

Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ, О. В. КУДРЯВЦЕВА, В. П. ИВАНОВ,
Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, академик Н. В. БЕЛОВ

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОСНОВНОГО
Na, In-СИЛИКАТА $\text{Na}_2\text{In}[\text{SiO}_4]\text{OH}$**

In-соединения в последние годы все чаще попадают в поле зрения минералогов и кристаллографов (¹, ²). Интерес к ним определяется малой кристаллохимической изученностью In и его решающей ролью в формировании своеобразных физических свойств многих кристаллов. Выполненная работа является одним из этапов изучения кристаллохимии In на кафедре кристаллографии Геологического факультета Московского университета.

Монокристаллы $\text{Na}_2\text{In}[\text{SiO}_4](\text{OH})$ получены кристаллизацией из раствора в расплаве NaOH. В качестве исходных компонентов использовались: аморфный кремнезем (х.ч.) и металлический индий (марки In 000) в отношении 1:1; синтез в закрытых никелевых ампулах при 550°С на протяжении 6 суток. Кристаллизат промывался водой и слабым раствором HCl.

У кристаллов изометрического габитуса, прозрачных матово-белого цвета, огранка — комбинация двух ромбических призм {110} и {101}. Показатели преломления $n_g=1,733$, $n_m=1,720$, $n_p=1,702$, $n_g-n_p=0,031$, кристаллы оптически отрицательны.

Использованный рентгенографический материал — 1107 независимых отражений с 11 ($hk0-hk10$) слоевых линий получены на дифрактометре РІ «Синтекс» ($2\theta:\theta$)-методом с переменной скоростью сканирования 6—24°/мин (Mo-излучение, графитовый монохроматор).

Т а б л и ц а 1

$\text{Na}_2\text{InSiO}_4(\text{OH})$. Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки

| АТОМЫ | x/a | y/b | z/c | B_j |
|----------------|--------|--------|--------|-------|
| In | 0,0464 | 0,2500 | 0,1150 | 0,15 |
| Si | 0,0949 | 0,7500 | 0,3190 | 0,49 |
| Na | 0,3350 | 0,5220 | 0,1390 | 1,42 |
| O ₁ | 0,065 | 0,574 | 0,183 | 0,72 |
| O ₂ | 0,261 | 0,750 | 0,382 | 1,06 |
| O ₃ | 0,495 | 0,750 | —0,009 | 1,10 |
| (OH) | 0,285 | 0,250 | 0,303 | 0,60 |

Определенные по рентгенограммам вращения — качания и уточненные на том же монокристалльном дифрактометре РІ параметры ромбической ячейки: $a=9,487\pm 0,002$; $b=7,419\pm 0,003$; $c=6,798\pm 0,001$ Å; $\rho_s=4,08$ г/см³.

Данные химического анализа укладываются в формулу $\text{Na}_2\text{InSiO}_4(\text{OH})$; в элементарной ячейке $Z=4$ единицы указанного состава.

Систематические погасания разрешали две федоровские группы $Pnma$ и $Pn2_1a$. По трехмерной патерсоновской функции был фиксирован атом In. Первое же распределение электронной плотности, построенное при уже достаточно низком значении фактора $R=24\%$, указывало на более сим-

метричное расположение атомов, соответствующее группе $Pnma$. Статистика распределения структурных факторов (в проекции $xу$) подтверждала centrosимметричный вариант. Циклом последовательных приближений были выявлены остальные атомы.

Структура уточнена методом наименьших квадратов до $R_{hkl}=5,6\%$ (по 971 отражениям $R_{hkl}=3,9\%$); $B_{общ}=0,04$. Заключительные координаты и межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

$Na_2InSiO_4(OH)$. Межатомные расстояния, А

| In-полиэдр | Si-тетраэдр | Na-полиэдр |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| In — O ₁ 2,45 | Si — O ₁ 1,63 | Na — O ₁ 2,52 |
| O ₁ 2,45 | O ₁ 1,63 | O ₁ 2,61 |
| O ₁ 2,63 | O ₂ 1,64 | O ₂ 2,47 |
| O ₁ 2,62 | O ₃ 1,60 | O ₂ 2,82 |
| O ₂ 2,42 | O ₁ — O ₁ 2,61 | O ₃ 2,49 |
| (OH) 2,59 | O ₂ 2,65 | O ₃ 2,73 |
| (OH) 2,55 | O ₃ 2,66 | (OH) 2,35 |
| O ₃ 2,59 | O ₂ — O ₁ 2,65 | |
| | O ₃ 2,67 | |
| | O ₃ — O ₁ 2,66 | |

Основой структуры можно считать каркас из In-восьмивершинников. Этот двенадцатиграннык можно рассматривать как полуюктаэдр, параллельно плоскости квадратного основания которого располагается треугольник из атомов O. Можно отметить, что во всех ранее изученных кислородных соединениях In был в октаэдрах. Среднее расстояние In—O в таких октаэдрах $\approx 2,15$ А.

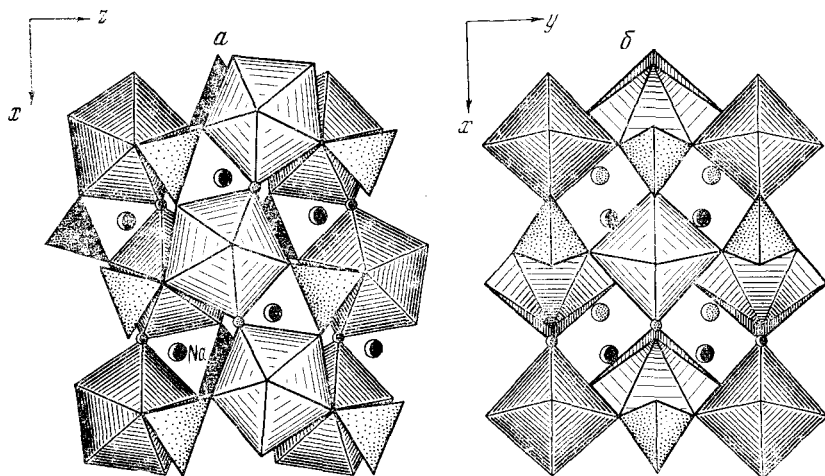


Рис. 1. Структура $Na_2In[SiO_4]OH$. а — проекция на плоскость xz . Параллельно плоскости проекции расположены на двух уровнях цепочки из In-полиэдров, сочленяющихся по вершинам. б — проекция на плоскость xy . Вдоль оси y простираются более компактные цепочки из In-полиэдров

В применении к нашей структуре удобно представить, что одна из вершин такого октаэдра заменяется на треугольную группу из атомов кислорода, но In остается в плоскости квадратного основания. В этом полиэдре среднее расстояние In—O=2,54 А значительно выше приведенных для

In-октаэдров. Полученный In-полиэдр напоминает Ва-десятивершинник в $\text{NaBa}_3[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$ ⁽³⁾, но только там Ва располагается в плоскости основания гексагональной пирамиды, параллельно которой, так же как и в In-полиэдре, размещается треугольник из атомов О.

В структуре $\text{Na}_2\text{In}[\text{SiO}_4]\text{OH}$ In-полиэдры, связанные плоскостью *a*, соединяются по вершинам (ОН), образуя цепочки, вытянутые вдоль направления *x* (рис. 1). Оси цепочек расположены в зеркальных плоскостях симметрии (как и в структуре $\text{Na}_2\text{MnIn}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})$ ⁽²⁾). В таких цепочках расстояние между атомами металлического In=5,09 Å. Другие

In-полиэдры, нанизанные на винтовую ось, сочленяются между собой по ребрам, образуя цепочки, вытянутые вдоль направления *y*. Металлическая связь между сближенными атомами In (4,08 Å) создает слабую электропроводность вещества. Каждый In-полиэдр одновременно участвует в этих двух видах цепочек.

В образующийся каркас входят распорки-стенки из Na-семивершинников. Эти стенки, параллельные оси *y*, пересекают плоскость *xz* в диагональном направлении. Внутри стенки Na-полиэдры связаны по вершинам.

Таблица 3
Расчет баланса валентностей
в структуре $\text{Na}_2\text{InSiO}_4(\text{OH})$

| Анионы | Катионы | | | |
|----------------|---------|-----|-----|------|
| | Si | In | Na | Σ |
| O ₁ | 4/4 | 6/8 | 2/7 | 2,04 |
| O ₂ | 4/4 | 3/8 | 4/7 | 1,96 |
| O ₃ | 4/4 | 3/8 | 4/7 | 1,96 |
| ОН | | 6/8 | 2/7 | 1,04 |

Каждый Na-семивершинник представляет собой треугольник из атомов О и групп ОН на высоте 0,25 по оси *y*, над которым расположены четыре атома О по вершинам уплощенного тетраэдра (два из них на высоте 0,57 по оси *y* и два на высоте 0,75). Каждый Na-полиэдр входит во входящий угол In-каркаса; при этом Na-семивершинники соединяются с двумя In-полиэдрами по общим граням и с двумя (смещенными на 1/2-трансляции) — по вершинам. Si-ортотетраэдры цементируют In-каркас; при этом каждый тетраэдр имеет общее ребро с In-полиэдром, с двумя другими [SiO₄] тетраэдр связан по вершинам.

Корректность сконпанованной модели подтверждается балансом валентностей, позволившим выделить среди пяти мелких атомов группу ОН (табл. 3).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Ho, Am. Mineral., v. 53, 1663 (1968). ² Д. Ю. Пушаровский, Е. А. Победимская и др., ДАН, т. 214, № 1 (1974). ³ О. С. Филипенко, Е. А. Победимская и др., ДАН, т. 200, № 3 (1971).