

Е. Л. БЕЛОКОНЕВА, П. А. САНДОМИРСКИЙ, М. А. СИМОНОВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАДМИЕВОГО ПЕКТОЛИТА $\text{NaHCd}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$

Объект нашего исследования — кристаллы синтетического Na , Cd -силиката, условно названные фазой Р, выделены в лаборатории гидротермального синтеза Института Кристаллографии АН СССР Б. Н. Литвиным и О. К. Мельниковым среди продуктов кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾ при малых концентрациях щелочи (6—12 вес. %).

Сопоставление межплоскостных расстояний и параметров триклинной ячейки * $a=7,847\pm 0,002$, $b=6,980\pm 0,002$, $c=6,920\pm 0,002$ Å, $\alpha=90^\circ 24' \pm 01'$, $\beta=94^\circ 36' \pm 01'$, $\gamma=102^\circ 48' \pm 01'$ с соответствующими данными для Са-силикатов (с учетом близости ионных радиусов Cd^{2+} (0,97 Å) и Ca^{2+} (0,99 Å)) позволило предположить структурную аналогию фазы Р с минералом группы волластонита — пектолитом $\text{NaHCd}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Результаты химического анализа: $\text{Na}_2\text{O}-6,5\%$, $\text{CdO}-52,7\%$, $\text{SiO}_2-38,8\%$, $\text{H}_2\text{O}-1,6\%$, $\Sigma=96,6\%$ удовлетворительно укладываются в формулу $\text{NaHCd}_2\cdot[\text{Si}_3\text{O}_9]$, т. е. в пользу отмеченной аналогии. При удельном весе $d=4,0$ г/см³ в ячейке указанных размеров содержится $Z=2$ единицы $\text{NaHCd}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$.

Основным экспериментальным материалом для структурной расшифровки были отражения с кфорограмм $h0l-h6l$, $hk0$ (Мо-излучение, 1100 независимых ненулевых отражений, $\max \sin \theta/\lambda=0,92$ Å⁻¹). Их интенсивности оценивались по маркам почернения с шагом 2^{1/2}.

Таблица 1

Координаты атомов $\text{NaHCd}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j
Cd_1	0,138 ₈	0,409 ₉	0,855 ₂	0,77	O_1	0,070	0,393	0,164	—0,20
Cd_2	0,160 ₃	0,916 ₆	0,866 ₆	0,69	O_2	0,053	0,887	0,189	1,08
Na	0,446	0,746	0,654	1,06	O_3	0,406	0,539	0,283	1,18
Si_1	0,211	0,402	0,336	1,05	O_4	0,394	0,899	0,281	1,27
Si_2	0,219	0,954	0,346	1,03	O_5	0,339	0,203	0,879	1,56
Si_3	0,453	0,737	0,140	0,64	O_6	0,328	0,708	0,942	1,32
					O_7	0,181	0,495	0,547	0,61
					O_8	0,165	0,855	0,555	1,47
					O_9	0,261	0,189	0,387	1,33

Анализ патерсоновских проекций $P(uw)$ и $P(vw)$ показал достаточно вероятное центросимметричное расположение более тяжелых Cd и Si , что позволило на первых этапах вести расшифровку структуры в рамках центросимметричной федоровской группы $C_4^1=PI$, которая и подтвердилась в дальнейшем ходе анализа (пьезоэффект у кристаллов фазы Р не обнаружен). Атомы кислорода и натрия однозначно локализованы и дифференцированы на основе трехмерных распределений электронной плотности

* Определены методом качания (камера РКОП, Мо-излучение) и уточнены на автоматическом дифрактометре Р1 «Синтекс».

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре $\text{NaHCD}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$, Å

Si-тетраэдры			Cd-октаэдры			Na-полиэдр	
Si ₁ — O ₁ 1,55 O ₃ 1,68 O ₇ 1,65 O ₉ 1,65	Si ₂ — O ₂ 1,61 O ₄ 1,60 O ₈ 1,65 O ₉ 1,62	Si ₃ — O ₃ 1,70 O ₄ 1,65 O ₅ 1,61 O ₆ 1,60	Cd ₁ — O ₁ 2,25 O ₁ ' 2,39 O ₂ ' 2,25 O ₅ 2,33 O ₆ 2,34 O ₇ 2,26	Cd ₂ — O ₁ ' 2,49 O ₂ 2,39 O ₂ ' 2,44 O ₅ 2,17 O ₆ 2,21 O ₈ 2,20	Na — O ₃ 2,90 O ₃ ' 2,54 O ₄ 2,83 O ₄ ' 2,54 O ₆ 2,26 O ₇ ' 2,46 O ₈ 2,53 O ₉ ' 2,28		
Si ₁ — O 1,63	Si ₂ — O 1,62	Si ₃ — O 1,64	Cd ₁ — O 2,30	Cd ₂ — O 2,32	Na — O 2,54		
O ₁ — O ₃ 2,67 O ₇ 2,76 O ₉ 2,69 O ₃ — O ₇ 2,61 * O ₉ 2,59 * O ₇ — O ₉ 2,62	O ₂ — O ₄ 2,68 O ₈ 2,64 O ₉ 2,66 O ₄ — O ₈ 2,69 * O ₉ 2,60 * O ₈ — O ₉ 2,60	O ₃ — O ₄ 2,54 * O ₅ 2,70 O ₆ 2,73 O ₄ — O ₅ 2,67 O ₆ 2,65 O ₅ — O ₆ 2,74	O ₁ — O ₁ ' 2,99 ** O ₂ ' 3,07 ** O ₅ 3,46 O ₆ 3,14 O ₁ ' — O ₂ ' 3,48 O ₇ 3,13 O ₆ 3,07 ** O ₂ ' — O ₅ 3,00 ** O ₇ 3,50 O ₃ — O ₆ 3,57 O ₇ 3,42 O ₆ — O ₇ 3,11 ***	O ₁ ' — O ₂ 3,07 ** O ₂ ' 3,51 O ₆ 3,07 ** O ₈ 3,06 O ₂ — O ₂ ' 3,21 ** O ₅ 3,62 O ₆ 3,30 O ₂ ' — O ₅ 3,00 ** O ₈ 3,34 O ₅ — O ₆ 3,47 O ₈ 3,28 O ₆ ' — O ₈ 3,15 ***	O ₃ — O ₃ ' 3,34 O ₄ 2,54 * O ₉ ' 3,52 O ₇ 2,61 * O ₃ ' — O ₆ 3,44 O ₇ 3,41 O ₉ ' 2,59 * O ₄ — O ₄ ' 3,47 O ₉ ' 3,57 O ₈ 2,69 * O ₄ ' — O ₆ 3,55 O ₈ 3,59 O ₉ ' 2,60 * O ₆ — O ₇ 3,11 *** O ₈ 3,15 *** O ₇ — O ₈ 2,54		
O — O 2,66	O — O 2,65	O — O 2,67	O — O 3,25	O — O 3,26	O — O 3,18		

Примечание. Одной звездочкой отмечены Na-полиэдры и Si-тетраэдры. двумя — Cd-октаэдры ($\text{O}_1 - \text{O}_1'$ и $\text{O}_2 - \text{O}_2'$ — общие ребра октаэдров $\text{Cd}_1 - \text{Cd}_1'$, $\text{Cd}_2 - \text{Cd}_2'$, связанных центром инверсии). тремя — Cd-октаэдры и Na-полиэдры.

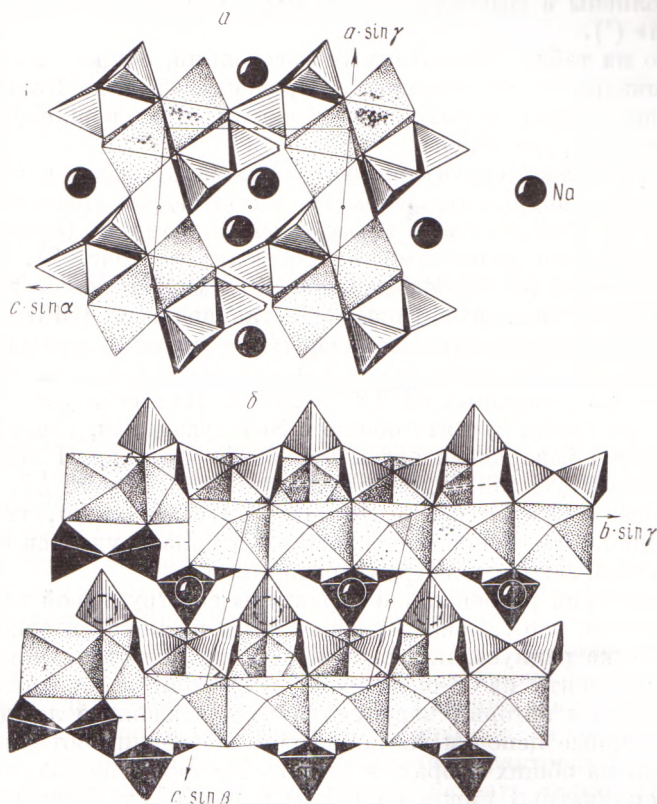


Рис. 1. $\text{NaHfCd}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (фаза P). а — проекция вдоль псевдомоноклинной оси b ; б — проекция yz , пунктиром отображена вероятная водородная связь

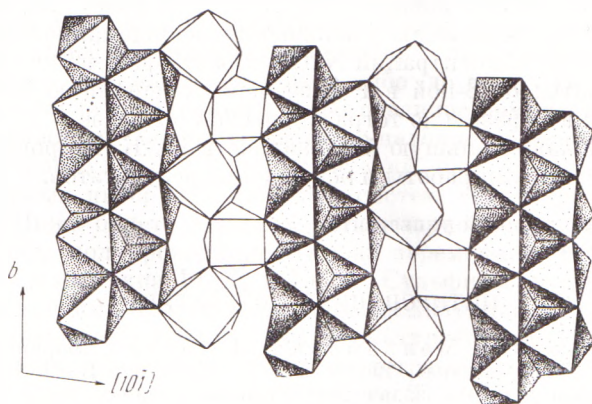


Рис. 2. $\text{NaHfCd}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (фаза P). Параллельные грани (101) стенки из Cd-октаэдров и Na-полиэдров

$\rho(xyz)$, построенных по вкладам найденных по проекциям атомов Cd_{1-2} , Si_{1-3} .

Уточнение скомпанованной структурной модели выполнено на основе трехмерного массива интенсивностей методом наименьших квадратов в изотропном приближении в рамках группы $P\bar{1}$. Заключительные координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки приведены в табл. 1. Соответствующий фактор расхождимости $R_{hkl}=13,8\%$. Все

расчеты выполнены в Вычислительном центре МГУ на ЭВМ по программе «Кристалл» ⁽²⁾.

Как видно из табл. 2 межатомных расстояний, общие ребра Cd-октаэдров, Na-полиэдров и Si-тетраэдров укорочены (правило Полинга), а соответствующие «радиусы» катионов до кислородных вершин, общих для смежных полиэдров, увеличены.

Стержневой основой структуры $\text{NaHCd}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$, так же как и пектолита, можно считать двурядные ленты из Cd-октаэдров, вытянутые вдоль оси *b* (рис. 1) и объединяемые в бесконечные стенки (прошивающими их) зигзагообразными цепочками из Na-полиэдра (рис. 2). Соседние — вдоль оси *b* — стенки жестко сцементированы между собой вытянутыми вдоль той же оси *b* волластонитовыми метаципечками $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ (рис. 1).

В фазе Р координационный полиэдр Na — это искаженный томсоновский куб, в котором Na имеет шесть ближайших соседей на расстояниях 2,26—2,54 Å и два удаленных на 2,83 и 2,90 Å. Из шести укороченных ребер Na-полиэдра (табл. 2) пять общие с Si-тетраэдрами, вдоль шестого — 2,54 Å — вероятно водородная связь, тем более что если H исключить, то на O₇ и O₈ баланс усилий будет нарушен ($2/6 + 1/6 + 1 = +1\frac{1}{2}$). Фиксация атома H хорошо согласуется с результатами Превитта ⁽³⁾, которому на основе прецизионного экспериментального материала удалось более точно локализовать атом водорода в структуре пектолита.

Из сопоставления разрешенной структуры со структурой волластонита $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ следует, что замена двухвалентного катиона на одновалентный примерно того же радиуса, приводит к перестройке структуры: трехрядные дискретные ленты из Ca-октаэдров в волластоните объединяются в бесконечные стенки, в которых чередуются только двойные ленты Cd-октаэдров и ординарные цепочки Na-полиэдров. Последние объединены центрами инверсии на общих ребрах, и на рис. 2 хорошо видны позиции для двух сортов силикатных кирпичей $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, характерных для наклаивающейся сверху волластонитовой цепочки $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$ ⁽⁴⁾.

Сопоставление разрешенной структуры фазы Р с изученными ранее Na, Cd-силикатами — фазами K, L, R ⁽⁵⁾ в корреляции с условиями их образования (щелочность повышается от Р- к R-фазе) подтверждает отмеченную ранее ⁽⁶⁾ тенденцию уменьшения координационного числа Na по мере увеличения концентрации NaOH в растворах, из которых кристаллизуются силикаты: от 8-ной в Р-фазе через смешанную 8-ную и 6-ную в К-фазе к 5-ной в L-фазе и до тетраэдрической в R-фазе.

Авторы выражают большую благодарность Ю. К. Егорову-Тисменко за помощь при оформлении работы и обсуждение результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Симонов, О. К. Мельников, Б. Н. Литвин, Сборник Гидротермальный синтез кристаллов, «Наука», 1968. ² А. Б. Товбис, Б. М. Щедрип, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ³ С. Т. Prewitt, Zs. Kristallogr., **125**, 298 (1967). ⁴ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961. ⁵ М. А. Симонов, Ю. К. Егоров-Тисменко, Н. В. Белов, ДАН, **175**, № 1 (1967); **181**, № 1 (1968); **179**, № 6 (1968). ⁶ М. А. Симонов, Ю. К. Егоров-Тисменко, Н. В. Белов, Вести. Моск. ун-в, сер. геол. в. **6** (1971).