

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

R. K. Rastsvetaeva, V. I. Andrianov, A. N. Volodina,  
Crystal structure of  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1986, Volume 291,  
Number 2, 352–356

<https://www.mathnet.ru/eng/dan47738>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you  
have read and agreed to these terms of use  
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.173

May 15, 2025, 03:24:10



Р.К. РАСЦВЕТАЕВА, В.И. АНДРИАНОВ, А.Н. ВОЛОДИНА  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком И.В. Тананаевым 13 VIII 1985)

Монокристаллы тригидрата среднего селенита галлия в виде прозрачных бесцветных коротких призм впервые получены гидротермальной рекристаллизацией мелкодисперсной фазы  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в растворе  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , а также —  $\text{Li}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . Результаты химического анализа привели к формуле соединения с двумя молекулами воды [1].

Для рентгеноструктурного анализа использован образец размером  $0,2 \times 0,15 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>. Параметры элементарной ячейки, уточненные на автодифрактометре "Энраф-Нониус":  $a = 9,223$  (2),  $c = 19,941$  (5) Å,  $V = 1469$  Å<sup>3</sup>. В полной ячейке содержится 6 единиц состава  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (уточненного в результате рентгеноструктурного анализа), что приводит к рентгеновской плотности  $\rho_{\text{выч}} = 3,91$  г/см<sup>3</sup>.

Дифракционный материал (554 независимых  $I_{hkl} \geq 2,5\sigma_I$ ,  $\sin\theta/\lambda \leq 0,7$  Å<sup>-1</sup>) получен на том же приборе (Mo  $K_\alpha$ -излучение). Анализ экспериментальных данных выявил наличие систематических погасаний рефлексов, которые указывали на дважды центрированную гексагональную ячейку с возможными группами  $R\bar{3}c$  и  $R\bar{3}c$ . Во избежание предвзятости расшифровка структуры проводилась в ацентричной группе.

Структура решена прямым методом по системе программ AREN-85 (развитие системы "Рентген-75" [2] для ЭВМ NORD, ЕС и СМ-4, выполненное В.И. Андриановым). Попытка расшифровать структуру в автоматическом режиме не привела к успеху. Анализ набора  $|F_3|$  показал, что средние значения  $|F|$  отражений с  $l = 4n$  примерно в 1,5 раза превосходят средние значения  $|F|$  с  $l \neq 4n$ , что могло быть обусловлено наличием трансляционной псевдосимметрии. Это предположение подтвердилось распределением  $|E|$  — нормированных структурных амплитуд: большинство  $|E|$  в упорядоченном по модулю списке  $|E| > 1$  имели индекс с  $l = 2n$  (в большинстве случаев с  $l = 4n$ ), в частности, среди 80 наибольших  $|E|$  зарегистрировано только 18 рефлексов с  $l = 2n + 1$ .

Чтобы ослабить влияние эффекта псевдотрансляции на процесс тангенс-итераций, набор наибольших  $|E|$  был отредактирован специальным образом: из списка  $|E| > 1$  исключена часть наименьших величин с четными индексами  $l$ , так что оставшийся набор содержал 100 величин  $|E|$  с примерно одинаковым количеством индексов с четными и нечетными  $l$ . К полученному набору  $|E|$  применена стандартная процедура определения фаз прямым методом: составлены тройные фазовые соотношения, выбраны опорные отражения, посчитаны 1024 варианта фаз и среди них отобраны 12 наиболее достоверных наборов. Первый  $E$ -синтез отвечал  $R$ -фактору 15% по участвовавшим в расчете  $|E|$ . Последующие синтезы Фурье выявили все неводородные атомы структуры. Как оказалось, атомы Ga в структуре находятся в частных позициях на тройных осях и образуют слои, отстоящие один от другого на  $1/4$  по  $Z$ , что и явилось причиной трансляционной псевдосимметрии (рис. 1).

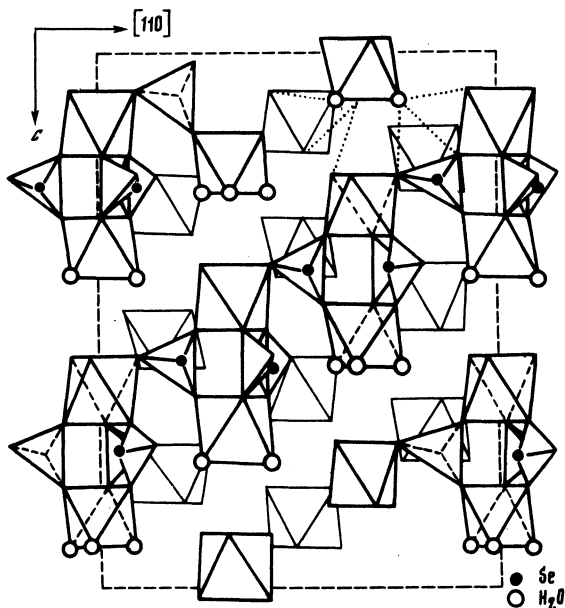


Рис. 1.  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Проекция структуры на (110). Точечный пунктир – водородные связи

Анализ модели установил ее ацентричность, и структура уточнена в рамках пр.гр.  $R3c$  МНК в полноматричном приближении до  $R = 3,1\%$ , учет анизотропии привел к  $R = 2,62\%$  (при  $\mu = 175,5 \text{ см}^{-1}$  поправка на поглощение не вводилась). На этом этапе из разностного синтеза локализованы оба атома Н. Учет их вклада с присвоенными им значениями  $B_j = 3$  снизил  $R$ -фактор до  $2,54\%$ .

Заключительные координаты базисных атомов и их тепловые параметры приведены в табл. 1, а соответствующие им межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

Оба кристаллографически независимых атома  $\text{Ga}^{3+}$  в селените локализованы в достаточно правильных октаэдрах.  $\text{Ga}_1$  находится на расстояниях  $1,932$ – $1,986 \text{ \AA}$  до окружающих лигандов при ребрах полиэдра  $2,694$ – $2,809 \text{ \AA}$ . В координацию второго атома галлия наряду с атомами кислорода входят молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к более заметному искажению полиэдра: расстояние  $\text{Ga}_2$  до молекул  $\text{H}_2\text{O}$  больше ( $2,016 \text{ \AA}$ ), чем до атомов О ( $1,941 \text{ \AA}$ ), при соответствующих значениях ребер  $2,705$ – $2,886 \text{ \AA}$ . Средние значения длин  $\text{Ga}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{O}$  в полиэдрах близки:  $1,959$  и  $1,979$  при ребрах  $2,770$  и  $2,791 \text{ \AA}$  для  $\text{Ga}_1$ - и  $\text{Ga}_2$ -октаэдров соответственно. Валентные углы  $\text{OGaO}$  изменяются от  $87$  до  $93$  в первом октаэдре и от  $84$  до  $96^\circ$  во втором при соответствующих осевых углах  $177$  и  $171^\circ$ .

Атом  $\text{Se}^{4+}$  с тремя наиболее близкими лигандами образует характерную для него пирамидальную конфигурацию. Основание пирамиды – три атома О, отстоящих от Se на  $1,675$ – $1,724 \text{ \AA}$ . Расстояния  $\text{O}-\text{O}$  находятся в пределах  $2,484$ – $2,636 \text{ \AA}$ , а валентные углы  $\text{OSeO}$   $90$ – $102^\circ$ .

Вдоль тройной оси  $\text{Ga}_{1,2}$ -октаэдры соединяются попарно тремя Se-пирамидами в группы – “фонарики” состава  $[\text{Ga}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_3]$ . В ячейке размещается 6 таких групп (рис. 1). Торцы их в проекции на плоскость (001) имеют вид “вертушки” (рис. 2). Подобные группировки известны и в других классах соединений, в частности в сульфатах, где они состоят из двух М-октаэдров и трех S-тетраэдров [3]. На базе таких инкрементов формируются либо каркасные соединения со струк-

Т а б л и ц а 1

Ga<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Координаты атомов и индивидуальные изотропные тепловые характеристики

Атом	x/a	y/b	z/c	B <sub>j</sub> , Å <sup>2</sup>
Ga <sub>1</sub>	0	0	0,1259 (0)	0,28
Ga <sub>2</sub>	0,3333	0,6667	0,0260 (1)	0,50
Se	0,3868 (1)	0,2325 (1)	0,0786 (1)	0,45
O <sub>1</sub>	0,1958 (6)	0,0530 (7)	0,0681 (2)	0,67
O <sub>2</sub>	0,1499 (7)	0,1936 (7)	0,1785 (3)	1,16
O <sub>3</sub>	0,4678 (7)	0,1792 (7)	0,1428 (2)	1,07
O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)	0,1950 (8)	0,4778 (8)	0,0899 (3)	1,52
H <sub>1</sub>	0,126	0,393	0,069	3,0
H <sub>2</sub>	0,236	0,475	0,136	3,0

Т а б л и ц а 2

Ga<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (градусы)

Ga-октаэдр				Se-пирамида	
Ga <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1,932(6)	Ga <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1,941(6)	Se-O <sub>2</sub>	1,724(7)
O <sub>1</sub>	1,986(5)	O <sub>4</sub>	2,016(7)	O <sub>1</sub>	1,724(4)
Среднее	1,959	Среднее	1,979	O <sub>3</sub>	1,675(7)
O <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> *	2,802(10)	O <sub>3</sub> -O <sub>3</sub> *	2,886(9)	Среднее	1,708
O <sub>2</sub>	2,694(9)	O <sub>4</sub>	2,749(8)	O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2,636(8)
O <sub>2</sub> *	2,773(7)	O <sub>4</sub> *	2,823(9)	O <sub>2</sub>	2,484(7)
O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> *	2,809(9)	O <sub>4</sub> -O <sub>4</sub> *	2,705(10)	O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2,611(8)
Среднее	2,770	Среднее	2,791	Среднее	2,577
O <sub>1</sub> Ga <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	176,6(3)	O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	171,3(3)	O <sub>1</sub> SeO <sub>2</sub>	92,2(3)
O <sub>2</sub> *	86,9(3)	O <sub>4</sub> *	91,0(2)	O <sub>3</sub>	101,7(3)
O <sub>2</sub> *	90,1(2)	O <sub>4</sub> *	88,0(3)	O <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	100,4(4)
O <sub>1</sub> *	89,7(3)	O <sub>3</sub> *	96,1(2)	Среднее	98,1
O <sub>2</sub> Ga <sub>1</sub> O <sub>2</sub> *	93,3(3)	O <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *	84,3(2)		

Пр и м е ч а н и е. Звездочками отмечены атомы, связанные с базисными элементами симметрии.

Т а б л и ц а 3

Геометрические характеристики водородных связей в структуре Ga<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Д-Н...А	Д-Н	Н...А	Д-А	Н-Н	ДНА	НДН
	Å				градусы	
O <sub>4</sub> -H <sub>1</sub> ...O <sub>1</sub> *	0,83	2,06	2,810(6)	1,62	150	124
O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> ...O <sub>1</sub> *	1,00	2,02	3,004(8)		169	
O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> ...O <sub>2</sub>		2,45	3,013(10)		115	

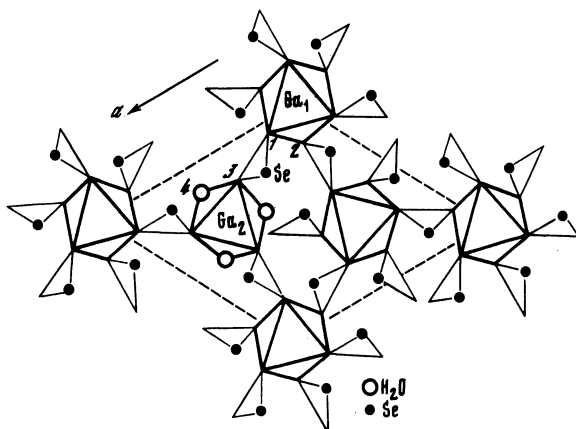


Рис. 2.  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Проекция структуры на (001)

турным типом  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [4], как, например,  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  [5], либо бесконечные смешанные радикалы линейного типа  $[\text{M}(\text{TO}_4)_3]_\infty^{3-}$  ("вадеитовые" колонки). Примером может служить колонка  $[\text{In}(\text{SO}_4)_3]_\infty$  в  $\text{NaIn}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [6]. Присутствие молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в составе фонариков селенита исключает возможность полимеризации их в бесконечные колонки, а также затрудняет образование каркасной структуры.

Фонарики, "нанизанные" на ось 3, чередуются вдоль этого направления с пустыми тригональными антипризмами и соединяются с фонариками соседних осей через свободную третью вершину каждой Se-пирамиды. Таким образом формируется трехмерная постройка смешанного типа, в которой Se-пирамиды и  $\text{Ga}_1$ -октаэдры обобществляют все вершины, а  $\text{Ga}_2$ -октаэдры отдают для связи лишь половину (три свободные вершины отождествляются с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ ). Слоистый характер такой постройки выражен в значительно меньшей степени, чем в смешанных селенитах, например в  $\text{CsGa}_2\text{H}(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7], где слои разделены крупными катионами  $\text{Cs}^+$ .

Селенит галлия не идентичен сходному с ним по химическому составу  $\text{Mn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [8]. В последнем молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  входят в координацию всех трех независимых атомов  $\text{Mn}^{3+}$ : в двух Mn-октаэдрах содержатся по 2 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , в третьем — одна. Это приводит к существенным различиям в строении ромбоэдрического селенита галлия и моноклинного селенита марганца.

Se-пирамиды в структуре  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  выполняют 2 функции: связывают  $\text{Ga}$ -октаэдры в группы и объединяют эти группы в трехмерную постройку. В осуществлении второй функции принимают участие и водородные связи.

Прямая локализация атомов H позволяет построить систему H-связей в структуре соединения (табл. 3). Один из протонов ( $\text{H}_2$ ) образует слабую бифуркированную водородную связь вдоль ребра пустой тригональной антипризмы, формируя из фонариков колонки, "надетые" на тройные оси. Второй ( $\text{H}_1$ ) устанавливает нормальную водородную связь с  $\text{O}_1$  соседней колонки, тем самым принимая участие в сочленении колонок. Бифуркация водородной связи нормализует баланс валентностей (по [9]) на атоме  $\text{O}_2$ , что приводит к величине максимального индивидуального отклонения 6%.

Критерий общего качества баланса  $D = 3,5\%$  подтверждает надежность полученных структурных данных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И.В., Володина А.Н., Большакова Н.К. и др. – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. 11, № 6.
2. Андрианов В.И., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л. Рентген-75. Автоматизированная система программ для расшифровки структур кристаллов. Черноголовка, 1975.
3. Расцветаева Р.К., Мухтарова Н.Н., Илюхин В.В. – Минерал. журн., 1983, т. 5, № 4.
4. Christidis P.C., Rentzeperis P.J. – Z. Kristallogr., 1975, Bd. 141, № 3/4.
5. Roux M.A., Watelle-Marion G. – C.R., Ser. C, 1967, vol. 264, № 15.
6. Мухтарова Н.Н., Расцветаева Р.К., Илюхин В.В., Белов Н.В. – ДАН, 1979, т. 244, № 3.
7. Расцветаева Р.К., Петрова Г.К., Андрианов В.И. – ДАН, 1983, т. 270, № 4.
8. Koskenlinna M., Valkonen J. – Acta chem. scand., 1977, vol. A31, № 8.
9. Пятенко Ю.А. – Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4.