

А. Н. КОРНЕВ, Б. А. МАКСИМОВ, В. В. ЛИДЕР, В. В. ИЛЮХИН,  
академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$**

Исследованный силикат получен при изучении гидротермальной кристаллизации в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и первоначально был отнесен к соединениям типа  $\text{Na}_x\text{Pr}_y\text{Si}_z\text{O}_q$ .

Выбор триклинной ячейки по Делоне <sup>(1)</sup> приводит к параметрам  $a = 6,94$ ;  $b = 7,87$ ;  $c = 9,89$  Å;  $\alpha = 102^\circ 8'$ ;  $\beta = 102^\circ 8'$ ;  $\gamma = 115^\circ 42'$ , и предварительное испытание на центр инверсии \* и последующее с использованием интегральных тестов для слоевых  $0kl$ ,  $3kl$  были в пользу centrosymmetrichности. Структурное определение также подтвердило федоровскую группу  $P\bar{1}$ .

Вытянутые вдоль  $[100]$  прозрачные цвета морской волны кристаллы нового силиката обладают неясной спайностью по  $(001)$ .

Для рентгеновского анализа использовался монокристалл  $0,48 \times 0,30 \times 0,18$  мм<sup>3</sup>. Экспериментальный набор интенсивностей дали ненулевые отражения  $0kl - 5kl$ ;  $h0l - h2l$ ;  $hk0$  (КФОР, Mo  $K_\alpha$ -излучение) с оценкой по маркам почернения (2<sup>1/4</sup>-шкала). Все последующие расчеты выполнены по комплексу программ «Кристалл» <sup>(2)</sup>.

Отсутствие на трехмерной функции Патерсона  $P(u, v, w)$  системы резко выраженных по мощности пиков Pr — Pr (которых следовало ожидать для предполагаемого набора атомных рассеивателей с порядковыми номерами 59; 14; 11; 8) заставило усомниться в наличии Pr в химической формуле исследуемого соединения и вернуться к уточнению его качественного химического состава. Рентгеноспектральный анализ тщательного отобранных монокристаллов выявил Cu > 10% и Si при полном отсутствии Pr. Содержание  $\text{Na}_2\text{O} \sim 12\%$  определено на пламенном фотометре ФПФ-58 (Л. Н. Тиунова, МГУ, геофак) и, тем самым, указанное соединение было классифицировано как новый медный силикат натрия \*\*, но не Na, TR-силикат.

В силу вышеизложенного расшифровка данного соединения проводилась без знания химической формулы. На первом этапе содержимое ячейки было разбито на две группы в соответствии с атомными факторами: A — Cu ( $Z = 29$ ) и Si ( $Z = 14$ ), а также B — Na ( $Z = 11$ ) и O ( $Z = 8$ ). Пять более тяжелых \*\*\* атомов Cu + Si (группа A) выделены из трехмерной функции Патерсона. Атомы Na и O (их количество и координаты) локализованы из серии трехмерных синтезов электронных плотностей.

Первоначально для группы A использовалась атомная кривая  $f_{\text{Si}}$ , а для группы B атомная кривая  $f_{\text{O}}$ . Дифференциация внутри каждой группы уверенно выполнена при анализе межатомных расстояний катион — анион.

Заключительные значения уточненных методом наименьших квадратов ( $R_{\text{hkl}} \approx 9,6\%$ ) 51 позиционного параметра вместе с индивидуальными теп-

\* Пьезоэффект не обнаружен (физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова).

\*\* Появление этого соединения среди продуктов гидротермального синтеза в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  можно объяснить частичным растворением медных вкладышей при  $T \sim 450^\circ \text{C}$ ,  $P \sim 1500$  ат.,  $C_{\text{NaOH}} = 40\%$ .

\*\*\* Существенными аргументами отнесения Si в группу A и Na в группу B были также концентрированность электронной массы в первом ( $r = 0,39$  Å) и размазанность ее во втором ( $r = 0,98$  Å).

ловыми поправками, на которых существенно сказалось поглощение (так как  $2 \leq \mu R \leq 3$ ) приведены в табл. 1. Последний синтез электронной плотности, рассчитанный по координатам табл. 1, особенно выпукло отражает модель структуры. При практически отсутствующих пиках-«паразитах» соотношения высот пиков на сечениях  $\rho(xyz)$  удовлетворительно соответствуют атомным номерам.

Экспериментально измеренная плотность  $d_0 \approx 2,9$  вполне удовлетворительно согласуется с рассчитанной  $d_x \approx 2,95$ , и тем самым подтвержда

Таблица 1

Координаты атомов в структуре  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Cu	0,241	0,287	0,426	-0,280	O <sub>5</sub>	0,414	0,368	0,818	0,404
Si <sub>1</sub>	-0,237	0,060	-0,193	-0,154	O <sub>6</sub>	0,335	0,177	0,266	-0,320
Si <sub>2</sub>	0,414	0,656	0,264	0,072	O <sub>7</sub>	0,244	0,604	0,859	0,226
Si <sub>3</sub>	0,185	0,378	0,748	-0,045	O <sub>8</sub>	0,046	0,780	0,720	0,350
Si <sub>4</sub>	-0,077	0,293	0,147	-0,184	O <sub>9</sub>	0,114	0,352	0,581	0,272
O <sub>1</sub>	0,471	0,647	0,431	0,153	O <sub>10</sub>	0,160	0,466	0,143	-0,030
O <sub>2</sub>	0,584	0,134	-0,259	0,130	Na <sub>1</sub>	0,342	0,237	0,017	0,740
O <sub>3</sub>	0,005	0,207	-0,207	0,667	Na <sub>2</sub>	0,266	0,729	0,580	0,573
O <sub>4</sub>	0,199	0,904	0,017	0,340					

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , Å

Cu-полиэдр	Na <sub>1</sub> -полиэдр	Na <sub>2</sub> -полиэдр	Si <sub>1</sub> -тетраэдр
Cu — O <sub>1</sub> <sup>*</sup> = 1,96	Na <sub>1</sub> — O <sub>4</sub> <sup>*</sup> = 2,28	Na <sub>2</sub> — O <sub>8</sub> = 2,40	Si <sub>1</sub> — O <sub>6</sub> <sup>*</sup> = 1,55
— O <sub>8</sub> <sup>*</sup> = 1,96	— O <sub>5</sub> <sup>*</sup> = 2,43	— O <sub>1</sub> = 2,47	— O <sub>3</sub> = 1,63
— O <sub>9</sub> = 2,02	— O <sub>7</sub> <sup>*</sup> = 2,46	— O <sub>9</sub> = 2,50	— O <sub>4</sub> <sup>*</sup> = 1,63
— O <sub>6</sub> = 2,02	— O <sub>6</sub> = 2,58	— O <sub>6</sub> <sup>*</sup> = 2,55	— O <sub>2</sub> <sup>*</sup> = 1,66
— O <sub>1</sub> = 2,46	— O <sub>5</sub> <sup>*</sup> = 2,60	— O <sub>9</sub> = 2,59	
	— O <sub>3</sub> = 2,73	— O <sub>2</sub> <sup>*</sup> = 2,69	
	— O <sub>10</sub> = 2,86		
Si <sub>2</sub> -тетраэдр	Si <sub>3</sub> -тетраэдр	Si <sub>4</sub> -тетраэдр	
Si <sub>2</sub> — O <sub>2</sub> <sup>*</sup> = 1,62	Si <sub>3</sub> — O = 1,55	Si <sub>4</sub> — O <sub>8</sub> <sup>*</sup> = 1,54	
— O <sub>1</sub> = 1,63	— O <sub>3</sub> <sup>*</sup> = 1,58	— O <sub>10</sub> = 1,61	
— O <sub>10</sub> = 1,64	— O <sub>5</sub> = 1,65	— O <sub>4</sub> <sup>*</sup> = 1,68	
— O <sub>5</sub> <sup>*</sup> = 1,66	— O <sub>7</sub> = 1,66	— O <sub>7</sub> <sup>*</sup> = 1,68	

ется установленная нами химическая формула  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . Основные межатомные расстояния приведены в табл. 2.

Кристаллохимическая характеристика  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  четко выступает на проекциях  $xz$  и  $yz$  (рис. 1) с центральным компонентом — трубчатым кремнекислородным радикалом  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$ , который впервые был зафиксирован в структуре природного К, Fe, Na-силиката фенаксита<sup>(3)</sup>. Как и в последнем, этот трубчатый радикал  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$  воспринимается наиболее наглядно (рис. 1а) как результат конденсации «плащамы» двух власовитовых цепочек<sup>(4)</sup> по схеме  $2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty - 2\text{O} = [\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$ . Эта конденсация формально осуществляется квазишлюской симметрии, в результате чего два ортотетраэдра между диортогруппами в исходной власовитовой цепочке связываются с аналогичными тетраэдрами другой власовитовой цепочки в диортогруппы (рис. 1б), оси которых перпендикулярны основному направлению цепочек (рис. 1а). Геометрия трубчатого радикала  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$  в железном фенаксите  $\text{FeNaK}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  и медном  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  в целом оди-

накова, но за счет замены К на Na происходит некоторое «сплющивание» трубчатого радикала.

У К в фенаксите к.ч. 10 с расстояниями К—О = 2,73—3,41 Å, у соответствующего Na в  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  к.ч. 7 с расстояниями Na—О = 2,28—2,86 Å.

Отлична от фенаксита координация и тех Na, которые располагаются между кремнекислородными радикалами, их к.ч. 6 и расстояния Na—О = 2,40—2,69 Å, в то время как в фенаксите у Na к.ч. 5 (полуоктаэдры), и расстояния Na—О = 2,44—2,79 Å. Cu, подобно Fe в фенаксите, находится в окружении 5 анионов\*, четыре на расстояниях 1,95—2,00 Å, пятый лиганд отстоит на 2,46 Å. В обеих сравниваемых структурах две соседние кремнекислородные трубки связаны центром симметрии.

Расшифровка кристаллической структуры  $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , точнее  $\text{Na}_4\text{Cu}_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ , утверждает позиции недавно инвентаризированного в

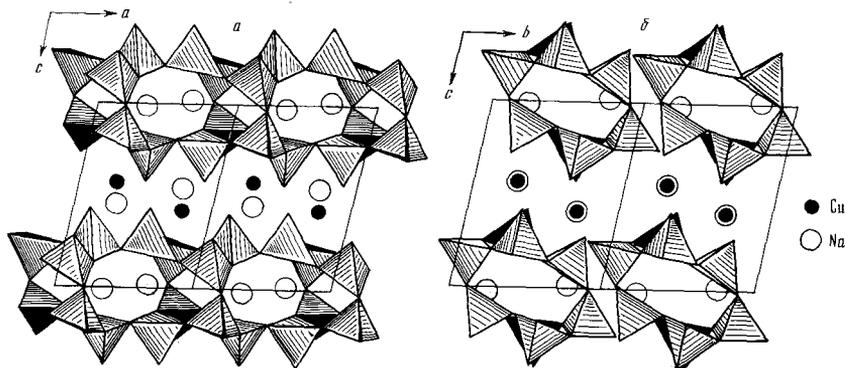


Рис. 1.  $\text{Na}_2\text{Cu}$ -диметасиликат. Проекция кристаллической структуры на плоскости  $xz$  (а) и  $yz$  (б)

земных породах трубчатого фенакситового радикала также и в экспериментальной минералогии. Еще раз подчеркивается необходимость различать диметасиликатные радикалы, бесконечные в одном измерении,  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$ , от бесконечных в двух измерениях сеток  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$ .

В заключение авторы выражают благодарность Б. Н. Литвину и С. А. Федосовой за любезно предоставленные кристаллы, а также В. П. Головачеву и Э. А. Кузьмину за обсуждение результатов.

Институт кристаллографии:  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
5 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> International Tables for X-Ray Cryst., 1, 1952, p. 530. <sup>2</sup> А. Б. Товбис, Б. М. Щедрип, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, 1, М., 1968. <sup>3</sup> В. П. Головачев, Кандидатская диссертация, М., 1970. <sup>4</sup> Ю. А. Пятенко, А. А. Воронков, ДАН, 141, 958 (1961). <sup>5</sup> Н. В. Белов, Мш. сборн. Львовск. Гос. унив., 19, в. 1, 3 (1965).

\* Которое характеризует именно Cu в ряде соединений (5).