

П. А. САНДОМИРСКИЙ, М. А. СИМОНОВ, А. В. АРАКЧЕЕВА,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_2\text{TiZn}_2[\text{SiO}_4]\text{O}_3$

Кристаллы смешанного натрий-титан-цинкового силиката синтезированы О. К. Мельниковым и Б. Н. Литвиным в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении фазообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $350-550^\circ\text{C}$ и концентрации NaOH выше 25% с использованием автоклавов, футерованных титаном (^{1, 2}). Синтезированные кристаллы вместе с предварительными рентгенографическими данными ($a=20,00(3)$; $b=11,20(2)$; $c=5,30(2)$ Å, федоровская группа $Pbca$) были любезно предоставлены нам Т. Л. Евстигнеевой.

В ромбической ячейке с параметрами, уточненными на автодифрактометре Р1 «Синтекс»: $a=20,109(6)$, $b=11,715(3)$, $c=5,198(1)$ Å; $V=1224,5(5)$ Å³ в соответствии с $d_{\text{экср}}=3,83(7)$, г/см³ содержится $Z=8$ единиц $\text{Na}_2\text{TiZn}_2\text{SiO}_7$ ($d_{\text{рентг}}=3,96$ г/см³). Экспериментальный набор — 1600 независимых ненулевых ($I>1,96$ σI) — рефлексов получен на том же автодифрактометре с плоского удлиненного по оси c кристалла (в сечении, пер-

Таблица 1
Координаты базисных атомов с изотропными и анизотропными тепловыми факторами

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j
Zn ₁	0,23940(4)	0,08143(7)	0,25284(14)	0,56(1)
Zn ₂	0,42983(4)	0,07718(7)	0,21225(15)	0,45(1)
Ti	0,33554(6)	0,31652(9)	0,21300(23)	0,38(1)
Si	0,08823(9)	0,07100(14)	0,22074(33)	0,34(2)
Na ₁	0,17186(15)	0,33623(25)	0,24824(60)	1,20(5)
Na ₂	-0,00239(16)	0,32322(24)	0,26880(61)	1,14(5)
O ₁	0,39176(22)	0,20417(38)	0,41499(87)	0,49(7)
O ₂	0,27591(22)	0,43208(42)	0,09731(92)	0,87(7)
O ₃	0,08290(24)	0,44026(39)	0,41021(88)	0,79(7)
O ₄	0,28577(22)	0,19546(41)	0,04602(90)	0,66(7)
O ₅	0,02157(22)	0,12849(38)	0,33281(90)	0,66(7)
O ₆	0,40152(21)	0,44159(37)	0,34771(85)	0,51(7)
O ₇	0,15171(21)	0,14691(36)	0,29652(96)	0,69(7)

$$T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hla^{*}c^{*} + 2B_{23}klb^{*}c^{*})]$$

АТОМЫ	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Zn ₁	0,68(3)	0,48(2)	0,55(2)	-0,02(2)	0,02(2)	0,02(2)
Zn ₂	0,56(3)	0,37(2)	0,44(2)	-0,01(2)	0,00(2)	-0,05(3)
Ti	0,43(3)	0,35(3)	0,39(4)	-0,00(3)	0,02(4)	0,01(3)
Si	0,33(5)	0,30(5)	0,38(5)	0,03(6)	-0,05(5)	0,08(5)
Na ₁	1,53(12)	0,98(10)	1,15(12)	-0,05(10)	0,16(10)	0,17(11)
Na ₂	1,47(11)	0,88(10)	1,08(10)	0,00(9)	-0,13(10)	0,08(10)
O ₁	0,52(16)	0,53(15)	0,51(15)	0,03(13)	0,11(13)	0,03(13)
O ₂	0,88(17)	0,80(18)	0,89(15)	0,23(15)	0,02(13)	-0,18(15)
O ₃	1,48(19)	0,64(16)	0,39(14)	-0,06(16)	-0,15(14)	0,03(12)
O ₄	0,63(17)	0,76(16)	0,59(15)	-0,16(14)	0,12(13)	-0,05(13)
O ₅	0,47(15)	0,53(15)	1,05(17)	0,28(13)	0,16(13)	0,06(13)
O ₆	0,67(15)	0,39(14)	0,40(14)	-0,06(12)	-0,13(12)	0,15(11)
O ₇	0,59(15)	0,34(13)	1,18(17)	-0,20(12)	-0,08(14)	-0,09(14)

пендикулярном пучку, $\max \mu R=0,7$) методом $2\theta:\theta$ с переменной скоростью сканирования 6—24 град/мин (МоК α -излучение, плоский графитовый монокроматор, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda}=4,00 \text{ \AA}^{-1}$). Зональные погасания подтверждают

группу $D_{2h}^{15}=Pbca$.

Структура решена методом тяжелого атома; за «тяжелые» были приняты два атома цинка, титан и кремний, которым на первом этапе расфигуровки приписывались *f*-кривые цинка (³). Из трехмерной функции Патерсона найдено несколько возможных позиций для трех из четырех «тяжелых» атомов. Как выяснилось позднее, четвертый тяжелый не проявился из-за перекрытия пиков связки Zn и Si. После уточнения методом наименьших квадратов (м.н.к.) фактор расходимости для лучшего варианта составил $R_{hkl}=35,1\%$. Подсадка четвертого атома в следующем синтезе электронной плотности снизила R_{hkl} до 25,8%. На дальнейших трехмерных распределениях электронной плотности выявлены недостающие семь атомов O и два атома Na.

Анализ кислородного окружения катионов позволил разделить их по сортности. Вырисовавшаяся модель уточнялась м.н.к. в изотропном полноматричном приближении до $R_{hkl}=4,0\%$ по всем 1600 ненулевым рефлексам. Уточнение с учетом анизотропных тепловых колебаний всех атомов привело к $R_{hkl}=3,5\%$. Заключительные координаты базисных атомов с изотропными и анизотропными тепловыми факторами, а также межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2. Все расчеты выполнены на специализированной вычислительной системе XTL «Синтекс».

Координационный полиэдр вокруг кремния — почти правильный тетраэдр с разбросом ребер 2,63—2,68 Å и углов O—Si—O=108,0—110,0 при среднем 109°,5. Оба независимых атома цинка также окружены по тетраэдру, но Zn-тетраэдры более искажены: с ребрами от 3,04 до 3,41 Å и углами O—Zn—O от 100,9 до 118°,7 при среднем все же 109°,3. Искажение можно связать с наличием у каждого Zn-тетраэдра по одному укороченному ребру, общему с Na-тетраэдрами. Атом титана в октаэдрах с ребрами от

Таблица 2
Межатомные расстояния, Å

Zn-тетраэдры		Si-тетраэдр
Zn ₁ —O ₂ 1,952(5)	Zn ₂ —O ₁ 1,977(5)	Si—O ₃ 1,623(5)
O ₂ 1,942(5)	O ₃ 1,923(5)	O ₅ 1,609(5)
O ₄ 1,952(5)	O ₅ 1,954(4)	O ₆ 1,666(5)
O ₇ 1,936(4)	O ₆ 1,991(4)	O ₇ 1,605(5)
С р е д н и е		
Zn ₁ —O 1,946	Zn ₂ —O 1,961	Si—O 1,626
O—O 3,169	O—O 3,197	O—O 2,655
Ti-октаэдр		Na-тетраэдры
Ti—O ₁ 2,028(5)	Na ₁ —O ₂ 2,501(6)	Na ₂ —O ₃ 2,316(6)
O ₁ 1,933(5)	O ₃ 2,322(6)	O ₅ 2,355(5)
O ₂ 1,906(5)	O ₇ 2,269(5)	O ₅ 2,385(6)
O ₃ 1,941(5)	O ₇ 2,391(6)	O ₆ 2,454(5)
O ₄ 2,004(5)		
O ₆ 2,097(4)		
С р е д н и е		
Ti—O 1,985	Na ₁ —O 2,371	Na ₂ —O 2,378
O—O 2,806	O—O 3,753	O—O 3,749

2,53 до 3,01 Å и углами O—Ti—O от 77,6 до 101°,8 при среднем 89°,8. Оба сильно укороченных ребра 2,53 Å — общие для смежных Ti-октаэдров, объединяющихся в зигзагообразную цепь, аналогичную цепям в бруките и ана-

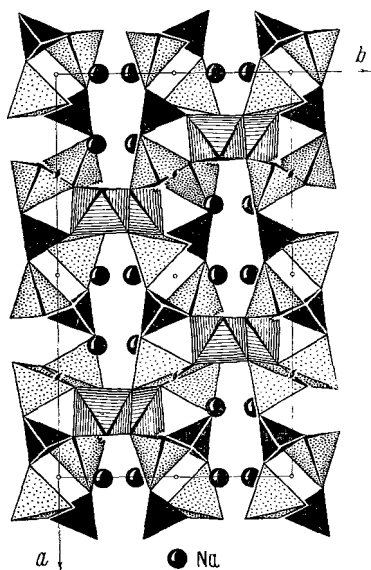


Рис. 1

Рис. 1. Торцевая проекция xy . Выделяются плоскости скольжения $(010)=a$. Атомы Ti — в октаэдрах, Zn — светлые, Si — зачерненные тетраэдры

Рис. 2. Проекция xz . Выделяются плоскости скольжения $(001)=a$. Вдоль оси z тянутся цепочки $[Zn_2O_6]_\infty$ и «силлиманитовые» $[ZnSiO_5]_\infty$

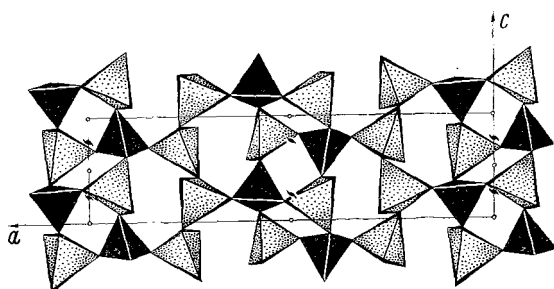


Рис. 2

тазе TiO_2 (рис. 3Б). Вокруг атомов Na четыре ближайшие атомы O расположены по искаженному тетраэдру, что характерно для соединений, синтезированных при большой концентрации NaOH (⁴). Разброс ребер Na-тетраэдров от 3,04 до 4,49 Å и углов O—Na—O от 77,9 до 138°,0 при среднем 105°. Кроме ближайших четырех атомов O оба атома Na имеют соседями на среднем удалении 2,78 Å еще два атома O, дополняющих Na-тетраэдры до шестивершинников.

Ярко выраженный цепочечный характер кристаллической структуры Na, Ti, Zn-ортосиликата определяет характерный игольчатый габитус кристаллов. Основным инженерным стержнем

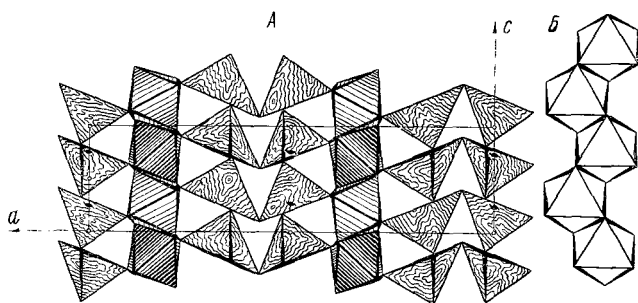


Рис. 3. А — проекция xz . Выделяются цепочки из Ti-октаэдров и двойные из Na-тетраэдров. Та же плоскость скольжения $(001)=a$. Б — «брукитовая» цепочка из Ti-октаэдров

структуры можно считать вытянутые вдоль оси c зигзагообразные цепи из Ti-октаэдров брукитового типа*. Тетраэдры Si, Zn и Na также объединены в цепи и ленты вдоль c , как более гибкие, тетраэдрические цепи приспосабливаются к жестким октаэдрическим (рис. 1), так же как это характерно, например, для пироксенов и пироксеноидов.

В структуре можно выделить два сорта цепей из Si- и Zn-тетраэдров: первая цепь $[ZnO_3]_\infty$ близка Zn-метацепям в хочкипсоните (⁵), клиноэдри-

* Можно отметить, что у нашего Na, Ti-цинкосиликата та же, что и у брукита, редкая федоровская группа $D_{2h}^{15}=Pbca$ при одинаковом параметре c — периоде брукитовой цепочки. Два других параметра увеличены точно в два раза.

те ⁽⁶⁾ и $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁽⁷⁾; но в ней соседние тетраэдры развернуты в противоположные стороны (рис. 2); вторая цепь из дискретных Zn- и Si-тетраэдров аналогична двойной цепи $[\text{AlSiO}_5]_\infty$ в силлиманите ⁽⁸⁾ и в ней Zn и Si взаимно чередуются как вдоль цепочки, так и поперек (рис. 2). Цепи $[\text{ZnO}_3]_\infty$ противоположными вершинами развернутых тетраэдров присоединяются к Si-тетраэдрам в лентах $[\text{ZnSiO}_5]_\infty$ с образованием параллельного (010) бесконечного слоя $[\text{Zn}_2\text{SiO}_7]_\infty$ из четверных и шестерных колец (рис. 2). Слои на уровнях $y=0$ и $1/2$ объединяются между собой Ti,Na-слоями на уровнях $y=1/4$ и $3/4$. В Ti,Na-слое, кроме Ti-цепочек брукитового типа, можно выделить самостоятельные зигзагообразные ленты из Na-полиэдров (рис. 3А).

Используя классификацию тетраэдрических структур Золтаи ⁽⁹⁾, основанную на степени полимеризации тетраэдров вне зависимости от химизма, формулу исследованного соединения можно представить как Na,Ti-цинкосиликат $\text{Na}_2\text{Ti}[\text{Zn}_2\text{SiO}_7]$.

Исходя из обычных для тетраэдрических формул $[\text{Z}_2\text{O}_5]_\infty$, можно было ожидать и для цинкосиликатной $[\text{Z}_3\text{O}_{7.5}]_\infty$, и это означало бы, что в каждом тетраэдре одна вершина не общая с соседними тетраэдрами. В нашем радикале Si-тетраэдр этому условию не подчинен (рис. 2): у него разделены все вершины, что и приводит к формуле $[\text{Z}_3\text{O}_7]_\infty$.

В заключение авторы выражают признательность Т. Л. Евстигнеевой за предоставленные материалы и содействие в работе, Е. П. Железину и Е. Л. Белоконовой за помощь в получении и обработке эксперимента и Ю. К. Егорову-Тисменко за участие в обсуждении и оформлении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Никитин, В. В. Илюхин и др., ДАН, т. 157, № 6 (1964). ² Б. Н. Литвин, О. К. Мельников и др., Кристаллография, т. 9, № 6, (1964). ³ International Tables for X-Ray Crystallography, v. 4, Birmingham, 1969. ⁴ М. А. Симонов, Ю. К. Егоров-Тисменко, Н. В. Белов, Вестн. Московск. ун-та, сер. геология, № 6 (1971). ⁵ Л. П. Соловьева, Н. В. Белов, ДАН, т. 152, № 2 (1963). ⁶ А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, т. 146, № 6 (1963). ⁷ С. Т. Амиров, А. В. Никитин и др., ДАН, т. 177, № 1 (1967). ⁸ Ch. W. Burnham, Zs. Kristallogr., B. 118, 127 (1963). ⁹ T. Zoltai, Am. Mineral., v. 45, 960 (1960).