

Н. Г. ШУМЯЦКАЯ, В. А. БЛИНОВ, А. А. ВОРОНКОВ,
В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Тi-ВАДЕИТА

В 1970 г. при изучении гидротермальной кристаллизации в системе $\text{KOH}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (параметры синтеза: $T = 350-450^\circ\text{C}$, $P = 500-2000$ атм., $C_{\text{кон}} = 10-30\%$) нами была выделена фаза *, оказавшаяся титановым аналогом Zr-минерала вадеита $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$.

Кристаллы Ti-вадеита бесцветны, прозрачны, оптически одноосны, $N_o = 1,704$. Наиболее часты шестиугольные пластинки размером до 1–2 мм. Рентгенметрия монокристаллов подтвердила гексагональную симметрию. Параметры ячейки (табл. 1) хорошо согласуются с ранее установленными также для синтетического продукта (¹, ²).

И.-к. спектр поглощения (UR-10, KBr-подложка, диапазон $3800-3000\text{ см}^{-1}$ и $2000-400\text{ см}^{-1}$) по (³, ⁴) достаточно характерен для кольчатых Si-радикалов (рис. 1), он указывал на возможность весьма редкой для силикатов изоструктурности Ti- и Zr-формульных аналогов (несмотря на тенденцию Ti к пятерной координации и Zr к семерной). Это было дополнительным стимулом для полного рентгеноструктурного исследования синтетического Ti-вадеита.

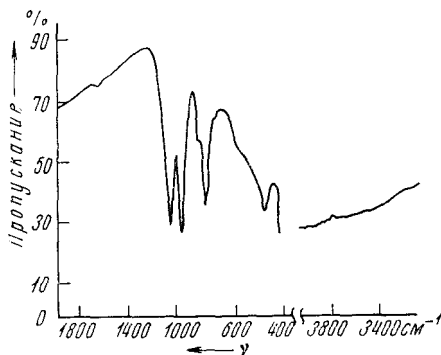


Рис. 1. И.-к. спектр $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$

Рентгеновская группа вадеита $6/m P6_3/-$ с двумя фёдоровскими $C_{6h}^2 = P6_3/m$ и $C_6^6 = P6_3$ подтверждена по разверткам $0kl-4kl$ и $hk0-hk5$ (КФОР, MoK_α -излучение). За исходную (по аналогии с (⁵)) была принята голоэдрическая $P6_3/m$. Интенсивности оценены по шкале марок почернения с шагом $2^{1/4}$. Патерсоновский синтез $P(uvw)$ и последующие $\rho(xy)$, $\rho(yz)$ и $\rho(xyz)$ подтвердили вадеитовый мотив структуры (⁵). На заключительной стадии уточнения методом наименьших квадратов (⁶) координат базисных атомов были исключены 23 самых сильных рефлекса (под малыми углами θ) с «испорченными» (за счет экстинкции) интенсивностями. Итоговые значения позиционных и тепловых параметров при $R = 0,088$ и $B_{\text{общ}} = 1,17 \text{ \AA}^2$ (с учетом всех рефлексов $R = 0,086$, $B = 1,35 \text{ \AA}^2$) приведены в табл. 2, а отвечающие им межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Полное замещение Zr на Ti не привело к принципиальным изменениям в структурном типе вадеита **. Уменьшение ионного радиуса ($r_{\text{Ti}} = 0,64$, $r_{\text{Zr}} = 0,87$) цветного катиона сказалось на параметрах ячейки: более заметно сократился период c ($\sim 3\%$), величина которого связана непосредственно с высотой поставленного на грань Zr(Ti)-октаэдра.

* Качественный химический анализ методом микрозонда указывал на элементы K, Ti, Si, а рентгенофазовый анализ позволил отнести фазу к структурному типу вадеита.

** Для природного Zr-вадеита отмечается присутствие Ti в качестве изоморфной примеси.

Т а б л и ц а 1

Параметры решеток $K_2TiSi_3O_9$ и вадейта $K_2ZrSi_3O_9$

	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Источник
$K_2TiSi_3O_9$	$6,79 \pm 0,03$ 6,772 6,774	$9,87 \pm 0,04$ 9,927 9,922	Наши данные (1) (2)
$K_2ZrSi_3O_9$	$6,893 \pm 0,004$	$10,172 \pm 0,002$	(3)

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов в структуре $K_2TiSi_3O_9$

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{\AA}^2$
Ti	2 (b)	0	0	0	1,02
K	2 (c)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,559 (0,558)	1,63
Si	6 (h)	0,377 (0,389)	0,248 (0,255)	0,250	0,77
O _I	6 (h)	0,487 (0,500)	0,083 (0,100)	0,250	1,22
O _{II}	12 (i)	0,242 (0,263)	0,222 (0,236)	0,109 (0,114)	1,54

Примечание. В скобках приведены параметры вадейта по (3).

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния ($\text{\AA}$)* и валентные углы в структуре $K_2TiSi_3O_9$

Ti-октаэдр	Si-тетраэдр	K-полиэдр
Ti — O _{II} 1,91 (6)	Si — O _I 1,63	K — O _I 3,40 (3)
O _{II} — O _{II} [*] 2,73 (6)	Si — O _I [*] 1,66	K — O _I [*] 3,41 (3)
O _{II} — O _{II} [*] 2,67 (6)	Si — O _{II} 1,63 (2)	K — O _{II} [*] 3,08 (3)
	Среднее 1,64	K — O _{II} [*] 2,81 (3)
O _{II} — Ti — O _{II} [*] 88°35'	O _I — Si — O _I [*] 105°56'	
O _{II} — Ti — O _{II} [*] 91°24'	O _I — Si — O _{II} 110°39'	
O _{II} — Ti — O _{II} [*] 179°59'	O _I [*] — Si — O _{II} 105°30'	
	O _{II} — Si — O _{II} [*] 117°36'	
	Si — O _I — Si 134°03'	

* Согласно (3), межатомные расстояния в структуре вадейта: Zr — O 2,07 $\text{\AA}$; Si — O 1,58—1,60 $\text{\AA}$ при O — O 2,49—2,77 $\text{\AA}$; K — O 2,82 ($\times 3$); 3,06 ($\times 3$) и 3,44 ($\times 3$) $\text{\AA}$.

Подчеркнутые в табл. 2 расхождения в величинах координат атомов (особенно атомов O) следует отнести за счет использования трехмерного экспериментального набора F_{hkl} ² в противовес двумерным данным в (3). С этим также связаны изменения в Si-тетраэдре: Si—O=1,63—1,66 $\text{\AA}$ в $K_2TiSi_3O_9$ и Si—O = 1,58—1,60 $\text{\AA}$ в вадейте; горизонтальное ребро тетраэдра O—O увеличилось до 2,63 $\text{\AA}$ ($K_2TiSi_3O_9$) против 2,49 $\text{\AA}$ в Zr-вадейте, но вертикальное ребро, связывающее цветные октаэдры, практически не меняется (2,78 $\text{\AA}$). Сами октаэдры различаются лишь объемом (в соответствии с разницей в ионных радиусах Zr^{4+} и Ti^{4+}), сохраняя форму, близкую к правильной.

Существенная поправка в ранее предложенной модели вадейта относится к координации щелочного катиона: согласно (3), у иона K^+ — девять ближайших соседей: три тройки атомов O на расстояниях K—O 2,89, 3,06 и 3,44 $\text{\AA}$. У Ti-вадейта имеется еще одна тройка O, удаленных

от К на 3,11 Å и, таким образом, координационное число калия повышается до 12*.

В структурном типе вадеита (⁷, ⁸) можно видеть еще один вариант смешанных каркасов, в которых дискретные M^{4+} -октаэдры совместно с тройными кольцами из Si-тетраэдров образуют трехмерную вязь — комплексный радикал $[M^{4+}(Si_3O_9)]^{2-}_{\infty\infty}$. Составляющие его координационные полиэдры двух сортов связаны между собой одними вершинами, причем на каждом M^{4+} -октаэдре сходится 6 колец $[Si_3O_9]$, расположенных по закону оси 6_3 в двух соседних плоскостях симметрии (рис. 2). Все кольца как бы закручены по часовой стрелке вокруг связывающего их октаэдра и образуют своеобразную «вертушку». При этом три возможные плоскости симметрии кольца (медианы треугольника Si—Si—Si)

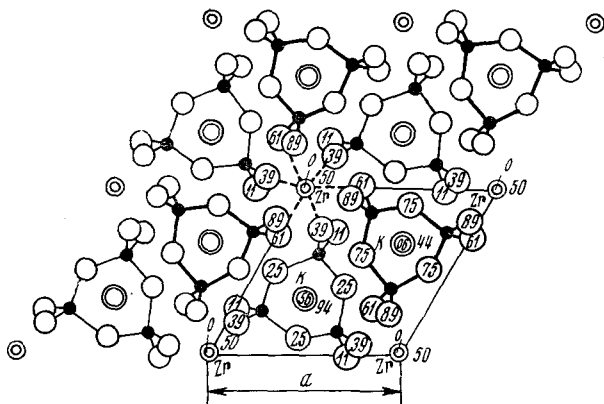


Рис. 2. План структуры Zr-вадеита (⁸). Выделены кольца Si_3O_9 . Связи Zr—O внутри октаэдра отмечены пунктиром. Перекрывающиеся атомы O симметрично смещены, $a = 6,89$ Å

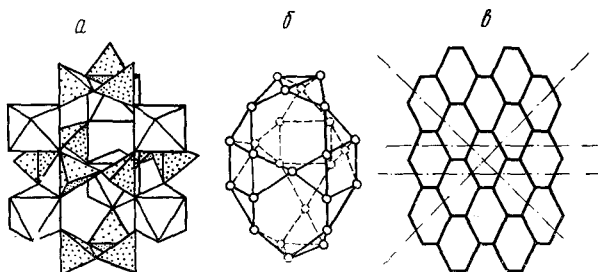


Рис. 3. $K_2TiSi_3O_9$. а — фрагмент смешанного каркаса $[M^{4+}(Si_3O_9)]$, б — геометрия вадеитового фонаря; кружки — центры анионов, расположенных в вершинах полости; в — взаимное расположение пустот в структуре (разрез, параллельный (100)); штрих-пунктиром обозначены направления осей каналов

пересекают длинную диагональ ячейки под произвольным углом, не равным 90° , и, в согласии с «апатитовым» классом симметрии $C_{6h} = 6/m$, в структуре ликвидируются вертикальные меридиональные плоскости симметрии**.

Вдоль главной оси кристалла в каркасе имеет место чередование

* При повторном расчете межатомных расстояний по координатам (⁵) обнаружена такая же дополнительная тройка лигандов и в Zr-вадеите. Ошибочно указано в (⁵) и кратчайшее расстояние К—К (3,3 Å), которое после пересчета стало 3,91 Å.

** В структуре бейтита $BaTiSi_3O_9$ аналогичные кольца двух соседних этажей закручены в противоположную сторону и оказываются строго одно под другим (⁹).

этажей, заселенных одними октаэдрами, с этажами из островных групп $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (рис. 3а). На период с приходится по два таких рыхлых слоя разного сорта. Вдоль нормали к слоям можно выделить бесконечные колонки из чередующихся Ti-октаэдров и пустых тригональных призм — деталь, характерная, в частности, для структуры гранатов (¹⁰).

Наиболее характерной особенностью вадеитового каркаса следует считать крупные фонари с осью вытянутости вдоль *c* (рис. 3а, б). Сверху и снизу каждая полость ограничена двумя трансляционно-идентичными кольцами $[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Центральный пояс фонаря, совпадающий с плоскостью симметрии *m*, оторочен тремя горизонтальными «диортогруппами», принадлежащими трем разным островам $[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Выше и ниже центрального пояса располагаются две тройки октаэдров, связанные между собой плоскостью *m*.

Помимо двух узких треугольных окон в основании и в «потолке», описанный фонарь имеет по экватору 3 окна прямоугольного сечения ($3 \times 2,6 \text{ \AA}^2$) и 6 широких ($\max d = 5,4 \text{ \AA}$) окон псевдогексагональной формы, расположенных на уровне двух октаэдрических этажей. Каждая полость по всем своим гексагональным окнам непосредственно контактирует с шестью соседними фонарями того же типа, которые окружают первую по закону оси $\bar{b}$. Кроме того, сверху и снизу по треугольным окнам она граничит еще с двумя трансляционно-идентичными полостями. Вся структура пронизана бесконечными каналами псевдогексагонального сечения, они проходят параллельно горизонтальным ребрам элементарной ячейки, а также параллельно косым диагоналям $[101]$, $[10\bar{1}]$, $[011]$, $[01\bar{1}]$, $[111]$ и $[11\bar{1}]$.

Внутри каждого фонаря по два катиона К располагаются на оси $\bar{b}$ по обе стороны от центрального сечения (плоскости *m*) на расстоянии 3,76 Å один от другого. Расстояние же К—К между атомами, разделенными трехчленным кольцом $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и, следовательно, принадлежащими соседним фонарям, в пределах одной ячейки равно 6,11 Å.

К первой координационной сфере K^+ можно отнести 12 лигандов, распределенных по четырем уровням и составляющих 4 тройки анионов, связанных с осью 3. Наиболее удалены от K^+ (на 3,40 и 3,11 Å) атомы О, образующие треугольные «дырки» в основании и вершине фонаря, а также мостиковые О описанных выше горизонтальных «диортогрупп» центрального пояса. На тех и других анионах сходится по два атома Si и, таким образом, их заряд полностью скомпенсирован, и поэтому вполне закономерно некоторое увеличение соответствующих расстояний К—О. Прочие связи К—О имеют нормальную длину 2,81 и 3,08 Å.

В заключение отметим, что, хотя в образовании каждой полости принимают участие 27 атомов О (рис. 3б), непосредственно контактирует с двумя заселяющими данный фонарь катионами К лишь 21 анион. Остальные шесть, за счет описанной выше деформации каркаса (закручивание колец $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ вокруг M^{4+} -октаэдров), оказываются в сфере влияния щелочных катионов соседних полостей.

Авторы выражают благодарность И. И. Плюсниной за помощь при изучении и-к. спектров синтетического Ti-вадеита.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Abraham, O. W. Flörke, K. Krumbholz, Fortschr. d. Mineral., 49, № 1, 5 (1971). ² I. Choisnet, A. Deschanvres, B. Raveau, C. R., C, 273, № 22, 1504 (1971). ³ P. Tarte, Doct. diss., Bruxelles, 1965. ⁴ И. И. Плюснина, ЖСХ, 2, № 3, 330 (1961). ⁵ D. E. Henshaw, Mineral. Mag., 30, 585 (1955). ⁶ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Кристаллография, 15, 1127 (1970). ⁷ Н. В. Белов, Минералогический сборн. Львовск. гос. ун-в., № 17, 24 (1963). ⁸ W. L. Bragg, G. F. Claringbull, Crystal Structures of Minerals, London, 1965. ⁹ W. H. Zachariasen, Zs. Kristallogr., 74, 139 (1930). ¹⁰ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.