

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНОГО
РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ГЕРМАНАТА $K_4Yb_2(OH, F)_2[Ge_8O_{20}]_\infty$

Моноклинные, бесцветные, призматического габитуса, размером до 2 мм с ярко выраженной штриховкой граней наиболее развитой зоны $\{h k 0\}$, монокристаллы нового K, Yb -германата $K_2YbGe_4O_{10}(OH, F)$ (фаза P) получены в Лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении фазообразования во фторидной системе $Yb_2O_3-GeO_2-KF-H_2O$ (¹). Наличие в катионной части атомов K, Yb и Ge подтверждено рентгеноспектральными тестами.

Химическая формула соединения установлена в результате выполненного нами полного рентгеноструктурного анализа. Уточненные параметры примитивной ячейки: $a=12,105\pm 0,003$; $b=11,896\pm 0,003$; $c=8,576\pm 0,002$ Å; $\gamma=112,04\pm 0,02^\circ$. Объем ячейки $V=1144,7\pm 0,5$ Å³.

Дифракционный экспериментальный материал — 2874 независимых ненулевых отражений ($-20\leq h\leq 20$; $0\leq k\leq 19$; $0\leq l\leq 13$; MoK_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,95$ Å⁻¹) измерены на автоматическом четырехкружном рент-

геновском дифрактометре «Синтекс Р1» (геологический факультет Московского университета) от монокристалла, обточенного в сферу $\varnothing=0,20$ мм. Закономерным погасаниям ($00l-l=2n$) соответствует рентгеновская группа $2/mP2_1/-$. Выбор в пользу centrosymmetrichной $C_{2h}^2=P2_1/m$ сделан уже на первом этапе расшифровки при предварительном анализе патерсоновской функции (²) и подтвержден окончательной моделью структуры. Полный катионный фрагмент структуры и большая часть анионного выделены с использованием алгоритма, предложенного в (³). Поправка на поглощение ($\mu R=2,8$) учтена перед уточнением методом наименьших квадратов координатных параметров структуры после уверенного определения полного количества * рассеивающей материи кристалла.

Заключительные координаты 23 базисных атомов структуры ($R_{hkl}=0,042$; $V_{\text{обм}}=0,67$ Å³) сведены в табл. 1, соответствующие основные межатомные расстояния — в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ «Кристалл» (⁴).

Кристаллическая постройка нового K, Yb -германата представляет собой оригинальный структурный тип. Специфические его черты четко выступают в проекции xy (рис. 1). Пронизанный вертикальными каналами смешанный трехмерный каркас составлен из стержней двух сортов: более массивных германиевокислородных — германатных лент $[Ge_8O_{20}]_\infty$ и иттербиевых колонок $[Yb_2O_{10}]_\infty$. Центральная деталь структуры — трубчатый

* Окончательный количественный и качественный атомный состав элементарной ячейки «выкристаллизовывался» из серии синтезов электронной плотности. Мостиговые группы (OH, F) в Yb -колонке включены в формулу исходя из требований баланса валентностей.

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре К, Уб-германата

АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j
Yb ₁	0,212	0,286	0,502	0,64	K ₄	0,534	0,477	0,750	2,20	O ₈	0,024	0,256	0,518	1,83
Ge ₁	0,728	0,396	0,441	0,61	O ₁	0,181	0,256	0,250	0,83	O ₉	0,612	0,266	0,517	1,22
Ge ₂	0,753	0,998	0,434	0,63	O ₂	0,465	0,156	0,250	1,38	O ₁₀	0,401	0,083	0,551	1,24
Ge ₃	0,466	0,216	0,438	0,65	O ₃	0,784	0,066	0,250	1,22	O ₁₁	0,779	0,117	0,568	1,15
Ge ₄	0,892	0,262	0,565	0,63	O ₄	0,684	0,410	0,250	1,17	O ₁₂	0,247	0,310	0,750	1,14
K ₁	0,062	0,428	0,250	1,02	O ₅	0,858	0,361	0,438	1,09	O ₁₃	0,883	0,323	0,750	1,29
K ₂	0,026	0,003	0,250	2,23	O ₆	0,404	0,322	0,459	1,32	O ₁₄	0,163	0,087	0,524	1,51
K ₃	0,584	0,089	0,750	1,15	O ₇	0,256	0,478	0,452	1,12					

Таблица 2

Основные межатомные расстояния в структуре К, Уб-германата

Ge-тетраэдры				Уб-октаэдр				К-полноэдры			
Ge ₁ —O ₇ 1,70	Ge ₂ —O ₁₄ 1,71	Ge ₃ —O ₆ 1,70	Ge ₄ —O ₈ 1,67	Yb ₁ —O ₈ 2,16	O ₁₂ —O ₆ 3,10	K ₁ —O ₁₃ * 2,77	K ₂ —O ₁₄ 2,83	K ₃ —O ₁₁ 2,74	K ₄ —O ₆ * 2,86		
O ₄ 1,75	O ₃ 1,75	O ₉ 1,75	O ₁₁ 1,75	O ₁₂ 2,17	O ₁₄ 3,12	O ₇ 2,79	O ₁₄ * 2,83	O ₁₁ * 2,74	O ₆ * 2,86		
O ₅ 1,77	O ₁₀ 1,75	O ₂ 1,76	O ₅ 1,76	O ₇ 2,18	O ₇ 3,22	O ₇ * 2,79	O ₁₄ * 2,88	O ₂ * 2,76	O ₇ * 2,94		
O ₉ 1,77	O ₁₁ 1,75	O ₁₀ 1,77	O ₁₃ 1,77	O ₁ 2,20	O ₇ —O ₁ 2,99	O ₅ 2,79	O ₁₄ * 2,88	O ₁₀ 2,76	O ₇ * 2,94		
O ₇ —O ₄ 2,84	O ₁₄ —O ₁₁ 2,88	O ₆ —O ₉ 2,85	O ₈ —O ₅ 2,81	O ₁₄ 2,21	O ₆ 3,02	O ₅ * 2,79	O ₁ 2,89	O ₁₀ * 2,76	O ₆ 3,14		
O ₉ 2,86	O ₃ 2,88	O ₁₀ 2,93	O ₁₁ 2,83	O ₆ 2,22	O ₁ —O ₁₄ 3,05	O ₁ 2,89	O ₃ 3,26	O ₉ 2,83	O ₆ * 3,14		
O ₅ 2,90	O ₁₀ 2,89	O ₂ 2,95	O ₁₃ 2,92	O ₈ —O ₁ 2,97	O ₆ 3,09	O ₈ * 3,10		O ₉ * 2,83	O ₁₂ 3,27		
O ₄ —O ₉ 2,79	O ₃ —O ₁₁ 2,80	O ₉ —O ₁₀ 2,67	O ₁₁ —O ₁₃ 2,78	O ₁₄ 3,05	O ₆ —O ₁₄ 3,23	O ₈ 3,00			O ₄ * 3,37		
O ₅ 2,88	O ₁₀ 2,84	O ₂ 2,89	O ₅ 2,91	O ₇ 3,09	O ₈ —O ₁₂ 3,21						
O ₅ —O ₉ 2,84	O ₁₀ —O ₁₁ 2,75	O ₂ —O ₁₀ 2,74	O ₅ —O ₁₃ 2,74								

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

анионный радикал $[\text{Ge}_8\text{O}_{20}]_\infty$ с диметагерманатным отношением $\text{Ge} : \text{O} = 2 : 5$. В классе силикатов такое отношение считалось характерным для бесконечных в двух измерениях сеток $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$ в слюдоподобных минералах, но за последние 15 лет продемонстрировано также для лент 2-й главы кристаллохимии силикатов с одной подстроной бесконечностью: эципидимитовая и эльпидитовая — $[[\text{Si}_2\text{O}_5]_2]_\infty$ ⁽⁵⁾; виноградovitовая — $[[\text{Si}_2\text{O}_5]_2]_\infty$ ⁽⁶⁾; ленты трубчатого типа в нарсарсуките ⁽⁷⁾, фенаксите ⁽⁸⁾ — $[[\text{Si}_2\text{O}_5]_4]_\infty$ и канасите ⁽⁹⁾ — $[[\text{Si}_2\text{O}_5]_6]_\infty$.

Повторяющимся звеном трубчатого радикала К, Yb-германата можно считать восьмерное кольцо из Ge-тетраэдров, последние в двух ориентациях — четыре тетраэдра «смотрят» носиками вверх и четыре — вниз по оси z (в середине кольца центр инверсии) (рис. 1). Зеркальная плоскость m (совпадающая с плоскостью чертежа) проходит через общие носики (плоскости m на $c/4$ и $3c/4$) противоположно ориентированных тетраэдров. Чисто кристаллографическая конденсация отличается у каждого восьмичленного кольца Ge_8O_{24} по 4 половинки O сверху и снизу:

$[\text{Ge}_8\text{O}_{24}] - 4\text{O}$ и тем самым формульным инкрементом трубчатого радикала становится диметагерманатная группа $[\text{Ge}_8\text{O}_{20}]_\infty = [[\text{Ge}_2\text{O}_5]_4]_\infty$.

Трубчатый радикал с аналогичной геометрией расположения тетраэдров можно выделить в структуре боросиликата данбурита ⁽⁵⁾. На этом, однако, аналогия кончается, ибо в данбурите подобные тетраэдрические радикалы, без катионного шва, образуют трехмерный боросиликатный каркас из турбчатых лент одного сорта с общими стенками ⁽¹⁰⁾, а в К, Yb-германате диметагерманатные трубчатые радикалы лишь посредством колонок из Yb-октаэдров сшиваются в бесконечный смешанный каркас, в котором так же, как и Ti-октаэдры в нарсарсуките, соседние Yb-октаэдры имеют одну общую (ОН, F)-вершину $[\text{YbO}_5]_\infty$. Как видно из рис. 1, все экваториальные вершины Yb-октаэдров общие с тремя трубчатыми диметагерманатными радикалами. На одно из ребер каждого такого квадрата «натягивается» диортогруппа из противоположно ориентированных Ge-тетраэдров одной ленты, а на параллельное ему — не связанные между собой, но одинаково ориентированные Ge-тетраэдры двух других лент. Каналы между YbO_5 -цепочками и $[\text{Ge}_8\text{O}_{20}]_\infty$ -лентами достаточно широки и имеют шестиугольное сечение. В них, так же как и в восьмиугольных каналах самого трубчатого диметагерманатного радикала, крупные катионы К нанизаны на винтовую ось 2_1 аналогично расположению щелочных катионов в полевых шпатах, данбурите, нарсарсуките, баотите ⁽⁵⁾.

Считаем своим долгом выразить благодарность Г. А. Емельченко и Л. Н. Демьянец за предоставление монокристаллов, М. А. Симонову за помощь при получении и обработке экспериментальных данных на авто-

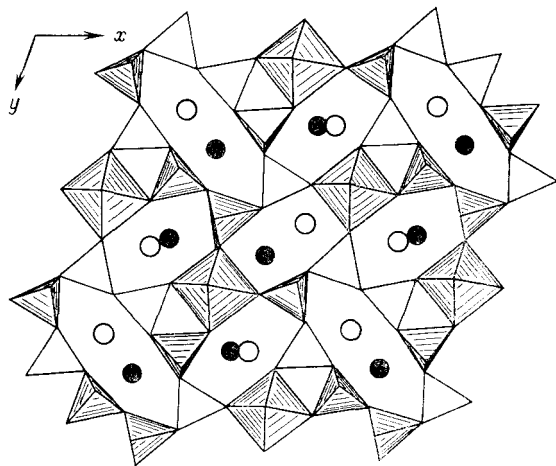


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{K}_4\text{Yb}_2(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot [\text{Ge}_8\text{O}_{20}]$. Проекция xy . Пронизанный вертикальными каналами трехмерный каркас составлен из трубчатых (с восьмиугольным сечением) диметагерманатных лент $[\text{Ge}_{16}\text{O}_{40}]_\infty$ и иттербиевых колонок $[\text{Yb}_2\text{O}_{10}]_\infty$. Заполняющие два сорта каналов с шестиугольным и восьмиугольным сечением атомы К (светлые и темные шары) расположены в зеркальных плоскостях на двух уровнях ($z = 3/4$ и $1/4$)

дифрактометре и А. А. Воронкову за обсуждение кристаллохимических результатов.

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

Поступило
23 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Емельченко, Автореф. канд. диссертации, М., 1974. ² С. В. Борисов, Кристаллография, т. 9, 603 (1964). ³ М. И. Сирота, Там же, т. 49, 54 (1974). ⁴ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, т. 1, М., 1968. ⁵ Н. В. Белов, Очерки по структурной минералогии, №№ 95, 98. Минералогический сб. № 17 Львовского геологического общества, 1963. ⁶ Р. К. Расцветаева, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 177, 832 (1967). ⁷ Ю. А. Пятенко, З. В. Пудовкина, Кристаллография, т. 5, 563 (1960). ⁸ В. П. Головачев и др., ДАН, т. 194, 818 (1970). ⁹ М. И. Чирагов, Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, т. 185, 672 (1969). ¹⁰ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961.