

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, Б. Н. ЛИТВИН,
академик Н. В. БЕЛОВ



СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Расшифровка структуры $\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$ — очередной этап в изучении природных Mn-минералов и их синтетических аналогов на кафедре кристаллографии МГУ и в Институте кристаллографии АН СССР. Основная задача — выяснение кристаллохимических причин специфических особенностей Mn как одного из ведущих «видообразующих» элементов (по А. С. Поваренных), участвующего в 171 минеральном виде ⁽¹⁾. Многие из Mn-соединений обладают исключительными оптическими свойствами, объяснить которые удастся лишь с привлечением тонких деталей строения вещества.

Кроме Mn, в состав полученных кристаллов входит более экзотический элемент In, широко используемый в полупроводниковой технике, в частности создающий в кристаллах германия дырочную проводимость. Недостаточная полнота кристаллохимии In в первую очередь связана с тем, что In не только принадлежит к мало распространенным элементам земной коры, но и находится преимущественно в рассеянном состоянии. Лишь сравнительно недавно было установлено четыре природных минерала * с In в качестве самостоятельного компонента. Среди синтетических In-соединений можно выделить шесть силикатов — структурных аналогов эгирина, меланотектита, граната, берилла и тортвейтита ⁽²⁾.

Кристаллы $\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$ получены в 20% водных растворах NaOH при 450°С из шихты (х.ч. реактивы) MnO 10 г; In_2O_3 3 г и SiO_2 5 г в стандартных автоклавах (объем 180 см³, сталь 45×МНФА). Футеровка не применялась и потому при высоком парциальном давлении водорода кристаллизация фактически протекала в водно-газовой смеси. За шесть суток реакция образования $\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$ проходила до конца и получались светло-коричневые прозрачные изометрические или слегка уплощенные кристаллы размером 2–3 мм. Их габитус и гониометрическое изучение показали, что кристаллы с гранями бипирамиды {111} и призмы {110} относятся к ромбической системе.

Результаты химического анализа синтезированных кристаллов (вес %):

SiO_2	Na_2O	MnO	Fe_2O_3	In_2O_3	H_2O
25,84	18,24	29,54	1,05	24,52	0,53

с учетом рентгеноструктурных данных удалось развернуть в формулу $\text{Na}_2\text{MnInSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$. Экспериментальная плотность 2,65 г/см³, рентгеновская 3,18 г/см³.

Исходный рентгенографический материал составили 339 независимых отражений с 8 ($hk0-hk7$) вейсенберговских разверток $\left(\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,943 \text{ \AA}^{-1}, \text{ Mo-излучение}\right)$. Интенсивности оценены по 2^{1/4}-шкале марок

* Это самородный In, рокезит CuInS_2 , индит FeIn_2S_4 , и джалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$.

почернений. Определенные по рентгенограммам вращения — качания и уточненные на дифрактометре «Синтекс» $P\bar{1}$ параметры ромбической ячейки оказались следующими (в Å): $a=15,250\pm0,044$; $b=7,601\pm0,018$; $c=7,154\pm0,010$. В этой ячейке содержится четыре единицы $\text{Na}_2\text{MnIn} \cdot [\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$. Систематические погасания разрешали центрированные группы: $Cmmm$, $Cmm2$, $Cm2m$, $C2mt$ и $Cmc2_1$. Уже на первом этапе отпа-

Таблица 1

$\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$. Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки

	x/a	y/b	z/c	B_j		x/a	y/b	z/c	B_j
In	0	—0,001	0	0,786	O ₁	0,098	0,478	0,278	2,17
Mn	0	—0,482	—0,006	0,492	O ₂	0,112	0,192	0,448	1,27
Si	0,131	0,269	0,247	0,397	O ₃	0,100	0,165	0,079	1,76
Na	0,255	0,516	0,492	1,12	(OH) _I	0,243	0,289	0,223	1,36
					(OH) _{II}	0	0,145	0,790	2,15

Таблица 2

$\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$. Межатомные расстояния (Å)

Na-полиэдр		Mn-призма		In-октаэдр		Si-тетраэдр	
Na — O ₃	2,45	Mn — O ₁	2,53	In — O ₃	2,06	Si — O ₁	1,68
O ₃	2,88	O ₁ '	2,15	O ₃ '	2,06	O ₂	1,58
(OH) ₁	2,83	O ₁ "	2,53	O ₂	2,27	O ₃	1,52
(OH) ₁ '	2,22	O ₁ "	2,15	O ₂ '	2,27	(OH) ₁	1,72
(OH) ₁ "	2,59	O ₂	2,53	(OH) ₂	2,34	O ₂ — O ₃	2,65
(OH) ₁ "	2,85	O ₂ '	2,53	(OH) ₂ '	1,87	(OH) ₁	2,67
O ₁	2,86					O ₃ — (OH) ₁	2,59
O ₁ '	3,15						
Среднее	2,73	2,40		2,15		1,62	2,64

ла группа $Cmmm$, «посылавшая» все катионы в частные позиции, что не подтверждается трехмерным распределением функции Паттерсона. Локализация положений тяжелых атомов с последующим расчетом R_{hkl} -факторов с наибольшей вероятностью соответствовала группам $Cmm2$ и $Cmc2_1$, в рамках которых кристаллохимические модели имеют общие фрагменты. Скомпонованный в рамках группы $Cmm2$ структурный мотив настолько асимметричен (половина элементарной ячейки оказывается при этом почти полностью пустой), что от этого варианта пришлось отказаться. При отчетливом псевдопериоде по оси c (3,077 Å) полученная в группе $Cmc2_1$ модель структуры выглядела вполне убедительно.

Определенная методом «тяжелого» атома структура уточнена до R_{hkl} -фактора=14,1%. Координаты базисных атомов и межатомные расстояния приводятся в табл. 1 и 2 соответственно.

В составляющих инженерную основу структуры $\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot (\text{OH})$ катионных стенках, параллельных (100), цепочки из In-октаэдров чередуются вдоль [001] с цепочками из искаженных Mn-параллелепипедов (рис. 1). Октаэдры и Mn-параллелепипеды соединяются по общим ребрам. Стенку — одноэтажный слой из чередующихся вдоль b Mn- и In-цепочек — можно считать сердечником ⁽³⁾ пакета, в котором роль кольчуги играют Si-ортотетраэдры; они «сидят» на сердечнике и стягивают In-октаэдры. Пакет прорекает зеркальная плоскость, и Si-тетраэдры расположены по одной вертикали [001].

Поворотом около винтовой оси 2, [001] создается симметричный (конгруэнтно тождественный) пакет, но смещенный вдоль направлений x и z . Кремнекислородные тетраэдры двух соседних пакетов образуют как бы зубчатое сцепление. Между зубчатыми кислородными вершинами пакетов помещаются крупные атомы Na, как то характерно для ряда слюдоподобных Na,Ti-структур (⁴). Четыре Si-тетраэдра (по два сверху и

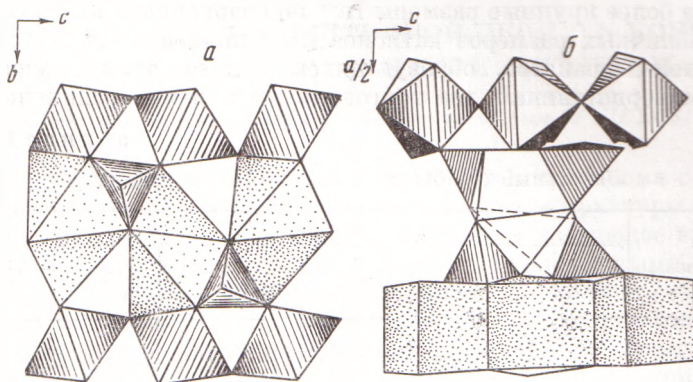


Рис. 1. *а* — катионный слой с дискретными цепочками из In-октаэдров и Mn-параллелепипедов. Над (и под) слоем находятся зубы — кремнекислородные ортотетраэдры. *б* — цепочки из In-октаэдров и Mn-параллелепипедов в плоскости xz . В межпакетном пространстве между этими цепочками располагаются кремниевые ортотетраэдры в противоположных ориентациях. На уровне их кислородных вершин находятся атомы Na в крупных восьмивершинниках

снизу) достаточно плотно охватывают Na и их грани собираются вокруг него в Na-восьмивершинник и тогда структура получается весьма компактной и почти лишена свободных промежутков.

In-октаэдр слабо деформирован, что весьма характерно для кислородных соединений индия во всех ранее полученных In-силикатах (²). In-октаэдры связываются в цепочку через гидроксильные группы.

Менее традиционно выглядят Mn-параллелепипеды, разбивающиеся на две псевдотригональные призмы с атомами Mn в общей грани, но одна призма меньше другой и в ней расстояния Mn—O короче; наружное ребро второй призмы удалено на 3,14 Å. Распадание координационного полиэдра на две половины с разными объемами, хотя центральный катион и находится в общей грани двух половин, весьма специфично для ионов в низкой степени валентности. Такие семивершинники, распадающиеся на полуоктаэдры и добавочную тригональную призму, характерны для Sb^{3+} , Bi^{3+} и даже для Pb^{2+} в сульфосолях (⁵). Можно думать, что эти крупные добавочные половины служат вместилищем неотщепляющихся электронов; двух собственных у Sb^{3+} , Bi^{3+} и Pb^{2+} и целой пятерки их в Mn^{2+} . Если к Mn-параллелепипеду прибавить еще полуоктаэдр, в вершине которого находится группа OH (⁵) (на стыке In-октаэдров), то мы получим для Mn девятивершинник, весьма похожий на аналогичный полиэдр (около Pb^{2+}) в сульфосолях.

Соседние параллелепипеды, соединяясь по общему ребру, образуют гофрированную цепочку, в которой выделяются двудерные комплексы, в которых треугольные основания двух призм, ориентированные в противоположные стороны, связаны плоскостью скольжения c . Состав двудерных комплексов может быть выражен формулой $[Mn_2O_{10}]$. Аналогичные парные комплексы, но из пятивершинников — полуоктаэдров ранее отмечены для Mn и для Ti в структурах ландаута (⁶), $K_2Mn_2Zn_4Si_4O_{15}$ (⁷); из

октаэдров — в нептуните ⁽⁸⁾, а из тригональных бипирамид — в структуре $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁽⁹⁾.

Расстояния между соседними Mn внутри цепочки 3,6 Å заставляют предположить сильное взаимодействие Mn—Mn, с которым, по-видимому, связано отсутствие люминесцентных свойств у кристаллов $\text{Na}_2\text{MnIn} \cdot [\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$. Из сопоставления Mn- и In-полиэдров, следует, что среднее расстояние Mn—O (2,40 Å) больше расстояния In—O (2,15 Å), несмотря на более крупные размеры In^{3+} по сравнению с Mn^{2+} . Это не соответствует табличным размерам катионов и их полиэдров характерно также для шпинелей и гранатов, образующихся при высоких давлениях ⁽¹⁰⁾. В Na-восьмивершинниках две тригональные призмы соединены квадрат-

Таблица 3

Локальный ⁽¹¹⁾ баланс валентностей на анионах

Анионы	Катионы					
	Si	Mn	In	Na	H-связь	Σ
O ₁	0,82	0,24+0,53		0,11+0,09	0,15	1,94
O ₂	1,10	0,24	0,38	0,14	0,10	1,96
O ₃	1,35		0,55	0,09		1,99
(OH) ₁	0,73			2·0,09		
				+0,13	—0,1	1,11
				+0,17		
(OH) ₂			0,81		—0,15	0,99
			+0,33			

ной гранью и повернуты одна относительно другой на 90°. Эти полиэдры, соединяясь между собой, образуют стенки, перпендикулярные оси *x*, которые чередуются со стенками из (In—Mn)-цепочек.

Расчет локального баланса валентностей ⁽¹¹⁾ четко выделяет среди легких атомов группы (OH) (табл. 3), а именно на каждые два In по две OH в общих вершинах и по четыре OH в наружных вершинах Si-ортотетраэдров.

Особенности структуры кристаллов $\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$ отражают условия их образования. Синтез протекал в растворах с обычным малым содержанием кремнезема, из которых при высоком потенциале натрия ($\text{NaOH}=20\%$) обычно образуются лишь островные орто-диортосиликаты. По отношению к двум окислам — MnO и In_2O_3 — раствор был полностью насыщен, что способствовало конденсации Mn- и In-кислородных полиэдров в соответствующие колонки. Объединению одноименных колонок в слой препятствует относительно высокий потенциал Na_2O , заставляющий оба средних катиона Mn и In выполнять функцию, близкую к анионной.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966. ² J. Ito, Am. Mineral., 53, 1663 (1968). ³ Н. В. Белов, Е. Н. Белова и др., Вестн. Московск. ун-в., Геол. сер., № 4 (1970). ⁴ Н. В. Белов, Мин. сборн. Львовск. ун-в., № 23 (1971). ⁵ Г. Б. Бокий, Е. М. Романова, Н. В. Максимова, В сборн. Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов, Новосибирск, 1964. ⁶ Л. Е. Николаева, Н. В. Белов, ДАН, 190, № 5 (1970). ⁷ Д. Ю. Пуцаровский, Е. А. Победимская, Н. В. Белов, ДАН, 185, № 5 (1969). ⁸ С. В. Борисов, Р. Ф. Клевцова и др., Кристаллография, 10, № 6 (1965). ⁹ Л. П. Астахова, Е. А. Победимская, В. И. Симонов, ДАН, 173, № 6 (1967). ¹⁰ Б. В. Миль, Г. Роннигер, Кристаллография, 18, № 1 (1973). ¹¹ Ю. А. Пятенко, Кристаллография, 17, № 4 (1972).