

УДК 549.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Ф. ПЛАХОВ, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

**НОВЫЙ ВИД КРЕМНЕКИСЛОРОДНОЙ СЕТКИ $[Si_3O_8]_{\infty\infty}$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $Na_2Zn[Si_3O_8]$**

Zn-силикат $Na_2Zn[Si_3O_8]$ — одна из шести фаз, полученных Б. Н. Литвиным и О. К. Мельниковым в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении кристаллизации в системе $Na_2O - ZnO - SiO_2 - H_2O$ (¹). К моменту настоящего исследования разрешены новые структуры 4 синтезированных Na, Zn-силикатов (²⁻⁶).

Химический состав «фазы А», % (аналитик В. С. Быкова): $Na_2O = 18,2$, $ZnO = 25,87$, $SiO_2 = 55,30$, $H_2O = 1,0$; $\Sigma = 100$, 37, хорошо соответствует формуле $Na_2Zn[Si_3O_8]$, подтвержденной в ходе нашего структурного исследования. Двусосные кристаллы ($n_d = 1,582$, $n_m = 1,571$, $n_p = 1,588$), активированные Mn, люминесцируют в зеленой области спектра. Дактилоскопия (значения межплоскостных расстояний) фазы А приведена в табл. 1. При удельном весе $d = 3,04 \text{ г/см}^3$ в моноклинной ячейке с параметрами (уточнены на автоматическом монокристальном дифрактометре РТ «Синтекс», $MoK\alpha$ -излучение) $a = 6,671 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 6,418 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 8,650 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\gamma = 103,80^\circ \pm 0,04^\circ$, содержится $Z = 2$ единицы $Na_2Zn[Si_3O_8]$. Единственные закономерные погасания на кфорограммах с учетом обнаруженного пьезоэффекта приводят к федоровской группе $C_2^2 = P2_1$.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния $Na_2Zn[Si_3O_8]$ ($CuK\alpha$ -излучение)

| I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d |
|-----|------|-----|-------|-----|-------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|
| 4 | 6,88 | 24 | 3,21 | 35 | 2,201 | 4 | 1,788 | 9 | 1,4679 | 5 | 1,2771 |
| 11 | 6,36 | 21 | 3,19 | 17 | 2,149 | 3 | 1,767 | 18 | 1,4572 | 3 | 1,2521 |
| 14 | 6,15 | 86 | 3,01 | 16 | 2,132 | 4 | 1,698 | 8 | 1,4340 | 7 | 1,2364 |
| 9 | 5,12 | 48 | 2,98 | 30 | 2,085 | 6 | 1,678 | 7 | 1,4162 | 2 | 1,2181 |
| 24 | 4,37 | 50 | 2,93 | 9 | 2,027 | 2 | 1,660 | 16 | 1,3967 | 3 | 1,2063 |
| 14 | 4,28 | 14 | 2,82 | 33 | 2,009 | 4 | 1,646 | 6 | 1,3610 | 4 | 1,1953 |
| 100 | 4,01 | 35 | 2,62 | 16 | 1,981 | 12 | 1,586 | 5 | 1,3501 | 2 | 1,1634 |
| 6 | 3,63 | 25 | 2,57 | 7 | 1,955 | 17 | 1,550 | 7 | 1,3374 | 6 | 1,1067 |
| 18 | 3,56 | 25 | 2,51 | 22 | 1,922 | 7 | 1,520 | 4 | 1,3131 | 2 | 1,0965 |
| 14 | 3,46 | 20 | 2,452 | 4 | 1,895 | 7 | 1,4968 | 7 | 1,2908 | | |
| 64 | 3,28 | 8 | 2,306 | 22 | 1,852 | 11 | 1,4779 | 6 | 1,2821 | | |

Экспериментальный материал при расшифровке структуры составили интенсивности 1600 независимых ненулевых отражений ($-10 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 13$), зарегистрированных $2\theta : 0$ методом с переменной скоростью сканирования $6-24^\circ/\text{мин}$. на том же дифрактометре). Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ и все последующие математические операции выполнены в ВЦ МГУ на ЭВМ БЭСМ-4М по программам «Кристалл» (⁷).

Более тяжелый Zn и три атома Si локализованы по трехмерной функции Патерсона $P(uvw)$, атомы Na и O однозначно выделены и дифференцированы из трехмерных распределений электронной плотности.

Скомпакованная модель структуры уточнена в изотропном приближении методом наименьших квадратов до $R_{hkl} = 4,9\%$. Заключительные коор-

Таблица 2

Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки в структуре $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$

| Ато- мы | x/a | y/b | z/c | B_j | Ато- мы | x/a | y/b | z/c | B_j |
|---------------|--------|--------|--------|-------|--------------|--------|-------|-------|-------|
| Zn | 0,3927 | 0,0354 | 0,0000 | 0,38 | O_2 | -0,003 | 0,659 | 0,534 | 0,62 |
| Si_1 | 0,2658 | 0,1448 | 0,6678 | 0,29 | O_3 | 0,205 | 0,752 | 0,018 | 1,01 |
| Si_2 | 0,0124 | 0,4065 | 0,5045 | 0,26 | O_4 | 0,431 | 0,206 | 0,808 | 0,63 |
| Si_3 | 0,1032 | 0,2498 | 0,1857 | 0,27 | O_5 | 0,349 | 0,062 | 0,512 | 0,85 |
| Na_1 | 0,216 | 0,826 | 0,310 | 1,06 | O_6 | 0,054 | 0,976 | 0,732 | 0,77 |
| Na_2 | 0,467 | 0,586 | 0,867 | 1,84 | O_7 | 0,333 | 0,216 | 0,158 | 0,91 |
| O_1 | 0,184 | 0,363 | 0,625 | 0,78 | O_8 | 0,110 | 0,422 | 0,329 | 0,79 |

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$

| Zn-тетраэдр | | Si-тетраэдры | | | | | | | |
|----------------------------------|------|----------------------------------|------|----------------------------------|------|----------------------------------|------|--|--|
| Zn — O ₃ | 1,89 | Si ₁ — O ₁ | 1,66 | Si ₂ — O ₁ | 1,62 | Si ₃ — O ₂ | 1,64 | | |
| O ₄ | 1,97 | O ₄ | 1,62 | O ₂ | 1,67 | O ₆ | 1,62 | | |
| O ₅ | 1,97 | O ₅ | 1,80 | O ₃ | 1,57 | O ₇ | 1,62 | | |
| O ₇ | 1,90 | O ₆ | 1,66 | O ₈ | 1,65 | O ₈ | 1,65 | | |
| O ₃ — O ₄ | 3,46 | O ₁ — O ₄ | 2,66 | O ₁ — O ₂ | 2,63 | O ₂ — O ₆ | 2,61 | | |
| O ₅ | 2,93 | O ₅ | 2,63 | O ₃ | 2,69 | O ₇ | 2,74 | | |
| O ₇ | 3,14 | O ₆ | 2,60 | O ₈ | 2,65 | O ₈ | 2,67 | | |
| O ₄ — O ₅ | 3,07 | O ₄ — O ₅ | 2,74 | O ₂ — O ₃ | 2,66 | O ₆ — O ₇ | 2,66 | | |
| O ₇ | 3,10 | O ₆ | 2,68 | O ₈ | 2,57 | O ₈ | 2,66 | | |
| O ₅ — O ₇ | 3,33 | O ₅ — O ₆ | 2,70 | O ₃ — O ₈ | 2,69 | O ₇ — O ₈ | 2,66 | | |
| Средние | | Средние | | Средние | | Средние | | | |
| Zn — O | 1,95 | Si ₁ — O | 1,64 | Si ₂ — O | 1,65 | Si ₃ — O | 1,63 | | |
| O — O | 3,17 | O — O | 2,65 | O — O | 2,65 | O — O | 2,67 | | |
| На-полиэдры | | | | | | | | | |
| Na ₁ — O ₂ | 2,51 | O ₃ — O ₄ | 3,46 | Na ₂ — O ₁ | 2,95 | O ₃ — O ₄ | 4,51 | | |
| O ₃ | 2,57 | O ₆ | 3,30 | O ₃ | 2,60 | O ₅ | 2,93 | | |
| O ₄ | 2,41 | O ₇ | 3,14 | O ₄ | 2,45 | O ₇ | 4,34 | | |
| O ₅ | 2,34 | O ₈ | 3,39 | O ₅ | 2,62 | O ₄ — O ₅ | 4,90 | | |
| O ₆ | 2,53 | O ₄ — O ₅ | 3,07 | O ₇ | 2,42 | O ₇ | 3,89 | | |
| O ₇ | 2,76 | O ₇ | 3,67 | O ₇ | 2,85 | O ₈ | 3,41 | | |
| O ₈ | 2,52 | O ₈ | 3,41 | O ₁ — O ₃ | 4,19 | O ₅ — O ₇ | 3,22 | | |
| O ₂ — O ₄ | 4,19 | O ₅ — O ₆ | 3,58 | O ₄ | 2,66 | O ₈ | 3,48 | | |
| O ₅ | 3,06 | O ₇ | 3,22 | O ₇ | 3,69 | O ₇ — O ₈ | 2,66 | | |
| O ₆ | 3,58 | O ₆ — O ₇ | 2,66 | | | | | | |
| O ₈ | 2,57 | O ₈ | 4,34 | | | | | | |
| Средние | | Средние | | Средние | | Средние | | | |
| Na ₁ — O | 2,52 | O — O | 3,37 | Na ₂ — O | 2,65 | O — O | 3,60 | | |

динаты базисных атомов с индивидуальными температурными поправками и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3.

Атомы Zn, как и в других (цинко) силикатах — клиноэдрите (⁸), хоккинсоните (⁹) и синтетических фазах (²⁻⁶) — находятся в крупных кислородных тетраэдрах с расстояниями Zn — O=1,90—1,97 Å. Но в отличие от $\text{Na}_2\text{Zn}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, клиноэдрита и виллемита, где Zn-тетраэдры образуют цепочки $[\text{Zn}_2\text{O}_6]_{\infty}$, в структуре $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ тетраэдры ZnO₄ дискретны.

В малоискаженных кремнекислородных тетраэдрах Si — O=1,57—1,67 Å (ср. 1,62 Å). В полиэдрах атомы Na двух сортов — Na₁ и Na₂ — име-

ют по шесть соседей на расстояниях $\text{Na}_1-\text{O}=2,34-2,57 \text{ \AA}$, $\text{Na}_2-\text{O}=2,45-2,95 \text{ \AA}$ и образуют тригональные призмы. При включении в координационную сферу Na_1 седьмого O_7 , отстоящего на $2,74 \text{ \AA}$, одна из четырехугольных граней призм оказалась под шапочкой-полуоктаэдром: ближайшими соседями Na_2 являются четыре O на расстояниях $\text{Na}_2-\text{O}=2,42-2,62 \text{ \AA}$, образующие сильно искаженный тетраэдр.

Все вершины Zn -тетраэдров (рис. 1) разделены с Si -тетраэдрами, и если приравнять роль Zn -тетраэдров к роли Si -тетраэдров, то структура $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ становится трехмерной вязью — каркасом* со всеми O , разделенными между двумя тетраэдрами, и можно говорить о цинкосиликате

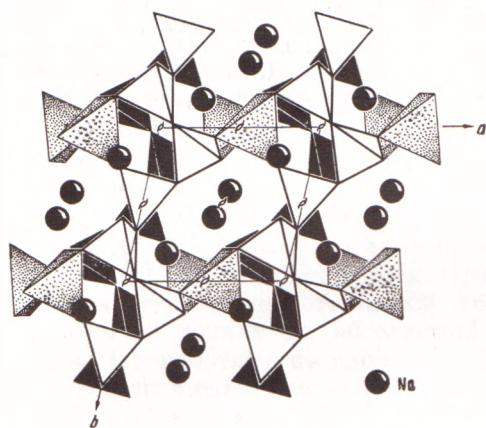


Рис. 1. $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ проекция xy

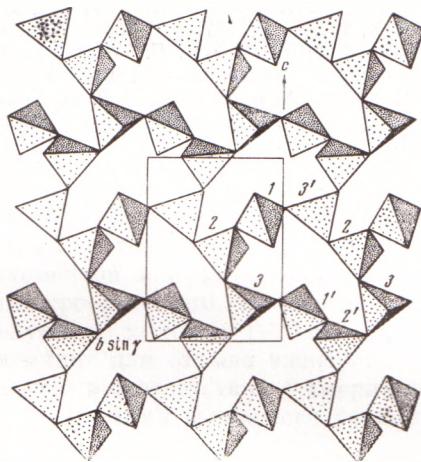


Рис. 2. $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$. Кремнекислородная сетка $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty\infty}$

с формулой $\text{Na}_2(\text{Zn}, \text{Si})_4\text{O}_8$. Если же классифицировать по кремнекислородному радикалу, то $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ попадает в разряд слоистых силикатов с сеткой $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty\infty}$ нового типа. Ее характерное внешнее отличие от известных сеток в том, что она построена целиком из восьмиугольных петель. Углы $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в слое $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty\infty}$: $\text{Si}_2-\text{O}_8-\text{Si}_3=134^\circ 22'$, $\text{Si}_1-\text{O}_1-\text{Si}_2=132^\circ 18'$, $\text{Si}_2-\text{O}_2-\text{Si}_3=125^\circ 59'$, $\text{Si}_4-\text{O}_6-\text{Si}_3=140^\circ 29'$.

Связанные трансляцией a сетки $[\text{Si}_3\text{O}_8]$ на уровнях $x=0$ и 1 объединены Zn -тетраэдрами (рис. 1) в единый каркас. Щелочные атомы Na , расположаясь не в пустотах (кольцах) отчетливо выступающих на рис. 2, а между сетками (рис. 1), создают крупноблочную инженерную основу — слои из Na -полиэдров, к которым приспособливается кремнекислородный радикал — «ксонотлитовые» восьмерные кольца по принципам 2-й главы кристаллохимии силикатов (¹⁰).

В кремнекислородной сетке с восьмиугольными ксонотлитовыми кольцами отношение $\text{Si} : \text{O} = 3 : 8 = 2 : 5\frac{1}{3}$, тогда как в более обычных сетках (слюды, коалин) оно равно $2 : 5$. Это результат того, что из двух пар базисных тетраэдров кольца (7-й и 8-й связаны с 2-м и 3-м трансляциями) лишь у четырех по одной неразделенной вершине, а у двух по две. Сетка с $\text{Si} : \text{O} = 2 : 5$ обычно полярная, тогда как сетка $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty\infty}$ двусторонняя, в ее плоскости лежат винтовые оси 2_i , которые связывают между собой не только разноориентированные пары колец, но и две тройки тетраэдров разного сорта в одном и том кольце.

* Если не обращать внимание на цвет тетраэдров (рис. 1), то можно отметить, что каркас построен из сеток апофиллитового типа, расположенных на разных уровнях по c .

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность Ю. К. Кабалову и Ю. К. Егорову-Тисменко за помощь в процессе выполнения работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Литвин, О. К. Мельников и др., Кристаллография, т. 9, 6, 943 (1964).
² М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 164, № 2 (1965). ³ Е. Л. Белоконева, Ю. К. Егоров-Тисменко и др., Кристаллография, т. 14, № 6 (1969). ⁴ В. В. Илюхин, А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, т. 171, № 6 (1966). ⁵ С. Т. Амиров, А. В. Никитин и др., ДАН, т. 177, № 1 (1967). ⁶ Чинь Хан, М. А. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 15, в. 3 (1970). ⁷ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, ч. 1, 1968. ⁸ А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, т. 148, № 6 (1963). ⁹ Л. П. Соловьева, Н. В. Белов, ДАН, т. 152, № 2 (1963).
¹⁰ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961.