

In the systems $\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ and $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ the possibility of the existence of the homogeneity region has been shown within a narrow concentration range. The effect of secondary phases on the electrophysical properties of studied systems has also been shown.

1. Wersing W. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -1996. -1. -P. 715—731.
2. Fiedziuszko S.J., Hunter I.C., Itoh T. et al. // IEEE

- Trans. Microwave Theory Tech. -2002. -50, № 3. -P. 1188—1192.
3. Zhang Y.C., Wang J., Yue Zh.X. et al. // Ceram. int. -2004. -30. -P. 87—91.
4. Dos Santos C.A., Zawislak L.I., Antonietti V. // J. Phys.: Condens. Matter. -1999. -11. -P. 7021—7033.
5. Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -81, № 3. -P. 67—676.
6. Ananta S., Brydson R.N., Thomas W. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -19. -P. 355—362.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.11.2008

УДК 548.736.4

Ю.Я. Луцишин, Я.О. Токайчук, Р.Є. Гладішевський, Р. Черни, Я.М. Каличак

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ *

Рентгенівським методом монокристалу визначено кристалічну структуру сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$: новий тип структури, символ Пірсона $hP84$ -4, просторова група $P6_3/mcm$, $a=13.0605(12)$, $c=9.0535(8)$ Å, $Z=4$. У структурі ікосаедри навколо атомів осмію $[\text{OsAl}_{10}\text{Sm}_2]$, з'єднані гранями, ребрами та вершинами, формують тримірний каркас. В утворених вздовж осей шостою порядку 6_3 великих гексагональних каналах знаходиться частина атомів самарію. Їхні зміщення з ідеального положення описано частковим розщепленням правильної системи точок $2a$. Близькоспорідненими структурними типами є $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ та $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$, які відрізняються ступенем заповнення каналів.

У системі Sm—Os—Al відомі дві сполуки з великим вмістом алюмінію: $\text{Sm}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$ (63 % ат. Al) [1] і $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$ (75 % ат. Al) [2]. Сполука $\text{Sm}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$ кристалізується з гексагональною структурою типу $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ [3], символ Пірсона $hP38$, просторова група $P6_3/mmc$, параметри елементарної комірки $a=8.861(2)$, $c=9.585(2)$ Å. Згідно з роботою [2], структура сполуки $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$ відповідає гексагональному типу $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$, символ Пірсона $hP90$ -8.63 (для прототипу), просторова група $P6_3/mcm$, $a=13.058(2)$, $c=9.063(1)$ Å. Цей структурний тип є близькоспорідненим до типу $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ (просторова група $P6_3/mcm$) [4]; вони характеризуються частково заповненими положеннями атомів ітрію та алюмінію вздовж кристалографічної осі z . Для сполуки $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$ досі були визначені лише параметри елементарної комірки на основі рентгенівських порошкових даних. Метою цієї роботи було повне вивчення кристалічної структури згаданого тер-

нарного алюмініду рентгенівським методом монокристалу.

Монокристал призматичної форми вибрано зі сплаву складу $\text{Sm}_{10}\text{Os}_{15}\text{Al}_{75}$. Зразок синтезовано електродуговою плавкою вихідних компонентів (чистота металів: Sm \geq 99.996, Os \geq 99.9, Al \geq 99.999 % мас.) в атмосфері аргону. Для забезпечення гомогенності зразок переплавляли двічі. Масив рентгенівських дифракційних даних монокристалу отримано на дифрактометрі STOE IPDS II (проміння $\text{MoK}\alpha$, графітовий монохроматор), оснащеному детектором Imaging Plate. Структуру розшифровано прямими методами в просторовій групі $P6_3/mcm$ із використанням програми SHELXS-97 [5]. Уточнення координат, анізотропних параметрів коливання атомів і коефіцієнтів заповнення їхніх положень здійснено за допомогою програми SHELXL-97 [5]. Корекцію на поглинання проведено аналітичним методом [6], враховуючи розмір і форму кристалу ($\mu = 37.994 \text{ мм}^{-1}$). Кри-

* Роботу виконано в рамках гранту Міністерства освіти та науки України № 0106U001300.

Т а б л и ц я 1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$

Відносна маса формульної одиниці M_r	1276.02	Кількість відбить: заміряних, незалежних, із $F > 2\sigma(F)$	9529 656, 564
Структурний тип	власний	Фактор достовірності усереднення R_{int}	0.1094
Символ Пірсона	$hP84-4$	Інтервал h, k, l	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -11 \leq l \leq 11$
Просторова група	$P6_3/mcm$	Інтервал θ , град	3.12—28.95
Параметри елементарної комірки, Å:	a 13.0605(12) c 9.0535(8)	Програма для розшифровки/уточнення	SHELX-97
Об'єм комірки V , Å ³	1337.4(2)	Уточнення на основі	F^2
Кількість формульних одиниць Z	4	Фактори достовірності: R, wR, S	0.0952, 1.529
Густина D_x , г·см ⁻³	6.337	Кількість відбить, використаних для уточнення структури	656
Дифрактометр	STOE IPDS II	Кількість уточнених параметрів	43
Проміння, довжина хвилі λ , Å	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	Вагова схема	$w = 1/[(\sigma F_o)^2 + 124.5P]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Коефіцієнт абсорбції μ , мм ⁻¹	37.994	Різницева електронна густина,	
Розміри кристалу, мм	0.031×0.031×0.051		
Колір кристалу	сірий з металічним блиском		
Метод сканування	ϕ -обертання		
Абсорбція	аналітичний метод		

Т а б л и ц я 2

Координати, параметри коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ (власний тип, символ Пірсона $hP84-4$, просторова група $P6_3/mcm$, $a=13.0605(12)$, $c=9.0535(8)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	U_{eq} , Å ²	КЗП
Sm1	6g	0.39242(14)	0	1/4	0.0055(4)	1
Sm2	4e	0	0	0.197(8)	0.007	0.055(10)
Sm3	2a	0	0	1/4	0.007	0.89(2)
Os	12i	0.20311(4)	0.40622(8)	0	0.0041(3)	1
Al1	12k	0.2058(7)	0	0.0302(9)	0.0035(16)	1
Al2	12k	0.6168(6)	0	0.1023(9)	0.0074(15)	1
Al3	12j	0.1668(7)	0.2866(8)	1/4	0.0059(17)	1
Al4	12j	0.2752(8)	0.5249(7)	1/4	0.0085(18)	1
Al5	12i	0.5893(4)	0.1786(8)	0	0.0161(19)	1

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	0.0042(6)	0.0057(10)	0.0072(9)	0.0029(5)	0	0
Os	0.0039(3)	0.0040(5)	0.0043(4)	0.0020(2)	0.0008(4)	0
Al1	0.005(3)	0.002(3)	0.002(4)	0.0011(16)	-0.004(3)	0
Al2	0.010(3)	0.005(4)	0.005(4)	0.003(2)	-0.001(3)	0
Al3	0.008(4)	0.005(4)	0.007(4)	0.004(3)	0	0
Al4	0.009(5)	0.008(4)	0.010(5)	0.005(4)	0	0
Al5	0.017(3)	0.018(5)	0.014(5)	0.009(2)	-0.005(4)	0

талографічні дані стандартизовано за допомогою програми STRUCTURE TIDY [7]. Деталі експерименту та структурного уточнення подано в табл. 1, а координати та параметри коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій — в табл. 2.

Структурне уточнення вказало на склад сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ ($Z=4$) і, загалом, підтвердило правильність моделі типу $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ ($Z=1$), однак дві (Al в 4e та 2a) з чотирьох частково зайнятих правильних систем точок виявилися незайнятими. Таким чином, у структурі дослідженого нами алюмініду самарію та осмію, на відміну від $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$, вздовж осей b_3 частково заповнені лише два положення (Sm в 4e та 2a), що дає підстави вважати $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ першим представником нового структурного типу. Елементарна комірка структури $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ зображена на рис. 1. Положення 4e (Sm3) є розщепленням правильної системи точок 2a (Sm2), що вказує на часткове невпорядкування атомів самарію вздовж кристалографіч-

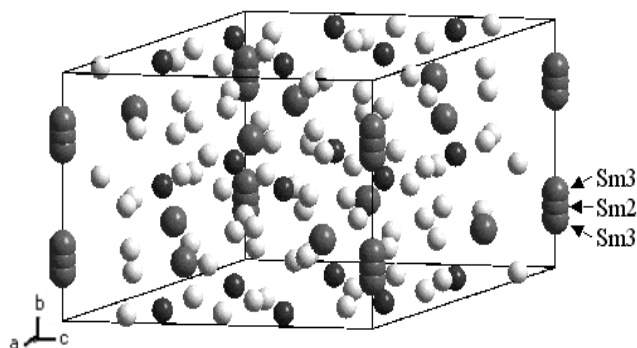


Рис. 1. Елементарна комірка структури сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ (тут і на рис. 2 атоми Sm — великі сірі кулі, Os — чорні кулі, Al — білі кулі).

ного напрямку [001], тому при уточненні структури нами використано таке зв'язування параметрів:

$$K3\Pi(2a) + 2K3\Pi(4e) = 1.$$

Міжатомні відстані в межах координаційних многогранників атомів у структурі сполуки

Т а б л и ц я 3

Міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ (власний тип, символ Пірсона $hP84-4$, просторова група $R6_3/mcm$, $a=13.0605(12)$, $c=9.0535(8)$ Å)

Атоми	d , Å	Атоми	d , Å	Атоми	d , Å	Атоми	d , Å
Sm1	-2 Al3 3.109(8)	Sm3*	-2 Sm2 4.04(8)	Al1	-1 Sm3* 3.696(9)	Al3	-1 Sm1 3.109(8)
	-2 Al4 3.114(9)	Os	-2 Al5 2.5662(15)		-1 Sm2* 4.04(6)		-1 Sm3* 3.256(9)
	-2 Al1 3.147(9)		-2 Al4 2.637(4)	Al2	-1 Al1 2.609(12)		-2 Sm2* 3.291(14)
	-2 Al2 3.192(8)		-2 Al1 2.650(5)		-1 Al2 2.675(17)		-1 Al3 3.773(16)
	-2 Al2 3.221(8)		-2 Al3 2.655(5)		-2 Os 2.681(4)	Al4	-2 Os 2.637(4)
	-2 Al5 3.343(6)		-2 Al2 2.681(4)		-2 Al5 2.695(9)		-1 Al3 2.699(12)
	-4 Os 3.4226(7)		-2 Sm1 3.4226(7)		-2 Al3 2.794(10)		-2 Al5 2.734(6)
Sm2*	-3 Al1 3.08(4)	Al1	-1 Al2 2.609(12)		-2 Al4 3.132(9)		-2 Al4 2.793(14)
	-6 Al3 3.291(14)		-2 Os 2.650(5)		-1 Sm1 3.192(8)		-2 Al5 2.913(7)
	-3 Al1 3.38(5)		-2 Al3 2.742(8)		-1 Sm1 3.221(8)		-1 Sm1 3.114(9)
	-1 Sm2* 3.56(15)		-2 Al1 2.743(9)		-1 Al2 3.569(17)		-2 Al2 3.132(9)
	-3 Al1 3.65(5)		-2 Al3 2.889(8)	Al3	-2 Os 2.655(5)	Al5	-2 Os 2.5662(15)
	-3 Al1 4.04(6)		-1 Sm2* 3.08(4)		-1 Al4 2.699(12)		-2 Al2 2.695(9)
	-1 Sm3* 4.04(8)		-1 Sm1 3.147(9)		-1 Al3 2.710(16)		-2 Al4 2.734(6)
Sm3*	-6 Al3 3.256(9)		-1 Sm3* 3.344(9)		-2 Al1 2.742(8)		-2 Al4 2.913(7)
	-3 Al1 3.344(9)		-1 Sm2* 3.38(5)		-2 Al2 2.794(10)		-2 Al5 3.032(17)
	-6 Al1 3.696(9)		-1 Sm2* 3.65(5)		-2 Al1 2.889(8)		-2 Sm1 3.343(6)

* $K3\Pi(\text{Sm}2) = 0.055(10)$, $K3\Pi(\text{Sm}3) = 0.89(2)$.

$\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ подано в табл. 3. Як видно з рис. 2, атоми Sm знаходяться в центрах 18-, 19- та 20-вершинників $[\text{Sm}1\text{Al}_{14}\text{Os}_4]$, $[\text{Sm}2\text{Al}_{18}\text{Sm}]$ та $[\text{Sm}3\text{Al}_{18}\text{Sm}_2]$. Для атомів Os характерне ікосаедричне оточення $[\text{OsAl}_{10}\text{Sm}_2]$. Координаційне число атомів Al становить 12 або 13. У першому випадку многогранниками є ікосаедри з різним ступенем деформації $[\text{Al}1\text{Al}_7\text{Os}_2\text{Sm}_3]$, $[\text{Al}4\text{Al}_9\text{Os}_2\text{Sm}]$ та $[\text{Al}5\text{Al}_8\text{Os}_2\text{Sm}_2]$. У другому випадку 13-вершинники $[\text{Al}2\text{Al}_9\text{Os}_2\text{Sm}_2]$ і $[\text{Al}3\text{Al}_9\text{Os}_2\text{Sm}_2]$ можна розглядати як антикубооктаедри складу $[\text{AlAl}_7\text{Os}_2\text{Sm}_3]$, в яких один атом Sm заміщений парою Al_2 , або як ікосаедри складу $[\text{AlAl}_8\text{Os}_2\text{Sm}_2]$ з додатковим атомом Al.

У гексагональних структурах типів $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ ($Z=4$), $\text{Y}_{7,28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61,38}$ ($Z=1$) [4] та $\text{Y}_{7,86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61,51}$ ($Z=1$) [2] ікосаедри навколо атомів d -елемента $[\text{TAl}_{10}\text{R}_2]$ ($T = \text{Re}, \text{Os}$; $R = \text{Y}, \text{Sm}$), з'єднані гранями, ребрами та вершинами, утворюють тримірний каркас (рис. 3). У цьому каркасі вздовж кристалографічного напрямку [001] існують великі гексагональні канали. Зазначені структурні типи відрізняються ступенем заповнення цих кана-

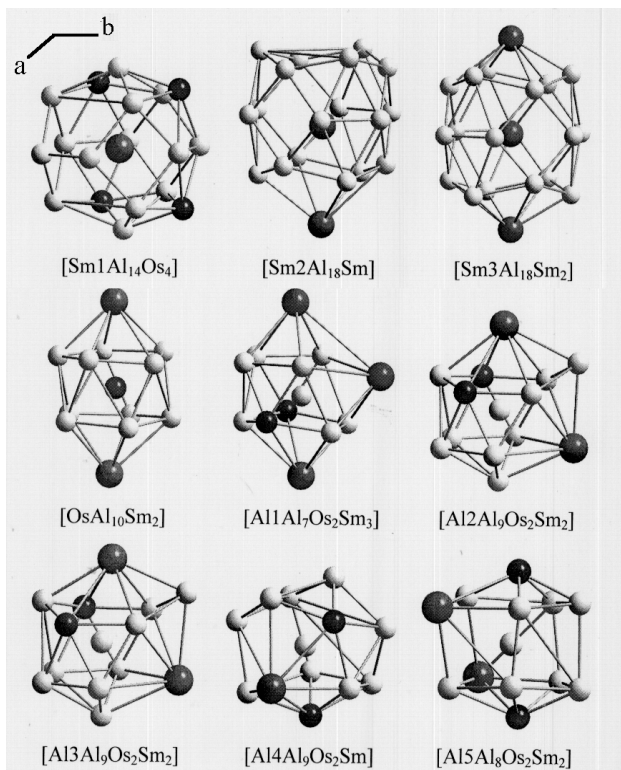


Рис. 2. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуку $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$.

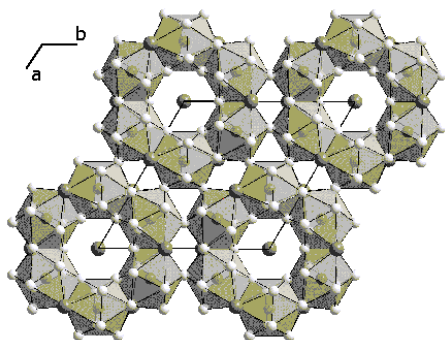


Рис. 3. Укладка ікосаедрів $[\text{TAl}_{10}\text{R}_2]$ у структурах $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$, $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ та $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ (атоми R — великі сірі кулі, T — чорні кулі, Al — білі кулі).

лів. У табл. 4 подано розподіл атомів у правильних системах точок для трьох споріднених структур (виділено положення, що знаходяться в каналах). У структурі алюмініду самарію та осмію в гексагональних каналах частково заповнені два положення (Sm в $4e$ та $2a$), тоді як у структурі алюмініду ітрію та ренію — три (Y в $4e$ та $2a$, Al

в $4e$), а алюмініду ітрію та осмію — чотири (Y в $4e$ та $2a$, Al в $4e$ та $2b$). На рис. 4 зображено розміщення атомів R та Al в каналах, сформованих атомами алюмінію.

Для трьох близькоспоріднених структур нами розрахована середня міжатомна відстань вздовж осей b_3 , з урахуванням параметру елементарної комірки c та коефіцієнтів заповнення відповідних положень. У структурі $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ середня міжатомна відстань $\text{Sm}-\text{Sm}$ становить 4.527 \AA (два атоми Sm в періоді трансляції), а в $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ та $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ відстань між атомами "статистичних сумішей" $\text{Y}_{0.48}\text{Al}_{0.52}$ (2.658 атома в пері-

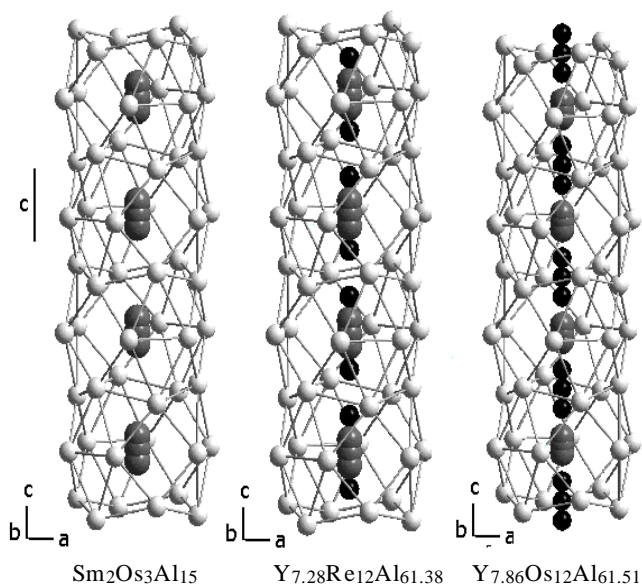


Рис. 4. Заповнення гексагональних каналів у споріднених структурах (тут і на рис. 5 атоми R — великі сірі кулі, Al — білі та чорні кулі).

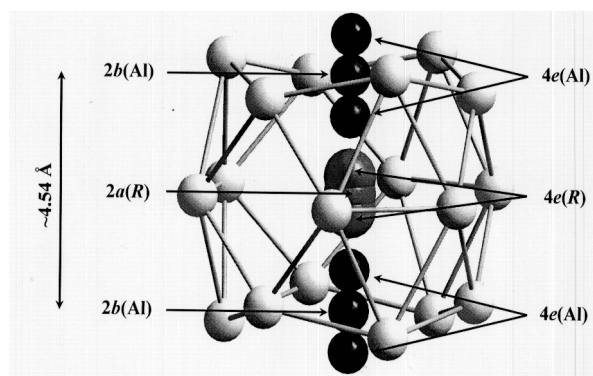


Рис. 5. Фрагмент гексагонального каналу ($1/2$ періоду трансляції c) у структурах $\text{R}_{2-x}\text{T}_x\text{Al}_{15+2x}$.

Т а б л и ц я 4

Розподіл атомів у правильних системах точок просторової групи $R\bar{6}_3/mc2$ для структур $R_{2-x}T_3Al_{15+2x}$

Параметри	Структурний тип		
	$Sm_2Os_3Al_{15}$	$Y_{7.28}Re_{12}Al_{61.38}$	$Y_{7.86}Os_{12}Al_{61.51}$
Символ Пірсона	<i>hP</i> 84-4	<i>hP</i> 88-7.34	<i>hP</i> 90-8.63
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{Å}$	13.0605(12)	13.116(3)	13.015(2)
$c, \text{Å}$	9.0535(8)	9.161(2)	9.030(2)
ПСТ	$12k \times 0 \times z$	$12k \times 0 \times z$	$12k \times 0 \times z$
	Al	Al	Al
	$x = 0.2058(7)$	$x = 0.2070(2)$	$x = 0.20120(9)$
	$z = 0.0302(9)$	$z = 0.0290(2)$	$z = 0.0288(1)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.6168(6)$	$x = 0.6145(1)$	$x = 0.61584(9)$
	$z = 0.1023(9)$	$z = 0.1007(2)$	$z = 0.1036(1)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.1668(7)$	$x = 0.1643(1)$	$x = 0.16524(8)$
	$y = 0.2866(8)$	$y = 0.2855(1)$	$y = 0.28417(9)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.2752(8)$	$x = 0.2723(2)$	$x = 0.2703(2)$
	$y = 0.5249(7)$	$y = 0.5220(1)$	$y = 0.52548(9)$
	Os	Re	Os
	$x = 0.20311(4)$	$x = 0.20313(1)$	$x = 0.20279(1)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.5893(4)$	$x = 0.58978(8)$	$x = 0.58992(5)$
	Sm	Y	Y
	$x = 0.39242(14)$	$x = 0.39158(7)$	$x = 0.39191(4)$
	Sm	Y	Y
	КЗП = 0.055(10)	КЗП = 0.153(3)	КЗП = 0.099(2)
	$z = 0.197(8)$	$z = 0.1969(7)$	$z = 0.2143(5)$
	—	Al	Al
	—	КЗП = 0.345(8)	КЗП = 0.125(5)
	—	$z = 0.097(1)$	$z = 0.087(2)$
	—	—	Al
	—	—	КЗП = 0.506(8)
	Sm	Y	Y
	КЗП = 0.89(2)	КЗП = 0.333(4)	КЗП = 0.731(3)

оді трансляції) та $Y_{0.55}Al_{0.45}$ (3.37 атома в періоді трансляції) — 3.446 та 2.680 Å відповідно (табл. 5). Теоретичну середню міжатомну відстань нами розраховано на основі металічних радіусів атомів Al ($r=1.432 \text{ Å}$), Y ($r=1.801 \text{ Å}$) та Sm ($r=1.802 \text{ Å}$) [8]. Для структури $Y_{7.86}Os_{12}Al_{61.51}$ середня міжатомна відстань є меншою за теоретичну; експериментально визначене заповнення каналів у цій структурі є дещо завищеним.

Аналіз міжатомних відстаней у структурі $Sm_2Os_3Al_{15}$ (див. табл. 3) показує, що відстані від атома Sm в положенні $2a$ (Sm3) до шести атомів Al у площині (Al3), перпендикулярній до кристалографічної осі z , є дещо меншими (3.256 Å) за відстані до решти дванадцяти атомів Al (3.344 та 3.696 Å). Тому атом Sm проявляє тенденцію до зміщення вздовж осі b_3 (вздовж каналу), що приводить до "вирівнювання" міжатомних відстаней.

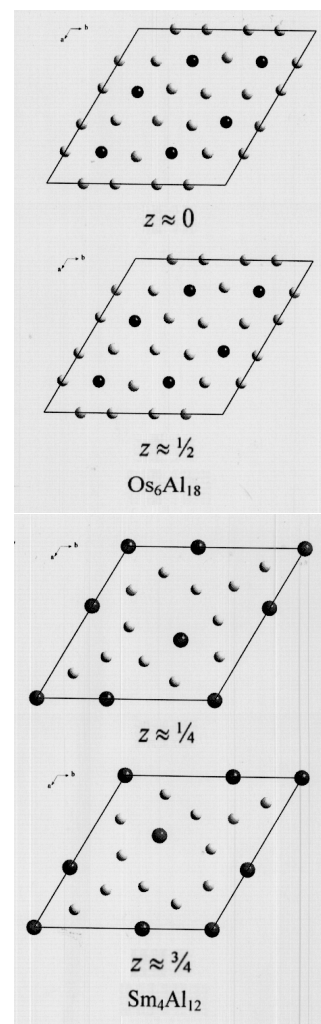


Рис. 6. Шари атомів у структурі сполуки $Sm_2Os_3Al_{15}$ (атоми Sm — великі сірі кулі, Os — чорні кулі, Al — білі кулі).

Т а б л и ц я 5

Розрахунок відстаней між атомами в гексагональних каналах вздовж напрямку [001] у споріднених структурах

Параметри	Структурний тип		
	Sm ₂ Os ₃ Al ₁₅	Y _{7.28} Re ₁₂ Al _{61.38}	Y _{7.86} Os ₁₂ Al _{61.51}
Кількість атомів R	2	1.278	1.858
Кількість атомів Al	—	1.380	1.512
Загальна кількість атомів N	2	2.658	3.370
Параметр комірки c, Å	9.0535	9.161	9.030
Середня міжатомна відстань c/N, Å	4.527	3.446	2.680
Теоретична середня відстань, Å	3.604	3.219	3.271

Таке зміщення моделюється частковим розщепленням положення, що і було нами зроблено для структури Sm₂Os₃Al₁₅ (4e(R)). Коефіцієнти заповнення обох положень повинні задовольняти таку умову:

$$KЗП(2a(R)) + 2KЗП(4e(R)) \leq 1,$$

причому $KЗП(4e(R)) \leq 1/2$.

Стосовно правильної системи точок 2b, зайнятої атомами Al у структурі Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51}, повинна виконуватися умова:

$$KЗП(2a(R)) + KЗП(2b(Al)) \leq 1.$$

Це положення може бути частково розщепленим (4e(Al)), як у структурі Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51}. З іншого боку, введення правильної системи точок 4e(Al) можна розглядати як подальше розщеплення положення 2a(R) або часткове заміщення атома R на пари Al₂, як у структурі Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38}. При цьому повинна задовольнятися умова:

$$KЗП(2a(R)) + 2KЗП(4e(R)) + KЗП(4e(Al)) \leq 1,$$

причому $KЗП(4e(R)) \leq 1/2$ та $KЗП(4e(Al)) \leq 1/2$. Таким чином, зазначеним вимогам щодо коефіцієнтів заповнення положень у гексагональних каналах відповідають структурні типи Sm₂Os₃Al₁₅ та Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38}, що описуються загальною формулою R_{2-x}T₃Al_{15+2x}.

Структуру сполуки Sm₂Os₃Al₁₅ можна також розглядати як укладку шарів атомів складів Sm₄Al₁₂ і Os₆Al₁₈. Вони чергуються в співвідношенні 1:1 вздовж кристалографічного напрямку [001] і склад сполуки виводиться як 4Sm₂Os₃Al₁₅ = 2Sm₄Al₁₂ + 2Os₆Al₁₈ (рис. 6).

Отже, особливістю розглянутих структур є наявність гексагональних каналів, побудованих з ікосаедрів [TA₁₀R₂]. Канали заповнені атомами R (та Al), неупорядковане розміщення яких описано частковим розщепленням кристалографічних положень.

РЕЗЮМЕ. Рентгеновским методом монокристалла определена кристаллическая структура соединения Sm₂Os₃Al₁₅: новый тип структуры, символ Пирсона hP84-4, пространственная группа P6₃/mcm, a = 13.0605 (12), c = 9.0535(8) Å, Z=4. В этой структуре икосаэдры вокруг атомов осмия [OsAl₁₀Sm₂] соединены гранями, ребрами и вершинами, формируя трехмерный каркас. В образованных вдоль осей шестого порядка b₃ больших гексагональных каналах находится часть атомов самария. Их смещение от идеального положения описано частичным расщеплением правильной системы точек 2a. Близкородственными структурными типами являются Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51} и Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38}, которые отличаются степенью заполнения каналов.

SUMMARY. The crystal structure of the Sm₂Os₃Al₁₅ compound was determined by means of X-ray single-crystal diffraction: new type of structure, Pearson symbol hP84-4, space group P6₃/mcm, a = 13.0605(12), c = 9.0535(8) Å, Z=4. In this structure icosahedra around the osmium atoms [OsAl₁₀Sm₂] share faces, edges and vertices to form a three-dimensional framework. Large hexagonal channels along the axes b₃ contain additional samarium atoms. Their displacements from the ideal position are described by partial splitting of the Wyckoff position 2a. Closely related structure types are Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51} and Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38} with different occupation of the channels.

1. Niermann J., Jeitschko W. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2002. -**628**. -S. 2549—2556.
2. Niermann J., Jeitschko W. // Inorg. Chem. -2004. -**43**. -P. 3264—3270.
3. Gladyshevskii R.E., Strusievicz O.R., Cenual K., Parthe E. // Acta. Crystallogr. -1993. -**B49**. -P. 474—478.
4. Niemann S., Jeitschko W. // J. Alloys Compd. -1995. -**221**. -P. 235—239.
5. Sheldrick G.M. SHELX-97 – WinGX Version. Release 97-2. -Gottingen: University of Gottingen, 1997.
6. Stoe & Cie. X-RED and X-Area Software. -Darmstadt: Stoe & Cie, 2003.
7. Parthe E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPIX. Stan-

dartized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. -Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. -Vol. 1-4.

8. Teatum E., Gschneidner K., Waber J. Los Alamos Report LA-2345. -Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce, 1960.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Лабораторія кристалографії, Женевський університет, Швейцарія

Надійшла 12.11.2008

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, С.Л. Василюк

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ИОНПРОВОДЯЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЗАРЯДСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАН

Показано, что неорганические композиционные макропористые мембраны, модифицированные нанослоями ионита — гидратированного диоксида циркония, демонстрируют электрохимическую активность в растворах с высоким содержанием 1,1-зарядного электролита HCl, проявляющуюся в изменении потенциометрических чисел переноса противоионов по сравнению со свободным раствором. Предложен механизм транспорта ионов через композиционные мембраны, учитывающий перенос заряда не только через внутрипоровой раствор, но и через фазу нанослоя ионита.

Ионитовые мембраны представляют собой полиэлектролиты — хорошо набухающие пленки, несущие на полимерной матрице фиксированные заряды. Высокая плотность этих зарядов внутри макромолекулы создает так называемый пространственный заряд, который компенсируется эквивалентным числом зарядов противоположного знака — противоионами. Последние в окрестности пришитых фиксированных зарядов создают ионную атмосферу и обеспечивают электронейтральность полимера. В таких мембранах содержится также небольшое количество подвижных ионов, имеющих одинаковый знак заряда с фиксированными ионами, — ко-ионы. При контакте мембраны с разбавленным раствором электролита ко-ионы практически полностью исключаются из фазы мембраны и не участвуют в переносе тока. В этом случае проявляется эффект так называемого доннановского исключения электролита. В неорганических слабозаряженных мембранах (керамических [1—3], алюминиевых [4] или стеклянных [5, 6]) носителями заряда являются также ко-ионы — число переноса противоионов не достигает 1. Достаточно высокая зарядовая селективность таких мембран, обусловленная доннановским исключением, реализуется лишь в слабоконцентрированных растворах [7].

Таким образом, носителями заряда в мембранах являются заряды, локализованные у функциональных групп, а также ионы необменно поглощенного электролита [7—11]. Как правило, участие матрицы в транспорте ионов не рассматривается. Тем не менее при введении в макропористую матрицу ионпроводящего наполнителя возможно проявление у мембран зарядселективных свойств при достаточно высокой концентрации раствора [1, 2]. Целью данной работы является исследование механизма такого изменения.

Основой мембран была керамическая матрица ($Al_2O_3 + ZrO_2$), плотность которой составляла $1780 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а удельная поверхность, определенная методом тепловой десорбции азота, — $5000 \text{ м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ ($8.9\cdot 10^6 \text{ м}^2\cdot\text{м}^{-3}$). Мембраны имели трубчатую форму (внутренний диаметр — 1.5 см, толщина стенок — 1 мм).

Матрицу поэтапно заполняли гидратированным диоксидом циркония (ГДЦ). Заполнение осуществляли с использованием золь-гель метода непосредственным осаждением частиц ионообменной составляющей в объеме матрицы. Золь $ZrO_m(OH)_p$ вводили в объем матрицы, последнюю обрабатывали парами NH_3 , промывали деионизированной водой и высушивали при 423 К. Для более полного заполнения пор матрицы ионообмен-

© Ю.С. Дзязько, С.Л. Василюк, 2009