

УДК 548.736.5

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. А. МАЛИНОВСКИЙ, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Ba}_3\text{Ge}_9\text{O}_{20}(\text{OH})_2$

Кристаллы $\text{Ba}_3\text{Ge}_9\text{O}_{20}(\text{OH})_2$ получены в гидротермальных условиях в системе $\text{BaO}-\text{GeO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾ при 500°C , и ~ 1000 атм.

Для рентгеновского исследования был отобран неизометричный ($0,25 \times 0,15 \times 0,10$ мм) монокристалл. Параметры моноклинной решетки, определенные по кфорограммам и уточненные на автоматическом монокристалльном дифрактометре Р1: $a=13,432 \pm 0,003$, $b=15,104 \pm 0,004$, $c=4,732 \pm 0,002$ Å; $\gamma=72^\circ,85 \pm 0^\circ,02$, $\rho_{\text{изм}}=4,98$ г/см³, $Z=2$, $\rho_{\text{выч}}=5,13$ г/см³, возможные федоровские группы (ф.г.) $P2/m$, $P2$ и Pm .

Экспериментальный материал для структурной расшифровки (~ 1100 независимых ненулевых отражений) получен на том же дифрактометре (Мо-излучение, графитовый монохроматор, $(2\theta-\theta)$ -метод, переменная ($8-24$ град/мин) скорость сканирования), $-22 \leq h \leq 16$; $0 \leq k \leq 27$; $0 \leq l \leq 7$. Перевод интенсивностей в $|F_{\text{hkl}}|$ и все последующие расчеты выполнены в Вычислительном центре Московского университета на ЭВМ БЭСМ-4М по программе «Кристалл» ⁽²⁾. Поправка на поглощение не вводилась.

Координаты тяжелых Ba ($Z=56$) и Ge ($Z=32$) выявлены из трехмерной функции Патерсона. Серией циклов последовательных приближений локализованы атомы кислорода.

Можно отметить, что после того как были найдены координаты тяжелых атомов, стала очевидной для данного соединения единственно возможная ф.г. $P2$. Две другие — $P2/m$ и Pm — исключены по элементарным соображениям: параметр $c=4,732$ Å и при наличии зеркальной плоскости (их две), все атомы O должны находиться только на ней, что кристаллохимически невозможно. Правильность выбора группы, помимо того, подтверждается наличием у кристаллов пьезоэффекта.

Таблица 1

Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые поправки

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j
Ba ₁	0,1269	0,1096	0	0,48	(O, OH) ₆	0,323	0,018	0,641	1,39
Ba ₂	0,2404	0,4997	0,976	0,25	(O, OH) ₇	0,187	0,975	0,346	1,08
Ba ₃	0,3733	0,8805	0,020	-0,11	O ₈	0,438	0,247	0,203	0,13
Ge ₁	0,3880	0,0828	0,454	-0,08	O ₉	0,036	0,769	0,788	0,13
Ge ₂	0,1840	0,3043	0,433	0,21	O ₁₀	0,301	0,143	0,199	1,30
Ge ₃	0,4483	0,3062	0,545	0,62	O ₁₁	0,203	0,852	0,738	-0,23
Ge ₄	0,0497	0,6922	0,450	0,13	O ₁₂	0,247	0,335	0,171	-0,11
Ge ₅	0,1085	0,9232	0,547	0,82	O ₁₃	0,235	0,670	0,718	0,10
Ge ₆	0,3239	0,6898	0,512	0,24	O ₁₄	0,223	0,229	0,698	1,56
Ge ₇	0,3368	0,2285	0,929	0,13	O ₁₅	0,268	0,764	0,221	0,16
Ge ₈	0,1546	0,7711	0,988	-0,10	O ₁₆	0,438	0,134	0,720	0,51
O ₉	0	0,500	0,487	0,22	O ₁₇	0,065	0,869	0,247	0,23
Ge ₁₀	0,500	0,500	0,380	0,15	O ₁₈	0,330	0,342	0,696	1,40
O ₁	0,067	0,592	0,632	0,22	O ₁₉	0,130	0,660	0,171	1,09
O ₂	0,423	0,735	0,635	0,12	O ₂₀	0,125	0,411	0,589	0,23
O ₃	0,070	0,280	0,294	1,24	(OH) ₂₁	0,500	0,500	0,766	1,84
O ₄	0	0	0,676	0,76	O ₂₂	0,366	0,587	0,319	1,10
O ₅	0,500	0	0,302	-0,04	O ₂₃	0,556	0,590	0,331	0,19
					(OH) ₂₄	0	0,500	0,072	0,73

Межатомные расстояния, Å

Ва-полиэдры			
Ва ₁ -(O, OH) ₇ 2,55 O ₁₀ 2,70 O ₉ 2,71 O ₁₇ 2,77 O ₃ 2,83 O ₁₄ 2,89 (O, OH) ₆ 3,40 O ₄ 3,41	Ва ₂ -O ₁₉ 2,61 O ₁₂ 2,63 O ₁₈ 2,68 O ₁₃ 2,83 O ₁ 2,85 O ₂₂ 2,92 O ₂₀ 2,96 O ₂₃ 3,15 (OH) ₂₄ 3,26	Ва ₃ -(O, OH) ₆ 2,68 O ₁₅ 2,73 O ₂ 2,78 O ₁₁ 2,79 O ₈ 2,83 O ₁₆ 2,86 (O, OH) ₇ 2,93 O ₅ 3,12	
Ge-тетраэдры		Ge-пятивершинники	
Ge ₁ -O ₁₆ 1,71 (O, OH) ₆ 1,73 O ₁₀ 1,74 O ₅ 1,80 O ₁₆ -(O, OH) ₆ 2,68 O ₅ 2,78 O ₁₀ 3,05 (O, OH) ₆ -O ₁₀ 2,77 O ₅ 2,81 O ₁₀ -O ₅ 2,94	Ge ₂ -O ₁₂ 1,64 O ₁₄ 1,67 O ₂₀ 1,74 O ₃ 1,80 O ₁₂ -O ₂₀ 2,61 O ₃ 2,80 O ₁₄ 3,03 O ₁₄ -O ₂₀ 2,72 O ₃ 2,75 O ₃ -O ₂₀ 2,70	Ge ₃ -O ₁₈ 1,68 O ₂ 1,71 O ₂₃ 1,85 O ₈ 1,87 O ₁₈ -O ₂₃ 2,70 O ₈ 2,89 O ₂ 3,18 O ₂ -O ₂₃ 2,78 O ₈ 2,83 O ₂₃ -O ₈ 2,56	Ge ₉ -2×O ₂₀ 1,88 2×O ₁ 1,98 (OH) ₂₄ 1,96 2×O ₂₀ -O ₁ 2,60 O ₁ 2,62 (OH) ₂₄ 2,92 2×O ₁ -(OH) ₂₄ 2,80
Ge ₄ -O ₁₉ 1,68 O ₁ 1,70 O ₃ 1,71 O ₉ 1,76 O ₁₉ -O ₃ 2,63 O ₁ 2,65 O ₉ 3,20 O ₁ -O ₉ 2,63 O ₃ 2,75 O ₃ -O ₉ 2,76	Ge ₅ -O ₁₁ 1,67 O ₄ 1,69 (O, OH) ₇ 1,76 O ₁₇ 1,82 O ₁₁ -(O, OH) ₇ 2,59 O ₁₇ 2,93 O ₄ 2,99 O ₄ -O ₁₇ 2,79 (O, OH) ₇ 2,89 (O, OH) ₇ -O ₁₇ 2,64	Ge ₆ -O ₁₃ 1,64 O ₂₂ 1,75 O ₂ 1,76 O ₁₅ 1,79 O ₁₃ -O ₂₂ 2,63 O ₁₅ 2,85 O ₂ 2,99 O ₂₂ -O ₁₅ 2,65 O ₂ 2,97 O ₂ -O ₁₅ 2,80	Ge ₁₀ -2×O ₂₃ 1,75 2×O ₂₂ 1,91 (OH) ₂₁ 1,83 2×O ₂₃ -O ₂₂ 2,57 O ₂₂ 2,57 2×O ₂₂ -(OH) ₂₁ 2,84 2×O ₂₃ -(OH) ₂₁ 2,69
Ge-октаэдры			
Ge ₇ -O ₁₄ 1,87 O ₁₆ 1,93 O ₈ 1,97 O ₁₀ 1,97 O ₁₈ 2,02 O ₁₂ 2,05	O ₁₄ -O ₁₈ 2,53 O ₁₀ 2,75 O ₁₆ 2,82 O ₁₂ 2,83 O ₁₆ -O ₈ 2,85 O ₁₀ 2,90 O ₁₈ 3,05 O ₈ -O ₁₂ 2,52 O ₁₈ 2,95 O ₁₀ 2,75 O ₁₂ -O ₁₈ 2,53 O ₁₀ -O ₁₂ 2,78	Ge ₈ -O ₁₅ 1,86 O ₁₁ 1,95 O ₉ 1,99 O ₁₉ 2,00 O ₁₇ 2,02 O ₁₃ 2,04	O ₁₅ -O ₁₁ 2,66 O ₁₇ 2,72 O ₁₉ 2,77 O ₁₃ 2,87 O ₁₁ -O ₁₃ 2,66 O ₉ 2,87 O ₁₇ 3,00 O ₉ -O ₁₃ 2,65 O ₁₉ 2,70 O ₁₇ 2,93 O ₁₉ -O ₁₃ 2,60 O ₁₇ 3,04

Следует упомянуть также о наличии сильного псевдопериода ($a/2$), что очень затруднило уточнение модели структуры (методом наименьших квадратов до $R_{hkl}=0,09$). Гидроксильные группы выделены на основании расчета баланса валентности. Координаты базисных атомов с индивидуальными тепловыми поправками и межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Крупноблочную инженерную основу структуры составляют колонны из крупных Ва-полиэдров (восьмивершинники для Va_1 и Va_3 и девятивершинники для Va_2), параллельно оси z (рис. 1). Такая постройка сцементирована более мелкими германиевыми полиэдрами трех сортов: тетраэдрами, пятивершинниками и октаэдрами. Практически точно по

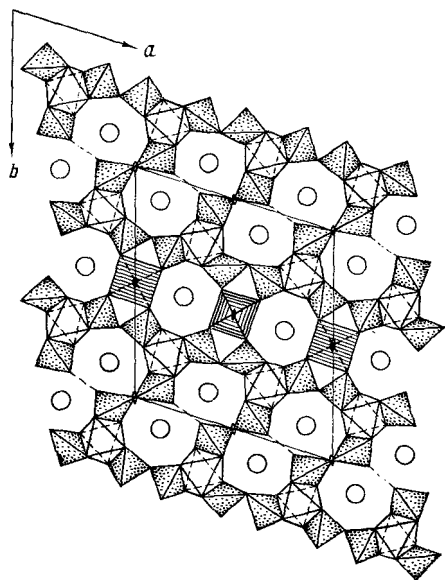


Рис. 1

Рис. 1. Проекция структуры $Ba_3Ge_9O_{20} \cdot (OH)_2$ вдоль оси c . Кругами изображены атомы Ва. Пунктирная линия раздела двоянных Ва-полиэдров — водородная связь

Рис. 2. Фрагмент структуры $Ba_3Ge_9O_{20} \cdot (OH)_2$ в проекции на плоскость ac . Показаны Ge-полиэдры трех сортов

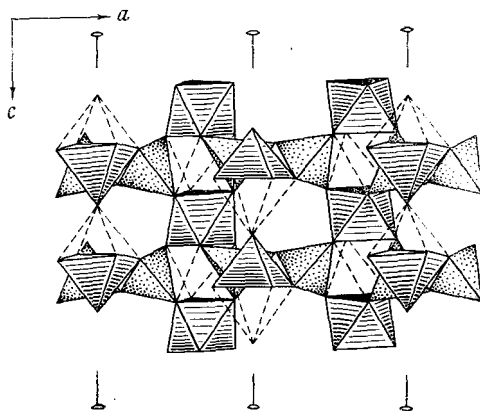


Рис. 2

оси призмы между тремя крупными колоннами из Ва-полиэдров трех сортов располагается более легковесная колонка из чередующихся пустых и заселенных германием октаэдров (рис. 2). К пустым октаэдрам прикреплены ребрами по три тетраэдра, которые, соединяясь с соседями в диортогруппы, цементируют двоянные Ва-колонны (рис. 1). Этот фрагмент является как бы вырезкой из структуры $K_2[Ge_4O_9]$ (³). Но «пропеллеры» из октаэдров и трех тетраэдров в структуре $K_2[Ge_4O_9]$ плотно заполняют пространство с образованием тройных колец на двух этажах гексагональной ячейки ($c_{K_2[Ge_4O_9]}=9,8$ Å, т. е. $\sim 2 \times c_{Ba_3Ge_9O_{20}(OH)_2}=4,73$ Å). В структуре $Ba_3Ge_9O_{20}(OH)_2$ «пропеллеры» выполняют пространство между Ва-колоннами, которые также располагаются в ячейке по псевдогексагональному закону.

Аналогичные «пропеллеры» играют роль связующих звеньев между катионными колоннами и в структуре Li, Na-тетрагерманата (⁴), но там диортогруппы сочленяются непосредственно, с образованием зигзагообразных метацепочек. Структурное сходство этих соединений также подчеркивается близостью параметра 4,68 Å ($LiNaGe_4O_9$) и 4,73 Å ($Ba_3Ge_9O_{20}(OH)_2$), параллельного оси «пропеллера» и крупноблочным катионным колоннам.

В ячейке $Ba_3Ge_9O_{20}(OH)_2$ двойные оси на уровне $b=0$ проходят через центральные атомы O в группах Ge_2O_7 , на уровне $b=1/2$ на двойные оси наизаны (рис. 1) цепочки из Ge-пятивершинников (полуоктаэдров),

которые чередуются с геометрически одинаковыми пустыми пятивершинниками (рис. 2). Ge-полиэдры такой конфигурации встречены впервые. В структуре $K_2Ge_8O_{17}$ найден Ge-пятивершинник, но тригональная бипирамида (Ge—O 1,76—1,95 Å⁽⁵⁾). В структуре $Ba_3Ge_9O_{26}(OH)_2$ пятивершинники соединяют соседние одинарные Ba_2 -колонны с образованием стенок, параллельных (010) и разделяющих пакеты из «пропеллеров» и удвоенных Ba-колонн. Границей раздела колонн является плоскость, заполненная (OH)-группами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Малиновский, Е. А. Победимская и др., Кристаллография, т. 20, 1197 (1975).
² А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ³ H. Völlenkle, A. Wittmann, Monatsh. Chem., B. 102, 1245 (1971). ⁴ Р. Г. Мареева, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 213, 584 (1971).
⁵ E. Fay, H. Völlenkle, A. Wittman, Naturwiss., B. 58, 455 (1971).