

УДК 548.736.5

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

О. С. ФИЛИПЕНКО, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, В. И. ПОНОМАРЕВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО СИЛИКАТА БАРИЯ $Ba_4Si_6O_{16}$

НОВЫЙ ЛЕНТОЧНЫЙ КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЙ РАДИКАЛ $[Si_6O_{16}]_{\infty}$

Хорошо ограненные, прозрачные кристаллы $Ba_2Si_3O_8$ получены при гидротермальном изучении системы $Ba(OH)_2 - SiO_2 - H_2O$ из шихты состава $BaO : SiO_2 = 1,5 : 1$ (¹). Гониометрические данные соответствовали моноклинной голоэдри, что позволило на первом этапе вести расшифровку структуры в рамках центросимметричной группы $P 2_1/b$ (закономерные погасания: $hk0 \div k = 2n + 1$, $00l \div l = 2n + 1$). Параметры, уточненные на дифрактометре ДРОН-1: $a = 12,476 \pm 0,004$ Å; $b = 13,962 \pm 0,005$ Å; $c = 4,688 \pm 3$ Å; $\gamma = 93^\circ 37' \pm 0,003'$ согласуются с ранее указанными (^{2, 3}), $Z = 4$, но ось b удвоена по сравнению с данными (²), где за истинный параметр b был принят ярко выраженный на всех слоевых плоскостях $hk0 - hk6$ псевдопериод $b' = \frac{1}{2}b$.

Использованный при определении структуры трехмерный набор интегральных интенсивностей получен на MoK_{α} -излучении (Zr-фильтр) с дифрактометре ДРОН-1 методом $\theta/2\theta$ в соответствии с (⁴). Установочные углы рассчитаны по уточненным параметрам на ЭВМ Урал-2 (⁵). Использован сферический образец диаметром $0,25 \pm 0,01$ мм, среднее отклонение от сферичности 5%. Интенсивности исправлены на угловые факторы LP , а также учтено поглощение для $\mu R = 4,2$ (⁶). В измеренной $\frac{1}{4}$ части сферы ($\max \sin \theta / \lambda = 1,0$ Å⁻¹) зарегистрировано ~ 1550 отражений с $F^2 \neq 0$.

Для решения структуры основой был трехмерный патерсоновский синтез $P(uvw)$. Скопление пиков на двух уровнях 0 и $\frac{1}{2}$ по c -оси указывало на особое положение атомов Ba ($z \simeq \frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$), т. е. почти на плоскостях скользящего отражения, что и проявилось в псевдопериодичности по оси b . После выявления тяжелых Ba локализация атомов Si и O на первом этапе, в рамках центросимметричной структуры, проводилась по трехмер-

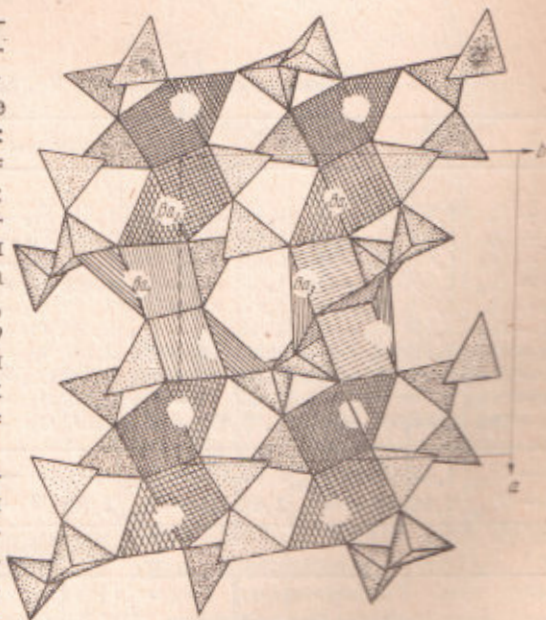


Рис. 1. $Ba_4[Si_6O_{16}]$. Проекция xu структуры (вдоль короткой оси $c = 4,7$ Å). Видны торцы четырех кристаллографически независимых, но сходных двоянных (собственными осями 2_1) колонок (пиластр) из Ba-семивершинников ($Ba_{1,2,3,4}$). Пиластры объединены в рифленые стенки, параллельные (010)-плоскости xz . Также видны торцы кремнекислородных лент, все кристаллографически тождественны, но каждая составлена из трех пироксеноподобных цепочек

Таблица 1

Координаты базисных атомов $Ba_4[Si_6O_{18}]$

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
Ba ₁	0,1420	0,4695	0,7852	O ₄	0,474	0,076	0,315
Ba ₂	0,1475	0,9660	0,8057	O ₅	0,262	0,521	0,311
Ba ₃	0,4214	0,3905	0,2808	O ₆	0,264	0,026	0,295
Ba ₄	0,4137	0,8860	0,3200	O ₇	0,710	0,663	0,300
Si ₁	0,3475	0,6097	0,3422	O ₈	0,708	0,165	0,298
Si ₂	0,3560	0,1100	0,2150	O ₉	0,847	0,323	0,304
Si ₃	0,7190	0,2790	0,3570	O ₁₀	0,850	0,827	0,220
Si ₄	0,7290	0,7740	0,2170	O ₁₁	0,669	0,864	0,388
Si ₅	0,9670	0,3130	0,2070	O ₁₂	0,637	0,350	0,177
Si ₆	0,9795	0,8116	0,2470	O ₁₃	0,995	0,215	0,400
O ₁	0,035	0,415	0,303	O ₁₄	0,004	0,710	0,390
O ₂	0,035	0,914	0,290	O ₁₅	0,298	0,200	0,380
O ₃	0,476	0,581	0,278	O ₁₆	0,680	0,290	0,680

Таблица 2

Межатомные расстояния $Ba_4[Si_6O_{18}]$ (в ангстремах)

Si-тетраэдры											
Si ₁ —O ₃	1,60	Si ₂ —O ₂	1,64	Si ₃ —O ₃	1,61	Si ₄ —O ₇	1,60	Si ₅ —O ₁	1,67	Si ₆ —O ₂	1,57
Si ₁ —O ₅	1,59	Si ₂ —O ₆	1,63	Si ₃ —O ₉	1,69	Si ₄ —O ₁₀	1,64	Si ₅ —O ₉	1,58	Si ₆ —O ₁₄	1,61
Si ₁ —O ₁₂	1,67	Si ₂ —O ₁₁	1,61	Si ₃ —O ₁₂	1,68	Si ₄ —O ₁₁	1,70	Si ₅ —O ₁₃	1,70	Si ₆ —O ₁₀	1,66
Si ₁ —O ₁₆	1,65	Si ₂ —O ₁₅	1,68	Si ₃ —O ₁₆	1,60	Si ₄ —O ₁₅	1,66	Si ₅ —O ₁₄	1,57	Si ₆ —O ₁₃	1,70
O ₃ —O ₅	2,75	O ₂ —O ₆	2,67	O ₃ —O ₉	2,72	O ₇ —O ₁₀	2,82	O ₁ —O ₉	2,60	O ₂ —O ₁₀	2,56
O ₃ —O ₁₂	2,57	O ₂ —O ₁₁	2,84	O ₃ —O ₁₂	2,84	O ₇ —O ₁₁	2,91	O ₁ —O ₁₃	2,84	O ₂ —O ₁₃	2,58
O ₃ —O ₁₆	2,77	O ₂ —O ₁₅	2,90	O ₃ —O ₁₆	2,54	O ₇ —O ₁₅	2,75	O ₁ —O ₁₄	2,63	O ₂ —O ₁₄	2,89
O ₅ —O ₁₂	2,74	O ₆ —O ₁₁	2,56	O ₉ —O ₁₂	2,74	O ₁₀ —O ₁₁	2,48	O ₉ —O ₁₄	2,75	O ₁₀ —O ₁₃	2,54
O ₅ —O ₁₆	2,76	O ₆ —O ₁₅	2,47	O ₉ —O ₁₆	2,75	O ₁₀ —O ₁₅	2,45	O ₁ —O ₁₃	2,50	O ₁₀ —O ₁₄	2,72
O ₁₂ —O ₁₆	2,54	O ₁₁ —O ₁₅	2,59	O ₁₂ —O ₁₆	2,57	O ₁₁ —O ₁₅	2,52	O ₁₃ —O ₁₄	2,52	O ₁₃ —O ₁₄	2,61
(Si—O) _{ср}	1,63	(Si—O) _{ср}	1,64	(Si—O) _{ср}	1,65	(Si—O) _{ср}	1,65	(Si—O) _{ср}	1,63	(Si—O) _{ср}	1,64
(O—O) _{ср}	2,69	(O—O) _{ср}	2,69	(O—O) _{ср}	2,70	(O—O) _{ср}	2,66	(O—O) _{ср}	2,62	(O—O) _{ср}	2,66

Ba-полиэдр

Ba ₁ —O ₁	2,71	Ba ₂ —O ₂	2,85	Ba ₃ —O ₃	2,68	Ba ₄ —O ₂	2,71
Ba ₁ —O ₁	2,86	Ba ₂ —O ₂	2,76	Ba ₃ —O ₃	2,70	Ba ₄ —O ₆	2,79
Ba ₁ —O ₄	2,70	Ba ₂ —O ₆	2,88	Ba ₃ —O ₇	2,99	Ba ₄ —O ₂	2,74
Ba ₁ —O ₁	2,82	Ba ₂ —O ₆	2,83	Ba ₃ —O ₇	2,85	Ba ₄ —O ₂	2,78
Ba ₁ —O ₅	2,75	Ba ₂ —O ₁₀	2,91	Ba ₃ —O ₁₃	2,83	Ba ₄ —O ₈	2,78
Ba ₁ —O ₅	2,95	Ba ₂ —O ₂	2,91	Ba ₃ —O ₃	2,71	Ba ₄ —O ₈	2,95
Ba ₁ —O ₉	2,89	Ba ₂ —O ₈	2,65	Ba ₃ —O ₅	2,79	Ba ₄ —O ₁₆	2,74
(Ba—O) _{ср}	2,81	(Ba—O) _{ср}	2,80	(Ba—O) _{ср}	2,83	(Ba—O) _{ср}	2,79

ным распределениям электронной плотности $\rho(xyz)$. Положения 8 Ba, 12 Si и 28 из 32 атомов O согласовывались на данном этапе с общими четырехкратными комплексами федоровской группы $P2_1/b$, но на стадии кристаллохимического анализа структуры возникло сомнение в правильности выбора группы $P2_1/b$, тем более что особые положения тяжелых атомов могли привести (и привели, как показал дальнейший подсчет модели) к псевдопогасаниям в отражениях $hk0 \div k = 2n + 1$.

Позициям атомов Ba, Si и O, уточненным по серии трехмерных $\rho(xyz)$ с последующим м.н.к. по группе $P2_1$, отвечали межатомные расстояния и баланс валентностей, достаточно хорошо согласующиеся с обычными в си-

ликалах. В табл. 1, 2 приведены координаты базисных атомов и рассчитанные по ним межатомные расстояния, которым соответствует заключительный фактор $R_{\text{int}} = 8\%$ по 1550 ненулевым независимым отражениям при $B = 0,5 \text{ \AA}^{-2}$. Все вычисления выполнялись по программам комплекса K-68 (7).

Координация 4 независимых атомов Ва семерная: типичная для крупных катионов комбинация тригональной призмы с полдуктаэдром (8-10). Ва₂-з-семи-вершинники более деформированные. Трансляционно идентичные Ва-полиэдры по общим почти горизонтальным ребрам сочленены в тянущиеся вдоль оси с цепочки, которые, в свою очередь, сдвоены общими наклонными ребрами (а кристаллографически винтовой осью 2₁) в единую пиластру. Соседние пиластры из кристаллографически независимых Ва-полиэдров объединены в рифленую стенку, параллельную грани (010)-плоскости xz (рис. 1), сходную со сплошными стенками из Са-, Се-семивершинников, например, в структуре рингита (10). Ось b пересекается двумя такими почти идентичными стенками, что явилось причиной псевдопериодичности. Согласно простиранию рифленых слоев, вдоль оси c протянулись широкие нового типа кремнекислородные ленты

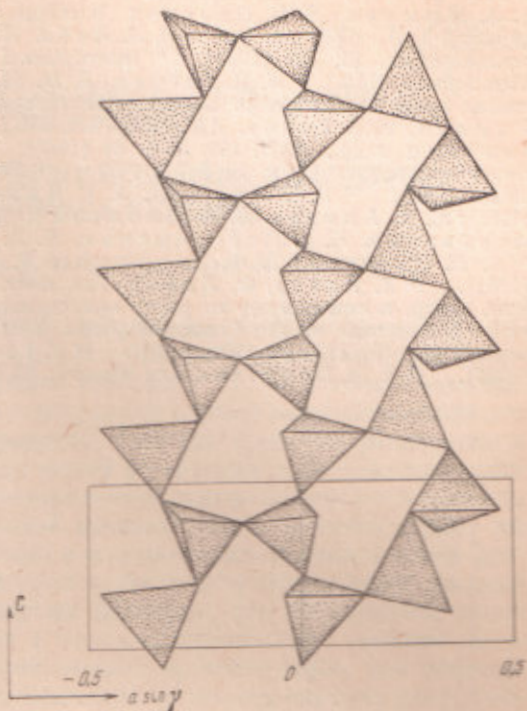


Рис. 2. Новый бесконечный в одном измерении кремнекислородный радикал: три пироксеноподобные цепочки слились в тройную ленту с потерей у средней цепочки двух О (на звено) $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty + [\text{Si}_2\text{O}_{4+2}]_\infty + [\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty = [\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty + 2\text{O}$

состава $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty$ (рис. 2). Генетически лента $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty$ может быть представлена как утроенная пироксенового типа метацепочка $[\text{Ge}_2\text{O}_6]_\infty$ в β -BaGeO₃ полярная (11), и тем самым весьма характерная* для цинковых силикатов (12). Была указана (13-15) возможность конденсации (полимеризации) четырех и соответственно пяти таких цепочек с образованием четверных лент в Ba₅[Si₈O₂₁] и пяттерных в Ba₆[Si₁₀O₂₆]. В ленте $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty$ две составляющие ее наружные пироксеновые цепочки характеризуются псевдоосью 2₁, тогда как средняя подчиняется псевдоплоскости скольжения c . Звеньями ленты можно считать и деформированные шестерные (дитригональные) кольца. Решением настоящей структуры подтверждается предположение (13, 14) о том, что Ba₂Si₂O₈ должен быть членом гомологического ряда Ba_{n+1}Si_{2n}O_{5n+1}, возглавляемого аналогом высокотемпературного метагерманата Ba₂Si₂O₈ (15, 16) и завершаемого слоистым силикатом санборнитом Ba₂Si₄O₁₀ ($n = \infty$) (17). Ленту $(\text{Si}_6\text{O}_{18})_\infty$ можно рассматривать и как вырезку из санборнитовой сетки вдоль оси c (4,64 Å).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 XI 1970

* Ее характерная особенность в том, что параллельно оси цепочки Si-тетраэдры располагают не ребра, а свои высоты, и это сокращает период c до 4,7 Å против (пироксенового) 5,2 Å.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. С. Филиппенко, Б. Н. Литвин и др., Кристаллография, 15, в. 4, 863 (1970).
- ² H. Katscher, F. Liebau, Naturwiss., 52, 18, 542 (1965).
- ³ R. S. Roth, E. M. Levin, J. Res. Nat. Bur. Stand., 62, 5, 193 (1959).
- ⁴ Д. М. Хейкер, В. А. Мымрин, И. И. Яковлев, В сборн. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1, Л., 1967, стр. 39.
- ⁵ Э. Л. Лубе, Л. А. Бутман, Д. М. Хейкер, Кристаллография, 12, 710 (1967).
- ⁶ International Tables for X-ray Crystallography, 2, Birmingham, 1952.
- ⁷ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрип, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968.
- ⁸ Р. М. Ганиев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 190, № 4, 831 (1970).
- ⁹ А. В. Чичагов, В. С. Коваленко и др., ДАН, 189, № 1, 88 (1969).
- ¹⁰ В. И. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, 12, в. 5, 847 (1967).
- ¹¹ W. Hilmer, Acta crystallogr., 15, 11, 11019 (1962).
- ¹² В. В. Илюхин, А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, 171, № 6 (1966); С. Т. Амиров, А. В. Никитин и др., ДАН, 177, № 1 (1967); Д. Ю. Пущаровский, Е. А. Победимская, Н. В. Белов, ДАН, 185, № 5, 1045 (1969).
- ¹³ А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, Р. Г. Гребенщиков, ДАН, 140, 811 (1961).
- ¹⁴ Х. Качер, Ф. Либбау, Тез. докл. на VII Международн. кристаллографич. конгр. и симпозиуме по росту кристаллов, «Наука», 1966, стр. 61.
- ¹⁵ H. Katscher, Abstracts of the Communications. VIII Intern. Congress and Symposium on Crystal Growth, XII—23, 1969, p. 107.
- ¹⁶ F. Liebau, Neues Jahrb. Mineral., 94, 1209 (1960).
- ¹⁷ R. M. Douglass, Am. Mineral., 43, 517 (1968).