

УДК 548.736.6

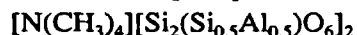
## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦАРЕГОРОДЦЕВИТА

© 1993 г. Е. В. Соколова, В. Б. Рыбаков, Л. А. Паутов, Д. Ю. Пущаровский

Представлено академиком В.А.Жариковым 16.03.93 г.

Поступило 16.03. 93 г.

Среди изученных минералов, содержащих органические катионы, царегородцевит



выделяется присутствием катиона тетраметиламмония (ТМА). До открытия этого минерала и его структурной расшифровки [2] силикаты с многоатомным катионом ТМА рассматривались как соединения чрезвычайно нестойкие, быстро разлагающиеся на воздухе, в которых взаимодействие между катионной и анионной частями заметно ослаблено [3]. В отличие от подавляющего большинства силикатов (Si, O)-комплексы, выявленные в результате структурной расшифровки синтетических силикатов ТМА, довольно необычны и представляют собой сдвоенные четверные и тройные кольца, которые, согласно [4], составляют основу их структур. Подтверждением

этому заключению служит взаимное расположение катионов и анионов, при котором ядра комплексных катионов размещаются напротив граней силикатного аниона, окружая его образующимся катионным многогранником. Таким образом, эта группа силикатов наряду с цеолитами [4] в последнее время рассматривается как определенное исключение из принципа Н.В. Белова о приспособляемости (Si, O)-комплексов к катионным постройкам. Присутствие катиона ТМА наряду со щелочными катионами (Na, Li) отмечено и в ряде цеолитов, причем некоторые из них (офретит и ЕАВ) получают из растворов, в которых обязательно присутствие, помимо ТМА, катиона Na<sup>+</sup> [6].

Структурное исследование царегородцевита позволило установить его подобие с содалитом. При понижении симметрии тетраэдрического кар-

Таблица 1. Некоторые кристаллографические характеристики царегородцевита и продуктов его отжига

Характеристики	Царегородцевит	Фаза I, T <sub>отж</sub> = 870°C	Фаза II, T <sub>отж</sub> = 970°C
Сингония	Ромбическая	Тетрагональная	Кубическая
Параметры элементарной ячейки, Å:			
<i>a</i>	8.984(3)	8.908(1)	8.817(3)
<i>b</i>	8.937(2)		
<i>c</i>	8.927(2)	8.925(1)	
Объем элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	716.8(5)	708.2(1)	685.5(4)
Пространственная группа	I222	I422	I432
Число формульных единиц <i>z</i>	2	2	6
Число независимых ненулевых ( <i>I</i> = 1.96σ <sub>J</sub> ) рефлексов	516	408	39
max sinθ / λ, Å <sup>-1</sup>	0.703	0.702	
<i>R</i> <sub>hkl</sub> (анизотропия)	0.047	0.044	0.047
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.048	0.043	0.041
Состав Si-Al-O-каркаса	[Si <sub>2</sub> (Si <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )O <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>-0.5</sup>	[Si <sub>2</sub> (Si <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )O <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>-0.5</sup>	[(Si <sub>0.833</sub> Al <sub>0.167</sub> )O <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>-0.17</sup>
Плотность каркаса <i>d<sub>f</sub></i> , Å <sup>3</sup> [5]	16.74	16.94	17.51
Объем, приходящийся на один атом кислорода, V <sub>O</sub> , Å <sup>3</sup>	29.87	29.51	25.77

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Таблица 2. Координаты и изотропные эквивалентные температурные поправки ( $\text{\AA}^2$ ) базисных атомов в структурах царегородцевита и продуктов его отжига

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{экр}}$
Царегородцевит				
Si1	0.5	0.2511(2)	0	1.08(2)
Si2	0.2491(2)	0	0.5	1.05(2)
(Si <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )	0	0.5	0.2498(1)	1.09(2)
O1	0.003(3)	0.3550(5)	0.3537(4)	3.45(9)
O2	0.3509(6)	-0.001(2)	0.3544(4)	3.8(1)
O3	0.3531(6)	0.3540(6)	0.007(2)	3.9(1)
N	0	0	0	1.8(1)
C1*	0.001(1)	0.127(3)	0.116(3)	3.8(5)
C2*	0.126(3)	0.007(1)	0.119(3)	4.8(5)
C3*	0.121(4)	0.117(4)	0.001(1)	4.9(6)
Фаза I				
Si	0.2489(1)	0	0.5	1.95(2)
(Si <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )	0	0.5	0.25	2.02(2)
O1	0.3539(3)	0.3539(3)	0	5.5(1)
O2	0.3503(3)	-0.010(1)	0.3538(4)	4.89(7)
C* <sup>1</sup>	0.070(2)	0.105(2)	0.088(2)	4.3(3)
Фаза II				
(Si <sub>0.833</sub> Al <sub>0.167</sub> )	0.25	0.5	0	4.4(1)
O	0	0.3558(7)	0.3558(7)	7.8(4)

Примечание. Одной звездочкой отмечены атомы С, занимающие свою позицию статистически на 1/3, двумя – на 1/4.

каса от кубической у содалита до ромбической у царегородцевита одно из главных макроразличий обеих структур заключается в размещении в клатросильных полостях царегородцевита катионов ТМА вместо анионов  $\text{Cl}^-$  в содалите и несколько ином развороте тетраэдров относительно друг друга. Предпринятое вслед за структурной расшифровкой исследование царегородцевита методом ДТА зафиксировало потерю веса у его продуктов прокаливании при температурах с 660 до 950°C. При отжиге минерала в токе очищенного гелия проведено определение выделяющегося при нагревании аммиака. При этом газообразные продукты поглощались раствором соляной кислоты, а определение аммиака заканчивалось либо титрометрически, либо калориметрически с реактивом Неслера. При некотором разбросе результатов масса выделяющегося  $\text{NH}_3$  оценена в 1.3 - 1.6 мас.%. При прокаливании зафиксировано выделение и другого газа, растворимого в воде, который не удалось идентифицировать. Определенные изменения состава и свойств царегородцевита при высоких температурах стимулировали структурное изучение продуктов его отжига при 870 и 970°C. Характеристика эксперимента, связанного со структурной расшифровкой отожженных кристаллов (с использованием монок-

ристалльных дифрактометров CAD-4 для фазы I и P1 "Синтекс" для фазы II, соответственно комплексы программ "SDP" и "INEXTL"), приведена в табл. 1. Координаты базисных атомов, эквивалентные тепловые факторы, межатомные расстояния и валентные углы в структурах царегородцевита и продуктов его отжига приведены в табл. 2 и 3. Для удобства сопоставления координат атомов (табл. 2) в структурах фаз I, II и царегородцевита в последнем поменяли местами оси  $x$  и  $z$ .

С повышением температуры симметрия Si-Al-O-каркаса повышается от ромбической (пр. гр.  $I222$ ) до кубической пр. гр.  $I432$ ), при этом сохраняется аксиальная симметрия элементарной ячейки, а объем ее уменьшается. Повышение симметрии связано с перераспределением катионов Si и Al в каркасе: в царегородцевите атомы Si распределены по двум четырехкратным позициям  $4(h)$  ( $1/2 y 0$ ) и  $4(j)$  ( $0 1/2 z$ ), где  $y = z = 0.75$ , а в тетрагональной модификации атомы Si занимают одну восьмикратную позицию  $8(i)$  ( $x 0 1/2$ ), где  $x = 0.25$ , что приводит к возникновению вдоль оси  $a$  (отличной от двух других, табл. 1) ромбической элементарной ячейки царегородцевита оси четвертого порядка. Два независимых атома O также сливаются в одну восьмикратную позицию  $8(g)$  ( $x x 0$ ). При прокаливании до 870°C минерал теряет ~9% своего веса и приобретает черный цвет. По-видимому, эти явления связаны с разрушением сложных катионов  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$  в структуре царегородцевита. В каналах структуры минерала зафиксированы максимумы электронной плотности, отождествленные с атомами С. Уточнение заселенности данной позиции показало, что атомы С занимают ее статистически на 1/4: на элементарную ячейку фазы I приходится 4 атома С, тогда как в царегородцевите их было в 2 раза больше. В позиции (0 0 0) отсутствует атом N. При последующем отжиге до 970°C характер распределения Si и Al по тетраэдрическим позициям меняется: две независимые позиции Si и (Si, Al) сливаются в одну,  $12(d)$ , ( $1/4 1/2 0$ ), а симметрия повышается от тетрагональной (пр. гр.  $I422$ ) до кубической (пр. гр.  $I432$ ). Состав каркаса описывается формулой  $[(\text{Si}_{0.833}\text{Al}_{0.167})\text{O}_2]$ . Уменьшение расстояний (Si, Al)-O до 1.577 Å привело к значительному уменьшению объема элементарной ячейки фазы II ( $V = 685.4 \text{ \AA}^3$ ). Общее уменьшение объемов элементарной ячейки царегородцевита при нагревании до 970°C составило  $31.3 \text{ \AA}^3$ , а удельного объема атомов кислорода в каркасе  $V_{\text{O}} - 4.10 \text{ \AA}^3$ .

Таким образом, в процессе прокаливании при 870°C можно предполагать деструкцию ТМА-катионов и образование высокотемпературных аморфных продуктов их уплотнения, содержащих атомы С, включая элементный углерод. Дальнейшее прокаливании при 970°C приводит к полному разрушению этих продуктов, а отрицательный

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град)

Si1-тетраэдр		Царегородцевит Si2-тетраэдр		(Si <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )-тетраэдр	
Si1-O1	1.596(4) × 2	Si2-O2	1.593(4) × 2	(Si, Al)-O1	1.633(4) × 2
O3	1.603(5) × 2	O3	1.593(5) × 2	O2	1.627(5) × 2
Среднее	1.600		1.593		1.630
O1-Si1-O1	111.0(8)	O2-Si2-O 2	110.4(6)	O1-(Si, Al)-O1	110.3(8)
O1-Si1-O3	107.9(7) × 2	O2-Si2-O 3	111.3(6) × 2	O1-(Si, Al)-O2	110.3(7) × 2
O1-Si1-O3	110.1(7) × 2	O2-Si2-O 3	106.8(6) × 2	O1-(Si, Al)-O2	108.1(7) × 2
O3-Si1-O3	110.0(6)	O3-Si2-O 3	110.1(6)	O2-(Si, Al)-O2	109.8(6)
Среднее	109.5		109.5		109.5
		Углы каркаса			
		Si1-O1-(Si, Al)	159.3(8)		
		Si2-O2-(Si, Al)	159.9(8)		
		Si1-O3-Si2	195.5(8)		
		Среднее	159.7		
		Фаза I			
		(Si <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )-тетраэдр		Углы каркаса	
Si-O1	1.591(3) × 2	(Si, Al)-O2	1.626(3) × 4	Si-O1-Si	160.3(2)
O2	1.589(3) × 2			Si-O2-(Si, Al)	158.5(4)
Среднее	1.590				159.4
O1-Si-O1	109.7(1)	O2-(Si, Al)-O 2	110.5(3) × 2		
O1-Si-O2	106.3(2) × 2	O2-(Si, Al)-O 2	103.6(3) × 2		
O1-Si-O2	111.9(2) × 2	O2-(Si, Al)-O 2	114.5(3) × 2		
O2-Si-O2	110.7(3)				
Среднее	109.5				109.5
		Фаза II			
		Угол каркаса			
(Si, Al)-тетраэдр		(Si, Al)-O-(Si, Al)	162.5(3)		
(Si, Al)-O	1.577(4) × 4				
O-(Si, Al)-O	107.5(2) × 2				
O-(Si, Al)-O	110.5(2) × 4				
Среднее	109.5				

заряд (Si, Al, O) каркаса, вероятнее всего, компенсируется расположенными в каналах протонами H<sup>+</sup>. Удаление наполнителей из каналов – по-видимому, одна из главных причин сокращения объема элементарной ячейки у прокаленных при 970°C образцов.

Очевидные структурные изменения царегородцевита, отмеченные при повышении температуры, подтверждают допущение о сравнительно невысокой устойчивости его тетраэдрического каркаса, обусловленной присутствием в каналах его структуры чрезвычайно крупных катионов TMA. Подобное снижение термической устойчивости структуры при увеличении размеров наполнителя в ее каналах недавно отмечено на примере натролита, в котором замена Na на Cs снижает температуру фазового перехода α-метанатролит-β-метанатролит с ~550 до ~160°C [7].

Авторы выражают благодарность проф. Н.И. Леонюку за предоставленную возможность отжига монокристалла царегородцевита в ла-

боратории роста кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паутов Л.А., Карпенко В.Ю., Соколова Е.В., Игнатенко К.И. // Зап. ВМО. 1993. № 1.
2. Соколова Е.В., Рыбаков В.Б., Паутов Л.А. // ДАН. 1991. Т. 317. № 4. С. 884 - 887.
3. Шепелев Ю.Ф. Кристаллохимия силикатов со сложными катионами и структурные аспекты физико-химических процессов в цеолитах: Автореф. докт. дис. Л., 1990.
4. Kawahara A., Kohara S. Abstr. XXIX IGC. Kyoto. 1992. V. 3/3. P. 696.
5. Лубау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
6. Belitsky I.A., Fursenko B.A., Gabuda S.P. et al. // Phys. Chem. Miner. 1992. V. 18. P. 497 - 505.