

О. Е. ИЗОТОВА, В. Б. АЛЕКСАНДРОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\text{BaTm}_2\text{F}_8$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 28 XI 1969)

В системах  $\text{BaF}_2 - \text{TRF}_3$  (TR — Ln от Er до Yb и Y) выделяются двойные соединения  $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{TRF}_3 = \text{BaTR}_2\text{F}_8$ . Монокристаллы одного из представителей этого класса  $\text{BaTm}_2\text{F}_8$  выращены методом Стокбаргера во фторирующей атмосфере. Структурных аналогов  $\text{BaTm}_2\text{F}_8$  в литературе не обнаружено.

Рентгенографический экспериментальный материал получен со сферического образца  $d = 0,35$  мм. Основной трудностью при расшифровке структуры  $\text{BaTm}_2\text{F}_8$  был очень высокий контраст в рассеивающей способности двух сортов атомов, осложнивший определение координат атомов F. В связи с этим интенсивности рефлексов измерялись на монокристалльном неавтоматическом дифрактометре со сцинтилляционным счетчиком (Mo-излучение).

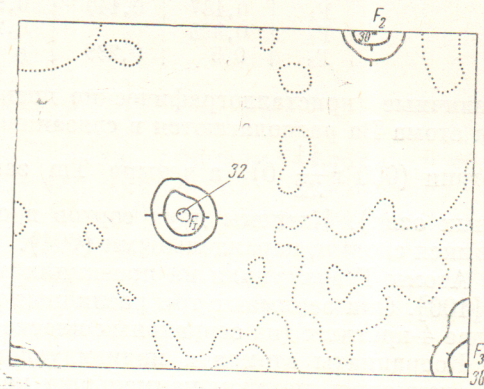


Рис. 1. Разностная проекция  $\rho_{\text{экс}} - \rho_{\text{ва, тм}}$  вдоль  $[001]$ . Изолинии проведены через  $10 \text{ эл}/\text{Å}^2$

Структура решена методом тяжелого атома по проекциям  $hk0$  и  $0kl$  на основе экспериментального материала из 256 отражений в зоне  $hk0$  и 160  $0kl$  ( $\max \sin \theta / \lambda = 1,40 \text{ Å}^{-1}$ ). Лауэснимки и рентгенограммы ка-

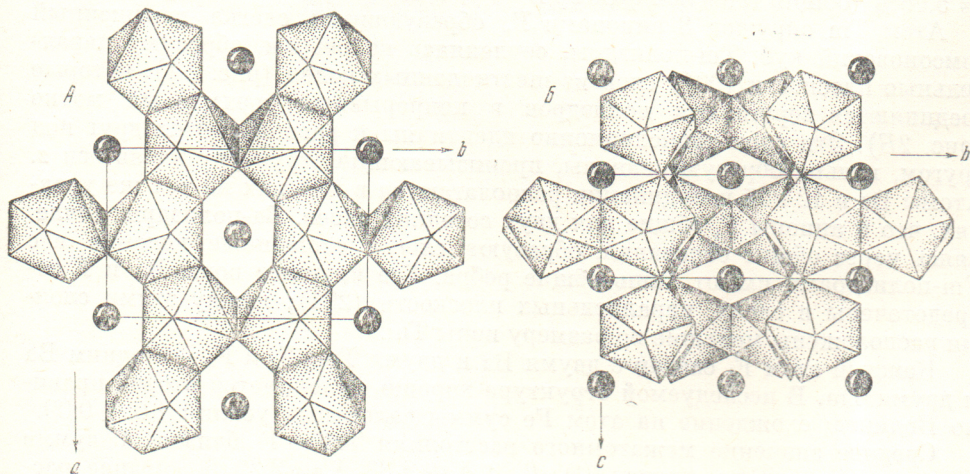


Рис. 2. Проекция структуры вдоль  $[001]$  (А),  $[100]$  (Б). Черные кружки — атомы Вачания выявили моноклинную симметрию кристаллов. Параметры элементарной ячейки были далее уточнены на дифрактометре:  $a = 6,935 \pm$



$\pm 0,001 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,457 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,243 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99^\circ 40' (\pm 2')$ .

В этой ячейке содержатся две единицы  $\text{BaTm}_2\text{F}_8$ . Систематические погасания и анализ распределения пиков межатомной функции привели к федоровской группе  $C_{2h}^3 = C2/m$ .

Из характера распределения максимумов на патерсоновских проекциях вдоль  $[001]$  и  $[100]$  было установлено, что атомы Ва и Тм занимают

Таблица 1

Координаты атомов и индивидуальные тепловые факторы в структуре  $\text{BaTm}_2\text{F}_8$

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Кратность	$B_j = B + u_j$
Ba	0	0	0	2	-0,58
Tm	0,5	0,1761	0,5	4	-0,35
F <sub>1</sub>	0,187	0,140	0,560	8	-0,75
F <sub>2</sub>	0,393	0	0,227	4	-0,70
F <sub>3</sub>	0,5	0,239	0	4	-0,83

различные кристаллографические позиции в федоровской группе  $C2/m$ : два атома Ва располагаются в связанных косо́й трансляцией центрах симметрии ( $000$  и  $\frac{11}{22} 0$ ), а четыре Тм занимают 4-кратный комплекс (на

2-ных осях). Катионы двух сортов в структуре располагаются чередующимися слоями, параллельными  $(001)$ .

Атомы F выступили на проекциях электронной плотности вдоль  $[001]$  и  $[100]$ . Они занимают три различные позиции: одну 8-кратную — общую и две 4-кратных (на зеркальных плоскостях и на 2-ных поворотных осях).

Координаты атомов и индивидуальные изотропные тепловые поправки уточнялись методом наименьших квадратов, а также построением разностных (с удаленными атомами Ва и Тм) проекцией вдоль  $[001]$  и  $[100]$  (рис. 1).

Заключительные координаты атомов в структуре  $\text{BaTm}_2\text{F}_8$  приведены в табл. 1. Факторы расходимости для всех отличных от нуля отражений:  $R_{hko} = 5,98\%$  и  $R_{ohl} = 6,16\%$ . Если исключить по четыре \* самых сильных, ослабленных экстинкцией, отражения, то  $R_{hko} = 5,09\%$  и  $R_{ohl} = 5,66\%$  (общий тепловой фактор  $B = -0,42$ ).

Атом Тм окружен 8 анионами F, образующими слегка искаженный томсоновский куб. Тм-полиэдры, сочленяясь по ребрам, образуют параллельные плоскости  $(001)$  слои из шестичленных колец (рис. 2A), которые соединяются вершинами полиэдров в непрерывный трехмерный мотив (рис. 2B). Эти слои трансляционно идентичны и располагаются друг под другом, кольца образуют каналы, пронизывающие структуру вдоль оси  $z$ . Атомы Ва в 12-ной координации располагаются в каналах на тех же уровнях, что и анионы F, общие для двух соседних слоев. Ва-полиэдры, сочленяясь через общие основания, образуют слегка скошенные колонки, а с Тм-полиэдрами имеют лишь общие ребра. Все крупные ионы Ва и F сосредоточены в слоях, параллельных плоскости  $(201)$ ; между этими слоями расположены меньшие по размеру ионы Тм.

Каждый атом F<sub>1</sub> связан с двумя Ва и двумя Тм; F<sub>2</sub> и F<sub>3</sub> — с одним Ва и двумя Тм. В исследуемой структуре хорошо выполняется второе правило Полинга; сходжение на атом Fe суммы валентных усилий  $1,0 \pm 0,09$ .

Среднее значение межатомного расстояния Тм — F близко к сумме ионных радиусов по Аренсу (1):  $0,89 \text{ \AA} + 1,33 \text{ \AA} = 2,22 \text{ \AA}$ , среднее расстояние F — F =  $2,76 \text{ \AA}$  и особенно Ва — F =  $2,82 \text{ \AA}$  существенно больше

\* Для  $hk0$  060, 200, 130, 330; для  $0kl$  060, 002, 021, 0,4



сумм ионных радиусов 12-ной координации Ва. Так как для структуры характерен жесткий трехмерный каркас из TR-полиэдров, то расстояния Ва — F определяются размером ячеек этого каркаса, или, в конечном счете, радиусом редкоземельного иона. В случае более крупных ионов TR<sup>3+</sup>

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) в структуре ВаТmF<sub>8</sub>

Тm-полидр		Ва-полидр
Тm — F <sub>1</sub> 2,25	F <sub>1</sub> — F <sub>1</sub> 2,55	Ва — F <sub>2</sub> 2,73
Тm — F <sub>1</sub> 2,30	F <sub>1</sub> — F <sub>1</sub> 2,54	Ва — F <sub>3</sub> 2,73
Тm — F <sub>2</sub> 2,23	F <sub>2</sub> — F <sub>2</sub> 2,50	Ва — F <sub>1</sub> 2,88
Тm — F <sub>3</sub> 2,17	F <sub>1</sub> — F <sub>3</sub> 2,81	Ва — F <sub>1</sub> 2,86
	F <sub>2</sub> — F <sub>3</sub> 2,83	
	F <sub>1</sub> — F <sub>3</sub> 2,76	
	F <sub>1</sub> — F <sub>3</sub> 2,70	
	F <sub>1</sub> — F <sub>3</sub> 3,25	
	F <sub>1</sub> — F <sub>2</sub> 2,63	
ср. 2,23	ср. 2,76	ср. 2,82

расстояния Ва — F, очевидно, оказались бы уже слишком большими, и поэтому такие ионы не образуют соединений данного структурного типа.

Расшифрованная структура начинает новый для фторидов структурный тип. Резкое различие координационных чисел двух катионов (для Ва — 12 и для Тm — 8) определяет строгую стехиометрию этого типа соединений и отсутствие в системах ВаF<sub>2</sub> — TRF<sub>3</sub> (TR — Ln от Ег до Yb) заметных областей гомогенности на его основе.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
21 XI 1969

Институт минералогии, геохимии,  
кристаллохимии редких элементов  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. N. Ahrens, Geochim. et cosmochim. acta, **3**, 155 (1952).