

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. В. МАРШМОВА, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТОРОЛИТА SnTa_2O_6

Торолит — редкий оловянный тантало-ниобат — впервые обнаружен в пегматитах Манано (Катанга) в 1933 г. ⁽¹⁾. По данным химического анализа ⁽²⁾, минералу была приписана формула SnTa_2O_7 ^(2, 3) с оловом в высшей валентности. Это обстоятельство несомненно довело над авторами структурных расшифровок: и в более ранней по двумерным данным ⁽⁴⁾, и позднее по трехмерному массиву ⁽⁵⁾ — в обоих случаях «седьмой» атом О из химической формулы минерала принимал участие в построении координационного полиэдра вокруг Sn. Однако укороченные связи указанного атома О с Sn ⁽⁵⁾ и соседями по полиэдру ^(4, 5) при сравнительно высоком общем R_{hkl} (0,15; $\text{CuK}\alpha$ -излучение) ⁽⁵⁾ ставили вопрос о возможной реализации низшей валентности Sn (а именно, два) и как следствие — измененной химической формулы торолита: SnTa_2O_6 . Косвенным аргументом в пользу последнего предположения можно было считать и желтоватую окраску минерала (ср. сукулант). С учетом изложенного выше мы провели повторное структурное исследование торолита.

Экспериментальный рентгеновский материал получен на автодифрактометре Синтекс-Р1 ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $(\sin \theta)/\lambda \leq 1,0 \text{ \AA}^{-1}$) от монокристаллических образцов из Минералогического музея АН СССР (месторождение Калба, Восточный Казахстан) *.

Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ построена по $1224 F_{hkl}^2$, в которые была введена поправка на поглощение ($\mu R = 5,2 \text{ см}^{-1}$). Во избежание предвзятости структурный анализ проводился в рамках ацентричной ф. г. Cc . Координаты тяжелых атомов, фиксированные из $P(uvw)$, совпадали с ранее установленными ^(4, 5). Для отыскания более легких О использованы разностные синтезы $\Delta\rho(xyz)$ с коэффициентами $F_{\text{эксп}} - F_{\text{Sn}+2\text{Ta}}$, на которых и выявлены 6 пиков. Последующие нулевые разностные карты $\Delta\rho(xyz)$ и разностные патерсоновские ряды с коэффициентами $F_{\text{эксп}}^2 -$

$-F_{\text{Sn}+2\text{Ta}+6\text{O}}^2$ ($F_{\text{эксп}} - F_{\text{Sn}+2\text{Ta}+6\text{O}}$)² не выявили новых максимумов, и, таким образом, мы пришли к формуле торолита SnTa_2O_6 с 6 атомами О (и, следовательно, с низшей формой валентности Sn).

Уточнение методом наименьших квадратов полученной модели привело к $R_{hkl} = 0,059$ при $R_{hkl} = 0,57 \text{ \AA}^2$. Добавление 7-го атома О в «пустые» места приводило к росту R -фактора более чем на 0,015, что также было аргументом в пользу «урезанной» формулы минерала. Поскольку критерий Гамильтона ⁽⁶⁾ указывал на ацентричность структуры, мы считали возможным принять окончательный вариант в рамках ф. г. Cc (при переходе к ф. г. $C2/c$ R_{hkl} возрастал на 0,02—0,025).

Заключительные координаты базисных атомов сведены в табл. 1, отвечающие им межатомные расстояния — в табл. 2. Значительные колебания в расстояниях Ta—О и особенно Sn—О говорят о смешанном (ионно-ковалентном) характере связей.

* Кристаллографические данные совпадали с известными ^(2, 4, 5): $a = 17,113$; $b = 4,872$; $c = 5,548 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 59'$, федоровская группа (ф. г.) $C2/c$, Cc .

Координаты базисных атомов в структуре торолита

АТОМЫ	x	y	z	B_j	АТОМЫ	x	y	z	B_j
Sn	0,0028	0,2295	0,2678	0,69	O ₃	0,1411	0,4706	0,9218	0,69
Ta ₁	0,1693	0,2455	0,6743	0,65	O ₄	0,3573	0,0484	0,0619	0,54
Ta ₂	0,3297	0,2548	0,3390	0,66	O ₅	0,2196	0,0567	0,3490	0,53
O ₁	0,0725	0,0914	0,6033	0,79	O ₆	0,2817	0,4297	0,6399	0,59
O ₂	0,4289	0,4233	0,4107	0,62					

Координационный полиэдр вокруг Ta(Nb) — искаженный октаэдр с разбросом длин связей от 1,83 до 2,21 Å; при этом наиболее удалены от центрального атома лиганды, составляющие общее ребро двух Ta(Nb)-октаэдров.

У атома Sn выделяются две координационные сферы: к первой можно отнести 4 более коротких расстояния Sn—O (2,118—2,448 Å), ко второй — 4 более длинных (2,90—3,29 Å). Если обратимся только к первой сфере, то легко видеть односторонность координации Sn: 4 атома O располагаются по одну сторону от Sn в основании уплощенной тетрагональной пирамиды (вершина — атом Sn) *. Подобная зонтичная конфигурация более, чем самому Sn, присуща другому элементу с переменной валентностью, а именно Sb, соседу олова по таблице Менделеева (ср. SbNbO₄ ⁽⁷⁾, β-Sb₂O₄ ⁽⁸⁾ и др.). Во-

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре торолита, Å

Sn-полиэдр		Ta-октаэдры	
Sn—O ₁	2,294	Ta—O ₁	1,855
O ₁ *	2,177	O ₃	1,829
O ₂	2,118	O ₃ *	2,021
O ₂ *	2,448	O ₅	2,213
O ₃	3,290	O ₅ *	1,954
O ₃ *	2,898	O ₆	2,134
O ₄	3,134		
O ₄ *	3,189		

влекая в окружение Sn 4 следующих лиганда, приходим к неправильному скрученному кубу, но, поскольку эти атомы O удалены на расстояния 2,898, 3,134, 3,189, 3,290 Å, то координацию атомов олова в торолите следует принять четверной (рис. 1А).

Косвенным подтверждением этой координации Sn может служить распределение валент-

ных усилий в структуре торолита (табл. 3 — локальный баланс валентностей, рассчитанный с учетом расстояний катион — анион ⁽⁹⁾). Увеличение координационного числа Sn²⁺ до 5, 6 или даже 8 привело бы к возрастанию D-фактора как дополнительного критерия качества решения структуры с 2,5% до 3,3; 4,5 даже 6,5% соответственно. Формальному балансу валентностей отвечает весьма неравномерное распределение валентных усилий (табл. 3).

Основу структуры торолита (рис. 1Б, 2; см. также ⁽⁴⁾) составляют параллельные (100) стенки — двоянные слои из Ta(Nb)-октаэдров. В формировании этих стенок принимают участие все атомы O из формулы минерала. Они размещаются по точкам плотнейшей гексагональной упаковки с осью упаковки, параллельной [010] (рис. 1Б), так что упомянутые стенки можно представить как фрагмент плотнейшей упаковки, в которой катионы Ta(Nb) заселяют половину октаэдрических пустот, а всю структуру в целом можно рассматривать как комбинацию разобщенных (и затем смещенных) фрагментов этой упаковки. Соседние стенки

* Или по вершинам тригональной дипирамиды с атомом Sn в одном из углов экваториальной плоскости.

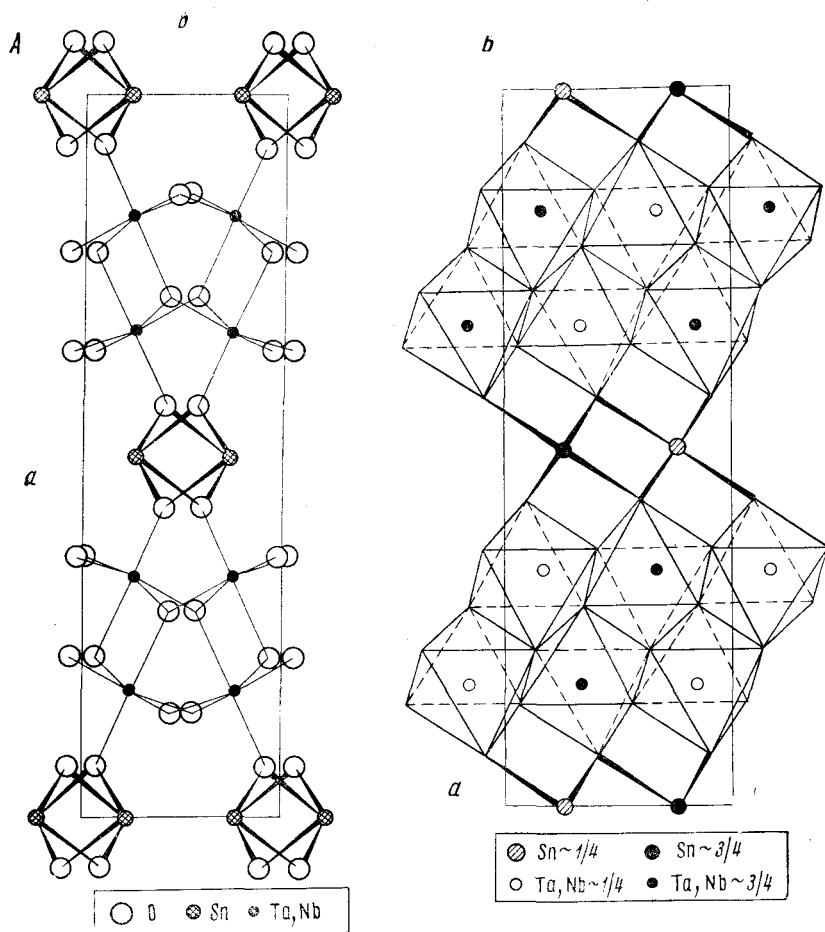


Рис. 1. Торопалит. А — проекция структуры на (001). Выделены Sn-пирамиды. Б — проекция структуры в полиэдрах на (010). Выделены блоки плоскостей упаковки и атомы Sn в разрывах между слоями

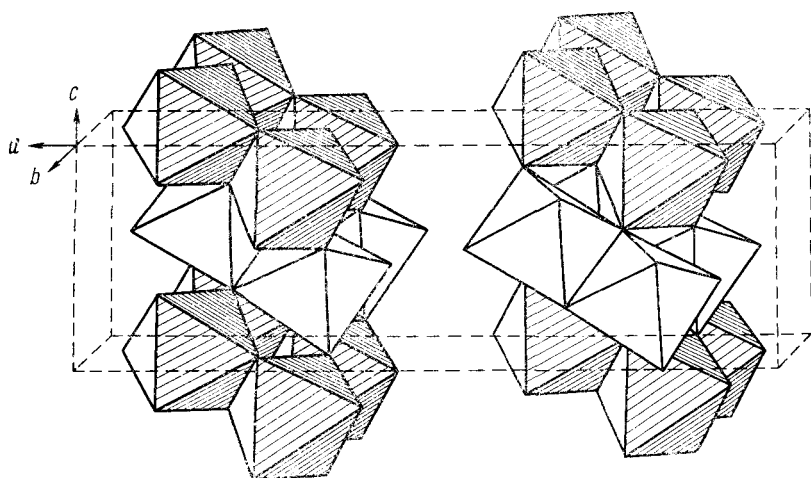


Рис. 2. Торопалит. Аксонометрия структуры. Выделены двойные слой-стенки

Таблица 3

Баланс валентностей в структуре торолита

Анион	Катион					
	Sn ²⁺	Ta ₁	Ta ₂	Σv_{ij}	$ \Delta_i $	Формальный баланс
O ₁	0,5568	1,1318		2,1520	0,15	1 ^{5/6}
	0,4634					
O ₂	0,6115		1,0108	1,9906	0,01	1 ^{5/6}
	0,3683					
O ₃		1,2188		1,9579	0,04	1 ^{4/6}
		0,7391				
O ₄			1,0582			
			0,8731	1,9313	0,07	1 ^{4/6}
O ₅		0,8757				
		0,4698	0,6201	1,9656	0,03	2 ^{3/6}
O ₆		0,5648	0,7198	2,0025	0,00	2 ^{3/6}
			0,7179			
Σ				11,9999	0,30	

взаимно смещены на половину октаэдра. В разрывах плотнейшей упаковки помещается двухвалентное олово (рис. 1Б). Атомы O₁ и O₂ из ближайшего окружения Sn формируют бесконечные вдоль [001] гофрированные ромбические сетки (рис. 1А), над (под) которыми, чередуясь, располагаются катионы Sn подобно тому что имеет место в структуре SnO (¹⁰).

Параллельно слоям, по плоскостям раздела между слоями, проходит совершенная спайность (100).

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

Академии наук СССР

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов

Москва

Поступило

14 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Buttgenbach, Ann. Soc. Geol. de Belg., v. 56, 327 (1933). ² J. Melon, I. Tous-saint, J. Bull. Soc. Geol. Belg., v. 74, B25 (1950). ³ H. Strunz, Min. Tabellen Aufl., № 5, (1970). ⁴ Н. В. Максимова, В. В. Илюхин, Кристаллография, т. 12, 133 (1967). ⁵ W. C. Mumme, Am. Mineral., v. 55, 367 (1970). ⁶ W. Hamilton, Acta crystallogr., v. 18, 502 (1965). ⁷ A. Skapski, D. Rogers, Chem. Commun., v. 23, 611 (1965). ⁸ D. Rogers, A. Skapski, Proc. Chem. soc., № 12, 400 (1964). ⁹ Ю. А. Пятенко, Кристаллография, т. 17, 773 (1972). ¹⁰ W. J. Moore, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., v. 63, 1392 (1941).