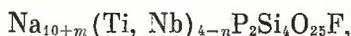


Ю. Н. ДРОЗДОВ, Н. Г. БАТАЛИЕВА, А. А. ВОРОНКОВ, Э. А. КУЗЬМИН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_{10+m}\text{Nb}_4\text{TiSi}_4\text{P}_2\text{O}_{25}\text{F}$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 VIII 1973)

Природная фаза из Ловозера, имеющая примерный состав



где m и n — небольшие дробные числа, была передана в распоряжение авторов А. П. Хомяковым в 1971 г. * Методом лауэвской гониометрии для нее установлена триклинная симметрия и следующие параметры решетки: $a=5,53\pm 0,02$; $b=7,16\pm 0,03$; $c=14,55\pm 0,06$ Å, $\alpha=94^\circ,5\pm 0^\circ,5$, $\beta=96^\circ\pm 0^\circ,5$, $\gamma=90^\circ\pm 0^\circ,5$, $V=571$ Å³. Индивидуальность химического состава и рентгенограммы порошка данного соединения послужили стимулом для проведения полной расшифровки его структуры.

Трехмерный набор $I(hkl)$, полученный в камере КФОР-3 на Mo-излучении, содержал 1390 независимых рефлексов со слоевых линий $0kl-3kl$, снятых вдоль кратчайшего периода $a=5,53$ Å. Визуальная оценка интенсивностей проведена по шкале марок почернения с шагом $2^{1/4}$. При вычислении коэффициентов F^2 учитывался лишь LP -фактор; учет поглощения исключался неправильной формой образца. Структурные расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-4 по программе (1).

Таблица 1
Позиционные и тепловые параметры базисных атомов

АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j	ρ_j	АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j	ρ_j
Nb	0,699	0,008	0,716	0,55	35,7	O ₂	0,050	0,195	0,252	0,37	4,9
Ti	0	0,500	0,500	0,55	16,2	O ₃	0,558	0,173	0,256	0,44	5,3
Si ₁	0,815	0,280	0,302	0,06	12,0	O ₄	0,164	0,301	0,575	0,02	5,0
Si ₂	0,200	0,294	0,685	-0,06	12,2	O ₅	0,276	0,503	0,422	0,27	4,7
P	0,686	0,243	0,933	0,20	11,9	O ₆	0,316	0,014	0,405	0,57	5,1
Na ₁	0,199	0,007	0,866	1,16	8,0	O ₇	0,743	0,070	0,872	0,31	5,2
Na ₂	0	0	0,500	1,20	8,2	O ₈	0,838	0,225	0,029	1,14	4,1
Na ₃	0,248	0,236	0,081	1,29	7,4	O ₉	0,768	0,426	0,891	0,54	4,5
Na ₄	0,709	0,491	0,735	0,83	7,6	O ₁₀	0,408	0,241	0,943	0,85	4,1
Na ₅	0,186	0,482	0,899	0,99	7,2	O ₁₁	0,471	0,210	0,719	0,55	5,2
Na ₆	0,501	0,258	0,499	0,89	7,7	O ₁₂	0,983	0,183	0,729	0,93	4,8
O ₁	0,835	0,290	0,416	0,17	5,5	O ₁₃	0,202	0,507	0,734	0,62	4,2

Основой для расшифровки послужило трехмерное распределение функции $P(uvw)$, причем ключевой катионный фрагмент структуры был найден с помощью теории векторных подсистем (2-3). Дальнейшие этапы последовательных приближений $\rho(xyz)$ позволили локализовать все легкие атомы в ячейке. Уточнение полученной модели методом наименьших квадратов привело к убедительному совпадению эксперимента с расчетом при финальном R -факторе 8,8%. Заключительные координаты 24 базисных атомов (66 независимых параметров) и соответствующие тепловые константы приведены в табл. 1. В ее последней колонке помещены относительные высоты пиков электронной плотности на трехмерном распределении $\rho(xyz)$.

* Идентичный минерал из Хибш утверждён под названием вуоннемит.

В итоге установлено, что ячейка описываемой фазы характеризуется центросимметричной пространственной группой $P\bar{1}$ и содержит одну формульную единицу состава $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{TiSi}_4\text{P}_2\text{O}_{25}\text{F}$. Отвечающее этой формуле значение рентгеновской плотности $3,15 \text{ г/см}^3$ хорошо совпадает с $\rho_{\text{расч}} = 3,11$.

Большинство атомов структуры расположено в общих положениях, и лишь Ti и Na_2 занимают беспараметрические позиции в центрах инверсии. «Цветные» (по Н. В. Белову) катионы Nb^{5+} и Ti^{4+} характеризуются наиболее распространенной для них октаэдрической координацией; здесь существенно подчеркнуть редкую для Ti правильность его октаэдров и явную анизотропию связей Nb—O. Одна из них (Nb—O₆) резко укорочена (1,76 Å), тогда как диаметрально противоположная ей связь Nb—O₇ удлинена до 2,27 Å. Атомам Si и P отвечает обычное тетраэдрическое окружение, причем Si-тетраэдры связаны в диортогруппы [Si₂O₇]. Координация ионов Na^+ в данной структуре отличается большим разнообразием: атом Na_5 размещается в кислородном тетраэдре, Na_2 и Na_6 — в октаэдрах, Na_1 и Na_3 — в неправильных 6-вершинниках и Na_4 — в 8-вершиннике. Длина связей катион — анион для всех перечисленных полиэдров приведена в табл. 2.

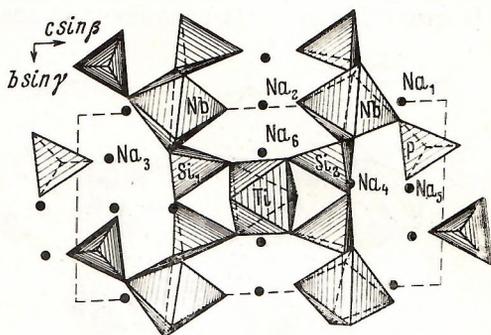


Рис. 1. Фрагмент структуры в точно-полиэдрическом изображении. Атомы Ti, Na_2 и Na_6 образуют сердечник, а Nb, Si и Na_4 — кольца трехлопастного пакета. По краям ячейки натро-фосфатные слои, включающие P, Na_1 , Na_3 и Na_5

По архитектурным особенностям описываемую структуру можно отнести к слоистым Ti(Nb)-силикатам. Основу ее строения (рис. 1) составляют

Таблица 2

Расстояния катион — анион (Å) в структуре $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{TiSi}_4\text{P}_2\text{O}_{25}\text{F}$

Nb-октаэдр		Ti-октаэдр		Si-тетраэдры			P-тетраэдр		
Nb—O ₆ *	1,76	Ti—O ₅	2,00	Si ₁ —O ₁	1,63	Si ₂ —O ₄	1,60	P—O ₇	1,53
O ₁₁	1,92	O ₅ *	2,00	O ₁₃ *	1,65	O ₁₃	1,63	O ₁₀	1,56
O ₁₂ *	2,00	O ₄	2,01	O ₃ *	1,66	O ₁₂	1,66	O ₈ *	1,57
O ₃ *	2,03	O ₄ *	2,01	O ₃	1,68	O ₁₁	1,67	O ₉	1,57
O ₂ *	2,06	O ₁ *	2,03						
O ₇	2,27	O ₁	2,03						
Среднее	2,01	Среднее	2,01	Среднее	1,66	Среднее	1,64	Среднее	1,55

Na ₁ -6-вершинник	Na ₂ -октаэдр	Na ₃ -6-вершинник	Na ₄ -8-вершинник	Na ₅ -тетраэдр	Na ₆ -октаэдр						
Na ₁ —O ₁₀	2,21	Na ₂ —O ₆	2,35	Na ₃ —O ₁₀ *	2,27	Na ₄ —O ₅ *	2,30	Na ₅ —O ₁₀	2,22	Na ₆ —O ₅ *	2,27
O ₈ *	2,34	O ₆ *	2,35	O ₃ *	2,32	O ₉	2,34	O ₈ *	2,28	O ₄	2,28
O ₂ *	2,48	O ₄	2,48	O ₇ *	2,35	O ₁₁	2,39	O ₉ *	2,35	O ₆	2,32
O ₇	2,59	O ₄ *	2,48	O ₉ *	2,43	O ₂	2,60	O ₁₃	2,44	O ₁	2,35
O ₃ *	2,61	O ₁ *	2,60	O ₂	2,86	O ₁₂	2,69			O ₅	2,43
O ₁₂	2,62	O ₁	2,60	O ₃	2,99	O ₁₃ *	2,75			O ₆ *	2,61
						O ₁₃	2,82				
						O ₃ *	2,83				
Среднее	2,48	Среднее	2,48	Среднее	2,54	Среднее	2,59	Среднее	2,32	Среднее	2,38

Примечание. Звездочкой помечены атомы, связанные с базисными операциями симметрии

расположенные параллельно (001) трехслойные пакеты, в которых сплошной сердечник из связанных по ребрам Ti- и Na-октаэдров экранируется с двух сторон (Nb+Si)-кольчужой бафертиситового типа (6). В псевдогексагональных петлях этой сетки-кольчуги, построенной из дискретных Nb-октаэдров и диортогрупп [Si₂O₇], располагаются уплотняющие ее атомы Na. На рис. 2 отдельно изображен натро-титановый сердечник — один из вариантов «сейдозеритовой» стенки (7), в которой весь Mn замещен на Na. В итоге Ti-октаэдры оказываются взаимно изолированными. Важно отметить, что в рассматриваемом диортосиликате Nb и Ti выполняют четко дифференцированные функции, оставаясь один — строго в кольчугах, а другой — только в сердечнике. Подобное распределение ролей между атомами Ti и Nb уже отмечалось ранее в родственной структуре другого слоистого диортосиликата — эпистолита (8).

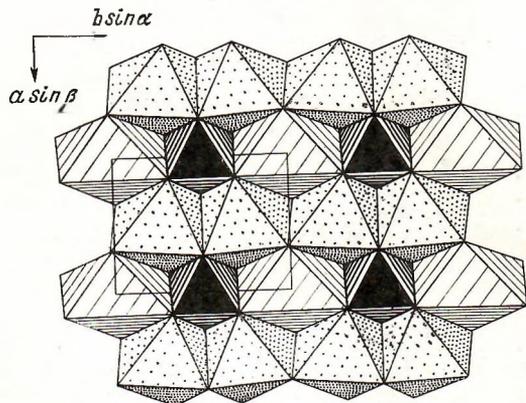
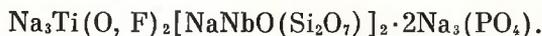


Рис. 2. Натро-титановый сердечник трехслойного пакета — вариант сейдозеритовой стенки из плотноупакованных октаэдров: Ti — черные, Na₂ — заштрихованные и Na₆ — пунктирные. Контур ячейки подчеркивает центросимметричное положение полиэдров первого и второго типа

тим, что именно эта вершина Nb-октаэдра наиболее удалена от центрального атома (2,27 Å).

В заключение остановимся на роли одновалентных анионов в структуре описанного минерала. Хотя из-за близости порядковых номеров атомы F и O рентгеновски не различимы, положение единственного на ячейку F однозначно вытекает из анализа локального баланса валентностей. Действительно, на анионах, отвечающих позиции O₅ (см. табл. 1), наблюдается значительный дефицит положительных валентных усилий — всего +1¹/₆. Отсюда следует, что в отмеченной двукратной позиции * ионы F⁻ статистически замещают кислород в пропорции, близкой к 1 : 1. Рассматриваемые анионы образуют свободные, т. е. не связанные с кремнием, вершины дискретных Ti-октаэдров. Таким образом, присутствие одновалентного аниона диктуется спецификой строения (Na—Ti)-сердечника, в котором высокозаряженные «цветные» катионы изолированы друг от друга. Аналогичная картина была описана ранее в структуре Ва-титано-силиката иннэлита.

Согласно полученным результатам исследованная фаза является новым представителем семейства диортосиликатов, возглавляемых по классификации Штрунца (9) минералом мурманитом. При этом во вновь расшифрованной структуре с известным приближением можно выделить фрагменты трех разных членов названной группы: кольчуги эпистолита, сердечники иннэлита (10) и натро-фосфатные слои ломоносавита (11). Структурную формулу изученной фазы можно представить в виде



* Возможным заместителем O²⁻ здесь может служить также и группа (OH)⁻.

Первая часть формулы символизирует состав сердечника, вторая — в квадратных скобках — состав кольчуги, а третья — содержание межпакетного пространства.

В заключение авторы приносят свою искреннюю благодарность акад. Н. В. Белову за внимание к настоящей работе и А. Н. Хомякову за предоставление образцов.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт

Поступило
22 VIII 1973

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Андрианов, В. Л. Гарнопольский, Э. Ш. Сафина, ЖСХ, т. 12, № 6 (1971).
² Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, т. 12, № 4, 643 (1971). ³ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 201, № 5, 1092 (1971). ⁴ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 206, № 2, 343 (1972). ⁵ Э. А. Кузьмин, Ю. Н. Дроздов и др., ДАН, т. 209, № 2, 344 (1973). ⁶ Гуань-я-сянь, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 149, № 6 (1963). ⁷ В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 122, № 3 (1958). ⁸ А. Д. Халилов, Х. С. Мамедов и др., ДАН, т. 161, № 6 (1965). ⁹ H. Strunz, Mineralogische Tabellen, Leipzig, 1970. ¹⁰ А. Н. Чернов, В. В. Илюхин и др., Кристаллография, т. 16, № 1 (1971). ¹¹ Р. К. Расцветаева, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 197, № 1, 81 (1971).