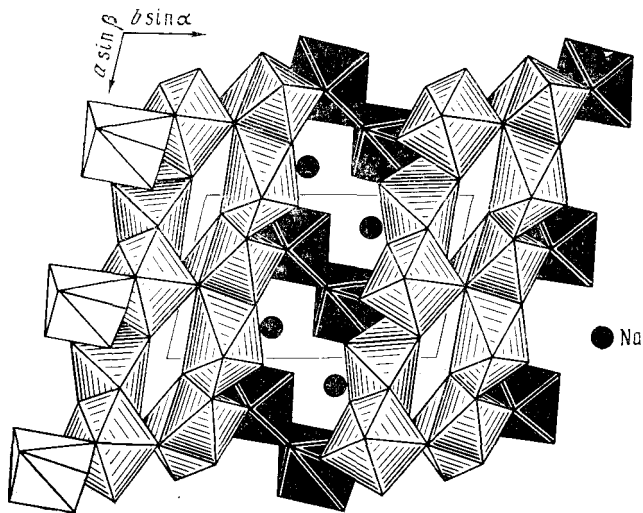


Рис. 2. Na, Pr-германат. Каркас из объемистых Pr-полиэдров трех сортов. В камерах из полиэдров, выделенных штриховкой, заключены диортогруппы $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$. В камерах из светлых и темных полиэдров – четверные кольца $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$

$z \sim 0,35$). Но если в первой панели трансляционно-идентичными диортогруппами (вдоль оси c) цементируются редкоземельные полиэдры Pr, то во втором блоке четверные кольца $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$ зажаты между лентой из чередующихся пар полиэдров Pr и Na (на каждую диортогруппу кольца приходится один атом Pr и один Na). При этом возникает также четко

стехиометрический смешанный щелочноредкоземельно-германатный остов панели с формулой $\text{Na}_2\text{Pr}_2[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$.

При таком панельном описании структуры развернутая химическая формула соединения становится суммой составляющих блоков: $2\text{Pr}_2[\text{Ge}_2\text{O}_7] + \text{Na}_2\text{Pr}_2[\text{Ge}_4\text{O}_{12}] = \text{Na}_2\text{Pr}_6[\text{Ge}_2\text{O}_7]_2[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$.

Два сорта редкоземельного катиона Pr в первой панели локализируются в нестандартной форме семи- и восьмивершинниках (табл. 2), которые объединяются в гофрированные цепочки, параллельные $[100]$ (рис. 2). Две такие цепочки, связанные между собой центром симметрии (Pr-восьмивершинники двух соседних цепочек сочленены по общим ребрам с центром инверсии $-1/2; 0; 1/2$ — на их середине), образуют бесконечные вдоль оси a ленты из Pr-полиэдров. Эти ленты не сплошные, но дырчатые и напоминают стоячие волны с пучностями и узлами.

Пары Pr-семивершинников второй панели (темные полиэдры на уровнях $z=0,05$ и $z=-0,05$), связывают трансляционно-идентичные и по оси b и по оси c ленты в трехмерный каркас, состоящий из трех сортов Pr-полиэдров. В отсеках — каналах этого объемистого каркаса — «прячутся» островные группы $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ и $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$, что весьма напоминает аналогичное — по камерам — расположение дискретных кремниево-кислородных групп в цементной фазе «Y».

Но если в цементной фазе «Y» ⁽⁵⁾, так же как и в эпидоте ⁽⁶⁾, одновременно присутствуют ортотетраэдры и диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в TR-германате $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7-[\text{GeO}_4]$ и $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]$ ⁽⁷⁾, то в отличие от них в щелочногерманате празеодама обнаружено новое сочетание — $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ и $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$.

Островные же четырехзарядные комплексы $[\text{X}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, редко встречающиеся даже в достаточно хорошо изученном классе силикатных структур ⁽⁸⁻¹⁰⁾, для германатных структур зафиксированы впервые.

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

Поступило
31 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ International Tables for X-Ray Cryst., 1952. ² Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Ж. Структурной химии, 9, 620 (1968). ³ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 202, № 2, 325 (1972). ⁴ Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, в. 1, 74 (1973). ⁵ Е. Г. Фесенко, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Там же, т. 1, в. 2, 171 (1956). ⁶ Р. М. Ганцев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 190, № 4, 831 (1970). ⁷ Ю. И. Смолин, Ю. Ф. Шепелев, Г. В. Упарсва, ДАН, т. 187, 322 (1969). ⁸ В. И. Симонов, Кристаллография, т. 5, в. 4, 544 (1960). ⁹ Г. Ф. Володина, И. М. Руманова, Н. В. Белов, ДАН, т. 149, 1, 173 (1963). ¹⁰ Н. И. Головастиков, Кристаллография, т. 18, 65, 950 (1973).