

## Über die Kristallstruktur des Pyroxmangits (Mn, Fe, Ca, Mg)SiO<sub>3</sub>

VON FRIEDRICH LIEBAU

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 4. August 1958)

Pyroxmangite crystals are triclinic with  $a = 6.67_1$ ,  $b = 7.55_7$ ,  $c = 17.4_5$  Å,  $\alpha = 113.7^\circ$ ,  $\beta = 84.0^\circ$ ,  $\gamma = 94.3^\circ$  and 14 formula units in the unit cell. Patterson, Fourier and difference syntheses and trial and error methods lead to a structure which contains chains of SiO<sub>4</sub>-tetrahedra parallel [001] with 7 tetrahedra in the identity period of the chain. Layers of chains alternate with layers of cations parallel (110). There exist strong relations to the structures of  $\beta$ -wollastonite CaSiO<sub>3</sub> and of rhodonite (Mn, Ca)SiO<sub>3</sub>. The different types of tetrahedra chains are compared and a short survey of structures with these different types of chains is given.

### Einleitung

Pyroxmangit ist ein sehr seltenes Mineral der Zusammensetzung (Mn, Fe, Ca, Mg)SiO<sub>3</sub>, von dem bisher nur die Fundorte Tunaberg und V. Silvberg in Schweden, Inverness-shire in Schottland, Iva in South-Carolina und Boise in Idaho beschrieben worden sind. Mineralogische Untersuchungen (Sundius, 1931; Henderson & Glass, 1936) haben gezeigt, dass nahe strukturelle Beziehungen zwischen diesem Silikat und dem Rhodonit (Mn, Ca)SiO<sub>3</sub> bestehen. Perutz (1937) fand, dass auch die Gitterkonstanten von Pyroxmangit und Rhodonit auf eine Verwandtschaft der Kristallstrukturen dieser Minerale hinweisen.

Auf Grund kristallchemischer Überlegungen (Liebau, Hilmer & Lindemann, 1959) vermuteten wir, dass im Pyroxmangit kettenförmige Anionen mit einer Kettenperiode von 7 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern vorliegen. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Kristallstrukturbestimmung dieses Silikats in Angriff genommen.

### Experimentelles

Für die Untersuchung verwendeten wir eine Probe eines Pyroxmangits von Iva, South-Carolina (B. M. 1916, 376), für die wir Herrn Prof. M. Hey vom Britischen Museum in London zu grossem Dank verpflichtet sind. Da uns nur eine sehr geringe Menge dieses Silikats zur Verfügung stand, wurde keine chemische Analyse durchgeführt. Im Verlauf der Rechnungen wurden darum die Atomformfaktoren der Kationen entsprechend der von Henderson & Glass (1936) angegebenen chemischen Zusammensetzung von Pyroxmangit vom gleichen Fundort mit

$$f_{\text{Kat}} = (2,87f_{\text{Mn}^{2+}} + 3,82f_{\text{Fe}^{2+}} + 0,31f_{\text{Ca}^{2+}})/7$$

angesetzt. Dazu wurden die Atomformfaktoren für Mangan, Eisen, Calcium ebenso wie die von Silicium und Sauerstoff aus den *Internationalen Tabellen* (1935) entnommen.

Es wurden Drehkristalldiagramme um [100], [010] und [001] und Weissenbergaufnahmen der (*h*0*l*)- und (0*kl*)-Ebenen mit Cu K-Strahlung hergestellt. Aus ihnen ergaben sich die Gitterkonstanten zu

$$a = 6,67_1, \quad b = 7,55_7, \quad c = 17,4_5 \text{ Å}; \\ \alpha = 113,7^\circ, \quad \beta = 84,0^\circ, \quad \gamma = 94,3^\circ.$$

Der Wert von  $\gamma$  wurde von Perutz (1937) übernommen. Mit der für Pyroxmangit von Iva angegebenen Dichte  $D = 3,80 \text{ g.cm.}^{-3}$  (Henderson & Glass, 1936) ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten

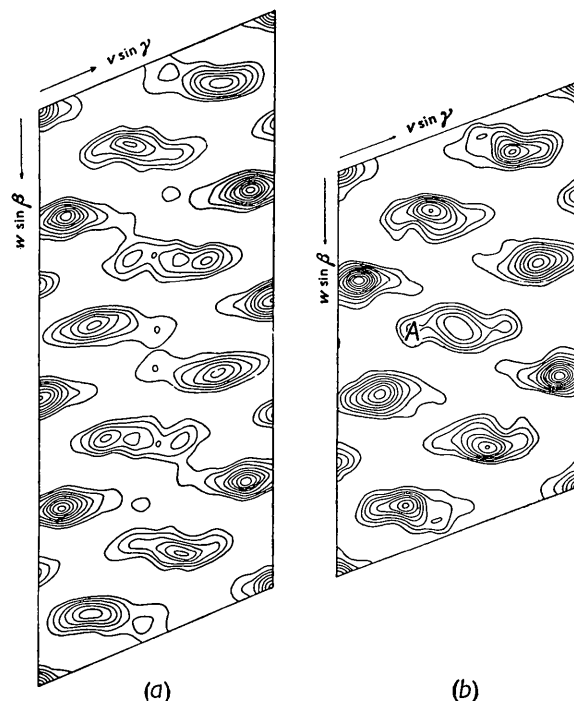


Fig. 1. Vergleich der Pattersonprojektionen  $P(v, w)$  von (a) Pyroxmangit, (b) Rhodonit, zugespitzt. Beim Ursprung ist nur jede zweite Höhenschichtlinie eingezeichnet.

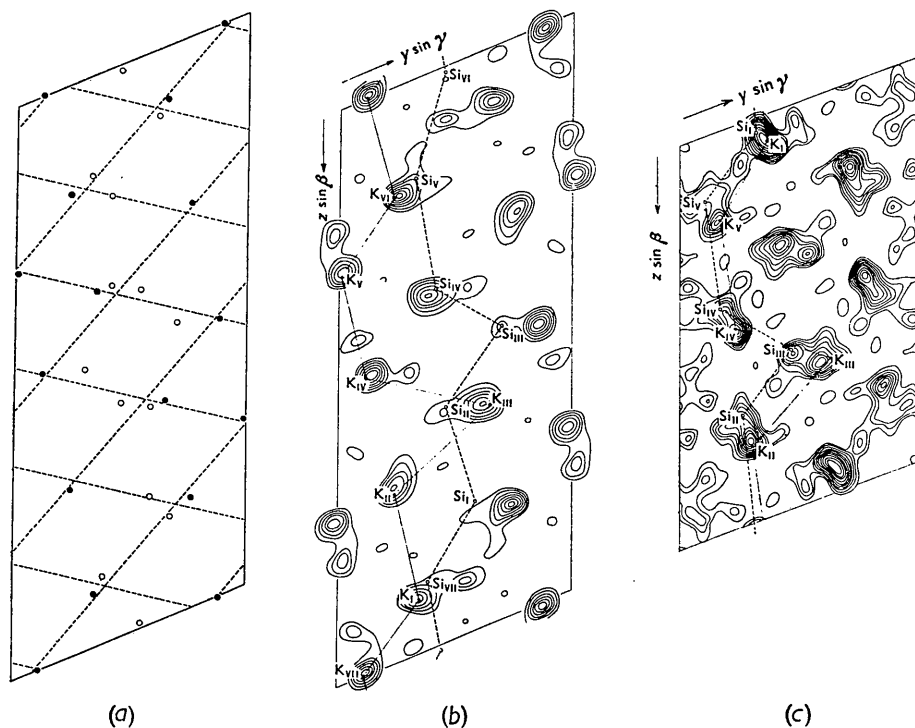


Fig. 2. (a) Das von den Kationen und Siliciumatomen gebildete 'Untergitter' der  $(y, z)$ -Projektion des Pyroxmangits (b)  $\rho(y, z)$  des Pyroxmangits, (c)  $\rho(y, z)$  des Rhodonits.

(Mn, Fe, Ca)SiO<sub>3</sub> zu  $Z = 14,10 \approx 14$ . Die Intensitäten wurden visuell mit Hilfe einer Vergleichsskala geschätzt und auf Polarisations- und Lorentzfaktor korrigiert. Infolge der weiter unten diskutierten anomalen Intensitätsverteilung lieferte die statistische Methode von Howells, Phillips & Rogers (1950) keine eindeutige Entscheidung zwischen den Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$ ; sie sprach jedoch eher für die letztere, und da die Minimumfunktionen höherer Ordnung zentrosymmetrisch waren, wurde  $P\bar{1}$  als richtige Raumgruppe angenommen.

### Bestimmung eines Strukturvorschlages

#### 1. Projektion auf die $(y, z)$ -Ebene

Eine mit den 184 beobachteten  $(0kl)$ -Reflexen berechnete Pattersonprojektion  $P(v, w)$  ist in Fig. 1 der entsprechenden Projektion  $P(v, w)$  des Rhodonits (Mn, Ca)SiO<sub>3</sub> (Liebau, Hilmer & Lindemann, 1959) gegenübergestellt. Ein Vergleich dieser Projektionen weist deutlich auf eine nahe Verwandtschaft der Strukturen beider Verbindungen hin. Aus Minimumfunktionen (Buerger, 1951) wurden ungefähre Lagen der Kationen und Siliciumatome bestimmt, mit deren Hilfe die Vorzeichen der stärksten Reflexe ermittelt wurden. Mit diesen Reflexen wurde eine erste Elektromomentprojektion  $\rho(y, z)$  berechnet. Da im Pyroxmangit (Fig. 2(a), (b)) die Kationen und Si-Atome ähnlich wie beim Rhodonit (Fig. 2(c)) recht genau auf einem 'Untergitter' liegen, ergibt sich auch für den

Pyroxmangit eine anomale Intensitätsverteilung, wie sie in Tabelle 1 zum Ausdruck kommt, in der die  $|F_0|$ -Werte der  $(0kl)$ - und  $(h0l)$ -Reflexe zusammengestellt sind.

Tabelle 1. Beobachtete Struktur Faktoren der  $(h0l)$ - und  $(0kl)$ -Reflexe

Die  $|F_0|$  sind nach ihrer Grösse in Gruppen eingeteilt

$ F_0 $	Anzahl der Reflexe in %	
	$h0l$	$0kl$
0-1	53,9	44,5
1-2	20,3	32,4
2-3	6,6	12,0
3-4	6,6	5,0
4-5	3,5	1,7
5-6	4,3	2,0
6-7	1,6	0,7
7-8	2,0	—
8-9	—	—
9-10	—	0,7
10-11	0,4	0,3
11-12	0,4	—
12-13	—	—
13-14	—	0,3
14-15	—	0,3
15-16	0,4	—
Zahl der Reflexe	256	299

Dabei ergaben sich einige von dem 'Untergitter' herrührende Reflexe (z. B.  $0, \bar{1}, 10, 0\bar{2}, 014$ ) als extrem stark, die anderen als sehr schwach, so dass ihre Vorzeichen nicht ermittelt werden konnten. Daher war

es weder möglich, die Parameter der Kationen und Siliciumatome wesentlich zu verfeinern noch die Lagen

der Sauerstoffatome mit genügender Sicherheit zu bestimmen. In Fig. 2 ist die letzte berechnete Projektion  $\rho(y, z)$  mit derjenigen des Rhodonits verglichen.

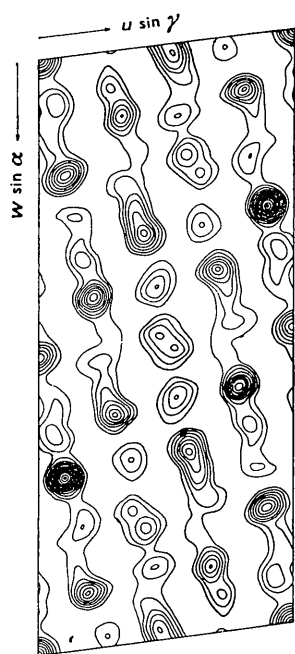


Fig. 3. Pattersonprojektion  $P(u, w)$  des Pyroxmangits. Beim Ursprung ist nur jede zweite Höhenschichtlinie eingezeichnet.

2. Projektion auf die  $(x, z)$ -Ebene

Mit den 144 von Null verschiedenen  $(h0l)$ -Intensitäten wurde dann eine Pattersonprojektion  $P(u, w)$  berechnet (Fig. 3), die wesentlich besser aufgelöst ist als  $P(v, w)$ . Aus Minimumfunktionen wurden  $x$ - und  $z$ -Werte der Kationen und Siliciumatome ermittelt und mit deren Hilfe eine erste Elektronendichteprojektion  $\rho(x, z)$  berechnet. Die Parameter der schweren Atome liessen sich mit Hilfe von Differenzsynthesen, Elektronendichteprojektionen und nach der trial-and-error-Methode verbessern. Fig. 4(a) zeigt die letzte berechnete Elektronendichteprojektion  $\rho(x, z)$ . Die Lagen der Sauerstoffatome konnten jedoch wegen der ungünstigen Intensitätsverteilung — auch in dieser Projektion liegen die schweren Atome auf einem ‘Untergitter’ (Fig. 4(b)) — nicht sicher ermittelt werden. Dazu wäre eine dreidimensionale Strukturanalyse notwendig, zu der uns die Rechenmöglichkeiten fehlen. Doch lässt sich bereits aus den Kationen- und Siliciumlagen ein Bild der Struktur des Pyroxmangits ableiten, das demjenigen der Rhodonitstruktur (Fig. 4(c)) (Liebau, Hilmer & Lindemann, 1959) und dem der  $(\text{NaAsO}_3)_x$ -Struktur (Liebau, 1956a) sehr ähnlich ist.

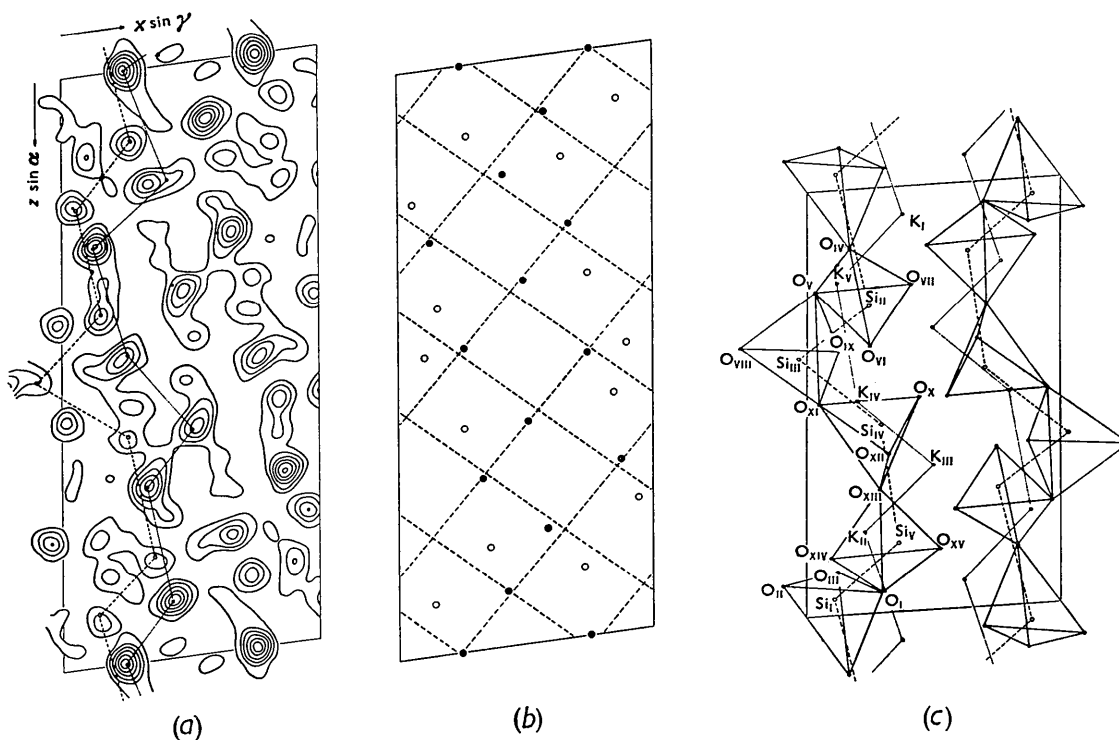


Fig. 4. (a) Elektronendichteprojektion  $\rho(x, z)$  des Pyroxmangits, (b) das von den schweren Atomen gebildete ‘Untergitter’ dieser  $(x, z)$ -Projektion des Pyroxmangits, (c) schematische Darstellung der auf die  $(x, z)$ -Ebene projizierten Struktur des Rhodonits.

### Diskussion der Ergebnisse

Der Pyroxmangit enthält kettenförmige (SiO<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>-2x</sup>-Anionen parallel [001]. Diese Ketten sind in Schichten parallel (110) angeordnet und wechseln ab mit Schichten von Kationen. Ganz analog sind auch die Kristalle des Rhodonits (Mn, Ca)SiO<sub>3</sub> und des Natriumpolyarsenats (NaAsO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> aufgebaut.

Die im Pyroxmangit gefundenen Kettenanionen enthalten 7 SiO<sub>4</sub>-Tetraeder in der Kettenperiode. In Fig. 5 ist dieser neue Silikatkettentyp, für den wir die Bezeichnung 'Siebenerkette' vorschlagen, schematisch dargestellt und mit den bereits bekannten Kettentypen verglichen.

- 1) Einerketten (Fig. 5(a)) wurden bisher in einigen komplexen Kupfer- und Silberhalogeniden wie K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub> (Brink & MacGillavry, 1949; Brink & van Arkel, 1952) und im Kupferpolygermanat CuGeO<sub>3</sub> (Ginetti, 1954) beschrieben.
- 2) Zweierketten (Fig. 5(b)) wurden von Warren & Bragg (1928) im Diopsid CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gefunden und liegen in den Pyroxenen vor. Es ist der bisher am häufigsten beobachtete Kettentyp, der u. a. auch in Germanaten [z. B. MgGeO<sub>3</sub> (Roth, 1957)], Phosphaten [z. B. (RbPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (Corbridge, 1956)], Arsenaten [z. B. (LiAsO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (Hilmer & Dornberger-Schiff, 1956)], Vanadaten [z. B. (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (Synček & Hanic, 1954)] und Fluoberyllaten [z. B. NaLi(BeF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Hahn, 1953)] vorliegt.
- 3) Dreierketten (Fig. 5(c)) wurden erstmals für den β-Wollastonit CaSiO<sub>3</sub>, das Maddrellsche Salz

(NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> und das Natriumpolyarsenat (NaAsO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> beschrieben (Dornberger-Schiff, Liebau & Thilo, 1954, 1955). Der gleiche Kettentyp liegt im Pektoolith Ca<sub>2</sub>NaH(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Buerger, 1956), im Tobermorit CaSiO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Megaw & Kelsey, 1956), im Schizolith (Ca, Mn)<sub>2</sub>NaH(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Liebau, 1957a) sowie wahrscheinlich einigen weiteren Calciumsilicaten (Liebau, 1956b) vor. Auch Calciumpolygermanat (CaGeO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> und Natriumfluoberyllat (NaBeF<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (Liebau, 1957b) enthalten derartige Dreierketten.

- 4) Viererketten (Fig. 5(d)) wurden kürzlich im Kurroschen Silbersalz (AgPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> gefunden (Jost, 1958). In ihr sind die PO<sub>4</sub>-Tetraeder zu einer Spirale miteinander verknüpft.
- 5) Fünferketten (Fig. 5(e)) enthält der Rhodonit (Mn, Ca)SiO<sub>3</sub> (Liebau, Hilmer & Lindemann, 1959) und vielleicht auch Babingtonit



(Liebau, 1956b).

- 6) Siebenerketten (Fig. 5(f)) wurden erstmalig in der vorliegenden Untersuchung im Pyroxmangit (Mn, Fe, Ca, Mg)SiO<sub>3</sub> gefunden.

Ein Vergleich der einzelnen Kettentypen zeigt, dass Dreier-, Fünfer- und Siebenerketten nahe miteinander verwandt sind. So ist die aus 5 Tetraedern bestehende Kettenperiode der Fünferkette bereits in der Dreierkette und die aus 7 Tetraedern bestehende Kettenperiode der Siebenerkette bereits in der Fünferkette enthalten (Fig. 5). Die 3 übrigen Kettentypen zeigen

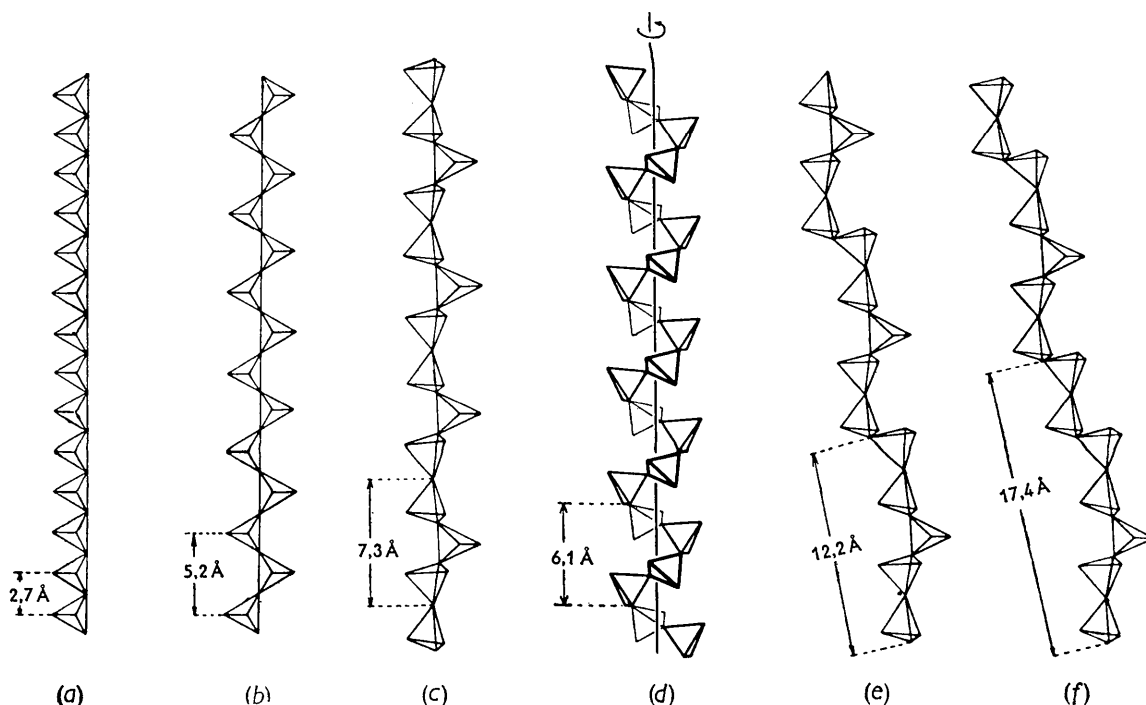


Fig. 5. Schematische Darstellung der bis jetzt bekannten Kettentypen. (a) Einerkette, (b) Zweierkette, (c) Dreierkette, (d) Viererkette, (e) Fünferkette, (f) Siebenerkette.

keine näheren Beziehungen zu diesen drei Typen oder untereinander. Offensichtlich hängt es im wesentlichen von der Grösse und der Elektronenkonfiguration der Kationen ab, welcher Kettentyp bei den einzelnen Silikaten vorliegt. Diese Frage wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher diskutiert werden.

Tabelle 2. In der Literatur angegebene Analysenwerte natürlicher Pyroxmangite

Nr.	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	(Mn,Fe,Mg) : (Ca,Mg)
1)	2,87	3,82	—	—	0,31	6,69 : 0,31
2)	3,50	2,59	—	0,46	0,45	6,09 : 0,91
3)	3,48	1,83	0,16	1,00	0,47	6,00 : 1,00
4)	3,02	2,79	—	0,27	0,93	6,00 : 1,00
5)	2,71	3,18	—	0,18	0,93	6,00 : 1,00

- 1) Iva, South Carolina; Henderson & Glass (1936).
- 2) Idaho; Henderson & Glass (1936).
- 3) Inverness-shire, Schottland; Tilley (1937).
- 4) und 5) V. Silfberg, Schweden; Tilley (1937).

In Tabelle 2 sind die bisher in der Literatur angegebenen chemischen Analysen natürlicher Pyroxmangite zusammengestellt. Sie zeigen, dass das Mn:Fe-Verhältnis in weiten Grenzen schwanken kann, während der Calcium- und Magnesiumgehalt geringer ist. Unter der Annahme, dass Magnesium auf Grund seines Kationenradius ( $r_{\text{Mg}^{++}} = 0,78 \text{ \AA}$ ) sowohl Mangan und Eisen ( $r_{\text{Mn}^{++}} = 0,91 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Fe}^{++}} = 0,83 \text{ \AA}$ ) als auch auf Grund seiner Elektronenkonfiguration Calcium ersetzen kann, lässt sich die Zusammensetzung der natürlichen Pyroxmangite zwanglos durch ein (Mn, Fe, Mg):(Ca, Mg)-Verhältnis von 6:1 interpretieren. Daraus schlossen wir zunächst, dass das Auftreten der Pyroxmangitstruktur an dieses Kationenverhältnis von 6:1 gebunden ist und dem natürlichen Mineral daher die Formel  $(\text{Ca, Mg})(\text{Mn, Fe, Mg})_6(\text{SiO}_3)_7$  zukommt (Liebau, 1957c). Die Ergebnisse unserer Untersuchung des Systems  $\text{MnSiO}_3\text{-CaSiO}_3$  (Liebau, Sprung & Thilo, 1958) legen jedoch die Annahme nahe, dass die Pyroxmangitstruktur im System  $\text{MnSiO}_3\text{-FeSiO}_3$  auch in Abwesenheit von  $\text{CaSiO}_3$  auftritt und bis zu etwa 14,5 Mol%  $\text{CaSiO}_3$  lösen kann. Dass die Grenze der Löslichkeit von  $\text{CaSiO}_3$  in  $(\text{Mn, Fe})\text{SiO}_3$  gerade bei einem molaren Verhältnis 1:6 liegt, spricht dafür, dass ähnlich wie beim Rhodonit nur in einer der 7 Kationenlagen (Mn, Fe) diadoch durch Ca ersetzbar ist.

Es ist dies das der 'Nase' der Silikatkette ent-

sprechende Kation  $K_{\text{III}}$  (Fig. 2(a), 4(a)). Die bisherigen Untersuchungen lassen keinerlei Schlüsse darüber zu, ob die Mangan- und die Eisenatome statistisch über die übrigen 6 Kationenlagen verteilt sind oder ob einzelne Lagen bevorzugt nur von einer der beiden Atomarten besetzt sind.

Herrn Prof. Dr E. Thilo gilt mein Dank für sein Interesse bei der Durchführung der Arbeit. Frau Johanna Ziems und Herrn Reinhard Rabe danke ich für gewissenhafte Ausführung der Rechnungen.

### Literatur

- BRINK, C. & ARKEL, A. E. VAN (1952). *Acta Cryst.* **5**, 506.  
 BRINK, C. & MACGILLAVRY, C. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 158.  
 BUERGER, M. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 531.  
 BUERGER, M. (1956). *Z. Kristallogr.* **108**, 248.  
 CORBRIDGE, D. E. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 308.  
 DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1954). *Naturwiss.* **41**, 551.  
 DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 752.  
 GINETTI, Y. (1954). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **63**, 209.  
 HAHN, TH. (1953). *N. Jb. Min., Abh.* **86**, 1.  
 HENDERSON, E. P. & GLASS, J. J. (1936). *Amer. Min.* **21**, 273.  
 HILMER, W. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 87.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
 JOST, K.-H. (1958). *Z. anorg. Chemie.* **296**, 154.  
 LIEBAU, F. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 811.  
 LIEBAU, F. (1956b). *Z. Phys. Chem.* **206**, 73.  
 LIEBAU, F. (1957a). *N. Jb. Min., Mh. S.* 227.  
 LIEBAU, F. (1957b). *Acta Cryst.* **10**, 790.  
 LIEBAU, F. (1957c). *Acta Cryst.* **10**, 761.  
 LIEBAU, F., HILMER, W. & LINDEMANN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 182.  
 LIEBAU, F., SPRUNG, M. & THILO, E. (1958). *Z. anorg. Chem.* **297**, 213.  
 MEGAW, H. D. & KELSEY, C. H. (1956). *Nature, Lond.* **177**, 390.  
 PERUTZ, M. (1937). *Miner. Mag.* **24**, 573.  
 ROTH, R. S. (1957). *Amer. Min.* **40**, 332.  
 SUNDIUS, N. (1931). *Amer. Min.* **16**, 411, 488.  
 SYNEČEK, V. & HANIC, F. (1954). *Czechosl. J. Phys.* **4**, 120.  
 TILLEY, C. E. (1937). *Amer. Min.* **22**, 720.  
 WARREN, B. E. & BRAGG, W. L. (1928). *Z. Kristallogr.* **69**, 168.