

О. С. ФИЛИПЕНКО, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, В. И. ПОНОМАРЕВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКОГО
СИЛИКАТА БАРИЯ $\text{NaBa}_3[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$ С ЛИНЕЙНОЙ
ДИОРТОГРУППОЙ $[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Этот высокосимметричный и весьма богатый барием силикат получен в гидротермальных условиях (450°C и ~ 1500 атм) в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ из шихты с соотношением $\text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{SiO}_2 = (2 : 1) - (4 : 1)$ при высокой концентрации NaOH ($\sim 40\%$)⁽¹⁾. Химическому составу (анализ Г. А. Араповой, Е. Л. Бородиной) $\text{SiO}_2 - 18,35\%$, $\text{BaO} - 72,60\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 4,50\%$, $\text{H}_2\text{O} - 2,26\%$; $\Sigma = 97,71\%$; н.п.п. — $2,33\%$ соответствует формула $\text{NaBa}_3 \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$.

Для рентгеноструктурного анализа использованы прозрачные бесцветные таблитчатого облика кристаллы с оптимальными размерами $0,4 - 1,5$ мм. В гексагональной ячейке с уточненными на ДРОН-1 параметрами $a = 5,791 \pm 4$ Å, $c = 14,748 \pm 8$ Å при $\rho_s = 4,67 \pm 2$ г/см³ содержится $Z = 2$ единицы $\text{NaBa}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})$, $\rho_x = 4,82$ г/см³.

Дифракционная группа $P6_3 - c$ (по разверткам $hk0 - hk3$ и $h0l$, рентгенгонометр КФОР, Мо-излучение, систематические погасания $hhl \div l = 2n + 1$). Возможные федоровские группы $P6_3/mmc$, $P6_3mc$, $P6_3c$.

Трехмерный набор F^2 получен в дифрактометрах ДРОН-1⁽²⁾ на Мо-излучении (Zr-фильтр) и в автоматическом ДАР-УМ на $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр)⁽³⁾ со сферического образца $\phi = 0,30 \pm 0,01$ мм. В интенсивности помимо LP вводилась соответствующая поправка на поглощение.

Гониометрия при отсутствии пьезоэффекта делала более вероятной голоэдрическую группу, что и подтвердилось в ходе расшифровки. Из анализа патерсоновской проекции $P(u, w)$ следовало, что в группе $P6_3/mmc$ шесть весьма тяжелых Ba можно разместить только на осях 6_2 и $\bar{6}$ в частных позициях с кратностью 2 и 4. Детальная расшифровка структуры выполнена по трехмерным F -синтезам (несколько этапов приближений) с последующим уточнением параметров методом наименьших квадратов по программе комплекса K-68⁽⁴⁾. Заключительные координаты базисных атомов $\text{NaBa}_3[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$ приведены в табл. 1. По 118 независимым F^2 фактор расхождимости $R_{hkl} = 7\%$. Межатомные расстояния в кремнекислородном тетраэдре (табл. 2): три $\text{Si} - \text{O}_1 = 1,60$ Å, одно, до мостикового O, $\text{Si} - \text{O}_2 = 1,64$ Å. Баланс валентности, а также межатомные расстояния в Ba_2 -десятивершиннике выделяют группу OH: $\text{Ba}_2 - \text{O}_1 = 2,92$ Å (6), $\text{Ba}_2 - \text{OH} = 2,54$ Å, $\text{Ba}_2 - \text{O}_1 = 3,02$ Å (3).

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре $\text{NaBa}_3[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$

Кратность	Атомы	x/a	y/b	z/c
2 (b)	Ba ₁	0	0	$\frac{1}{4}$
4 (f)	Ba ₂	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,5782
4 (f)	Si	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,139
2 (a)	Na	0	0	0
12 (k)	O ₁	0,185	0,370	0,100
2 (c)	O ₂	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
2 (d)	O ₃ (OH)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$

Если, как обычно в описаниях силикатных структур с крупными катионами, атомы Ва считать лишь наполнителями пространственных полостей, то структура $\text{NaBa}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$ выглядит ажурным каркасом — вязью, в

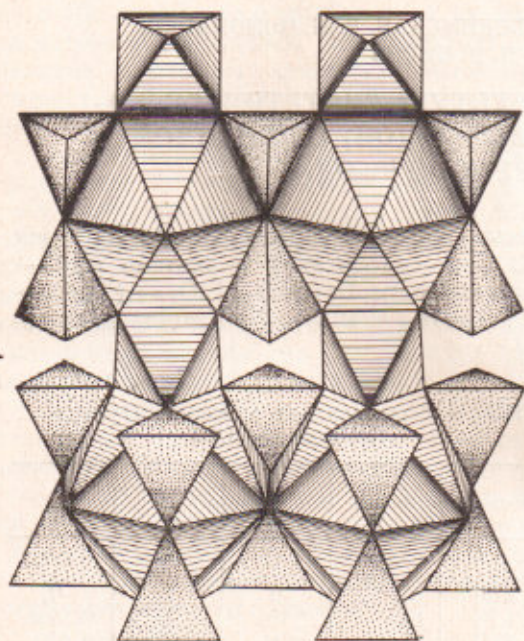


Рис. 1

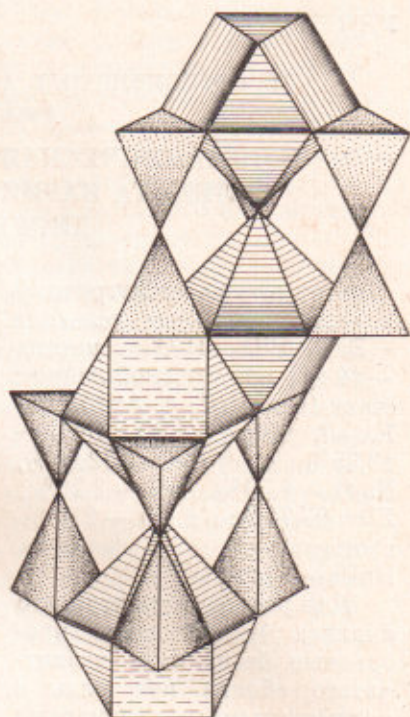


Рис. 2

Рис. 1. Ba_1 -полиэдры («гексагональные икосаэдры»), стягивающиеся через соединительные центросимметричные Na -октаэдры в вертикальные колонки с симметрией $6_s/mmc$. Симметрия Ba_1 -полиэдров — $6m2$. В их экваториальной плоскости симметрии чередуются мостиковые O из диортогрупп и группы OH .

Рис. 2. Ba_2 -полиэдры с неодинаковыми верхними и нижними половинами. Кубооктаэдрические крышки являются основаниями диортогрупп.

которой центросимметричные Na -октаэдры ($\text{Na}-\text{O}_1 = 2,37 \text{ \AA}$) распределяют вокруг себя сверху и снизу на двух уровнях по закону зеркальной 6-ной оси ($\bar{6}$) или винтовой 6_3 две тройки диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]^*$. Катионы

Ва, как сказано, заполняют обширные полости этой вязи. Но в разбираемой структуре атомов Ва в три раза больше, чем и диортогрупп, и катионов Na , причем объемистые Ва расположены весьма симметрично на главных осях, и по принципам 2-ой главы кристаллохимии силикатов именно

Таблица 2

Межатомные расстояния ($\text{\AA}$) и углы $^\circ$, в диортогруппе $[\text{Si}_2\text{O}_7]$

$\text{Si}-\text{O}_1$ 1,60	$\text{O}_1-\text{Si}-\text{O}_1$ 108°03'
$\text{Si}-\text{O}_2$ 1,64	$\text{O}_1-\text{Si}-\text{O}_2$ 110°38'
O_1-O_2 2,67	$\text{Si}-\text{O}_2-\text{Si}$ 180°
O_1-O_1 2,59	

они — крупные Ва — должны дирижировать всей структурой через большое число вершин и граней в своих полиэдрах.

Между каждой парой центросимметричных Na (начало ячейки) на главных осях 6_3 располагаются два (на период c) катиона Ba_1 (рис. 1).

* Это расположение похоже на то, которое имеет место в структуре тридимита, но в последней диортогруппы на разных уровнях связаны непосредственно через общие O вокруг дирижирующего, но не материализованного центра симметрии (атома Na в карнегите), тогда как в Na , Ba -диортосиликате связь диортогрупп осуществляется через Na (рис. 1).

Вокруг них, в первой координационной сфере шесть O_1 ($Ba_1-O_1 = 2,89 \text{ \AA}$) образуют тригональные призмы с вертикальными ребрами $4,43 \text{ \AA}$, которые одновременно являются ребрами примыкающих к Ba_1 трех «анионных» тригональных призм со вписанными в них диортогруппами $[Si_2O_7]$ той же высоты с гантелью $Si-O-Si$ на одной вертикали (ось $\bar{b}$). При вовлечении во (вторую) координационную сферу бария находящихся в экваториальной плоскости симметрии на осях $\bar{b}$ и на расстоянии $3,35 \text{ \AA}$ еще 6 анионов (три мостиковых O в диортогруппах и три OH , о которых сказано далее) Ba_1 -полиэдр превращается в 12-вершинник — «гексагональный икосаэдр»*, с которым диортогруппы сопрягаются по наклонным ребрам (рис. 1).

Из этих шести анионов, которые окружают по правильному шестиугольнику три атома O — «шейки» трех диортогрупп $[Si_2O_7]$ и три группы OH — также «шейки» — общие вершины двух в разные стороны смотрящих гексагональных пирамид, в центре оснований которых находятся атомы Ba_2 ; «крышками» Ba_2 -десятивершинников служат (рис. 2) половины типичных архимедовых кубооктаэдров. Эти крышки выходят за пределы слоя, которым дирижируют Ba_1 -икосаэдры, т. е. кубооктаэдрические крышки лежат выше (ниже) плоскости с основаниями Si -тетраэдров и упираются в основания диортогрупп следующих (выше и ниже лежащих) слоев с Ba_1 -икосаэдрами. Как показывает рис. 2, через свои боковые псевдоквадратные грани Ba_2 -полиэдры из соседних слоев смыкаются в плотный сплошной «ромбоэдрический» слой (рис. 3)**.

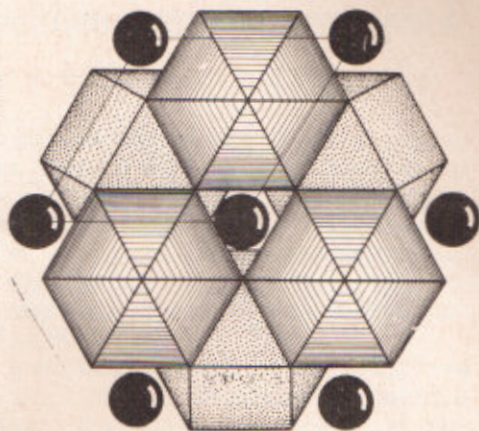


Рис. 3. «Ромбоэдрический» сплошной слой из Ba_2 -полиэдров на двух высотах вокруг осей 3 в вершинах гексагональной ячейки

По высоте с такие слои связаны между собой описанными шейками как кремнекислородных тетраэдров, так и шейками двоекных Ba_2 -десятивершинников, а через половину треугольных граней гексагональной пирамиды с Ba_1 -икосаэдрами.

Таким образом, линейность группы $[Si_2O_7]$, представляющая большой теоретический интерес и побудившая к ревизии ряда силикатов, в том числе тортвейтита⁽²⁾, в структуре $NaBa_3[Si_2O_7](OH)$ не вызывает сомнений, будучи следствием высокосимметричного расположения крупных Ba -полиэдров соизмеримости их ребер и высоты диортогруппы $[Si_2O_7]$.

В получении и обработке экспериментального материала и оформлении рисунков принимал участие Н. О. Лундышев.

Авторы выражают благодарность Н. Л. Смирновой за обсуждение возможных вариантов структурного типа $NaBa_3[Si_2O_7](OH)$.

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

Поступило

28 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Литвин, О. С. Филипенко и др., Геохимия (в печати) (1971).
- ² Д. М. Хейкер, В. А. Мымриц, Н. Н. Яковлев, В сборн. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1, Л., 1967, стр. 39.
- ³ М. Е. Андрианова, И. А. Кудряшов, Д. М. Хейкер, Кристаллография, 16, 1, 54 (1971).
- ⁴ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968.
- ⁵ D. W. I. Cruickshank, H. Lynton, J. A. Barclay, Acta crystallogr., 15, 491 (1962).

* Два правильных треугольника на полюсах, 6 равнобедренных и 12 косоугольных. Экватор — геометрически правильный шестиугольник, кристаллографически (и материально) дитригон.

** Легко выделяются (рис. 3) шестиугольники с атомами Ba_2 на двух уровнях.