

А. Н. ЧЕРНОВ, Б. А. МАКСИМОВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОКЛИННОЙ
МОДИФИКАЦИИ К, Zr-ДИОРТОСИЛИКАТА = $K_2ZrSi_2O_7$

Исследованные кристаллы моноклинной модификации $K_2ZrSi_2O_7$ (1) получены при изучении системы $K_2O - ZrO_2 - SiO_2$ В. Г. Чухланцевым и Ю. М. Полежаевым (2) (Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова).

В ячейке с периодами: $a = 9,54$, $b = 14,26$ (четкий псевдопериод $b' = b/2$), $c = 5,60$ Å $\gamma = 116^\circ 31'$; $Z = 4$ единицы $K_2ZrSi_2O_7$. Федоровская группа $C_{2h}^5 = P2_1/b$ — определяется по погасаниям. В массиве экспериментальных интенсивностей ~ 1200 ненулевых отражений $hk0 - hk5$ и $h0l - h1l$ (гониометр Вейсенберга, Мо-излучение, $\max \sin \theta / \lambda = 0,95$ Å⁻¹,

интенсивности оценены по $\sqrt{2}$ -шкале марок почернения). Анализ трехмерной патерсоновской функции $P(uvw)$ по (3) выявил тяжелые атомы Zr и средние Si и K, координаты которых были приняты за отправные для синтезов электронной плотности $\rho(xyz)$. Для атомов Si и K на первом этапе допускалась одинаковая рассеивающая способность ($\approx f_{Si}$). Легкие O локализованы из серии синтезов электронной плотности, и на последней стадии разделены Si и K.

Все средние атомы наряду с более тяжелым Zr незначительно отстоят от плоскости скольжения b (на уровнях $\sim z/4$ и $3z/4$), и возникает двузначность в расположении между плоскостями b четырех атомов O из семи (содержащихся в формуле). Различить ложные и истинные их положения помогли разностные синтезы $\Delta\rho(xyz)$, а также фазовые взвешенные проекции σ_{s1h} и σ_{sov} по (4). Коэффициент расходимости на этой стадии был 0,19. Уточнение МНК позиционных параметров снизило R до 0,15 и введение изотропных индивидуальных поправок еще до 0,14 ($\max \sin \theta / \lambda = 0,95$ Å⁻¹).

Заключительные значения координат базисных атомов сведены в табл. 1; рассчитанные по ним межатомные расстояния в табл. 2.

У атома Zr (как и в большинстве Zr-силикатов) почти правильное окружение по октаэдру: расстояния $Zr - O = 2,06 - 2,26$ Å, $O - O$ в пределах 2,83—3,14 Å. Каждый из двух независимых Si окружен 4 атомами O по тетраэдру: $Si_1 - O = 1,53 - 1,70$ Å при $O - O = 2,62 - 2,72$ Å и $Si_2 - O = 1,52 - 1,70$ Å при $O - O = 2,54 - 2,85$ Å, Si_1 - и Si_2 -тетраэдры объединены в диортогруппы Si_2O_7 таким образом, что треугольные основания Si-тетраэдров, противостоящие мостиковой вершине, взаимно повернуты на 60° ; тем самым описанным многогранником вокруг диортогруппы становится вытянутый октаэдр (подобно окружению Si_2O_7 в Sc-тортвейтите).

Таблица 1

$K_2ZrSi_2O_7$. Координаты базисных атомов

Атом	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	Атом	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
Zr	0,237	0,232	0,253	O ₂	0,309	0,492	0,795
Si ₁	0,172	0,369	0,744	O ₃	0,476	0,316	0,232
Si ₂	0,336	0,114	0,741	O ₄	0,217	0,342	0,464
K ₁	0,035	0,426	0,264	O ₅	0,185	0,296	0,935
K ₂	0,482	0,592	0,260	O ₆	0,245	0,411	0,007
O ₁	0,004	0,629	0,264	O ₇	0,265	0,148	0,540

Крупные К располагаются в достаточно рыхлых восьмивершинниках. У катиона K_1 из восьми расстояний $K-O$ пять (2,76—2,86 Å) почти равны сумме ионных радиусов $K^{1+} + O^{2-}$ ($\approx 2,70$ Å), а три остальных можно считать во второй координационной сфере (3,03—3,08 Å). Подобная тенденция крупного катиона к пятерной координации отмечалась для К (и его

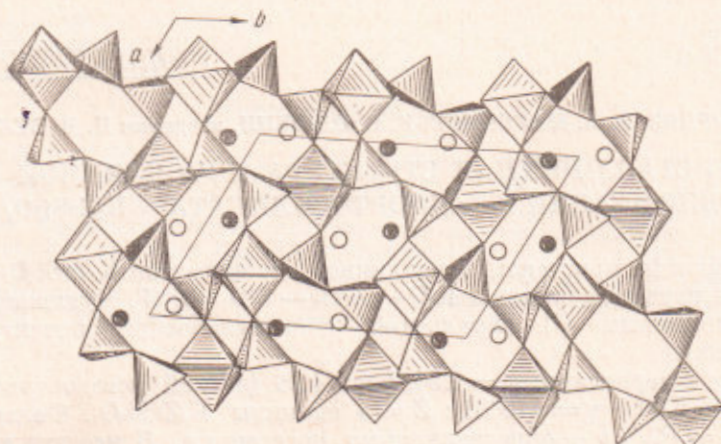


Рис. 1. $K_2ZrSi_2O_7$. Проекция xy , параллельная плоскости скольжения b и нормальная к винтовым осям 2_1 . Вдоль $[120]$ тянутся цепочки из диортогрупп, связанных Zr-октаэдрами

крупных аналогов по I группе Rb и Cs) в структурах сульфатов, хроматов и фторобериллатов (*). В более рыхлом K_2 -полиэдре два расстояния K_2-O (2,72 и 2,76 Å) существенно меньше шести остальных, не выходящих из узких пределов 2,99—3,08 Å (см. также (*)).

Таблица 2

$K_2ZrSi_2O_7$. Межатомные расстояния (в Å)

Zr-октаэдр		
Zr — O_1^* = 2,11	$O_1^* - O_4^*$ = 3,12	$O_3 - O_6$ = 3,07
— O_3 = 2,06	— O_5^{**} = 2,83	— O_7 = 2,90
— O_4 = 2,06	— O_6 = 2,84	$O_4 - O_5^{**}$ = 3,05
— O_5^{**} = 2,16	— O_7 = 2,98	— O_7 = 3,00
— O_6 = 2,26	$O_3 - O_4$ = 2,95	$O_5^{**} - O_6$ = 2,98
— O_7 = 2,07	$O_3 - O_5^{**}$ = 3,14	$O_5 - O_7$ = 3,03
Si ₁ -тетраэдр		
Si ₁ — O_1^* = 1,61	$O_1^* - O_2$ = 2,68	$O_2 - O_4$ = 2,66
— O_2 = 1,69	— O_4 = 2,72	— O_5 = 2,63
— O_4 = 1,70	— O_5 = 2,62	$O_4 - O_5$ = 2,68
— O_5 = 1,53		
Si ₂ -тетраэдр		
Si ₂ — O_2^* = 1,66	$O_2^* - O_3$ = 2,61	$O_3 - O_6^*$ = 2,85
— O_3 = 1,64	O_5^* = 2,63	— O_7 = 2,54
— O_5^* = 1,70	O_7 = 2,63	$O_6^* - O_7$ = 2,66
— O_7 = 1,52		
K ₁ -поллиэдр		K ₂ -полиэдр
K ₁ — O_1 = 3,07	$K_2 - O_2$ = 3,08	
— O_4 = 2,76	— O_2^* = 2,76	
— O_1^* = 2,76	— O_3^* = 3,08	
— O_1^* = 3,03	— O_3^* = 2,99	
— O_3^* = 3,08	— O_4^* = 3,00	
— O_4^* = 2,82	— O_5^* = 3,08	
— O_6^* = 2,83	— O_6^* = 2,72	
— O_7^* = 2,88	— O_7^* = 3,03	

* Атомы, полученные из базисных операциями симметрии.
 ** Трансляционно идентичные атомы.

Структура $K_2ZrSi_2O_7$ представляется особо четкой в проекции вдоль короткой оси c (рис. 1), где она полностью расчленяется на четыре (на ячейку) параллельные $[120]$ цепочки со звеном вдоль оси цепочки, состоящим из ZrO_6 -октаэдра и Si_2O_7 -диортогруппы. Эти цепочки располагаются на высотах $c/4$ и $3c/4$ весьма близко к находящимся на тех же уровнях

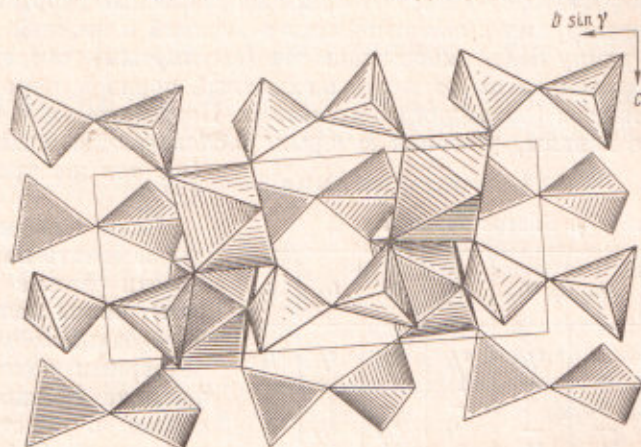


Рис. 2. $K_2ZrSi_2O_7$. Проекция yz в полиэдрах. Выделены параллельные (100) два слоя, в которых шеренги из диортогрупп соединены Zr-октаэдрами в ажурные стенки: светлые — на переднем плане, более темные на заднем

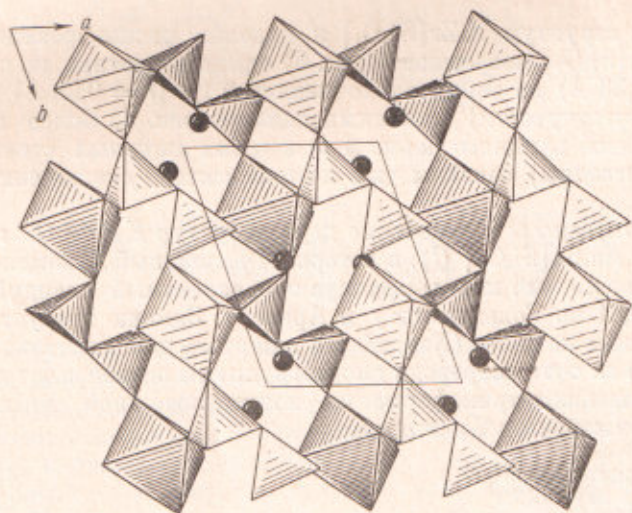


Рис. 3. $Na_2ZrSi_2O_7$. Проекция xy — аналогичная проекции на рис. 1, но замена K на Na искажает мотив и сокращает период b вдвое с исчезновением плоскости скольжения b

плоскостям скольжения b , которыми цепочки и связаны: 1-я и 3-я одной «собственной» плоскостью скольжения и также «собственной» 2-я и 4-я. Между собой цепочки из разных плоскостей связаны и центром симметрии и винтовыми осями 2_1 . Zr-октаэдры своими не занятыми в «собственной» шеренге вершинами участвуют одновременно в двух трансляционно идентичных (по оси z) шеренгах, расположенных ниже (выше) от исходной на $c/2$ (рис. 2).

В этом аспекте структура $K_2ZrSi_2O_7$ представляется укладкой из цепочек-балок, которые все параллельны $[120]$. Торцы их в плоскости (100)

выступают в шахматном порядке, т. е. балки какого-либо уровня (вдоль c) связаны с выше и ниже лежащими общими ребрами.

С архитектурной точки зрения более удобно увидеть в этой структуре параллельные (100) ажурные стенки (две на ячейку на уровнях с $x \approx a/4$ и $3a/4$ (рис. 1 и 2). В этих стенках две лежащие в каждой плоскости скольжения b (на уровнях $c/4$ и $3c/4$) и ими же связанные диортогруппы скрепляются Zr-октаэдрами с аналогичными в верхней и нижней ячейке. Заменяв диортогруппу Si_2O_7 вмещающим ее (вытянутым) октаэдром, найдем, что и в этих стенках имеет место шахматный порядок чередования заселенных полиэдров (октаэдров) с пустотами. Последние вдоль [101] и $[\bar{1}01]$ соединены в каналы, у стенок которых располагаются катионы K_1 и K_2

Таблица 3

$K_2ZrSi_2O_7$. Баланс валентностей

Атомы	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6	O_7
Zr	$2/3$	—	$2/3$	$2/3$	$2/3$	$2/3$	$2/3$
Si_1	1	1	—	1	1	—	—
Si_2	—	1	1	—	—	1	1
K_1	$3/8$	—	—	$1/8$	$1/8$	$2/8$	$1/8$
K_2	—	$2/8$	$2/8$	$1/8$	$1/8$	$1/8$	$1/8$
$\Sigma_{n_i}^{o_i}$	$2^{1/24}$	$2^{1/4}$	$1^{11/12}$	$1^{11/22}$	$1^{11/12}$	$2^{1/24}$	$1^{11/12}$

(на тех же уровнях $\approx c/4$ и $3c/4$).

Если, наоборот, Zr-октаэдр заменить на группу Si_2O_7 (почти равные им по размерам), то мы получим сетку с чередованием восьмерных и четверных колец как в апофиллите. Каждый Zr-октаэдр связан с шестью разными группами Si_2O_7 , и наоборот. Это позволяет считать $(ZrSi_2O_7)^{2-}$ единым анионным каркасом, противопоставляющимся двум катионам K, и подчеркнуто говорить о K-цирконосилкате.

Сравнение структур $K_2Zr[Si_2O_7]$ и недавно расшифрованной⁽⁶⁾ природного $Na_2Zr[Si_2O_7]$ показывает (рис. 3) единство мотива, но замена крупного K ($r = 1,33 \text{ \AA}$) на значительно меньший Na ($r = 0,98 \text{ \AA}$) приводит к сужению (и вытянутости) сплошных каналов рис. 1. Более существенно сокращение вдвое длинного периода b : в своих ажурных стенках группы Si_2O_7 (и Zr-октаэдры) связаны уже не плоскостью скольжения, а просто трансляцией.

Весьма интересно сопоставление двух структур $K_2ZrSi_2O_7$ и $Na_2ZrSi_2O_7$ со структурой $Na_2Sc[Si_2O_7]$ ⁽⁷⁾, в которой 4-валентный Zr заменен на имеющий почти идентичный ионный радиус трехвалентный скандий (Zr — 0,81 (0,79), Sc — 0,81 по Гольдшмидту и Аренсу). Замена требует введения в формулу третьего катиона (Na). Место для этого дополнительного катиона освобождается за счет «перевода диортогрупп» из октаэдра в тригональную призму, что вызывает трансформацию полуторазтажной сетки⁽⁸⁾ $ZrO_6 + Si_2O_7$ в одноэтажную в Sc-силкате.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Чернов, В. Г. Чухланцев и др., Неорг. материалы, 7, № 1 (1971).
² Ю. М. Полежаев, В. Г. Чухланцев, Неорг. материалы, 5, 1828 (1969).
³ С. В. Борисов, Кристаллография, 9, 603 (1964). ⁴ И. М. Руманова, Там же, 3, 664 (1958). ⁵ Н. М. Мустафаев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Там же, 10, 805 (1965). ⁶ А. А. Воронков, Н. Г. Шумяцкая, Ю. А. Пятенко, ЖСХ, 11, № 3 (1970). ⁷ С. М. Скшат, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 184, 337 (1969).
⁸ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, 6, 847 (1961).