

## ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М.Б. Варфоломеев и др., Кристаллография, т. 14, 1065 (1969). <sup>2</sup> W.T. Smith, G.E. Maxwell, J. Am. Chem. Soc., v. 73, 658 (1951). <sup>3</sup> Э.А. Кузьмин и др., ДАН, т. 192, 86 (1970). <sup>4</sup> B. Krebs et al., Acta crystallogr., v. B32, 1334 (1976). <sup>5</sup> Е.Д. Бахарева и др., Координацион. хим., т. 2, 1135 (1976). <sup>6</sup> В.П. Машонкин и др., там же, т. 3, 1014 (1977). <sup>7</sup> В.П. Машонкин и др., там же, т. 3, 1248 (1977).

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н.Н. МУХТАРОВА, В.Р. КАЛИНИН, Р.К. РАСЦВЕТАЕВА,  
В.В. ИЛЮХИН, академик Н.В. БЕЛОВ

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕРГЕЙТА $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$

Крупные, полупрозрачные, с четкой огранкой и бледной желтоватой окраской монокристаллы гергейта из Индерского месторождения переданы нам для рентгеновского исследования В.М. Бочаровым (Казахский институт минерального сырья).

Химический анализ как зарубежных, так и отечественных образцов (<sup>1-6</sup>) приводит к вышеуказанной формуле сульфата, но с различным содержанием воды: от 1 до 1,56 молекулы. Нет единодушия и в отношении плотности минерала (2,77 (<sup>2</sup>), 2,93 (<sup>3</sup>), 2,83 г/см<sup>3</sup> (<sup>5</sup>)). Измеренная (Г.Н. Захаровой) методом гидростатического взвешивания плотность исследуемых образцов равна 2,8947 г/см<sup>3</sup>.

Параметры моноклинной ячейки близки к приводимым для природного (<sup>2</sup>) и синтетического (<sup>6</sup>) гергейта:  $a = 17,519(8)$ ,  $b = 18,252(2)$ ,  $c = 6,840(1)$  Å,  $\gamma = 113,33(2)^\circ$ ,  $V = 2008,3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Рентгеновская группа  $2/m$   $B_2/b$  включает две федоровские:  $B2/b$  и  $Bb$ \*.

Экспериментальный рентгеновский материал составляли 2564 ненулевых независимых отражения  $I_{hkl} > 2\sigma_I$  (автодифрактометр "Энраф-Нониус", MoK $\alpha$ -излучение,  $\sin \theta/\lambda \leq 0,7$  Å<sup>-1</sup>; сферический образец диаметром 0,3 мм; поглощение учтено,  $\mu r = 0,44$ ).

Анализ функции Патерсона методом симметризации (<sup>7</sup>) позволил выделить остов структуры из 7 точек. Однако наличие псевдотрансляционной симметрии в функции Патерсона приводило к нескольким структурным вариантам, отличающимся началом координат, с примерно одинаковым  $R$ -фактором в пределах 65–75%. Во избежание предвзятости мы перешли к примитивной триклинной ячейке, объем которой в два раза меньше ( $Z = 2$ ), с параметрами:  $a = 6,824(10)$ ,  $b = 9,383(12)$ ,  $c = 17,141(13)$  Å,  $\alpha = 81,11(8)^\circ$ ,  $\beta = 78,51(11)^\circ$ ,  $\gamma = 68,60(15)^\circ$ ,  $V = 1004$  Å<sup>3</sup>, — связанной с исходной соотношениями:  $a = C$ ,  $b = \frac{1}{2}(A + C)$ ,  $c = B + \frac{1}{2}(A + C)$ . Дальнейший поиск модели проводился путем автоматического уточнения фаз (<sup>8-10</sup>). Выявленная модель содержала 69 атомов, среди которых были ложные, и отвечала  $R = 43\%$ . Отбраковка и дифференциация по сортам по серии синтезов электронной плотности и разностных привела к окончательной модели с  $R = 35\%$ . Уточнение структуры м.н.к. сначала в рамках ацентричной группы  $Bb$  снизило  $R$  до 12%. На этом этапе отчетливо проявился центр симметрии, и уточнение продолжалось в центросимметричной группе  $B2/b$  (с одновременным учетом поправки на поглощение) в изотропном варианте до  $R = 0,060$ ; учет экстинкции

\* В минералогической установке:  $a = 17,519(8)$ ,  $b = 6,840(1)$ ,  $c = 18,252(2)$  Å,  $\beta = 113,33(2)^\circ$ ,  $C2/c$ .

Рис. 1. Гергеит. Проекция структуры на плоскость  $xy$ . Кружками отмечены К-восьмигранники. Для наглядности изображения  $Ca_2$ -полиэдры, связанные с исходными винтовой осью  $2_1$ , опущены

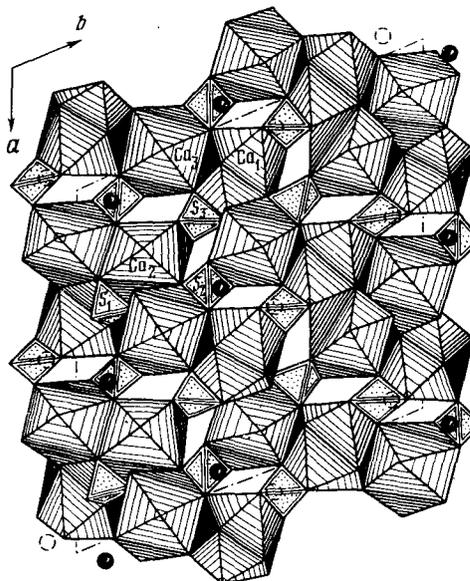
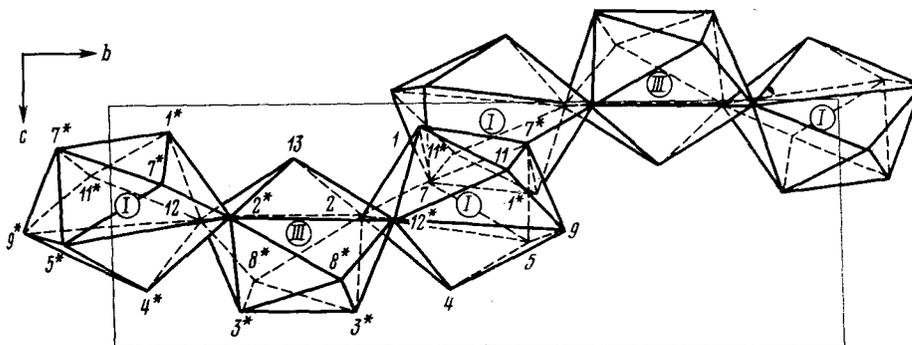


Рис. 2. Основная инженерная деталь гергеита в проекции на плоскость  $yz$  — гофрированная лента из  $Ca_1$ - и  $Ca_3$ -полиэдров (I, III)



( $\mu = 27$ ) и анизотропии тепловых колебаний (<sup>11</sup>) привели к  $R = 0,0256$ . Заключительные координаты базисных атомов приведены в табл. 1, а соответствующие им межатомные расстояния — в табл. 2.

Основные детали гергеита — насаженные на двойные оси линейки, каждая из трех  $Ca$ -полиэдров, соединенных по ребрам (рис. 1). На ячейку приходится 4 такие линейки на уровнях  $z = 0$  и  $z = \frac{1}{2}$ , связанные между собой кривой трансляцией  $B$ . Линейки соединяются в бесконечные гофрированные цепочки, соседние звенья которой связаны плоскостью скольжения  $n$ , формально же — центрами инверсии между двух  $Ca_1$  (рис. 2).

Линейки составлены из  $Ca$ -полиэдров двух кристаллографически независимых сортов ( $Ca_1$  и  $Ca_3$ ); это 9-вершинники, состоящие из тригональной призмы с насаженными на боковые грани пирамидами ("шляпками"). Ядра линеек составляют наиболее симметричные (двойная ось) и компактные  $Ca_3$ -полиэдры. Расстояния от центральных  $Ca$  до окружающих кислородных атомов  $2,440(2) - 2,686(2)$  Å (среднее  $2,522$  Å) при ребрах  $2,377(3) - 3,786(2)$  Å (среднее  $3,048$  Å). На крыльях линеек расположены связанные двойной осью  $Ca_1$ -полиэдры. При тех же расстояниях  $Ca-O$  ( $2,413 - 2,673$ , среднее  $2,524$  Å)  $Ca_1$ -многогранник значительно искажен: разброс длин ребер от  $2,362(2)$  до  $4,149(2)$  Å (среднее  $3,063$  Å).

Таблица 1

Координаты базисных атомов и индивидуальные изотропные тепловые параметры

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j, \text{Å}^2$
Ca <sub>1</sub>	0,14857 (4)	0,48314 (4)	0,42274 (10)	0,57 (2)
Ca <sub>2</sub>	0,28210 (4)	0,20681 (4)	0,37465 (10)	0,59 (2)
Ca <sub>3</sub>	0,50000	0,25000	0,08789 (14)	0,63 (3)
K	0,06662 (5)	0,08944 (6)	0,10865 (13)	1,70 (3)
S <sub>1</sub>	0,36792 (5)	0,08811 (5)	0,41503 (11)	0,54 (3)
S <sub>2</sub>	0,42453 (5)	0,38308 (4)	0,09998 (11)	0,52 (3)
S <sub>3</sub>	0,21580 (4)	0,34618 (4)	0,38849 (11)	0,50 (3)
O <sub>1</sub>	0,10118 (11)	0,42389 (11)	0,1067 (3)	1,13 (9)
O <sub>2</sub>	0,13631 (10)	0,34132 (11)	0,4722 (3)	1,07 (9)
O <sub>3</sub>	0,41207 (10)	0,17381 (10)	0,3614 (3)	1,10 (9)
O <sub>4</sub>	0,38070 (11)	0,03539 (11)	0,2693 (3)	1,05 (8)
O <sub>5</sub>	0,27828 (10)	0,07444 (11)	0,4247 (3)	0,94 (7)
O <sub>6</sub>	0,20250 (11)	0,28060 (11)	0,2256 (3)	1,14 (7)
O <sub>7</sub>	0,26207 (11)	0,42879 (10)	0,3288 (3)	0,99 (7)
O <sub>8</sub>	0,39780 (11)	0,31376 (11)	0,2344 (3)	1,12 (8)
O <sub>9</sub>	0,14414 (10)	0,12189 (11)	0,4669 (3)	1,01 (8)
O <sub>10</sub>	0,23774 (11)	0,17762 (11)	0,0397 (3)	0,99 (7)
O <sub>11</sub>	0,44686 (11)	0,45739 (11)	0,2109 (3)	1,24 (6)
O <sub>12</sub>	0,00564 (11)	0,11918 (11)	0,4841 (3)	1,00 (6)
O <sub>13</sub> (H <sub>2</sub> O)	0,00000	0,25000	0,2308 (5)	2,48 (11)

Таблица 2

Некоторые межатомные расстояния в структуре гергерита (Å)

S-тетраэдры					
S <sub>1</sub> - O <sub>4</sub>	1,463 (2)	S <sub>2</sub> - O <sub>11</sub>	1,466 (2)	S <sub>3</sub> - O <sub>7</sub>	1,459 (2)
O <sub>1</sub> *	1,468 (2)	O <sub>12</sub> *	1,472 (2)	O <sub>6</sub>	1,474 (2)
O <sub>3</sub>	1,490 (2)	O <sub>8</sub>	1,482 (2)	O <sub>2</sub>	1,75 (2)
O <sub>5</sub>	1,491 (2)	O <sub>9</sub> *	1,483 (2)	O <sub>10</sub> *	1,488 (2)
Среднее	1,478		1,476		1,474
O <sub>4</sub> - O <sub>1</sub> *	2,406 (3)	O <sub>11</sub> - O <sub>12</sub> *	2,444 (3)	O <sub>7</sub> - O <sub>6</sub>	2,438 (2)
O <sub>3</sub>	2,446 (3)	O <sub>8</sub>	2,419 (2)	O <sub>2</sub>	2,362 (2)
O <sub>5</sub>	2,423 (3)	O <sub>9</sub> *	2,365 (3)	O <sub>10</sub> *	2,423 (3)
O <sub>1</sub> * - O <sub>5</sub>	2,392 (3)	O <sub>12</sub> * - O <sub>8</sub>	2,377 (3)	O <sub>6</sub> - O <sub>2</sub>	2,439 (3)
O <sub>5</sub>	2,441 (3)	O <sub>9</sub> *	2,410 (3)	O <sub>10</sub> *	2,363 (3)
O <sub>3</sub> - O <sub>5</sub>	2,367 (2)	O <sub>8</sub> - O <sub>9</sub> *	2,440 (3)	O <sub>2</sub> - O <sub>10</sub> *	2,416 (3)
Среднее	2,412		2,409		2,407

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

Третий кристаллографически независимый атом Ca (Ca<sub>2</sub>) играет в структуре особую роль. Он формирует 8-вершинник с Ca-O = 2,382(2)–2,634(2) Å (среднее 2,469 Å), который также можно представить как комбинацию тригональной призмы и трех пирамид, но с еще большей степенью искажения: одна из вершин призмы отсутствует, и грань имеет вырожденный вид. Разброс длин у ребер Ca<sub>2</sub>-полиэдра: от 2,363(3) до 4,617(3) Å (среднее 3,189 Å). Ca<sub>2</sub>-восьмивершинники, соединяясь ребрами, образуют зигзагообразные колонки вдоль винтовых осей 2<sub>1</sub>. Располагаясь в местах стыковки линеек, эти вертикальные колонки играют роль стержней, к

которым крепятся "серпантинные" ( $\text{Ca}_1\text{--Ca}_3$ )-ленты. Связь  $\text{Ca}_2$ -колонок ( $\text{Ca}_1\text{--Ca}_3$ )-лентами осуществляется как непосредственно (через общие ребра  $\text{Ca}$ -полиэдров), так и с помощью S-тетраэдров.

Все три кристаллографически независимых атома S в гергеите локализованы в достаточно правильных дискретных тетраэдрах (табл. 2).  $\text{S}_2$ -тетраэдры двумя противоположными ("косыми") ребрами соединяются с  $\text{Ca}_1$ - и  $\text{Ca}_3$ -полиэдрами из соседних линеек. Одновременно через общую вершину  $\text{O}_8$  осуществляется связь и с  $\text{Ca}_2$ -колонок. Общие ребра ( $\text{O}_9^*-\text{O}_{11}$  и  $\text{O}_8-\text{O}_{12}^*$ ) — самые короткие в  $\text{Ca}_1$ - и  $\text{Ca}_3$ -полиэдрах соответственно, а также и в  $\text{S}_2$ -тетраэдре.  $\text{S}_3$ -тетраэдр обобществляет одно ребро с  $\text{Ca}_1$ -, а второе с  $\text{Ca}_2$ -полиэдрами. Эти ребра ( $\text{O}_2-\text{O}_7$  и  $\text{O}_6-\text{O}_{10}^*$ ) также укорочены во всех трех полиэдрах.  $\text{S}_2$ - и  $\text{S}_3$ -тетраэдры служат мостиками между изолированными лентами и либо непосредственно ( $\text{S}_2$ -тетраэдр), либо через  $\text{Ca}_2$ -колонок ( $\text{S}_3$ -тетраэдр) соединяют ( $\text{Ca}_1\text{--Ca}_3$ )-ленты в горизонтальном  $[001]$  направлении в гофрированный слой (стенку). Такие стенки отмечались ранее в структурах сложных сульфатов: кридита (<sup>12</sup>), уклонковита (<sup>13</sup>), сингенита (<sup>14</sup>). Роль  $\text{S}_1$ -тетраэдров иная. Соединяясь через общее ("горизонтальное") укороченное ребро  $\text{O}_3-\text{O}_5$  с  $\text{Ca}_2$ -полиэдром, он двумя свободными вершинами стягивает  $\text{Ca}_1$ -полиэдры из разных по высоте линеек (ребро  $\text{O}_1^*-\text{O}_4$  в  $\text{S}_1$ -тетраэдре также укорочено).

Катионы K (на рис. 1 они показаны кружками) расположены в промежутках между ( $\text{Ca}_1\text{--Ca}_3$ )-лентами. K-многогранник в отличие от описанного нами ранее (<sup>15</sup>) можно представить как комбинацию искаженного куба с одной отсеченной вершиной и тетрагональной пирамиды ("шапочки"). Такой же K-восьмигранник обнаружен в сингените (<sup>14</sup>). Расстояния центрального K до окружающих его атомов O до 2,750(2) до 3,032(2) Å (среднее 2,860 Å) при ребрах 2,377(2)—4,189(3) Å (среднее 3,267 Å). Два K-полиэдра, связанные центром инверсии в начале координат, имеют общее ребро и образуют дискретную пару, стягивающую (общими ребрами)  $\text{Ca}_2$ -стержни друг с другом и придающую тем самым каркасу дополнительную устойчивость. Кроме того, K-полиэдры через общую грань с  $\text{Ca}_1$ - и общие вершины с  $\text{Ca}_3$ - и  $\text{S}_{1-3}$ -полиэдрами усиливают связь соседних линеек в направлении  $[001]$  и  $[100]$ .

Атом  $\text{O}_{13}$  — единственный в структуре гергеита, не принимающий участия в S-тетраэдрах; его с достаточной уверенностью можно интерпретировать как молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , подтверждением чего нужно считать и увеличенное по сравнению с другими O значение  $B_j$  (2,48 против максимального 1,24) (табл. 1). Таким образом, расшифровка структуры продемонстрировала наличие в гергеите одной молекулы воды, с этими результатами согласуются данные термографического анализа Р.Н. Юдина (ВИМС).

В заключение авторы благодарят В.М. Бочарова за предоставление кристаллов и В.А. Блиннова за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

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

Поступило  
21 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Mayrhofer, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., v. 35 (1953). <sup>2</sup> Г. Майкснер, Геология, т. 4, 576 (1955). <sup>3</sup> Е.И. Нефедов, Геология, т. 4, 526 (1955). <sup>4</sup> В.В. Лобанова, Я.Я. Яржемский, В. сб.: Вопросы минералогии осадочных образований, Изд-во Львовск. ун-та, 1958. <sup>5</sup> Л.П. Смирнова, Б.И. Смирнов, Минералогич. сб. № 18, в. 3 (1964). <sup>6</sup> O. Braitsch, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., № 4 (1965). <sup>7</sup> В.Р. Калинин, В.В. Илюхин, Н.В. Белов, ДАН, т. 245, № 5 (1979). <sup>8</sup> Л.В. Буквецкая, Т.Г. Шишова и др., Кристаллография, т. 22, в. 3 (1977). <sup>9</sup> V.I. Simonov, Direct Methods in Crystallography, Proc. of the 1976 Intercongr. Symposium, N.Y., 1976. <sup>10</sup> Т.А. Шибанова, В.И. Андрианов и др., XII Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей для исследования материалов, Звенигород, 1979. <sup>11</sup> Л.А. Мурадян, Автоматизация исследований структуры кристаллов дифракционными методами, в. 3, М., 1974. <sup>12</sup> С.В. Борисов, Ф.А. Брусенцев и др., ДАН, т. 155, № 5 (1964). <sup>13</sup> С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова, Н.В. Белов, ДАН, т. 158, № 1 (1964). <sup>14</sup> Л.И. Горогоцкая, Н.В. Подберезская, С.В. Борисов, ЖСХ, т. 9, № 1 (1968). <sup>15</sup> Н.Н. Мухтарова, Р.К. Расцветаева и др., ДАН, т. 245, № 3 (1979).