

УДК 549.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

**НОВЫЙ ВИД КРЕМНЕКИСЛОРОДНОЙ СЕТКИ $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty}$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$**

Zn -силикат $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ — 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 $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (¹). К моменту настоящего исследования разрешены новые структуры 4 синтезированных Na , Zn -силикатов (²⁻⁶).

Химический состав «фазы А», % (аналитик В. С. Быкова): $\text{Na}_2\text{O} - 18,2$, $\text{ZnO} - 25,87$, $\text{SiO}_2 - 55,30$, $\text{H}_2\text{O} - 1,0$; $\Sigma = 100$, 37, хорошо соответствует формуле $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$, подтвердившейся в ходе нашего структурного исследования. Двусные кристаллы ($n_q = 1,582$, $n_m = 1,571$, $n_p = 1,588$), активированные Mn , люминесцируют в зеленой области спектра. Дактилоскопия (значения межплоскостных расстояний) фазы А приведена в табл. 1. При удельном весе $d = 3,04$ г/см³ в моноклинной ячейке с параметрами (уточнены на автоматическом монокристалльном дифрактометре РІ «Синтекс», MoK_α -излучение) $a = 6,671 \pm 0,004$ А, $b = 6,418 \pm 0,003$ А, $c = 8,650 \pm 0,004$ А, $\gamma = 103,80^\circ \pm 0,04^\circ$, содержится $Z = 2$ единицы $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$. Единственные закономерные погасания на кфорограммах с учетом обнаруженного пьезоэффекта приводят к федоровской группе $C_2^2 = P2_1$.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ (CuK_α -излучение)

<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
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 $2\theta : \theta$ 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.

Скомпанованная 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
O ₄	1,97	O ₄	1,62	O ₂	1,67
O ₅	1,97	O ₅	1,60	O ₃	1,57
O ₇	1,90	O ₆	1,66	O ₈	1,65
O ₃ — O ₄	3,46	O ₁ — O ₄	2,66	O ₁ — O ₂	2,63
O ₅	2,93	O ₅	2,63	O ₃	2,69
O ₇	3,14	O ₆	2,60	O ₈	2,65
O ₄ — O ₅	3,07	O ₄ — O ₅	2,74	O ₂ — O ₃	2,66
O ₇	3,10	O ₆	2,68	O ₈	2,57
O ₅ — O ₇	3,33	O ₅ — O ₆	2,70	O ₃ — O ₈	2,69
Средние		Средние		Средние	
Zn — O	1,95	Si ₁ — O	1,64	Si ₂ — O	1,65
O — O	3,17	O — O	2,65	O — O	2,65
Na-полиэдры					
Na ₁ — O ₂	2,51	O ₃ — O ₄	3,46	Na ₂ — O ₁	2,95
O ₃	2,57	O ₆	3,30	O ₃	2,60
O ₄	2,41	O ₇	3,14	O ₄	2,45
O ₅	2,34	O ₈	3,39	O ₅	2,62
O ₆	2,53	O ₄ — O ₅	3,07	O ₇	2,42
O ₇	2,76	O ₇	3,67	O ₇	2,85
O ₈	2,52	O ₈	3,41	O ₁ — O ₃	4,19
O ₂ — O ₄	4,19	O ₅ — O ₆	3,58	O ₄	2,66
O ₅	3,06	O ₇	3,22	O ₇	3,69
O ₆	3,58	O ₆ — O ₇	2,66		
O ₈	2,57	O ₈	4,34		
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⁾, хонкинсоните ⁽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 ZnO_4 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 , отстоящего на $2,74 \text{ \AA}$, одна из четырехугольных граней призмы 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

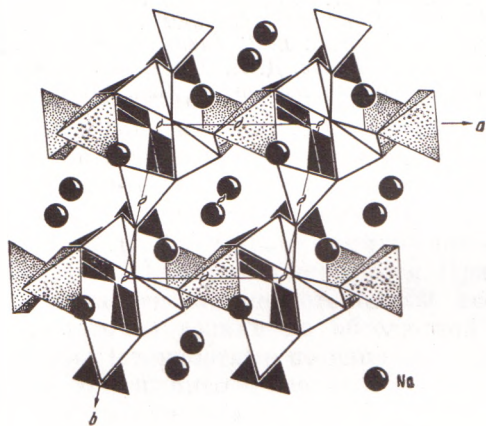


Рис. 1. $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ проекция xy

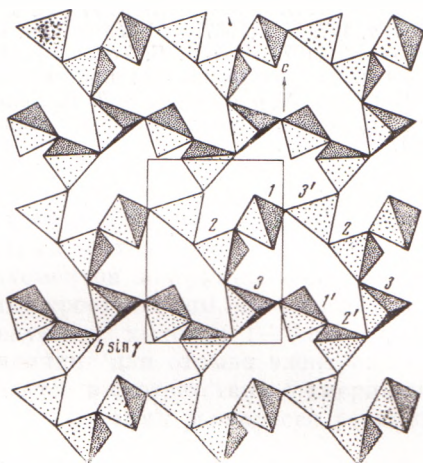


Рис. 2. $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$. Кремнекислородная сетка $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty}$

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 $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty}$ (рис. 2) 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 $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty} : \text{Si}_2-\text{O}_3-\text{Si}_3=134^\circ 22'$, $\text{Si}_1-\text{O}_1-\text{Si}_2=132^\circ 18'$, $\text{Si}_2-\text{O}_2-\text{Si}_3=125^\circ 59'$, $\text{Si}_1-\text{O}_6-\text{Si}_3=140^\circ 29'$.

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 , располагаясь не в пустотах (кольцах) отчетливо выступающих на рис. 2, а между сетками (рис. 1), создают крупноблочную инженерную основу — слой из Na -полиэдров, к которым приспосабливается 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 $[\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty}$ двусторонняя, в ее плоскости лежат винтовые оси 2_1 , 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. Белоконова, 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.