

В. Б. АЛЕКСАНДРОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭШИННИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 13 VII 1961)

Эшиннит — титано-ниобат редких земель цериевой группы, обычно встречается в природе в метамиктном состоянии и рентгенографически может изучаться лишь после прокаливания. Для детального рентгеноструктурного исследования был использован образец найденного А. Г. Жабиным неметамиктного эшиннита⁽¹⁾. Этот образец без прокаливания дает достаточно четкую рентгенограмму порошка, идентичную рентгенограммам прокаленных при 1000—1100° метамиктных образцов эшиннита.

При рентгенографическом исследовании использовались изометричные обломки монокристаллов эшиннита размером 0,15—0,25 мм. Параметры элементарной ячейки были определены по рентгенограммам качания и уточнены по дебаеграмме, полученной в камере $2R = 57,3$ мм на Сг-излучении с внутренним стандартом (NaCl): $a_0 = 5,37 \pm 0,01$, $b_0 = 11,08 \pm 0,02$, $c_0 = 7,56 \pm 0,02$ Å. Из данных химического анализа⁽¹⁾, удельного веса ($4,96 \pm 0,05$) и объема элементарной ячейки было найдено, что ячейка содержит $(TR_{2,72}, Ca_{0,68}, Fe_{0,24}^{2+}, Mn_{0,08}, Th_{0,04})(Nb_{4,04}, Ti_{3,96})(O_{22,6} OH_{1,4})$, или, сокращенно, $A_{3,76}B_8X_{24}$. В камере КФОР были получены (λMo) развертки нулевой, первой и второй слоевых линий при вращении вокруг [001] и нулевой слоевой линии при вращении вокруг [100]. На развертках присутствовали отражения: hkl — любые, $hk0$ — любые, $h0l$ — с $h + l = 2n$, $0kl$ — с $k = 2n$. Этот закон погасаний приводит к двум возможным пространственным группам $D_{2h}^{16} — Pbnm$ и $C_{2v}^9 — Pbn$. Статистика интенсивностей⁽²⁾ отражений зоны $0kl$, а также специфика размещения максимумов функции $P_{(uvw)}$ (они сосредоточены на линиях $\omega = 0, 1/4, 1/2$), послужили основанием для выбора центросимметричной пространственной группы D_{2h}^{16} .

Весь дальнейший ход расшифровки структуры и хорошая сходимость рассчитанных и экспериментальных структурных амплитуд свидетельствуют о правильности выбора пространственной группы.

Из проекций Паттерсона $P_{(uv)}$ (построенной по 74 ненулевым отражениям типа $hk0$) и $P_{(vw)}$ (по 56 отражениям типа $0kl$) были определены координаты тяжелых атомов. Недостаточная четкость проекций (обусловленная, по-видимому, малым количеством использованных отражений) сделала желательной объективную проверку правильности интерпретации этих проекций. Как известно⁽³⁾, характерной чертой структур с пространственной группой D_{2h}^{16} является локализация большей части атомов в плоскостях $m(z = \frac{1}{4})$ и приблизительно посередине между ними ($z \approx 0, \frac{1}{2}$). В этом случае весьма эффективным оказывается метод взвешенных проекций. Построенная нами взвешенная проекция межатомных векторов $P_{1(u,w)}^{sin}$ подтвердила правильность интерпретации проекций $P_{(uv)}$ и $P_{(vw)}$. Было установлено, что атомы редких земель располагаются в плоскостях m ; атомы ниобия и титана распределены статистически и принадлежат одному комплексу общего положения. Последовательные синтезы электронной плотности $\rho(xz)$ и $\rho(yz)$ позволили определить координаты атомов кислорода, распределенных по двум комплексам общего положения; соответствующие им максимумы на проекции $\rho(xz)$ имели достаточную для идентификации высоту

вследствие «сдвигания» этих атомов зеркальной плоскостью. Определить положение остальных 8 атомов кислорода, принадлежащих, по-видимому, двум частным положениям, не удалось, так как на проекциях имелось большое число максимумов, которые по своей высоте могли бы соответствовать искомым атомам. Появление ложных максимумов, очевидно, связано в основном со значительным влиянием обрыва ряда. Поэтому для экспериментального определения недостающих координат атомов кислорода оказалось необходимым использовать при синтезах большее число отражений.

При исследовании эшинита методом порошка было замечено, что после прокаливания образца число линий на дебаеграммах существенно увеличивается при сохранении общей дифракционной картины. Прокаливание моно-кристаллов эшинита при 900° в течение 1 часа привело к значительному увеличению числа отражений, фиксируемых на рентгенгонометрически развертках, главным образом в области больших углов θ . Наблюдавшийся эффект связан как с ослаблением фона рентгенограмм, так и с уменьшением константы B «температурного фактора» (наиболее резко выраженным для отражений зоны $hk0$) после прокаливания образцов.

По данным, полученным из рентгенограмм прокаленных образцов, были вновь построены проекции электронной плотности $\rho(x,y)$ и $\rho(y,z)$, которые характеризовались значительно большей четкостью; на них, помимо идентифицированных ранее, присутствовали всего три максимума, которые по относительной высоте могли соответствовать атомам кислорода. Геометрический анализ позволил выбрать из них два максимума, приводящих к удовлетворительной с кристаллохимической точки зрения модели структуры.

Значения координат тяжелых атомов для непрокаленных и прокаленных образцов полностью совпадают; координаты атомов кислорода очень близки.

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре эшинита

	x	y	z		x	y	z
TR	0,042	0,458	(0,250)	OII	0,264	0,477	0,538
(Nb, Ti)	0,040	0,144	0,008	OIII	0,167	0,105	(0,250)
OI	0,378	0,210	0,567	OIV	0,375	0,355	(0,250)

При вычислении структурных амплитуд и расчете межатомных расстояний принимались значения координат атомов, полученные для прокаленного образца (табл. 1). Значения коэффициентов расходимости $R\left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \leq 1,0\right)$ для зоны $hk0$ 12,5% (по ненулевым отражениям) и 17,3% (по всем отражениям); для зоны $0kl$ 16,5% и 18,2% соответственно. Было установлено также, что расчет структурных амплитуд без учета атомов кислорода приводит к значительно худшей сходимости с экспериментальными данными, что подтверждает правильность определения положения атомов кислорода. В структуре эшинита координационным полиэдром атомов (Nb, Ti) является несколько искаженный октаэдр, атомы TR располагаются в центре восьмивершинника неправильной формы.

Основой структуры эшинита (рис. 1) является непрерывный каркас из (Nb, Ti)-октаэдров. Октаэдры соединены попарно по ребрам; пары соединяются друг с другом вершинами октаэдров. В каркасе можно выделить зигзагообразные ленты, составленные из пар октаэдров; ленты располагаются вдоль $[001]$.

TR-полиэдры соединяются ребрами в изолированные друг от друга цепочки, тянущиеся вдоль $[001]$. Каждый TR-полиэдр имеет по одному общему ребру с шестью соседними (Nb, Ti)-октаэдрами.

Все атомы кислорода в структуре эшинита связаны как с атомами TR так и с атомами (Nb, Ti). Валентные усилия, приходящиеся на атомы кисло-

рода одного из комплексов, $2\frac{1}{4}$, на атомы кислорода каждого из других трех комплексов — по $1\frac{7}{8}$. Таким образом, отклонения положительных валентных усилий от валентности кислорода невелики и составляют соответственно 12 и 6%.

Межатомные расстояния в структуре эшнитита приведены в табл. 2. Так как в эшнитите трудно предполагать наличие чисто ионных связей

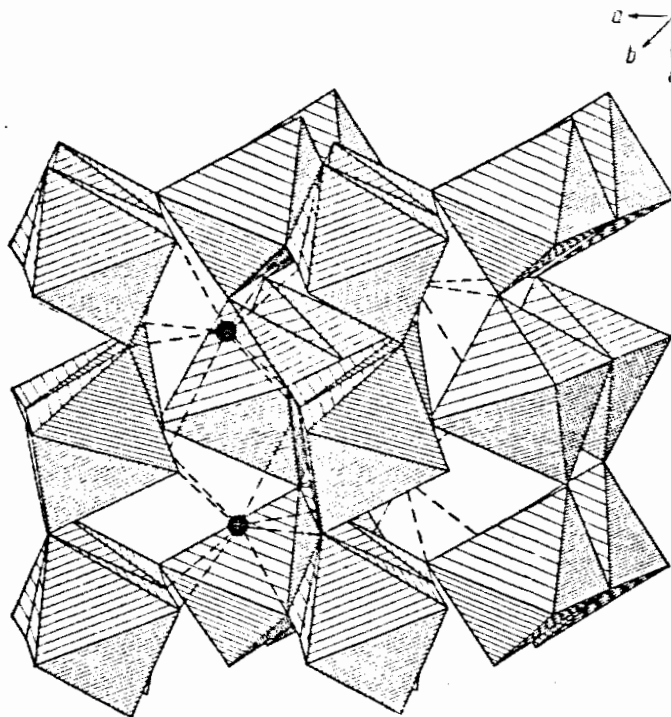


Рис. 1. Структура эшнитита в аксонометрии. Показаны (Nb, Ti)-октаэдры и атомы TR (черные кружки)

(Nb, Ti) — O, можно было бы ожидать некоторого сокращения соответствующих межатомных расстояний по сравнению с суммой табличных ионных радиусов, как это наблюдается во многих сходных соединениях.

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре эшнитита (в Å)

Nb, Ti-октаэдр		TR-полиэдр
(Nb, Ti) — O _I 1,90	O _{II} — O _{III} 2,57	TR — O _{IV} 2,12 (2) O _{II} — O _{III} 2,57
(Nb, Ti) — O _{III} 1,99	O _{II} — O _{IV} 2,59	TR — O _{III} 2,24 (2) O _{II} — O _{IV} 2,59
(Nb, Ti) — O _{II} 2,00	O _{II} — O' _{II} 2,63	(2)TR — O' _{II} 2,43 (2) O _I — O _{II} 2,68
(Nb, Ti) — O' _I 2,02	O' _I — O' _{II} 2,68	(2)TR — O _{II} 2,44 O _I — O' _I 2,75
(Nb, Ti) — O' _{II} 2,13	O _{II} — O _{III} 2,85	(2)TR — O' _I 2,46 O _{III} — O _{IV} 2,76
(Nb, Ti) — O _{IV} 2,14	O' _I — O _{IV} 2,85	(2) O _{II} — O' _{II} 2,83
	O' _I — O _{III} 2,86	(2) O' _I — O _{II} 3,02
	O _I — O' _{III} 2,93	(2) O' _I — O _{IV} 3,08
	O _I — O _I 2,99	O _{II} — O _{II} 3,20
	O _I — O' _{II} 3,02	O _{II} — O _{III} 3,68
	O _I — O _{IV} 3,10	
	O _{II} — O _{IV} 3,13	

Однако в эшините существенное сокращение наблюдается только для одного расстояния (Nb, Ti) — O, остальные приблизительно равны или существенно больше суммы ионных радиусов. Так как наибольшие расстояния (Nb, Ti) — O относятся к атомам кислорода, образующим общие ребра двух полиэдров, можно предполагать, что наблюдаемое увеличение межатомных расстояний вызвано взаимным отталкиванием катионов. Расстояния между соседними атомами кислорода колеблются в значительных пределах. По-видимому, неравномерность межатомных расстояний в структуре эшинита приводит к некоторому выравниванию валентных усилий.

Такими же координационными числами, как и эшинит, характеризуются также и другие титано-ниобаты и ниобаты состава AB_2X_6 : ферсмит⁽⁴⁾ и эвксенит⁽⁵⁾. Однако в отличие от эшинита эти минералы характеризуются расположением атомов кислорода по мотиву, характерному для плотнейшей гексагональной упаковки; атомы групп А и В занимают поочередно половину «октаэдрических» пустот упаковки. Если попытаться структуру эшинита интерпретировать как очень сильно искаженную плотнейшую упаковку атомов кислорода, то окажется, что в каждом слое пустот упаковки располагаются атомы как группы А, так и группы В. Мотив, по которому соединяются (Nb, Ti)-октаэдры в структуре эшинита, отличает этот минерал от всех других изученных в структурном отношении ниобатов и титано-ниобатов. Таким образом, эшинит является представителем нового для минералов этого класса структурного типа.

Характерной чертой эшинита является наличие в его структуре трехмерного каркаса из (Nb, Ti)-октаэдров, отличающее эшинит от других ниобатов и титано-ниобатов состава AB_2X_6 — колумбита, ферсмита и эвксенита, в структуре которых октаэдры образуют изолированные друг от друга двумерные группировки.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Жабин, В. Б. Александров и др., ДАН, в печати. ² E. R. Nowells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta Crystallogr., 3, 210 (1950). ³ Н. В. Белов, В. И. Мокеева, Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, в. 9, 47 (1954). ⁴ В. Б. Александров, ДАН, 132, № 3, 669 (1960). ⁵ В. Б. Александров, Рентгенографическое изучение ферсмита и эвксенита. Тез. докл., 2-я конфер. молодых научных сотрудников ИМГРЭ АН СССР, М., 1960.