Math-Net.Ru
Общероссийский математический портал

О. В. Якубович, М. А. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллическая структура синтетического Mn-курчатовита $CaMn[B_2O_5]$,
Докл. АН СССР, 1978, том 238, номер 1, 98–100

https://www.mathnet.ru/dan41459

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
https://www.mathnet.ru/rus/agreement

Параметры загрузки:
IP: 18.97.14.81
16 января 2026 г., 02:58:19

Доклады Академии наук СССР
1978. Том 238, № 1

УДК 548.736 *КРИСТАЛЛОГРАФИЯ*

О. В. ЯКУБОВИЧ, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО Mn-КУРЧАТОВИТА $CaMn[B_2O_5]$

Кристаллы Mn-курчатовита получены И. Я. Некрасовым в гидротермальных условиях. Порошкограмма этого соединения близка к порошкограмме природного курчатовита ([1]) и его синтетического формульного аналога $CaMg[B_2O_5]$ ([2]).

Параметры моноклинной ячейки, уточненные на автоматическом монокристальном дифрактометре $P\bar{1}$: a=12,455(3), b=5,643(1), c=11,430(2) Å; γ=77°,64(2); V=748,7 Å^3, хорошо согласуются с установленными ранее ([3]). Вдоль осей a и c отчетливо выражен псевдопериод $a'=a/2$ и $c'=c/2$. Экспериментальный материал — интенсивности 1121 независимого ненулевого ($I \geqslant 3\sigma I$) отражения зарегистрированы на том же автодифрактометре ($2\theta-\theta$)-методом с переменной скоростью сканирования 6—24 град/мин (λ Mo K_α, max $\frac{\sin\theta}{\lambda}$=0,950 Å^{-1}). Закономерные погасания подтвердили ранее установленную ([1-3]) федоровскую группу $C_{2h}^4=P2_1/b$.

Таблица 1

$CaMn[B_2O_5]$. Координаты базисных атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	B	Атом	x/a	y/b	z/c	B
Ca_1	0,5939(6)	0,335(1)	0,3734(8)	1,09(3)	O_6	0,778(2)	0,392(4)	0,456(2)	1,36(5)
Ca_2	0,0849(5)	0,373(1)	0,3797(6)	0,23(3)	O_7	0,765(2)	0,103(5)	0,309(2)	1,35(5)
Mn_1	0,2629(5)	0,260(1)	0,1272(8)	1,09(3)	O_8	0,281(2)	0,394(4)	0,305(2)	0,91(5)
Mn_2	0,7707(4)	0,243(3)	0,1291(5)	0,07(3)	O_9	0,261(2)	0,102(5)	0,448(2)	0,89(5)
O_1	0,438(2)	0,124(5)	0,380(2)	0,66(5)	O_{10}	0,593(2)	0,278(4)	0,168(2)	0,98(5)
O_2	0,432(2)	0,206(6)	0,073(2)	0,21(5)	B_1	0,832(4)	0,215(9)	0,381(4)	0,17(6)
O_3	0,941(2)	0,111(6)	0,393(2)	0,68(5)	B_2	0,322(4)	0,196(9)	0,375(4)	0,65(6)
O_4	0,093(2)	0,319(5)	0,171(2)	0,68(5)	B_3	—0,010(3)	0,381(9)	0,120(5)	0,77(6)
O_5	0,939(2)	0,189(6)	0,094(2)	0,71(5)	B_4	0,491(3)	0,370(9)	0,124(4)	0,44(6)

При уточнении структуры $CaMn[B_2O_5]$ за исходные взяты координаты базисных атомов, полученные для синтетического Mg-курчатовита ([2]). Уточнение методом наименьших квадратов доведено до R_{hkl}=14,5% по всему набору отражений и до R_{hkl}=11,4% по 792 отражениям в изотропном приближении. Заключительные координаты базисных атомов, индивидуальные температурные поправки и отвечающие им межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2. Все расчеты выполнены по программам «Кристалл» на ЭВМ БЭСМ-4М и на специализированной вычислительной системе XTL.

Повышенное значение фактора расходимости R_{hkl} при удовлетворительных B_j и межатомных расстояниях связано с тем, что экспериментальный материал получен со сдвойникованного кристалла, поскольку попытка отобрать монокристалл успехом не увенчалась.

Два независимых атома Mn окружены атомами O по октаэдру со средними Mn_1—O=2,166 и Mn_2—O=2,185 Å при средних O—O=3,06 Å в первом

Таблица 2

$CaMn[B_2O_5]$. Межатомные расстояния, Å

Mn-октаэдры				Ca-семивершинники			
Mn_1-O_8	2,193(8)	Mn_2-O_{10}	2,229(5)	Ca_1-O_2	2,323(9)	Ca_2-O_4	2,399(7)
$O_{8'}$	2,174(8)	$O_{7'}$	2,141(6)	O_{10}	2,367(9)	O_5	2,279(6)
O_4	2,130(6)	O_5	2,092(5)	O_1	2,484(8)	O_9	2,512(9)
O_2	2,156(6)	O_6	2,188(6)	O_7	2,373(8)	$O_{5'}$	2,500(7)
O_9	2,103(8)	O_7	2,203(7)	$O_{2'}$	2,648(8)	O_3	2,559(6)
O_6	2,241(9)	O_9	2,256(6)	$O_{10'}$	2,540(8)	O_8	2,620(6)
				O_6	2,565(8)	$O_{4'}$	2,607(6)
Средние				Средние			
Mn_1-O	2,166	Mn_2-O	2,185	Ca_1-O	2,471	Ca_2-O	2,497
$O-O$	3,06	$O-O$	3,09	$O-O$	3,31	$O-O$	3,35

B-треугольники

B_1-O_7	1,41(3)	B_2-O_8	1,38(3)	B_3-O_5	1,40(3)	B_4-O_2	1,42(3)
O_6	1,37(3)	O_9	1,31(3)	$O_{4'}$	1,39(3)	O_{10}	1,36(3)
O_3	1,37(3)	O_1	1,42(3)	O_3	1,32(3)	O_1	1,44(3)
O_7-O_6	2,38(3) *	O_8-O_9	2,37(3) *	$O_5-O_{4'}$	2,37(3) *	O_2-O_{10}	2,39(3) *
O_3	2,40(3)	O_1	2,37(3)	O_3	2,39(3)	O_1	2,43(3)
O_6-O_3	2,40(3)	O_9-O_1	2,37(3)	$O_{4'}-O_3$	2,35(3)	$O_{10}-O_1$	2,49(3)
Средние							
B_1-O	1,38	B_2-O	1,37	B_3-O	1,37	B_4-O	1,41
$O-O$	2,39	$O-O$	2,37	$O-O$	2,37	$O-O$	2,44

Примечание. Звездочкой отмечены общие ребра Ca-семивершинников и B-треугольников.

октаэдре и 3,09 Å во втором. Катионы Ca двух сортов имеют по семь ближайших атомов O на расстояниях $Ca_1-O=2{,}323-2{,}648$ Å ($Ca_1-O_{ср}=2{,}471$ Å) и $Ca_2-O=2{,}279-2{,}620$ Å (ср. $Ca_2-O=2{,}497$ Å), восьмой атом O удален от Ca_1 на 3,181 Å, а восьмой и девятый от Ca_2 на 2,977 и 3,179 Å. При включении их в координационную сферу Ca_1 и Ca_2 эти катионы оказываются в центрах восьмивершинников и девятивершинников соответственно. Четыре независимых атома B, расположенные в треугольниках, объединены попарно в диортогруппы $[B_2O_5]^{4-}$ с углами $B_1-O_3-B_3=111°,78$ и $B_2-O_1-B_4=120°,06$. Расстояния B—O в треугольниках изменяются в пределах $B_1-O=1{,}37-1{,}41$ Å, $B_2-O=1{,}31-1{,}42$ Å, $B_3-O=1{,}32-1{,}40$ Å, $B_4-O=1{,}36-1{,}44$ Å.

Так же как и в Mg-курчатовите, в структуре $CaMn[B_2O_5]$ выделяются чередующиеся в направлении [100] стенки двух типов (псевдопериод a'!). Стенки из расположенных в псевдошахматном порядке октаэдров Mn разделены гофрированными стенками второго типа из двух сортов семивершинников Ca. Дополнительную прочность полученному каркасу из полиэдров Mn и Ca обеспечивают пироборатные группы $[B_2O_5]$: один из треугольников группы двумя вершинами объединяет два атома Mn в стенке, а второй — два атома Mn из соседних стенок. Общий атом O диортогруппы замыкается на Ca. Можно отметить, что в кристаллической структуре ссайбелиита $MgHBO_3$ ([4]) способ связи пироборатных групп $[B_2O_5]$ с Mg-октаэдрами тот же, что и в курчатовитах. Для обеих структур характерно наличие изоструктурных модификаций: ссайбелиит $MgHBO_3$ — суссексит $MnHBO_3$ ([4]) и синтетические курчатовиты $CaMg[B_2O_5]$ ([2]) — $CaMn[B_2O_5]$. Mg и Mn разности изоструктурных соединений известны и для соединений других классов: это брусит $Mg(OH)_2$ и пирохроит $Mn(OH)_2$, а также гра-

наты: пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ — спессартин $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$; пироксены: диопсид $CaMg[Si_2O_6]$ — иоханнсенит $CaMn[Si_2O_6]$ и др.

Авторы благодарят И. Я. Некрасова за любезно предоставленные кристаллы, Е. П. Железина и Е. Л. Белоконеву за помощь в получении экспериментальных данных и проведении расчетов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

[1] *О. В. Якубович, М. А. Симонов и др.*, ДАН, т. 230, № 4, 837 (1976). [2] *О. В. Якубович, Н. А. Ямнова и др.*, ДАН, т. 228, № 4, 842 (1976). [3] *Д. П. Шашкин, М. А. Симонов*, Сб. кратких сообщений по минералогии и геохимии за 1968 г., в. 1, М., 1970. [4] *Y. Takeuchi, J. Kudoh*, Am. Mineral., v. 60, № 3–4, 273 (1975).