

Г. А. ЕМЕЛЬЧЕНКО, В. В. ИЛЮХИН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОСНОВНОГО
ОКСИОРТОГЕРМАНАТА САМАРИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 IV 1974)

Прозрачные, слегка желтоватые кристаллы призматического габитуса длиной до 10 мм были обнаружены среди продуктов гидротермального синтеза в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—KF—H}_2\text{O}$ и обозначены как *H*-фаза (1). Ячейка гексагональная: $a=15,90$, $c=6,98$ Å, $c/a=0,439$. Серийным погасанием $00l=2n+1$ отвечают две федоровских группы (ф.г.): $P6_3$ и $P6_3/m$.

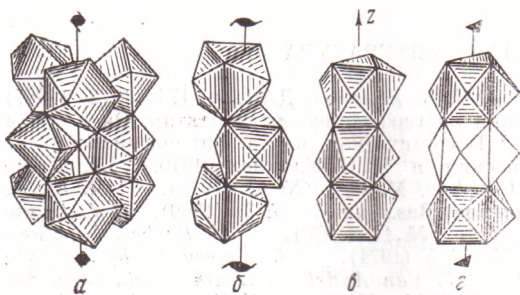


Рис. 1. Отдельные фрагменты структуры *H*-фазы: *a* — бесконечная колонка из Sm_4 -полиэдров; *b* — бесконечная колонка вдоль оси Z_1 из Sm_2 -полиэдров; *c* — колонка из Sm_2 -призм, связанных зеркальными плоскостями; *d* — вдоль тройной оси чередуются призмы, заселенные Sm_4 - и пустые

Экспериментальный набор составили 365 независимых отражений $hkl\text{—}hkb$, $0kl\text{—}1kl$ (Мо K_α -излучение $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$, эквипланый гониометр Вейсберга), оцененных по 2^{1/2}-шкале марок почернения. Пьезоэффект не был обнаружен.

Хотя первичный химический и рентгеноспектральный анализы указывали на наиболее вероятное отношение в образцах $\text{Sm} : \text{Ge} = 2 : 1$, а данные д.т.а.* и спектры я.м.р. — на возможное присутствие ОН-групп и анионов F^{-1} , тем не менее

приписать образцам определенную химическую формулу было нельзя и поэтому весь дальнейший структурный анализ проводился «вслепую», без знания сорта атомов и их числа (2). Геометрический анализ расположения пиков функции Патерсона не позволил сделать выбора между ацентричной и голоэдрической федоровскими группами и поэтому расшифровка проводилась в рамках ф.г. $P6_3$. На первом этапе по пикам взаимодействия (3) были локализованы 5 атомов, координаты которых послужили основой для расчета $\rho(x, y, z)$. На разностных рядах были выделены максимумы меньшей мощности, чем исходные. На этой стадии первые 5 атомов были приняты за атомы Sm, два «средних» — за атомы Ge, три остальных — за атомы O. Две серии обычных и разностных синтезов электронной плотности позволили найти остальные атомы. На этом этапе при $R_{\text{hkl}}=0,13$ мы перешли к голоэдри. Уточнение методом наименьших квадратов позиционных параметров и коэффициентов $K, K_1, B_{\text{общ}}$ снизило *R*-фактор до 0,085 при $B_{\text{общ}}=0,39 \text{ \AA}^2$. Ввиду неучета поглощения, коэффициенты B_i пока не уточнялись. Заключительные координаты базисных атомов и отвечающие им межатомные расстояния сведены в табл. 1, 2.

Рентгеноструктурный анализ зафиксировал в независимой части элементарной ячейки (в рамках ф.г. $P6_3/m$) 4 атома самария и два германия.

* Дифференциально-термический анализ.

Оба базисных атома Ge локализованы на зеркальных плоскостях в достаточно правильных тетраэдрах: $Ge_1-O=1,68-1,76$; $Ge_2-O=1,75-1,81$ при ребрах $O-O=2,71-2,94$ и $2,66-2,97$ Å соответственно. Из 4 атомов Sm (рис. 1) — три также в зеркальных плоскостях — Sm_1 , Sm_3 и Sm_4 (при этом Sm_4 — еще и на тройной оси) и один Sm_2 — в общем положении. Наиболее характерным полиэдром редкоземельного катиона в данной структуре мож-

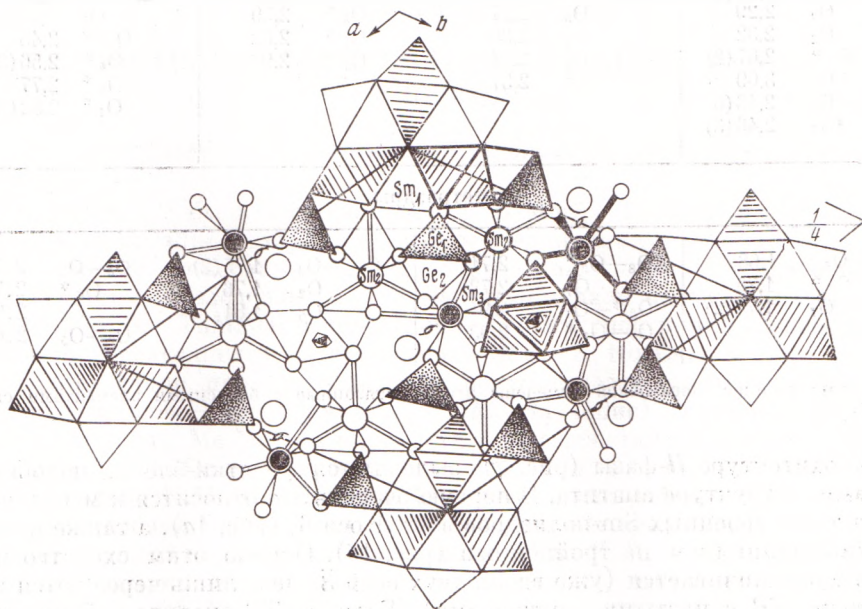


Рис. 2. План структуры *H*-фазы, проекция (001). Выделены жирными линиями Sm_1 - и Sm_4 -полиэдры и окружение Sm_2 - и Sm_3 -катионов, а также Ge-тетраэдры. Подчеркнуты TR-полиэдры, образующие стенки сруба шахты, и Ge-тетраэдры, заполняющие шахту

но считать девятивершинник — «трехшапочная тригональная призма» — с «наклеенными» на боковые грани полуоктаэдрами (рис. 1). Весьма правильное окружение у расположенного на тройной оси Sm_4 (рис. 1*z*): лиганды удалены на $2,43-2,46$ Å. Полиэдры вокруг Sm_2 и Sm_3 более искажены (рис. 1*b, в*): в Sm_2 -девятивершиннике при 5 близких соседях ($2,23-2,37$ Å), 3 удалены на $2,51-2,62$ и один — на $2,96$ Å. В окружении Sm_3 выделяются три тройки примерно одинаковых расстояний Sm_3-O : $2,31-2,37$; $2,48-2,56$ и $2,77-2,82$ Å. Наконец для атома Sm_1 полиэдром можно считать искаженный октаэдр ($Sm_1-O=2,25-2,67$ Å), но если добавить седьмой, удаленный на $3,09$ Å анион O, то перед нами уже отмеченный ранее в апатитах (⁴, ⁵) семивершинник (рис. 1*a*).

Таблица 1

Координаты базисных атомов $Sm(OH)_3 \cdot 6Sm_2[GeO_4](O, [OH, F]_2)$

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
Sm_1	0,132	0,154	0,250	O_3	0,069	0,310	0,250
Sm_2	0,161	0,415	0,001	$O_4(OH, F)$	0,130	0,489	0,250
Sm_3	0,424	0,492	0,750	O_5	0,250	0,411	0,250
Sm_4	0,667	0,333	0,250	O_6	0,419	0,420	0,451
Ge_1	0,210	0,259	0,750	O_7	0,139	0,220	0,539
Ge_2	0,343	0,376	0,250	O_8	0,260	0,380	0,750
$O_1(OH)$	0,549	0,230	0,489	O_9	0	0	0,25
O_2	0,301	0,250	0,250	$O_{10}(OH, F)$	0,819	0,490	0,250

Основные межатомные расстояния, А, в $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{Sm}_2[\text{GeO}_4](\text{O}, [\text{OH}, \text{F}]_2)$

Sm-полиэдры							
Sm_1-O_7	2,25 (2)	$\text{Sm}_2-\text{O}_{10}^*$	2,23	Sm_2-O_2^*	2,51	Sm_3-O_8	2,31
O_9	2,29	O_5	2,27	O_8^*	2,59	O_6	2,37 (2)
O_2	2,32	O_4	2,30	O_6^*	2,62	O_{10}^*	2,48
O_7^*	2,67 (2)	O_3	2,34	O_7^*	2,96	O_6^*	2,56 (2)
O_3	3,09	O_1^*	2,37			O_4^*	2,77
Sm_4-O_4	2,43 (6)					O_1^*	2,82 (2)
O_{10}	2,46 (3)						
Ge-тетраэдры							
Ge_1-O_8	1,68	O_8-O_3^*	2,71	Ge_2-O_6	1,75 (2)	O_6-O_2	2,78
O_3^*	1,75	O_7	2,72	O_2	1,76	O_6^*	2,79
O_7	1,76 (2)	O_3^*-O_7	2,94	O_5	1,81	O_5	2,97
		O_7-O_7^*	2,93			O_2-O_5	2,66

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

В архитектуре *H*-фазы (рис. 2) выделяются участки-блоки, подобные таковым в структуре апатита. В первую очередь это относится к массивной колонке из строенных Sm-полиэдров вокруг оси 6_3 (рис. 1а), а также к Sm-девятывершинникам на тройной оси (рис. 1б). Однако этим сходство мотивов и ограничивается (уже вдоль двух осей $\bar{3}$ здесь лишь чередуются заселенные TR с пустыми полиэдрами). Если в TR-apatite — бритаолите колонки из семивершинников и девятывершинников скрепляются Si(Ge)-тетраэдрами, нанизанными на ось 2_1 , то в почти в два раза более крупной ячейке *H*-фазы ($c_{\text{апатит}} \approx c_H$, $a_H \approx 3^{1/2} a_{\text{ап}}$) добавляется еще две колонки из Sm-призм (плюс GeO_4 -тетраэдр), при этом Sm_3 -полиэдры связываются в бесконечную (параллельную $[001]$) колонку осью 2_1 (рис. 1б), а Sm_2 -призмы — зеркальными плоскостями симметрии (рис. 1в). 4 колонки: три из призм (две с Sm в общем положении и одна в зеркальных плоскостях) плюс одна из Sm-октаэдров — образуют стенки шахты (отмечены, рис. 2), в которой помещаются два независимых Ge-тетраэдра, разнесенных на $c/2$.

Расчет баланса валентности по (⁶, ⁷), учет данных д.т.а. и я.м.р. позволяют считать наиболее вероятной следующей формулу соединения: $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{Sm}_2[\text{GeO}_4](\text{O}, (\text{OH}, \text{F})_2)$ с выделенной в самостоятельную (боковую) ветвь группой $\text{Sm}(\text{OH})_3$. При двух единицах указанного состава на ячейку рентгеновская плотность $d_{\text{рх}} = 6,5 \text{ г/см}^3$ удовлетворительно согласуется с экспериментальной $d_s = 6,4 \text{ г/см}^3$.

В заключение авторы приносят благодарность Л. Н. Демьянец и А. Н. Лобачеву за постоянный интерес и помощь в работе.

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

Поступило
9 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Емельченко, Л. Н. Демьянец и др., Кристаллография, т. 19, в. 4 (1974).
² В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 202, № 2, 325 (1972). ³ С. В. Борисов, Кристаллография, т. 9, в. 5, 603 (1964). ⁴ Е. Л. Белоконева, Т. Л. Петрова и др., Кристаллография, т. 17, в. 3, 490 (1972). ⁵ Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов, ДАН, т. 165, 88 (1965). ⁶ W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., v. 16, 385 (1963). ⁷ Ю. А. Пятеко, Кристаллография, т. 17, 773 (1972).