

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{CsIn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Объектами структурного анализа послужили неограниченные монокристаллические обломки двойного селената Cs и In, кристаллизующегося в моноклинной сингонии. Элементарная ячейка:  $a=9,439$ ;  $b=7,159$ ;  $c=14,84$  Å;  $\gamma=105,03^\circ$  (дифрактометр ДРОН-1) содержит  $Z=4$  формульных единицы состава  $\text{CsIn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Рентгеновская группа  $2/m B-b$  включает две федоровские (ф.г.):  $Bb$  и  $B2/b$ .

Трехмерная функция Патерсона  $P(uvw)$  построена по 700 пепулевым отражениям  $F_{hkl}^2$  (Вейсенберг,  $(\sin \theta)/\lambda \leq 1,0$  Å<sup>-1</sup>,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение), оцененным четырехкратно по маркам почернения с шагом  $2^{1/4}$ . Геометрический анализ расположения патерсоновских максимумов по  $(^1, ^2)$  позволил отдать предпочтение голоэдри, и вся дальнейшая расшифровка структуры проводилась в рамках ф.г.  $B2/b$ . В качестве исходного отрезка — луча начальной звезды  $(^3)$  — был выбран вектор до самого сильного пика в общем положении (мощность «219»  $u_0=24$ ;  $v_0=6$ ;  $w_0=16$ ) (рис. 1). Выделение по нему полной системы ромбов позволило определить координаты пары атомов, принятых впоследствии за атомы In (0, 25, 12) и Se (24, 31, 35). Остальные атомы структуры получены из серии последовательных синтезов электронной плотности  $\rho(xyz)$ . Уточнение методом наименьших квадратов позиционных и тепловых параметров снизило  $R_{hkl}$  до 0,098. Отвечающие ему координаты базисных атомов приведены в табл. 1, а соответствующие межатомные расстояния — в табл. 2.

Крупный щелочной катион Cs расположен в очень рыхлом полиэдре; только два расстояния Cs—O<sub>1</sub> примерно равны сумме ионных радиусов ( $r_{\text{Cs}}+r_{\text{O}} \approx 3,01$  Å), остальные превышают ее. При этом три пары примерно равноудалены (расстояния близки к среднему расстоянию Cs—O=3,39 Å), одна приближена к центральному атому (3,22 Å), и, наконец, еще одна существенно удалена

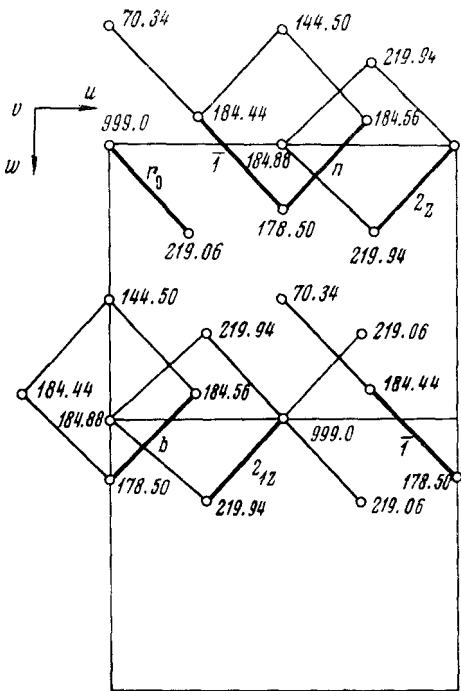


Рис. 1. Система ромбов, отвечающая паре базисных атомов In—Se. Выделены: исходный отрезок  $r_0$  и стороны ромбов, связанные с ним операциями симметрии (указаны). Вершины ромбов представлены в точечном виде; первая цифра — мощность пика в относительных единицах, вторая — координата  $v$  в сотых долях оси ячейки  $b$

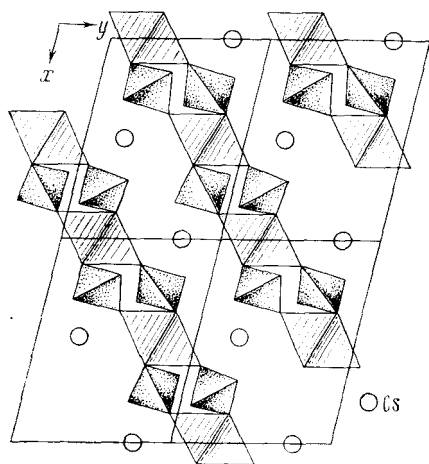


Рис. 2

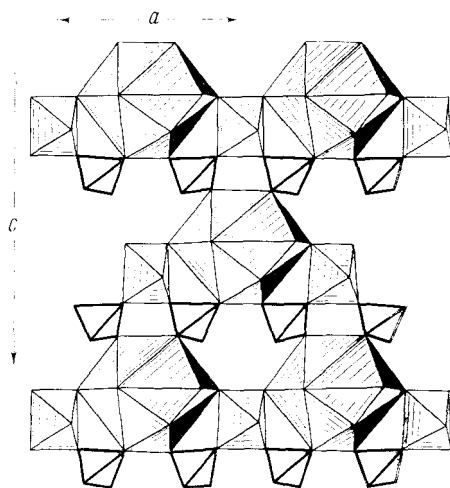


Рис. 3

Рис. 2. Показан один слой структуры в проекции на плоскость (001). Выделены колонки из (In+Se)-полиэдров

Рис. 3. Вырезка из архитектурного мотива, параллельная плоскости (010). Объемистые Cs-двенадцативершинники скрепляют три колонки: две из того же этажа (вдоль направления [001]) и одну из верхнего

(3,70 Å). Возникающий двенадцативершинник подобен полиэдрам вокруг атомов Ba, когда последний занимает место аниона в плотнейшей упаковке (ср. барилит, BaO и др. <sup>(4)</sup>). И атом Se, и атом In окружены лигандами по почти правильным многогранникам: первый по тетраэдру (Se—O=1,59–1,64; O—O=2,58–2,67 Å), второй по октаэдру (In—O=2,13–2,18 Å, O—O=2,84–3,28 Å). Из 6 ближайших соседей In четыре — атомы O и два — молекулы H<sub>2</sub>O.

В архитектурном мотиве Cs, In-селената (представлен на рис. 2, 3) можно выделить гофрированные колонки — стержни из Cs-полиэдров вдоль [110], — перемежающиеся также гофрированными (синхронно) колонками из (In+2Se)-полиэдров. Последние в свете кристаллохимии смешанных каркасов <sup>(5)</sup> можно считать смешанным линейным радикалом из октаэдров и тетраэдров. Свободные вершины октаэдров, в данном случае In-полиэдра, заняты нейтральными молекулами H<sub>2</sub>O. Подобная колонка уже встречалась в розелите (Co-октаэдр+As-тетраэдры) <sup>(6)</sup> и кренкит-те <sup>(7)</sup>. На ячейку приходится две такие колонки — исходная и связанная с ней центром симметрии, лежащим в плоскости скольжения *b*. Стержни — радикалы отстоят примерно на пол-ячейки вдоль оси *c* и не связаны

Таблица 1

CsIn(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые множители

| Атом           | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B<sub>j</sub></i> | Атом             | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B<sub>j</sub></i> |
|----------------|----------|----------|----------|----------------------|------------------|----------|----------|----------|----------------------|
| Cs             | 0,500    | 0,250    | 0,117    | 1,69                 | O <sub>2</sub>   | 0,381    | 0,446    | 0,301    | 1,45                 |
| In             | 0        | 0,250    | 0,191    | 0,69                 | O <sub>3</sub>   | 0,160    | 0,440    | 0,412    | 1,45                 |
| Se             | 0,249    | 0,315    | 0,357    | 0,54                 | O <sub>4</sub>   | 0,313    | 0,176    | 0,424    | 1,36                 |
| O <sub>1</sub> | 0,135    | 0,164    | 0,291    | 1,24                 | H <sub>2</sub> O | 0,123    | 0,160    | 0,087    | 2,95                 |

CsIn(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Межатомные расстояния, Å

| Se-тетраэдр                    |      | In-октаэдр                          |          | Cs-полиэдр          |          |
|--------------------------------|------|-------------------------------------|----------|---------------------|----------|
| Se—O <sub>1</sub>              | 1,64 | In—O <sub>1</sub>                   | 2,15 (2) | Cs—O <sub>1</sub> * | 3,22 (2) |
| O <sub>2</sub>                 | 1,59 | O <sub>2</sub> *                    | 2,18 (2) | O <sub>2</sub>      | 3,40 (2) |
| O <sub>3</sub>                 | 1,60 | H <sub>2</sub> O                    | 2,13 (2) | O <sub>3</sub> *    | 3,02 (2) |
| O <sub>4</sub>                 | 1,63 | O <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>      | 3,10     | O <sub>3</sub> *    | 3,51 (2) |
| O <sub>1</sub> —O <sub>2</sub> | 2,66 | H <sub>2</sub> O                    | 3,03 (2) | O <sub>4</sub> *    | 3,70 (2) |
| O <sub>3</sub>                 | 2,63 | O <sub>2</sub> *—O <sub>1</sub>     | 2,84 (2) | H <sub>2</sub> O    | 3,48 (2) |
| O <sub>4</sub>                 | 2,58 | H <sub>2</sub> O *                  | 3,28 (2) |                     |          |
| O <sub>2</sub> —O <sub>3</sub> | 2,65 | H <sub>2</sub> O                    | 2,91 (2) |                     |          |
| O <sub>4</sub>                 | 2,61 | O <sub>1</sub> *                    | 3,14 (2) |                     |          |
| O <sub>3</sub> —O <sub>4</sub> | 2,67 | H <sub>2</sub> O—H <sub>2</sub> O * | 2,93     |                     |          |

Примечание. Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными операциями симметрии; в скобках указано количество расстояний.

между собой непосредственно, но при помощи крупных Cs-двенадцативершинников (рис. 3).

Авторы приносят глубокую благодарность Э. Н. Дейчман и Н. В. Кадошниковой за предоставление кристаллов и интерес к работе.

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

Поступило  
18 IV 1975

Горьковский государственный университет  
им. Н. М. Лобачевского

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, т. 192, 86 (1970). <sup>2</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур, Кишинев, 1973. <sup>3</sup> Э. А. Кузьмин и др., Кристаллография, т. 18, № 1, 54 (1974). <sup>4</sup> Н. В. Белов, Очерки по структурной минералогии, Мин. сб. Львовск. геол. общ., 1948–1974. <sup>5</sup> А. А. Воронков, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 20, № 4 (1975). <sup>6</sup> Н. Мустафаев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 155, № 2, 353 (1964). <sup>7</sup> Л. И. Горогоукая, Г. Б. Бокий, ЖСХ, т. 13, № 4 (1972).