

Л. П. ОТРОЩЕНКО, В. И. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАТРИЙ-МАРГАНЦЕВОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО МЕТАСИЛИКАТА $\text{Na}_5(\text{Mn}, \text{Na})_3\text{Mn}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

Природные и синтетические силикаты марганца отличаются богатством форм координационных полиэдров. Если ограничиться одними силикатами, то катионы Mn обнаружены в тетраэдрах, октаэдрах и полуоктаэдрах, тригональных и тетрагональных бипирамидах⁽¹⁻⁵⁾. В плане систематического анализа атомных мотивов силикатов марганца нами была поставлена структурная расшифровка новой фазы, полученной в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в виде прозрачных бесцветных кристаллов изометричного габитуса с линейными размерами 0,1–0,6 мм; огранка четкая, блеск стеклянный, спайность отсутствует⁽⁶⁾. Результаты химического анализа этой фазы (Г. А. Арапова, ИГЕМ): $\text{Na}_2\text{O} - 19,03$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,36$; $\text{MnO} - 32,19$; $\text{SiO}_2 - 48,82$ и $\text{H}_2\text{O} (\pm) 0,53\%$.

Первичная рентгенография монокристаллов привела к ромбической симметрии с параметрами ячейки $a = 10,40$, $b = 7,45$, $c = 10,40$ Å. В карточках минералов и синтетических Na- и Mn-силикатов соединение с подобными характеристиками отсутствует. Дифракционный экспериментальный материал для структурного анализа получен со сферического образца (Mo-излучение, рентгенгонометр Вайсенберга). На развертках десяти ($h0l - h9l$) слоевых линий зарегистрировано 762 независимых и отличных от нуля рефлекса. Их интенсивности оценивались на микроденситометре.

Систематические погасания приводили к рентгеновской дифракционной группе $mtP - n -$, т. е. к двум федоровским $Pm\bar{1}n$ и $Pmn2_1$ (с возможной перестановкой $P2_1nm$). На этом этапе исследования была обнаружена близость анализируемого Na, Mn-силиката и синтетического силиката $\text{Na}_6\text{Cd}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ⁽⁷⁾. Тожественность геометрических параметров (ячеек), одинаковость погасаний — дифракционная группа — и аналогия валовых химических формул говорили о родстве структурных мотивов и делали для нового силиката предпочтительной федоровскую группу $Pmn2_1$, которая была подтверждена в дальнейшем структурном анализе. Следует подчеркнуть, что полного тождества двух структур нет. Шести атомам Si в Cd-силикате соответствуют 6 катионов Na и 3 атома Cd, в Mn-фазе на аналогичный кремнекислородный радикал химический анализ дает 5,18 Na, 0,26 Fe и 3,82 Mn.

По трехмерной патерсоновской функции были локализованы три более тяжелых катиона структуры. Соответствующие межатомные векторы легли в основу построения бюргеровской функции минимализации, ранг которой повышался за счет симметрии группы $Pmn2_1$. Фазы рефлексов, вычисленные обращением Фурье функции минимализации, использовались совместно с экспериментальными модулями структурных амплитуд для суперпозиционного синтеза⁽⁸⁾, на котором мы смогли локализовать все базисные атомы структуры. Вторая фаза анализа — уточнение модели — оказалась усложненной совместным статистическим участием атомов Mn и Na в катионных позициях структуры. Из пяти частных (на зеркальных

плоскостях) и двух общих положений, занимаемых катионами Mn и Na, в трех частных позициях мы столкнулись с изоморфными смесями этих катионов ($R_{Mn} \approx 0,94$, $R_{Na} \approx 1,00$ Å).

Жесткими компактными фрагментами разрешенной структуры можно считать столбики — тройки катионных октаэдров, сочлененных общими

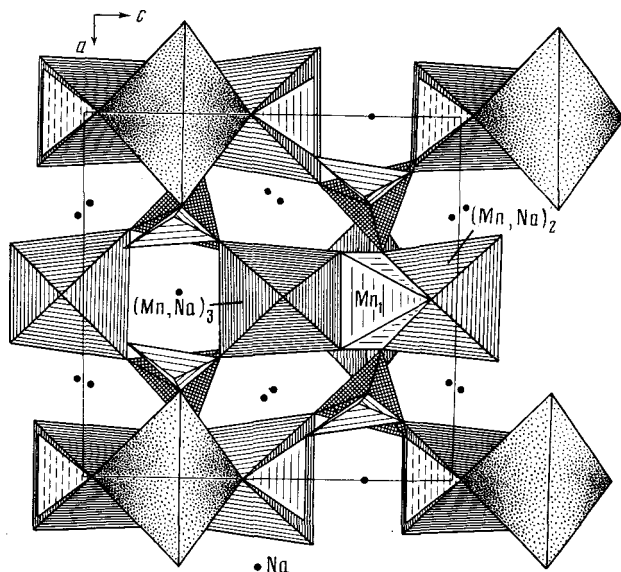


Рис. 1. Проекция структуры $Na_5(Mn, Na)_3Mn[Si_6O_{18}]$ на плоскость ac

гранями. Центральный октаэдр такого столбика (положение Mn_1) единственный в структуре, заселенный атомами Mn на 100%. В двух крайних более крупных октаэдрах разместились статистически Mn и Na. Состав изоморфной смеси в этих позициях различен и по мощности пиков в рас-

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры $Na_5(Mn, Na)_3Mn[Si_6O_{18}]$

Атомы	Кратность	x/a	y/b	z/c	Атомы	Кратность	x/a	y/b	z/c
Mn_1	2	0,000	0,252	0,254	O_1	4	0,254	0,746	0,269
$(Mn, Na)_2$	2	0,500	0,475	-0,018	O_2	4	0,377	0,475	0,369
$(Mn, Na)_3$	2	0,000	-0,004	0,001	O_3	4	0,363	0,982	0,112
$(Mn, Na)_4$	2	0,000	0,787	0,242	O_4	4	0,132	0,034	0,187
Na_1	4	0,276	0,734	-0,021	O_5	4	0,136	0,434	0,295
Na_2	4	0,218	0,218	0,010	O_6	4	0,346	0,041	0,370
Na_3	2	0,500	0,225	0,267	O_7	4	0,321	0,469	0,119
Si_1	4	0,269	0,527	0,257	O_8	2	0,000	0,200	0,435
Si_2	2	0,277	0,962	0,243	O_9	2	0,000	0,300	0,039
Si_3	4	0,500	0,005	0,030	O_{10}	2	0,000	0,690	0,031
Si_4	2	0,000	0,492	-0,024	O_{11}	2	0,000	0,814	0,435

пределении электронной плотности грубо нами оценен: $(Mn_{0,5}Na_{0,5})$ в октаэдре (Mn, Na) и $(Mn_{0,75}Na_{0,25})$ в $(Mn, Na)_3$. Такому распределению соответствуют большие искажения и увеличенные габариты $(Mn, Na)_2$ -октаэдра. Минимальная доля атомов Mn, по нашим оценкам $(Mn_{0,25}Na_{0,75})$, характеризует полиэдр $(Mn, Na)_4$. Это сильно искаженный октаэдр, у которого одно из ребер существенно удлинено и приближается к параллельному

ему ребру настолько, что смежные по увеличенному ребру грани почти сливаются в одной плоскости. На рис. 1 отчетливо выступает именно эта надломанная грань $(\text{Mn}, \text{Na})_4$ -полиэдра, который сочленен с $(\text{Mn}, \text{Na})_3$ -октаэдром по общей грани так, что первый представляется боковым отростком столбика из трех октаэдров. Противоположающая общей грани вершина $(\text{Mn}, \text{Na})_4$ -полиэдра начинается $(\text{Mn}, \text{Na})_2$ -октаэдр из трансляционно идентичного вдоль оси b столбика из октаэдров. Тем самым Mn - и (Mn, Na) -полиэдры смыкаются в бесконечную «качающуюся» (с углом $\sim 70^\circ$) колонку со средним направлением вдоль оси b .

Торцы колонок (рис. 1, 2) располагаются по псевдоцентрированному закону (оси 2_1 и плоскости m) и объединяются в трехмерный каркас кремнекислородными островами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ -кольцами ловозеритового типа: $[\text{Si}_{4+2}\text{O}_{18}]$ (⁹, ¹⁰). Зеркальная плоскость m рассекает и колонки с отростками, и шестерное кольцо: первые — продольно вдоль оси b , вторые на два полукольца. С кольцами вдоль b чередуются искаженные тригональные призмы вокруг Na_3 , на той же m . В объединении колонок участвуют также находящиеся в общих положениях катионы Na_1 и Na_2 в несимметричных шестивершинниках с расстояниями $\text{Na}-\text{O}$ 2,39–2,51 и 2,31–2,62 Å соответственно. Различные характеристики кремнекислородного радикала близки к стандартным. В Mn_1 -октаэдре разброс расстояний $\text{Mn}-\text{O}$ 1,96–2,24 Å; его ребра, обобщенные с $(\text{Mn}, \text{Na})_2$ и $(\text{Mn}, \text{Na})_3$, — 2,67–2,87 Å — укорочены по сравнению с шестью боковыми ребрами: 3,01–3,18 Å. Средние расстояния катион — анион в смешанных октаэдрах Mn_1 2,11 Å, $(\text{Mn}_{0,75}\text{Na}_{0,25})_3$ 2,27 Å, $(\text{Mn}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_2$ 2,39 Å, $(\text{Mn}_{0,25}\text{Na}_{0,75})_4$ 2,40 Å. У Na_1 , Na_2 и Na_3 полиэдров 2,46; 2,50 и 2,55 Å соответственно. Такое естественное $(\text{Mn} \rightarrow \text{Na})$ изменение средних расстояний нарушается рядом выбросов: в $(\text{Mn}, \text{Na})_3$ -октаэдре два минимальных по 2,12 Å; а в $(\text{Mn}, \text{Na})_4$ -полиэдре одно расстояние сокращено до 2,01 Å при двух следующих в 2,36 Å.

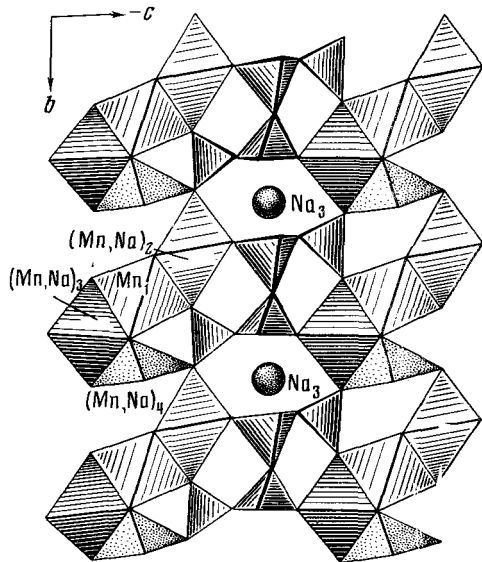


Рис. 2. Проекция фрагмента структуры на плоскость bc

Полученные оценки изоморфных смесей катионов Mn и Na в разных кристаллографических позициях не отвечают точно химическому анализу синтетического Na , Mn -силиката и приводят к заниженному по сравнению с химическим анализом содержанию марганца и соответственно завышенному количеству натрия. Точность нашего дифракционного эксперимента недостаточна (фотометод) для более строгого суждения. Координатные параметры базисных атомов структуры $\text{Na}_3(\text{Mn}, \text{Na})_3\text{Mn}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ сведены в табл. 1. Им отвечает вычисленный по всем независимым 762 отличным от нуля структурным амплитудам фактор расходимости $R = 12,5\%$.

Завышенное по сравнению с идеальной формулой Na , Cd -силиката содержание Mn , вероятно, следует объяснить еще одной особенностью многостороннего Mn — возможностью участия его $(\text{Mn}^{7+}, \text{Mn}^{6+})$ в самом кремнекислородном радикале.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии и Б. Н. Литвину за

предоставленные для исследования монокристаллы нового синтетического силиката марганца и Г. А. Араповой за химический анализ.

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

Поступило
28 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Борисов, Р. Ф. Клишова и др., Кристаллография, **10**, 815 (1965).
² А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966. ³ D. M. Donaldson, W. H. Barnes, Am. Mineralogist, **40**, 597 (1955).
⁴ Л. П. Астахова, В. И. Симонов, Кристаллография, **14**, в. 1, 3—8 (1969).
⁵ Д. Ю. Пущаровский, Е. А. Победимская, Н. В. Белов, ДАН, **185**, № 5 (1969). ⁶ И. М. Исмаил-Заде, С. П. Федосова, Б. Н. Литвин, Сборн. матер. конфер. Молодые ученые — народному хозяйству. Тр. Инст. неорганич. и физич. химии АН АзербССР, Баку, 1970. ⁷ М. А. Симонов, Ю. К. Егоров-Тисменко, Н. В. Белов, ДАН, **175**, № 1, 80 (1967). ⁸ А. Б. Товбис, В. И. Симонов, Кристаллография, **16**, в. 6, 1131 (1971). ⁹ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961. ¹⁰ Н. В. Белов, Минерал. сборн. Львовск. унив., № 21, 243 (1967).