

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. А. ЕМЕЛЬЧЕНКО, А. И. ГУСЕВ, Ю. А. СОКОЛОВ, В. В. ИЛЮХИН

**О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ЩЕЛОЧНОГО
ГЕРМАНАТА САМАРИЯ $\text{NaSm}_3[\text{GeO}_4]_2(\text{OH})_2$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 XI 1974)

Прозрачные изометричные кристаллы желтого цвета размером до 5 мм были получены при изучении гидротермальной кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 500°C в зоне растворения и температурном градиенте 2 град/см (по внешней стороне автоклава) (1).

Химический анализ указывал на присутствие в образцах щелочи (Na), Sm, Ge и небольшого количества воды (H_2O ?). На кривых 1 и 2 рис. 1 («Термофлекс», масса образца составляет десятки миллиграмм, скорость нагрева 5–10 град/мин в азотной атмосфере при эталоне — Al_2O_3) фиксируется двойной эндотермический пик: $T \sim 620^\circ$ и $T \sim 670^\circ\text{C}$, отвечающий выделению воды в два этапа с суммарной потерей веса $\sim 2,28$ вес.%; достаточно высокая температура позволяет отнести этот эффект за счет гидроксильных групп $(\text{OH})^{-1}$. Отметим, что все три кривые (рис. 1) достаточно четко иллюстрируют неэквивалентность групп $(\text{OH})^{-1}$ структуры: выделение воды происходит с разной скоростью потери веса (рис. 1, 2, 3), но в весовом отношении участки равноценны, что, в свою очередь, может свидетельствовать о наличии двух разных гидроксидионов. Более явным доказательством вхождения воды в виде $(\text{OH})^{-1}$ послужили и спектры поглощения и.м.р. (узкая одиночная линия) и полученное значение второго момента $s_2^0 = 0,63 \text{ э}^2$.

Рентгеновские исследования проведены на образцах игольчато-призматического габитуса. Параметры моноклинной ячейки (Å): $a = 18,21$; $b = 12,15$; $c = 5,27$ Å; $\gamma = 131^\circ 50'$, рентгеновской группе $2/m \bar{B}-b$ отвечают две федоровские $B2/b$ и Bb . При переходе к I -установке они совпадают (с учетом лантаноидного сжатия) с приведенными в (2), что дает основание отнести данное соединение к E -типу (3), для Nd-представителя которого структура приводится в (2) в центросимметричном варианте. Уже «раздвоение» атомов Na по взаимноисключающим позициям (в рамках $I2/c$) требовало «формального отказа от центра симметрии (2)». Поскольку неэквивалентность гидроксильных групп (в рамках $I2/c$ они также эквивалентны) по данным дифференциально-термического анализа представляется весьма существенным доводом в пользу ацентричности, мы предприняли попытку независимого решения (уточнения) этой структуры.

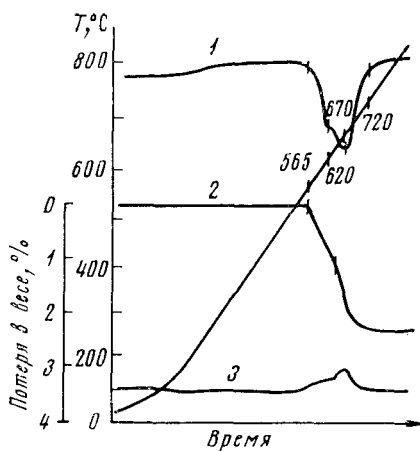


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического (1) и термогравиметрического ТГ (2) и ДТГ (3) анализом кристаллов $\text{NaSm}_3[\text{GeO}_4]_2(\text{OH})_2$

Экспериментальный набор составили 500 пепулевых отражений типа $hk0-hk4$ ($\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$, гониометр Вейсенберга, $\text{MoK}\alpha$, $2^{1/4}$ — шкала марок почернения, 4-кратная оценка интенсивностей). Из анализа $P(u, v, w)^*$ по ^(5, 6) были определены координаты тяжелых атомов Sm и средних — Ge. Они и были приняты за исходные при построении первых синтезов $\rho(x, y, z)$ в рамках ф.гр. $Bb(Ib)$. На стадии электронных синтезов (R -фактор $\sim 14\%$) были локализованы все атомы O, после чего был

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и среднеквадратичные погрешности в структуре $\text{NaSm}_3[\text{GeO}_4]_2(\text{OH})_2$

Атомы	x/a	$\sigma_{x/a}$	y/b	$\sigma_{y/b}$	z/c	$\sigma_{z/c}$
Sm ₁	0,008	0,002	0,250	0,002	0,208	0,002
Sm ₂	0,120	0,002	0,028	0,002	0,787	0,002
Sm ₃	0,882	0,002	0,962	0,002	0,196	0,002
Ge ₁	0,147	0,002	0,350	0,002	0,765	0,004
Ge ₂	0,866	0,002	0,655	0,002	0,245	0,004
Na	0,258	0,003	0,272	0,003	0,243	0,008
O ₁	0,155	0,005	0,226	0,006	0,942	0,02
O ₂	0,135	0,005	0,338	0,006	0,444	0,02
O ₃	0,039	0,005	0,399	0,006	0,916	0,02
O ₄	0,216	0,005	0,456	0,006	0,948	0,02
O ₅ (OH)	0,090	0,005	0,082	0,006	0,372	0,02
O ₆	0,850	0,005	0,780	0,006	0,085	0,02
O ₇	0,880	0,005	0,620	0,006	0,580	0,02
O ₈	0,960	0,005	0,614	0,006	0,027	0,02
O ₉	0,784	0,005	0,567	0,006	0,071	0,02
O ₁₀ (OH)	0,920	0,005	0,896	0,006	0,595	0,02

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния (Å) в $\text{NaSm}_3[\text{GeO}_4]_2(\text{OH})_2$

Sm ₁ -полиэдр	Sm-призмы		Na-полиэдр	Ge-тетраэдры
Sm ₁ —O ₁ * 2,48	Sm ₂ —O ₁ 2,59	Sm ₃ —O ₃ * 2,36	Na—O ₁ * 2,20	Ge ₁ —O ₁ 1,77
O ₂ 2,40	O ₂ * 2,61	O ₄ * 2,65	O ₂ 2,16	O ₂ 1,71
O ₃ * 2,42	O ₃ * 2,48	O ₆ 2,32	O ₄ * 2,79	O ₃ 1,79
O ₅ 2,49	O ₄ * 2,12	O ₇ * 2,26	O ₆ * 2,21	O ₄ 1,86
O ₆ * 2,69	O ₅ 2,32	O ₈ * 2,44	O ₇ * 2,64	Ge ₂ —O ₆ 1,76
O ₇ * 2,62	O ₈ * 2,63	O ₉ * 2,34	O ₁₀ * 2,80	O ₇ 1,82
O ₈ * 2,17	O ₉ * 2,57	O ₁₀ 2,31		O ₈ 1,80
O ₁₀ * 2,38				O ₉ 1,81

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

построен разностный синтез Фурье (ф.гр. Ib , $R_{hkl} \sim 11\%$) с коэффициентами $F_{\text{экс}} - F_{\text{теор}} (\text{Sm} + \text{Ge} + \text{O}_{\text{Ge}})$, на котором четко выделены два атома O=OH и атом Na без (сопровождающего) его двойника.

Уточнение м.н.к. позиционных параметров, K , K_l и $B_{\text{общ}}$ снизило R_{hkl} до 9,6%. (Значение $B_{\text{общ}} = -0,025 \approx 0$ можно объяснить неучетом поглощения. По этой же причине не уточнялись u_j — индивидуальные тепловые множители.) Заключительные координаты и отвечающие им межатомные расстояния сведены в табл. 1, 2.

Из трех кристаллографически различных атомов Sm один локализуется в скрученном кубе (восьмивершиннике), два других — в семивершиннике, более привычном для крупного катиона Ca — тригональной призме с наклеенным на боковую грань полуюктаэдром (одношаночной призмой).

* Все расчеты проведены по программе «Рентген-70» (4).

При этом в томсоновском кубе (со сломленной квадратной гранью) 5 расстояний весьма близки к сумме ионных радиусов (2,38–2,49 Å), одно существенно короче (2,17) и два несколько длиннее (2,62–2,69). В одном из семивершинников (Sm_3) лишь один лиганд (2,65) удален существенно дальше остальных (2,26–2,44); напротив, у Sm_2 4 соседа отстоят на 2,57–2,63 Å и один очень приближен (2,12). У щелочного катиона Na 6 соседей, окружающих его по призме, три можно отнести к первой координационной сфере (2,16–2,21) и три – ко второй (2,64–2,80). Оба четырехвалентных атома Ge расположены в достаточно правильных тетраэдрах: 1,71–1,86 и 1,76–1,82 Å.

Мотив структуры выступает на рис. 2, где приведен один ее слой на уровне $z \approx 0,75$. Основу мотива составляет (как то отмечалось ранее⁽²⁾) бесконечная параллельная (100) оливниноподобная лента со стержнем, составленным из чередующихся (Na+Sm)-полиэдров, и чистыми Sm-семивершинниками на зубцах ленты.

В свете строения E-фазы становится понятным двойственный эффект выделения гидроксил-ионов (рис. 1, I): один из них связан лишь с двумя атомами Sm ($3/8 + 3/7$ – сумма валентных усилий), другой входит в окружение трех катионов: Sm_1 , Sm_2 и Na (сумма валентных усилий $3/8 + 3/7 + 1/6$).

Авторы приносят благодарность Л. Г. Демьянец, А. Н. Лобачеву и Н. Г. Дудерову за помощь и постоянное внимание к работе.

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

Поступило
21 XI 1974

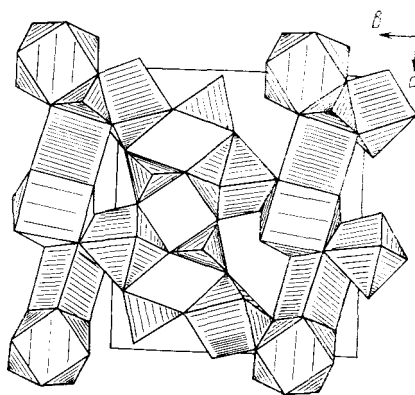


Рис. 2. $NaSm_3[GeO_4]_2(OH)_2$. Слой структуры (в полиэдрах) на уровне $z \approx 0,75$

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Емельченко, Л. Н. Демьянец и др., Кристаллография, т. 19, 62, 429 (1974).
² А. В. Чичагов, В. С. Коваленко и др., ДАН, т. 189, 88 (1969). ³ А. В. Чичагов, Б. И. Литвин, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 14, № 1, 119 (1969). ⁴ «Рентген-70», Сб., Черноголовка, 1972. ⁵ С. В. Борисов, Кристаллография, т. 9, в. 5, 603 (1964).
⁶ Э. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 192, 86 (1970).