

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

П. А. САНДОМИРСКИЙ, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$

Порошкограмма кристаллов $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$, синтезированных во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья, характеризуется индивидуальной дифракционной картиной (табл. 1). Пересчет результатов химического анализа ($\text{SiO}_2=72,12\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=13,57\%$; $\text{CuO}=0,42\%$; $\text{Na}_2\text{O}=10,28\%$; $\text{Li}_2\text{O}=2,95\%$; $\text{H}_2\text{O}=0,25\%$; $\Sigma=99,59\%$) привел к приближенной формуле $\text{Na}_2\text{LiFeSi}_6\text{O}_{15}$. В ромбической базоцентрированной C -ячейке, в соответствии с параметрами, определенными ранее в камере типа РКОП и уточненными на автодифрактометре Р1 «Синтекс»: $a=14,036$ (7); $b=17,404$ (5); $c=10,113$ (3) Å, и удельным весом $d_{\text{эмп}}=2,73$ г/см³, содержится $Z=8$ единиц $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$ ($d_{\text{рентг}}=2,78$ г/см³). Экспериментальный набор интенсивностей получен с кристалла эллипсоидной формы на том же автодифрактометре ($2\theta : \theta$)-методом (МоК α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,06$ Å⁻¹, 2790 независимых ненулевых ($I > 1,96 \sigma I$) отра-

жений). Поправка на поглощение не вводилась из-за неправильной формы и малого размера кристалла ($\max \mu R=0,4$).

Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ и все последующие расчеты выполнены на специализированной вычислительной системе ХТЛ «Синтекс». Систематические погасания определяют рентгеновскую группу $C-2ca$ с двумя федоровскими $D_{2h}^{18}=Cmca$ и $C_{2v}^{17}=C2ca$. Центросимметричная предпочтена на основании статистических тестов (1) для рефлексов $hk0$ и $h0l$ и подтверждена дальнейшим структурным исследованием.

Структура $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$ решена методом тяжелого атома. Из трехмерного распределения функции Патерсона вытекало несколько возможных положений более тяжелого атома Fe. Расчет R -факторов и сопоставление их в соответствии с рецептами, разработанными в (2) по «крите-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$ по Г. Ф. Плахову

№	d	I	hkl	№	d	I	hkl	№	d	I	№	d	I
1	6,8	17	200	14	2,68	12	043,260	26	1,984	8	39	1,511	6
2	4,8	16	221	15	2,62	64	441	27	1,959	4	40	1,494	9
3	4,3	100	040	16	2,50	23	004,062	28	1,914	3	41	1,473	6
4	4,1	10	202	17	2,43	4	024	29	1,869	15	42	1,458	5
5	3,66	16	132	18	2,32	7	423	30	1,820	17	43	1,431	20
6	3,47	43	400,241	19	2,22	8	460,063	31	1,812	14	44	1,406	9
7	3,32	6	042	20	2,18	14	044,461	32	1,746	26	45	1,387	10
8	3,22	12	113,151	21	2,17	15	080	33	1,704	20	46	1,362	12
9	3,18	53	023	22	2,13	11	443,371	34	1,657	6	47	1,315	12
10	3,07	57	421	23	2,11	11	244,334	35	1,617	13	48	1,306	16
11	2,86	39	402	24	2,04	6	462,154	36	1,568	15	49	1,288	9
12	2,79	12	152	25	2,01	4	082	37	1,546	11	50	1,235	7
13	2,71	24	313,422					38	1,533	9			

рию тяжести» σ^2 , с ожидаемыми априорными позволили, несмотря на относительно высокое значение $R_{hkl}=0,655$ при $R_{hkl}^{анп}=0,636$, четко зафиксировать Fe. Последующий анализ пиков взаимодействия Fe—Si позволил дополнительно локализовать два атома Si. На синтезе электронной плотности, построенном с учетом найденных Fe, Si₁ и Si₂, выявлены недостающие Si, Na, Li и все O. Пять циклов уточнения методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном приближении привели к $R_{hkl}=0,057$. Учет анизотропии тепловых колебаний всех атомов снизил R-фактор до 0,034. Заключительные координаты базисных атомов, индивидуальные изотропные и анизотропные температурные поправки и межатомные расстояния приведены в табл. 2, 3.

В SiO₄-тетраэдрах три связи Si—O со средней длиной 1,62 Å и по одной укороченной со средней — 1,58 Å. Более длинные связи внутри ленты [Si₁₂O₃₀]_∞ (рис. 1) отвечают расстояниям Si до мостиковых атомов O. Короткие связи приближают к Si «висячие» вершины тетраэдров; сокращенное расстояние Si—O вызвано недосыщенностью атомов O₁, O₂ и O₃, на которых сходятся соответственно 1,71; 1,85 и 1,85 валентных усилий от катионов Si, Fe, Na, Li по формальному балансу валентностей. Суммирование валентных усилий на анионах с учетом длины связей по Ю. А. Пятенко⁽³⁾ дает более удовлетворительные результаты: 1,88; 1,97 и 1,97 для O₁, O₂ и O₃. Общие ребра SiO₄-тетраэдров и Na-полиэдров укорочены согласно правилу Полинга до 2,55—2,60 Å. Октаэдр Fe³⁺ почти неискажен, слегка укорочены лишь общие ребра с Li-тетраэдрами и расстояния Fe—O₁. Li-полиэдр — уплощенный ромбический тетраэдр. У двух сортов атомов Na различная координация: у Na₁ шесть ближайших соседей со средним удалением, 2,55 Å образуют сильно искаженный октаэдр;

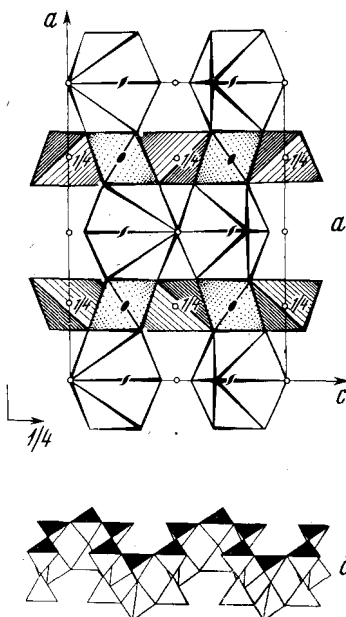


Рис. 1. а — фрагмент структуры Na₂LiFe[Si₂O₅]₃. Геометрия соединения колонок из Li-тетраэдров и Fe-октаэдров Na-полиэдрами в слои. б — Идеализированная тухвалитовая лента [Si₁₂O₃₀]_∞

Таблица 2
Межатомные расстояния в структуре Na₂LiFe[Si₂O₅]₃, Å

Si-тетраэдры		Fe-октаэдр	
Si ₁ —O ₂ 1,585(2)	Si ₂ —O ₁ 1,583(2)	Si ₃ —O ₃ 1,580(2)	Fe—O ₁ (2) 1,996(2)
O ₆ 1,630(2)	O ₄ 1,631(2)	O ₄ 1,625(2)	O ₂ (2) 2,005(2)
O ₇ 1,629(2)	O ₅ 1,623(2)	O ₇ 1,629(2)	O ₃ (2) 2,017(2)
O ₈ 1,626(2)	O ₆ 1,621(2)	O ₉ 1,626(2)	
Среднее	Среднее	Среднее	Среднее
Si—O 1,618	Si ₂ —O 1,615	Si ₃ —O 1,615	Fe—O 2,006
Li-тетраэдр		Na-полиэдры	
Li—O ₂ (2) 1,976(5)	Na ₁ —O ₁ (2) 2,326(3)	Na ₂ —O ₅ 2,477(5)	Na ₂ —O ₁ (2) 2,844(3)
O ₃ (2) 1,986(5)	O ₄ (2) 2,690(3)	O ₈ 2,490(5)	O ₂ (2) 2,926(3)
	O ₇ (2) 2,643(3)	O ₉ 2,509(5)	O ₃ (2) 2,895(3)
Среднее	Среднее	Среднее	
Li—O 1,981	Na ₁ —O 2,553	Na ₂ —O 2,756	

Таблица 3

Координаты базисных атомов, изотропные и анизотропные температурные факторы в структуре $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$
 $T = \exp[-1/4(B_{11}k^2a^2 + B_{22}k^2b^2 + B_{33}k^2c^2 + 2B_{13}hka^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe	0,25	0,08606(3)	0,25	0,46(1)	0,49(2)	0,49(2)	0,45(2)	0	0,01(2)	0
Si ₁	0,1333(6)	0,13203(5)	0,98613(8)	0,36(1)	0,35(2)	0,40(2)	0,36(2)	0	-0,03(2)	0
Si ₂	0,1363(6)	0,18997(4)	0,45810(8)	0,37(1)	0,38(2)	0,36(2)	0,43(2)	-0,01(2)	0,07(2)	-0,04(2)
Si ₃	0,11373(6)	0,07217(4)	0,69188(8)	0,36(1)	0,36(2)	0,43(2)	0,35(2)	0,04(2)	0,02(2)	0,03(2)
Na ₁	0,25	0,22508(12)	0,75	1,89(5)	2,23(9)	0,79(8)	3,08(11)	0	1,40(10)	0
Na ₂	0	0,08521(14)	0,25144(29)	2,54(6)	5,86(17)	1,50(8)	1,32(8)	0	0	-0,03(9)
Li	0,24921(61)	0	0,50	0,27(10)	0,50(20)	0,12(18)	-0,01(17)	0	0	-0,32(15)
O ₁	0,16647(17)	0,16801(12)	0,32502(21)	0,77(4)	0,96(7)	0,76(7)	0,68(6)	0,18(6)	0,27(6)	0,07(6)
O ₂	0,17057(16)	0,07892(12)	0,08568(21)	0,70(4)	0,79(7)	0,76(7)	0,61(6)	0,11(6)	-0,29(5)	0,03(5)
O ₃	0,16945(16)	0,00479(12)	0,33795(21)	0,72(4)	0,85(7)	0,57(6)	0,72(6)	0,28(6)	0,00(6)	0,04(5)
O ₄	0,14309(17)	0,13868(13)	0,58679(22)	0,86(4)	1,10(8)	0,84(7)	0,77(7)	-0,00(6)	0,00(6)	0,41(6)
O ₅	0	0,18038(21)	0,43361(39)	1,21(7)	0,48(10)	1,69(14)	1,64(14)	0	0	-0,04(11)
O ₆	0,13862(18)	0,22290(12)	0,00287(24)	1,05(4)	1,75(9)	0,39(6)	1,19(8)	-0,04(6)	-0,23(7)	0,04(6)
O ₇	0,13986(17)	0,11183(14)	0,83324(21)	0,99(4)	1,26(8)	1,41(8)	0,43(6)	0,00(7)	-0,02(6)	-0,22(6)
O ₈	0	0,12013(22)	0,01263(37)	1,21(7)	0,39(9)	1,85(14)	1,45(13)	0	0	0,24(11)
O ₉	0	0,05465(21)	0,68839(37)	1,12(6)	0,39(9)	1,47(12)	1,50(13)	0	0	0,18(11)

Примечание. Здесь и в табл. 3 в скобках приводятся стандартные отклонения.

еще четыре, удаленных в среднем на 3,04 Å, дополняют Na_1 -октаэдр до скрученной пентагональной призмы, при этом у Na_1 -полиэдра два общих ребра с Si-тетраэдрами 2,55 и 2,58 Å. Полиэдр Na_2 — свернутая, усеченная с двух концов тригональная бипирамида, 3 ближайших соседа на среднем удалении 2,49 Å образуют плоский, почти правильный, треугольник с Na_2 в центре; у усеченной бипирамиды 6 общих ребер с Si-тетраэдрами и две грани, общие с Fe-октаэдрами, составлены из атомов O, удаленных в среднем на 2,88 Å.

С точки зрения систематики силикатных структур интересная особенность $\text{Na}_2\text{LiFe} \cdot [\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]_\infty$ — бесконечная лента $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]_\infty$ (рис. 1), ранее встреченная в тухуалите ⁽⁴⁾ и в $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{Si}_6\text{O}_{15})$ ⁽⁷⁾. Лента двухэтажная и потому с диметасиликатным отношением Si : O = 2 : 5 смотрится как конденсат двух амфиболовых лент с пропуском с обеих сторон тетраэдров SiO_4 через один (рис. 1). Ленты $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]_\infty$ расположены на уровнях $y = 1/4, 3/4$ и $x = 0, 1/2$ и скрепляют слои из Fe-, Li- и Na_2 -полиэдров (рис. 2). В этих катионных слоях на двух уровнях зеркально симметричные ленты состоят из чередующихся Li-тетраэдров и Fe-октаэдров с Na_2 -полиэдрами между лентами (рис. 1).

Сооставление одного нижнего этажа слоя из параллельно уложенных лент $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]_\infty$

(рис. 2а) с одноэтажным—из шестерных колец—кремнекислородным слоем-сеткой в слюдах показывает, что они аналогичны, если принять, что недо-стающий шестой Si-тетраэдр в первых заменен на треугольник—верхнее основание Fe-октаэдра. Более того, два таких треугольника совместно с двумя парами Si-тетраэдров из соседних лент образуют шестиугольное кольцо, и такие шести-угольники с двумя Fe-тре-угольниками объединяются с основными кольцами с одним Fe-треугольником в непрерывную в двух изме-рениях сетку. Вторые (нижние) основания Fe-октаэдров сплетают в дву-мерную сетку верхние лент-ы лежащего выше слоя из лент $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]_{\infty}$. Fe-окта-эдры как таковые «цели-ком» связывают слои из двухэтажных лент в трехмерный каркас (рис. 2б) смешанного типа $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty\infty}$, сходный с каркасом из атомов Ge^{IV} и Ge^{VI} в синтетическом $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (5). В астрофи-лите (6), в несколько от-личной вырезке из слюда-ной сетки, одноэтажной с отсутствующими в каждой петле шестью тетраэдра-ми, последние заменяются Ti-октаэдрами, которые и смыкают вырезки в единую сетку, однако в промежу-точных петлях каждый Ti-октаэдр заменяет диор-тогруппу $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Расшифрованная нами структура с развернутой формулой $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Fe}_2^{2+}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ близка к структуре тухуалита $\text{Na}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с отличающейся катионной частью. В тухуалите двухвалентное железо находится в тетраэдрической позиции (как Fe^{2+} в магнетите), т. е. заменяет обычно находящийся в таком окружении Li в нашем $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$. Меньший по радиусу Fe^{3+} в обеих структурах (снова как в магнетите) в октаэдрах, связывающих последовательные слои из двухэтажных лент $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]_{\infty}$. Часть катионов Na располагается в сквоз-ных каналах вдоль осей (5+1)-ных колец, остальные связывают «качаю-щиеся» колонки из Fe-октаэдров и Li-тетраэдров в сплошной катионный слой. В тухуалите колонки из двух сортов Fe диокретны $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$ и $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{Si}_6\text{O}_{15})$ изоструктурны с заменой Li и Fe на Mg. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

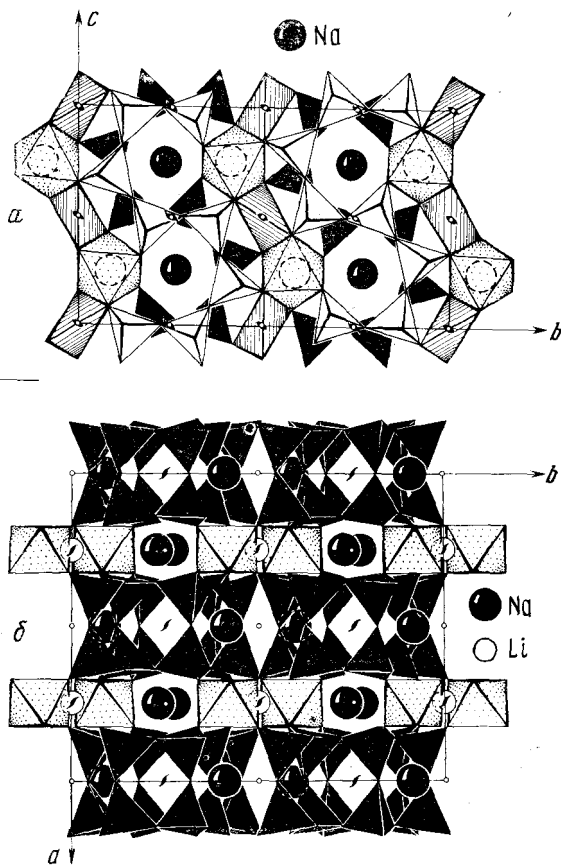


Рис. 2. $\text{Na}_2\text{LiFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_3$. а — проекция yz , б — проек-ция xy

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta crystallogr., v. 3, 210 (1950).
² М. А. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 19, № 3 (1974). ³ Ю. А. Пятен-ко, В сб.: Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии, М., 1973, стр. 51. ⁴ M. Stefano, Science, v. 166, № 3911 (1969). ⁵ H. Vollenke, A. Witt- man, H. Nowotny, Manatsch. Chem., B. 101, № 1, 46 (1970). ⁶ P. J. Woodrow, Scietia Sinica, v. 12, № 2, 272 (1963). ⁷ M. E. Cradmick, H. W. Taylor, Acta Crystallogr., B. 28, № 12, 3583 (1972).

Поступило
24 XII 1974