

Ю. Н. САФЬЯНОВ, Э. А. КУЗЬМИН, Л. Д. ИСХАКОВА,
В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНОГО
Cs, La-СУЛЬФАТА $Cs_2SO_4 \cdot La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$**

Двойной 8-водный Cs, La-сульфат кристаллизуется в моноклинной сингонии. В элементарной ячейке (уточненной на ДРОН-1,5): $a=6,734 \pm \pm 0,004$, $b=8,875 \pm 0,005$, $c=19,16 \pm 0,01$ Å, $\gamma=94^\circ 08' \pm 0,6$, содержится $Z=2$ единицы состава $Cs_2SO_4 \cdot La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Федоровская группа (ф.г.) определяется достаточно однозначно, по погасаниям: $C_{2h}^5 = P2_1/b$.

Экспериментальный материал получен от монокристалльных обломков $0,15 \times 0,20 \times 0,90$ мм³ и $0,10 \times 0,15 \times 0,30$ мм³ на рентгеногониометре (Mo K_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,80$ Å⁻¹). По 1180 ненулевым отражениям

Таблица 1

$Cs_2SO_4 \cdot La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые множители

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{Å}^2$	Атом	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{Å}^2$
La	0,353	0,221	0,123	0,22	O ₅	0,195	0,139	0,245	0,65
Cs	0,138	0,116	0,779	1,09	O ₆	0,368	0,441	0,203	1,15
S ₁	0,187	0,275	0,573	0,53	O ₇	0,409	0,190	0,348	1,21
S ₂	0,380	0,095	0,280	0,66	O ₈	0,458	0,370	0,723	1,09
O ₁	-0,032	0,217	0,121	0,15	(H ₂ O) _I	0,136	0,354	0,903	1,98
O ₂	0,128	0,265	0,505	1,81	(H ₂ O) _{II}	0,247	0,431	0,391	1,26
O ₃	0,299	0,136	0,599	1,66	(H ₂ O) _{III}	0,317	0,472	0,054	0,92
O ₄	0,327	0,415	0,582	0,78	(H ₂ O) _{IV}	0,329	0,183	0,990	0,95

Таблица 2

$Cs_2SO_4 \cdot La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Межатомные расстояния, Å

S-тетраэдр		La-полиэдр		Cs-полиэдр			
S ₁ -O ₁ *	1,56	S ₂ -O ₅	1,50	La-O ₁	2,38	Cs-O ₁ *	3,54
O ₂	1,36	O ₆ *	1,40	O ₂ *	2,63	O ₁ *	3,58
O ₃	1,57	O ₇	1,55	O ₃ *	2,66	O ₃	3,62
O ₄	1,51	O ₈ *	1,57	O ₅	2,65	O ₄ *	3,50
O ₁ *-O ₂	2,39	O ₅ -O ₆ *	2,40	O ₆	2,48	O ₅ *	3,10
O ₃	2,50	O ₇	2,46	O ₈ *	2,47	O ₆ *	3,31
O ₄	2,52	O ₈ *	2,38	(H ₂ O) _{II} *	2,63	O ₇ *	3,70
O ₂ -O ₃	2,46	O ₆ *-O ₇	2,40	(H ₂ O) _{III}	2,61	O ₈ *	3,72
O ₄	2,34	O ₈ *	2,44	(H ₂ O) _{IV}	2,56	O ₇ *	3,64
O ₃ -O ₄	2,49	O ₇ -O ₈ *	2,63			O ₈	3,20
						O ₃ *	3,17
						(H ₂ O) _I	3,48
						(H ₂ O) _{II} *	3,36

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

$0kl-6kl$, $h0l-h1l$, с интенсивностями, оцененными по $2^{1/4}$ шкале марок почернения, была построена трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ (рис. 1). При ее анализе по методу ромбов ⁽¹⁾ использованы априорные диаграммы для ф.г. $P2_1/b$ ⁽²⁾. Исходный вектор — луч начальной звезды, основной ромб-линейка и соответствующие сателлитные ромбы (ответающие оси 2_1 и плоскости скольжения b) выделены сплошными линиями. И выделение ромбов, и локализация по ним более тяжелых La и Cs осуществлены по рецептам ⁽³⁾. Аналогичным образом отысканы и два атома S. На последующих синтезах $\rho(xyz)$ были выделены сначала 8 базисных O, а затем и 4 молекулы H_2O (при $R_{hkl}=0,165$). Уточнение методом наименьших квадратов снизило R -фактор до 0,113. Отвечающие ему координаты атомов с индивидуальными тепловыми поправками приведены в табл. 1, межатомные расстояния — в табл. 2.

В окружении крупного щелочного катиона Cs, как отмечалось ранее (например, ⁽⁴⁾), можно выделить две координационные сферы: в первую попадают 4 лиганда с $r_{Cs-X} \approx 3,10-3,20 \text{ \AA} < r_{cp} \approx 3,43 \text{ \AA}$, во вторую — семь ($r_{Cs-X} = 3,54-3,72 > r_{cp}$). Добавляя два промежуточных (3,31 и 3,36 \AA), получаем для Cs рыхлый 13-вершинник. TR (La)-полиэдр представляет собой искаженную тригональную призму с тремя полуоктаэдрами — шапочками на боковых (прямоугольных) гранях; 8 расстояний лантан — лиганд мало отличаются от среднего (2,56 \AA), при одном сокращенном ($\sim 10\%$) 2,38 \AA . В SO_4 -тетраэдрах ребра лежат в нешироких пределах, вершины тетраэдра — атомы O — не входящие в окружение других катионов (O_2) (ср. алуит) или наиболее удаленные от них (O_6) существенно приближены к центральному S-ядру.

В представлении об определяющей роли крупного катиона основой архитектуры этого двойного редкоземельного сульфата следует считать параллельные $[010]$ стержни из сочлененных по граням Cs-полиэдров (связанных плоскостью b). На ячейку приходится два таких стержня-балки, связанных центрами инверсии. Полиэдры из трансляционно-идентичных вдоль оси a стержней имеют общие вершины, так что всю конструкцию можно представить в виде дискретных цезиевых стенок — слоев, параллельных (001) . La-полиэдры выступают в роли стяжек внутри слоя, «утяжеляя» его, и тем самым указанная стенка превращается в массив-

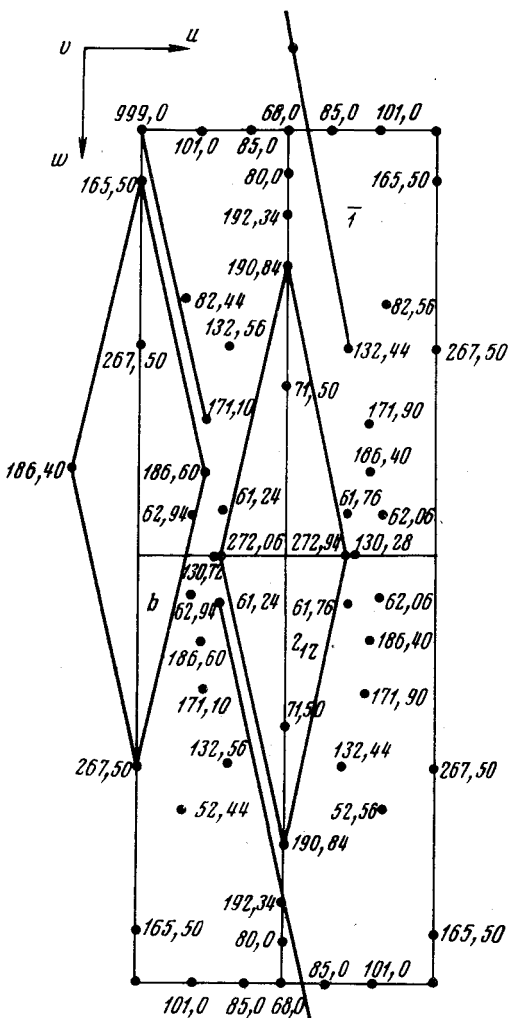


Рис. 1. $P(uvw)$ в точечном виде. Выделены лучи начальной звезды, основной и сателлитные (для оси 2_1 и плоскости b) ромбы для пары атомов La — Cs

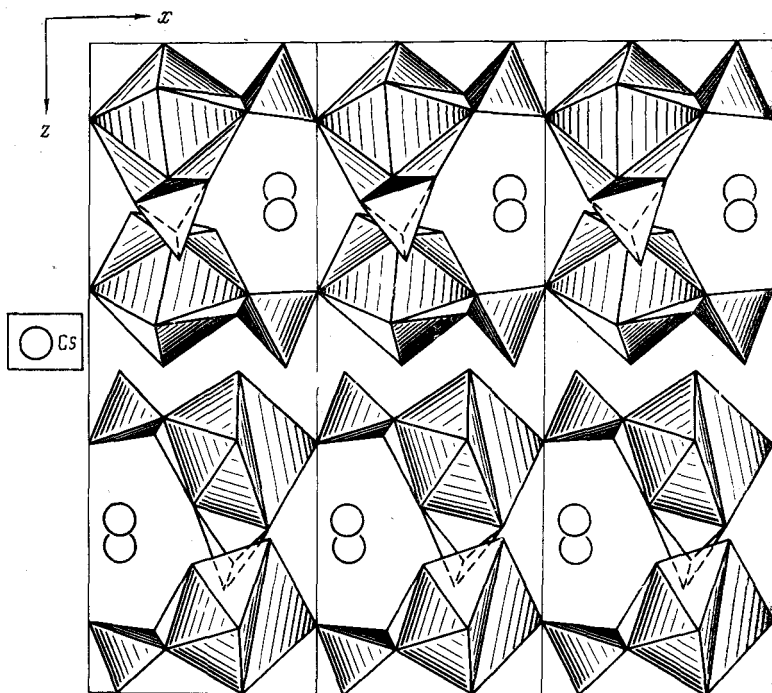


Рис. 2. Проекция структуры на плоскость (010) в полиэдрах. Показаны S_1 -тетраэдры, La-полиэдры. Чтобы не загромождать чертежа, часть S_2 -тетраэдров, связанных с исходными плоскостью скольжения b , опущена

ный смешанный La, Cs-пакет. В нем изолированные один от другого La-девятывершинники скреплены S_1 - (вдоль оси a) и S_2 - (вдоль оси b) тетраэдрами (рис. 2).

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
30 VIII 1974

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, т. 192, № 1, 86 (1970).
² Э. А. Кузьмин и др., Сб.: Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур, Кишинев, 1972. ³ Э. А. Кузьмин и др., Кристаллография, т. 18, № 1, 54 (1973). ⁴ Н. Мустафаев и др., Кристаллография, т. 10, № 6, 805 (1965).