

Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, М. А. СИМОНОВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Ge-АНАЛОГА
ЧКАЛОВИТА $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Ge}_2\text{O}_6]$**

Исследованные кристаллы $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Ge}_2\text{O}_6]$ получены в Лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР и представлены нам О. К. Мельниковым.

Ромбическая F -ячейка: $a=21,554(5)$, $b=7,084(2)$, $c=21,598(6)$ Å*
($V=3297,91$ Å³), $d=3,58$ г/см³, $Z=24$, федоровская группа (ф.г.) $Fdd2$

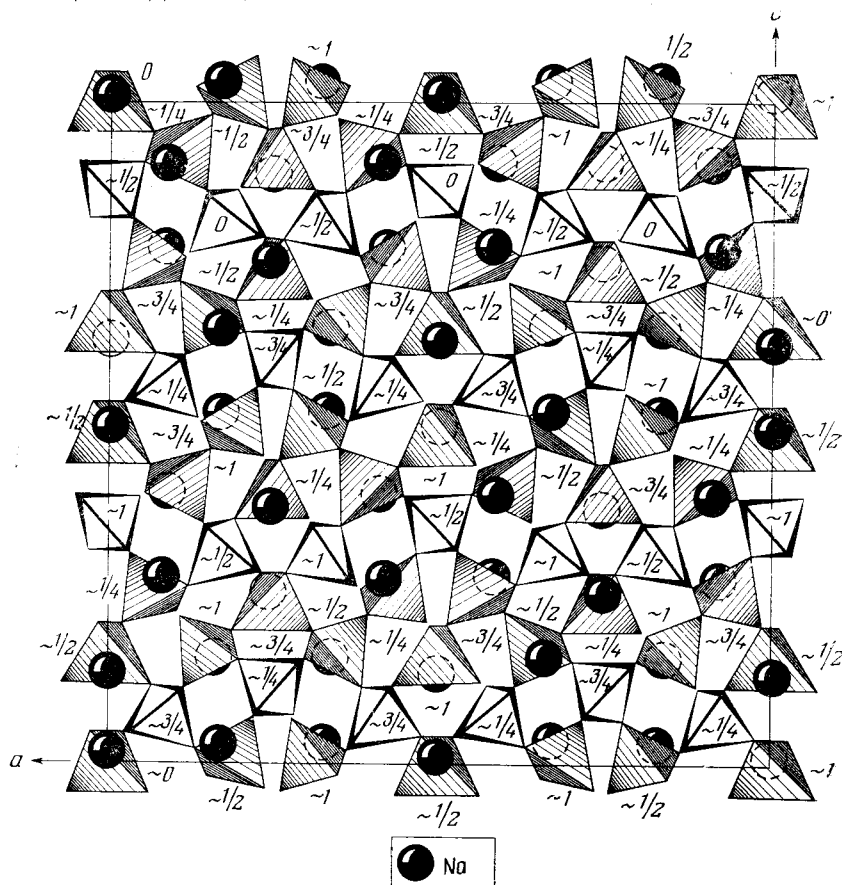


Рис. 1. $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Ge}_2\text{O}_6]$, проекция xz . Ge-тетраэдры заштрихованы

и интенсивности 1960 независимых ненулевых ($I \geq 1,96\sigma I$) отражений измерены на автодифрактометре $P1$ «Синтекс» со сферического образца диаметром = 0,25 мм ($2\theta : \theta$ -метод, переменная скорость сканирования 6–24 град/мин, $\text{Mo } K_\alpha$ -излучение, плоский графитовый монохроматор,

* Большие соответствующих для Si-аналога: $a=21,129$, $b=6,881$, $c=21,188$ Å.

Таблица 1

Координаты базисных атомов и индивидуальные изотропные и анизотропные температурные факторы

АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ge ₁	0	0	0	0,23(7)	0,18(7)	0,43(8)	—0,11(8)	0,00(0)	0,00(0)
Ge ₂	0	0,5	0,1552(1)	0,25(7)	0,24(8)	0,20(7)	0,04(8)	0,00(0)	0,00(0)
Ge ₃	0,1489(1)	0,0132(3)	0,1725(1)	0,30(5)	0,14(5)	0,28(5)	0,00(5)	—0,02(4)	0,04(5)
Ge ₄	0,1846(1)	0,5064(3)	0,0130(1)	0,34(4)	0,21(5)	0,19(4)	—0,08(6)	0,01(4)	—0,02(5)
Be ₁	0,170(1)	0,016(5)	0,820(1)	0,73(33)					
Be ₂	0	0	0,368(2)	0,60(38)					
Na ₁	0	0	0,5072(6)	2,83(53)	0,91(47)	0,55(41)	0,15(50)	0,00(0)	0,00(0)
Na ₂	0	0	0,1390(5)	0,93(35)	1,32(48)	0,77(35)	—0,42(40)	0,00(0)	0,00(0)
Na ₃	0,1720(4)	0,009(2)	0,0269(4)	1,02(24)	0,91(35)	1,03(28)	0,06(27)	0,31(21)	—0,37(28)
Na ₄	0,1577(3)	0,014(1)	0,6637(4)	0,83(22)	0,77(33)	0,83(31)	—0,54(23)	0,09(21)	0,16(27)
O ₁	0,0100(6)	0,196(2)	0,7063(6)	0,55(43)	0,96(46)	1,01(41)	0,37(32)	—0,35(34)	—0,52(36)
O ₂	0,1090(6)	0,082(2)	0,1090(6)	0,52(38)	0,48(41)	1,17(45)	0,06(31)	—0,66(36)	0,18(36)
O ₃	0,1863(6)	0,216(2)	0,1998(7)	0,83(42)	0,64(47)	1,46(49)	0,10(33)	—0,95(39)	—0,34(39)
O ₄	0,1540(6)	0,218(2)	0,4809(6)	1,72(51)	—0,14(37)	0,30(36)	—0,07(32)	—0,66(37)	0,20(29)
O ₅	0,2276(6)	0,063(2)	0,5762(6)	1,04(41)	0,43(39)	0,00(30)	—0,30(31)	—0,07(35)	—0,18(31)
O ₆	0,1848(6)	0,199(2)	0,8651(6)	0,45(36)	0,50(37)	0,85(41)	—0,07(30)	—0,32(34)	—0,24(33)
O ₇	0,1183(6)	0,073(2)	0,7679(6)	0,91(40)	0,34(37)	0,39(35)	0,14(31)	—0,32(33)	—0,16(31)
O ₈	0,0158(6)	0,200(2)	0,0421(6)	0,80(39)	0,44(37)	0,76(39)	—0,27(31)	—0,20(32)	—0,04(32)
O ₉	0,0526(6)	0,070(2)	0,4133(6)	1,02(41)	0,31(39)	0,54(40)	—0,58(31)	—0,54(33)	0,02(32)

Примечания. 1) В скобках указаны стандартные отклонения. 2) Коэффициенты B_{ij} удовлетворяют формуле $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}h^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}hkb^*c^*)]$.

Межатомные расстояния, Å

Ge-тетраэдры				Be-тетраэдры			
Ge ₁ —O ₃ (2) 1,77(1) O ₈ (2) 1,72(1)	Ge ₂ —O ₁ (2) 1,78(1) O ₆ (2) 1,69(1)	Ge ₃ —O ₂ 1,69(1) O ₃ 1,75(1) O ₄ 1,73(1) O ₉ 1,73(1)	Ge ₄ —O ₁ 1,76(1) O ₄ 1,78(1) O ₅ 1,70(1) O ₇ 1,73(1)	Be ₁ —O ₂ 1,67(3) O ₆ 1,65(3) O ₇ 1,64(3) O ₈ 1,58(3)	Be ₂ —O ₅ (2) 1,67(2) O ₉ (2) 1,58(3)		
Среднее 1,74 ₅	1,73 ₅	1,74	1,74	1,63 ₅	1,62 ₅		
O ₃ —O _{3'} 2,79(2) O ₈ (2) 2,79(2) O _{8'} (2) 2,88(2) O ₈ —O _{8'} 2,91(2)	O ₁ —O _{1'} 2,80(2) O ₆ (2) 2,89(2) O _{6'} (2) 2,75(2) O ₆ —O _{6'} 2,90(2)	O ₂ —O ₃ 2,74(2) O ₄ 2,77(2) O ₉ 2,91(2) O ₃ —O ₄ 2,70(2) O ₉ 2,92(2) O ₄ —O ₉ 2,83(2)	O ₁ —O ₄ 2,73(2) O ₅ 2,73(2) O ₇ 2,82(2) O ₄ —O ₅ 2,82(2) O ₇ 2,95(2) O ₅ —O ₇ 2,96(2)	O ₂ —O ₆ 2,77(2) O ₇ 2,65(2) O ₈ 2,61(2) O ₆ —O ₇ 2,69(2) O ₈ 2,59(2) O ₇ —O ₈ 2,70(2)	O ₅ —O _{5'} 2,82(2) O ₉ (2) 2,62(2) O _{9'} (2) 2,70(2) O ₉ —O _{9'} 2,47(2)		
Среднее 2,84	2,83	2,81	2,83 ₅	2,67	2,65 ₅		

Na-октаэдры

Na ₁ —O ₆ (2) 2,74(2) O ₈ (2) 2,28(1) O ₉ (2) 2,38(2)	Na ₂ —O ₁ (2) 2,61(2) O ₂ (2) 2,50(1) O ₃ (2) 2,55(2)	Na ₃ —O ₁ 2,46(2) O ₂ 2,29(2) O ₃ 2,88(2) O ₄ 2,32(2) O ₅ 2,47(1) O ₇ 2,40(2)	Na ₄ —O ₃ 2,34(2) O ₅ 2,44(1) O ₆ 2,30(1) O ₇ 2,44(2) O ₈ 3,26(2) O ₉ 2,33(2)
Среднее 2,47	2,55	Среднее 2,47	2,52
O ₆ —O ₈ (2) 2,59(2) O _{8'} (2) 3,42(2) O ₉ (2) 4,00(2) O _{9'} (2) 4,45(2) O ₈ —O ₉ (2) 3,90(2) O _{9'} (2) 3,55(2)	O ₁ —O ₃ (2) 3,67(2) O _{2'} (2) 4,05(2) O ₈ (2) 3,66(2) O _{8'} (2) 5,00(2) O ₂ —O ₈ (2) 2,61(2) O _{8'} (2) 3,65(2)	O ₁ —O ₃ 4,29(2) O ₄ 2,73(2) O ₅ 2,73(2) O ₇ 2,82(2) O ₂ —O ₃ 2,74(2) O ₄ 2,77(2)	O ₂ —O ₅ 3,74(2) O ₇ 2,65(2) O ₃ —O ₄ 2,70(2) O ₇ 3,27(2) O ₄ —O ₅ 2,82(2) O ₇ 2,95(2)
Среднее 3,65	3,77	Среднее 3,02	3,42

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения.

$\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$). Пересчет I в $|F_{hkl}|$ с поправкой на поглощение ($\mu r = 1,5$) и все последующие расчеты выполнены на специализированной вычислительной системе ХТЛ «Синтекс».

На первом этапе расшифровки структур $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Ge}_2\text{O}_6]$ для локализации Si (Ge) и Na, как отмечалось в ⁽¹⁾, сопоставлялись трехмерные патерсоновские распределения. В дальнейшем за основу взяты координаты базисных атомов из ⁽¹⁾. Уточнение структуры $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Ge}_2\text{O}_6]$ выполнено методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном и анизотропном приближениях до $R_{hkl} = 0,062$ и $0,060$ соответственно. Заключительные координаты базисных атомов и отвечающие им межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Атомы Ge и Be находятся в тетраэдрах с обычными расстояниями. Катионы Na четырех сортов окружены по октаэдру шестью атомами O с расстояниями $\text{Na}-\text{O} < 2,9 \text{ \AA}$, и лишь у Na_4 шестой атом O удален на $3,26 \text{ \AA}$.

В результате уточнения структуры $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Ge}_2\text{O}_6]$ установлена ее изоструктурность с Si-аналогом и подтвержден мотив (Si(Ge)—Be)-каркаса, предложенный в ⁽²⁾ по аналогии с β -кристобалитом. Проекция xz структуры приведена на рис. 1.

В заключение авторы выражают благодарность Е. П. Железину за помощь в получении экспериментального материала и Е. Л. Белоконовой за помощь в проведении расчетов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Симонов, Ю. К. Егоров-Тисменко, Н. В. Белов, ДАН, т. 226, № 6 (1976).
² Ю. А. Пятенко, Г. Б. Бокий, Н. В. Белов, ДАН, т. 108, № 6 (1956).