

Ю.А. МАЛИНОВСКИЙ, Н.А. ЯМНОВА, академик Н.В. БЕЛОВ

УТОЧНЕННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕЙКОСФЕНИТА

Выполненное около 10 лет назад рентгеноструктурное исследование лейкофенита — редкого боросиликата натрия, бария и титана — продемонстрировало в его кристаллической постройке бесконечные двухэтажные слои из тетраэдров $[\text{Si}_{16}(\text{Si}, \text{B})_8\text{O}_{56}]$. Они укреплены Ва-полиэдрами изнутри и соединяются с аналогичными трансляционными слоями с помощью Ti- и Na-полиэдров ^(1, 2). Как отмечено в ⁽²⁾, особенностью кремнеборокислородного слоя лейкофенита нужно считать лишь частичную упорядоченность атомов Si и B в тетраэдрических позициях. Недостаточно качественный по современным меркам экспериментальный материал не позволял считать факт частичной упорядоченности кремния и бора твердо установленным (фотометод, 840 независимых отражений, $R_{hkl} = 0,135$). Кроме того, в последнее время были опубликованы результаты ряда новых структурных расшифровок боросиликатов, которые, как и прежние работы в этой области (всего уже около двух десятков структур ^(3, 4)), указывают на строгую упорядоченность кремния и бора в совместных кристаллических постройках. В этом смысле лейкофенит оказался кристаллохимическим раритетом.

Кристаллы для повторного рентгеноструктурного исследования лейкофенита (образцы из Якутии ⁽⁵⁾) были любезно предоставлены В.И. Степановым и Ю.А. Пятенко. Их состав — брутто формула $\text{Na}_4\text{BaTi}_2\text{B}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{30}$ по ⁽⁵⁾ — точно соответствует стехиометрии, установленной в ⁽¹⁾.

Параметры элементарной ячейки лейкофенита уточнены на автоматическом дифрактометре РІ "Синтекс": $a = 9,814(4)$, $b = 16,851(5)$, $c = 7,210(3)$ Å, $\beta = 93,35(3)^\circ$, число приведенных выше формульных единиц $Z = 2$. На этом же дифрактометре со сферического образца диаметром 0,18 мм $2\theta/\theta$ -методом на монохроматизированном Mo-излучении с переменной $6-24^\circ$ в мин скоростью сканирования

Таблица 1

Результаты уточнения структуры лейкофенита для различных федоровских групп

Ф.г.	Кратность позиции	Способ заполнения смешанных (Si + B) позиций	$f_{\text{Si}}/f_{\text{B}}$	R, %	
				изотр.	анизотр.
C2/m	8	Si (1,0Si)	1,0/0	6,4	—
	8	Si (0,5Si + 0,5B)	0,5/0,5	4,1	2,58
Cm	4	Si (1,0Si)	—	8,1	—
	4	B (1,0B)	—	—	—
	4	Si (0,70Si + 0,30B)	—	—	—
	4	B (0,30Si + 0,70B)	0,5/0,5	3,8	2,57
C2	4	Si (1,0Si)	—	5,8	—
	4	B (1,0B)	—	—	—
	4	Si (0,65Si + 0,35B)	—	—	—
	4	B (0,35Si + 0,65B)	0,5/0,5	3,8	2,54

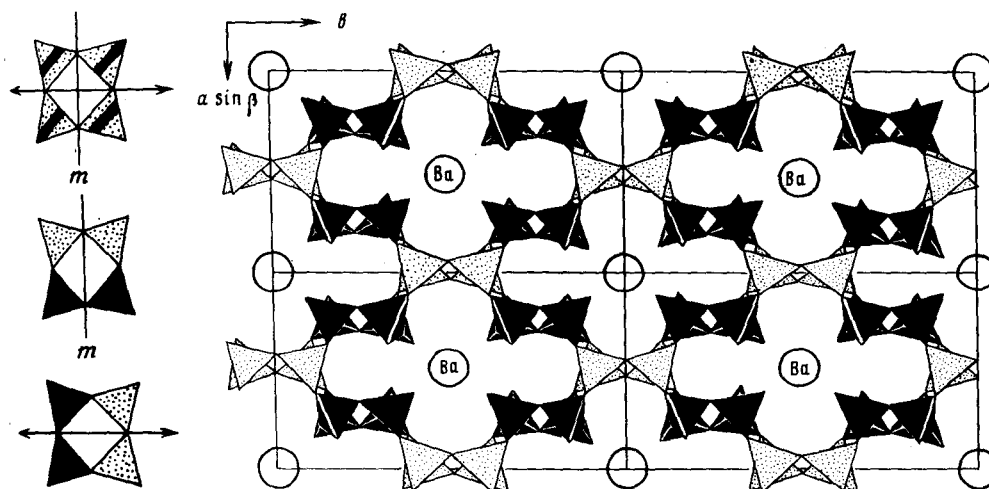


Рис. 1. Сверху вниз: способы заполнения кремнием (черные тетраэдры) и бором ("серые" тетраэдры) четверки тетраэдров слоя в ф.г. $C2/m$, Cm и $C2$ соответственно

Рис. 2. Двухэтажный кремнеборосиликатный слой структуры лейкосфенита. Черные тетраэдры заполнены кремнием, "серые" – статистически (1:1) кремнием и бором

получен набор экспериментальных интенсивностей ($\sin \theta / \lambda \leq 1,08 \text{ \AA}^{-1}$, $0 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 34$, $-15 \leq l \leq 15$). Перевод интенсивностей в F_0 (отбраковка $|F_0| \geq 3,93 \sigma |F|$) и все последующие расчеты выполнены при помощи специализированной системы "Е-XTL Синтекс". Поглощение ($\mu = 30,92$, $\max \mu r = 0,28$) не учитывалось.

Закономерные погасания экспериментального набора – 3434 независимых ненулевых отражения – в полном согласии с ⁽²⁾ (среди hkl : $h + k = 2n$) разрешили три федоровские группы: Cm , $C2$ и $C2/m$.

Мы провели уточнение модели структуры лейкосфенита в рамках всех трех групп. За исходные были взяты координаты атомов, приведенные в ⁽²⁾. Ход уточнения во всех случаях был одинаковым. На первом этапе уточнялась модель структуры в изотропном приближении, причем атомы кремния и бора не дифференцировались и задавались как атомы кремния. Затем при прочих фиксированных параметрах выполнялось несколько циклов уточнения кратностей позиций кремния, т.е. уточнялись так называемые z -эффективные при фиксированных B_j . На этой стадии по "нормальной" и явно уменьшенной кратности (степени заполнения) все тетраэдрические позиции четко разделились на "тяжелые", т.е. чисто кремниевые (на рисунках – черные тетраэдры) и "облегченные", очевидно, частично (или нацело) занятые бором (на рисунках показаны точечной штриховкой). Таким образом, как и в работе ⁽²⁾, модель с полной разупорядоченностью кремния и бора по всем тетраэдрическим позициям была отвергнута.

На следующем этапе работы расчетом серии R -факторов с учетом вычисленных z -эффективных подбирались смешанные (Si + B) кривые атомного рассеяния для позиций, занятых кремнием и бором совместно. Далее модели вновь уточнялись м.н.к. в изотропном и анизотропном приближении.

Результаты уточнения для трех различных ф.г. оказались сходными (табл. 1). Координаты атомов, межатомные расстояния и факторы расходимости для всех

Таблица 2

Координаты базисных атомов и тепловые множители в структуре лейкофенита

Атом	Кратность позиции	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}}$	B_{11}
Ba	2	0	0	0	0,74 (0)	0,88 (1)
Ti	4	0	0,08552 (3)	0,5	0,35 (1)	0,37 (1)
Si ₁	8	0,24872 (5)	0,16586 (3)	0,76531 (7)	0,44 (1)	0,56 (2)
Si ₂	8	0,22138 (5)	0,15308 (3)	0,18948 (7)	0,44 (1)	0,54 (2)
Si, B	8	0,49228 (8)	0,08183 (5)	0,20175 (11)	0,52 (1)	0,40 (2)
Na ₁	4	0,5	0,22182 (8)	0,5	1,37 (3)	1,56 (5)
Na ₂	4	0,30104 (14)	0	0,49241 (19)	1,38 (3)	0,80 (4)
O ₁	4	0,09309 (18)	0	0,62514 (25)	0,50 (3)	0,40 (5)
O ₂	8	0,12167 (14)	0,09214 (8)	0,28665 (18)	0,71 (2)	0,92 (4)
O ₃	8	0,12080 (14)	0,16687 (8)	0,61915 (19)	0,69 (2)	0,70 (4)
O ₄	4	0,45918 (21)	0	0,27773 (27)	0,90 (4)	0,68 (8)
O ₅	4	0,5	0,08837 (13)	0	1,23 (4)	1,00 (7)
O ₆	8	0,18309 (14)	0,24593 (8)	0,21368 (19)	0,75 (2)	0,63 (4)
O ₇	8	0,20389 (14)	0,13225 (8)	0,96665 (17)	0,68 (2)	0,77 (4)
O ₈	8	0,62882 (14)	0,11017 (8)	0,30800 (18)	0,67 (2)	0,70 (4)
O ₉	8	0,37885 (14)	0,14111 (8)	0,26881 (18)	0,66 (2)	0,63 (4)

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

Таблица 2 (окончание)

Атом	Кратность позиции	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ba	2	0,71 (1)	0,67 (1)	0	-0,11 (1)	0
Ti	4	0,29 (1)	0,38 (1)	0	0,09 (1)	0
Si ₁	8	0,41 (1)	0,38 (1)	-0,07 (1)	-0,04 (1)	0,00 (1)
Si ₂	8	0,34 (1)	0,43 (1)	-0,08 (1)	0,10 (1)	-0,03 (1)
Si, B	8	0,61 (2)	0,55 (2)	0,07 (2)	0,03 (2)	0,16 (2)
Na ₁	4	0,87 (4)	1,72 (5)	0	-0,65 (4)	0
Na ₂	4	2,33 (6)	1,06 (4)	0	0,40 (3)	0
O ₁	4	0,51 (5)	0,57 (5)	0	-0,08 (4)	0
O ₂	8	0,63 (4)	0,65 (4)	-0,22 (4)	0,37 (3)	-0,03 (3)
O ₃	8	0,64 (4)	0,70 (4)	-0,06 (3)	-0,27 (3)	-0,05 (3)
O ₄	4	1,27 (7)	0,72 (6)	0	0,27 (5)	0
O ₅	4	1,06 (7)	1,58 (8)	0	0,06 (6)	0
O ₆	8	0,41 (4)	1,17 (4)	-0,06 (3)	-0,01 (3)	-0,06 (3)
O ₇	8	0,84 (4)	0,49 (4)	-0,11 (4)	0,13 (3)	-0,01 (3)
O ₈	8	0,68 (4)	0,61 (4)	-0,25 (3)	-0,06 (3)	0,08 (3)
O ₉	8	0,69 (4)	0,67 (4)	0,20 (3)	-0,03 (3)	-0,16 (3)

трех вариантов довольно близки. В табл. 2 мы приводим их, а также анизотропные тепловые поправки лишь для центросимметричной федоровской группы $C2/m$, в табл. 3 — межатомные расстояния в катионных полиэдрах и углы валентных связей.

Из основной графы табл. 1 (способ заполнения смешанных (Si + B)-позиций) видно, что формально заполнение "серых" тетраэдров в рамках групп Cm и $C2$ различно (рис. 1). Фактически же эти результаты следует трактовать как очевидно ста-

Таблица 3

Межатомные расстояния (А) и углы валентных связей в структуре лейкофенита

Вадесятивершинник	На-восьмивершинник	Si ₁ -тетраэдр
Ba-O ₁ 2,903(2) × 2	Na-O ₃ 2,354(2) × 2	Si-O ₃ 1,591(1)
O ₂ 2,796(1) × 4	O ₆ 2,867(1) × 2	O ₆ 1,634(1)
O ₃ 3,014(1) × 4	O ₈ 2,694(2) × 2	O ₇ 1,642(1)
Ср. Ba-O 2,905	O ₉ 2,410(2) × 2	O ₈ 1,637(1)
Ti-октаэдр	Ср. Na ₁ -O 2,581	Ср. Si ₁ -O 1,626
Ti-O ₁ 1,905(1) × 2	На-девятивершинник	O ₃ -O ₆ 2,654(2)
O ₂ 2,005(1) × 2	Na-O ₁ 2,304(2)	O ₇ 2,654(2)
O ₃ 1,976(1) × 2	O ₂ 2,721(2) × 2	O ₁ -O ₈ 2,660(2)
Ср. Ti-O 1,962	O ₃ 2,255(2)	O ₆ -O ₇ 2,702(2)
O ₁ -O ₁ 2,492(3)	O ₄ 2,798(2)	O ₈ 2,582(2)
O ₂ 2,920(2) × 2	O ₈ 2,424(2) × 2	O ₇ -O ₈ 2,671(2)
O ₂ 2,723(2) × 2	O ₉ 2,997(2) × 2	Ср. O-O 2,654
O ₃ 2,826(1) × 2	Ср. Na ₂ -O 2,627	Ti-Ti 2,882(1)
O ₂ -O ₃ 2,708(2) × 2	T(Si, B)-тетраэдр	Si ₁ -Si ₂ 3,093(1)
O ₃ 2,810(2) × 2	T-O ₁ 1,526(1)	Si ₂ 3,081(1)
O ₃ -O ₃ 2,846(2)	O ₂ 1,465(1)	T 2,907(1)
Ср. O-O 2,776	O ₈ 1,578(2)	Si ₂ -T 2,914(1)
Si ₁ -тетраэдр	O ₉ 1,592(2)	T-T 2,922(1)
Si-O ₂ 1,607(1)	Ср. T-O 1,540	T-T 2,758(1)
O ₆ 1,621(1)	O ₄ -O ₂ 2,546(2)	TO ₄ -T 129,3(1)°
O ₇ 1,644(1)	O ₈ 2,495(2)	TO ₃ -T 171,4(1)
O ₉ 1,629(1)	O ₉ 2,505(1)	TO ₃ -Si ₁ 129,5(1)
Ср. Si ₂ -O 1,625	O ₅ -O ₂ 2,517(1)	TO ₉ -Si ₂ 129,6(1)
O ₂ -O ₆ 2,719(2)	O ₃ 2,496(2)	Si ₁ -O ₆ -Si ₂ 140,6(1)
O ₇ 2,578(2)	O ₈ -O ₉ 2,508	Si ₁ -O ₆ -Si ₂ 142,4(1)
O ₉ 2,666(2)	Ср. O-O 2,511	
O ₆ -O ₇ 2,632(2)		
O ₇ 2,623(2)		
O ₂ -O ₉ 2,698(2)		
Ср. O-O 2,653		

тистическое (случайное) заполнение всех четырех "серых" тетраэдров (восьми на ячейку) с практически точным соотношением 1:1 количеств кремния и бора в них.

Несмотря на то, что известная методика нахождения локального баланса валентных усилий с учетом межатомных расстояний ⁽⁶⁾ не всегда дает удовлетворительные результаты, все же на их основании (табл. 4) можно заключить, что в структуре лейкофенита желательнее замещение части атомов кремния (в "серых" тетраэдрах) на атомы бора с одновременным замещением части атомов натрия на кальций. В исследованном нами якутском лейкофените нет кальция, но Х. Штрунц в работе ⁽⁷⁾ приводит химический анализ Са-содержащего лейкофенита, правда, с уменьшенным количеством бора: Ba(Na,Ca)₄Ti₃(BO₃Si₈O₂₄) (образец из Гренландии).

Отличительная особенность структуры лейкофенита — бесконечный двух-лажный кремнеборокислородный слой сложного состава: [(Si, B)₈Si₁₆O₅₆]_∞ (рис. 2). Он образован ажурными сетками с петлями из 14-членных колец. Атомы

Таблица 4

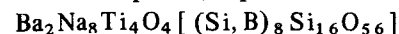
Локальный баланс валентных усилий структуры лейкофенита

Анион	Si ₁	Si ₂	(Si _{0,5} B _{0,5})	Ti	Ba	Na ₁	Na ₂	Σ V _{ij}	Δ _i	Коефф. кратности
O ₁				2 × 0,767	0,199		0,148	1,881	0,119	0,5
O ₂		1,069		0,594	0,219		0,097	1,979	0,021	1
O ₃	1,135			0,639		0,153		1,927	0,073	1
O ₄			0,904 × 2				0,246	2,054	0,054	0,5
O ₅			1,155 × 2					2,310	0,310	0,5
O ₆	0,968	1,014				0,094		2,076	0,076	1
O ₇	0,940	0,932			0,182			2,054	0,054	1
O ₈	0,957		0,740			0,109	0,130	1,936	0,064	1
O ₉		0,985	0,701			0,144	0,076	1,906	0,094	1
								Σ = 15,000	Σ = 0,624	

Примечание. $D = \frac{0,624}{15,000} \cdot 100\% = 4,16\%$.

бария, как и в структуре тяньшанита (⁸), помещены в крупные полости постройки из тетраэдров. Их координационное число 10, при среднем расстоянии Ba—O = 2,905 Å. Атомы натрия и титана находятся в межслоевом пространстве: натрий в восьми- и девятивершинниках (координационные числа 6 + 2 и 7 + 2 соответственно), а титан — в традиционных для него октаэдрах.

Таким образом, кристаллическая структура лейкофенита



выделяется своей почти уникальной особенностью среди двух десятков боросиликатов: наличием единой тетраэдрической позиции, занятой кремнием и бором одновременно. Лишь недавняя повторная расшифровка кристаллической структуры корнерупина (⁹) дала еще один пример неупорядоченного заполнения кремнием и бором общего тетраэдра.

В заключение авторы хотели бы поблагодарить М.А. Симонова за помощь в получении экспериментального материала на автодифрактометре.

Поступило
4 XI 1980

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н.Г. Шумяцкая, А.В. Воронков, Ю.А. Пятенко, Кристаллография, т. 13, в. 1, 165 (1968).
- ² Н.Г. Шумяцкая, А.А. Воронков, Н.В. Белов, Кристаллография, т. 16, в. 3, 492 (1971).
- ³ Ю.А. Малиновский, Тез. докл. на III Всесоюз. совещ. по совр. проблемам кристаллохимии, Львов, 1979.
- ⁴ Н.В. Белов, Д.Ю. Пушаровский и др., Итоги науки и техники, Проблемы кристаллохимии силикатов, Кристаллохимия, т. 14, М., 1980.
- ⁵ А.Ф. Ефимов, З.Т. Катаева, ДАН, т. 129, № 4, 896 (1959).
- ⁶ Ю.А. Пятенко, А.А. Воронков, З.В. Пудовкина, Минералогическая кристаллохимия титана, М., "Наука", 1976.
- ⁷ Х. Штрунц, Минералогические таблицы, Гос. научно-техн. изд-во лит. по горн. делу, М., 1962.
- ⁸ Ю.А. Малиновский, Е.А. Победимская, Н.В. Белов, ДАН, т. 236, № 4, 863 (1977).
- ⁹ P.V. Moore, T. Araki, Neues Jahrb. Mineral. Abh., v. 134, № 3, 317 (1979).