

KOORDINAČNÍ POLYEDRY VE STRUKTURÁCH ZEOLITŮ SKUPINY NATROLITU

MARTA CHMIELOVÁ, ZDENĚK WEISS

Vědeckovýzkumný uhelný ústav, 716 07 Ostrava-Radvanice

Došlo 5. 7. 1985

Největší stupeň deformace mají tetraedry ve struktuře gonnarditu a zejména ve struktuře thomsonitu. Celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu v Si a Al tetraedrech je 4,03 a 2,94 v. j. Průměrné fiktivní iontové poloměry (MEFIR) jsou u Si a Al rovny 0,039 a 0,052 nm. V dutinových polyedrech s centrálním kationtem Na⁺, jejichž stupeň deformace je větší než u tetraedrů, je hodnota efektivního koordinačního čísla (ECoN) rovna 5,7 u natrolitu a 7,8 u gonnarditu. Celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu Na⁺ se pohybuje v intervalu 1,04–1,06 v. j. Polyedry s centrálním kationtem Ca²⁺ jsou oproti polyedřům s Na⁺ více deformovány a hodnoty ECoN jsou 6,5 pro skolecitu, 3,5 pro thomsonit a 5,4 pro gonnardit. Celkové vazebné síly odpovídající Ca²⁺ jsou 1,88 v. j. u skolecitu, 1,52 v. j. u thomsonitu a 1,42 v. j. u gonnarditu. Hodnoty ECoN (9,5) a celkové vazebné síly (2,05 v. j.) jsou největší u polyedrů s centrálním kationtem Ba²⁺ (edingtonit). Stupeň deformace těchto polyedrů je přibližně stejný jako u polyedrů s centrálním kationtem Na⁺.

ÚVOD

Zeolity skupiny natrolitu patří k tektosilikátům se sekundární stavební jednotkou 4-1 [4], tj. s komplexní jednotkou T₅O₁₀ (kde T je tetraedrický kationt). Čtyřčetné prstence tetraedrů jsou spojeny pátým tetraedrem do dlouhých řetězců, které jsou mezi sebou propojeny tak, že vytvářejí systém dutin ve struktuře. Tyto tetraedrické řetězce přispívají svými kyslíkovými atomy ke tvorbě koordinačních dutinových polyedrů kolem kationtů uvnitř dutin. Z hlediska symetrie mohou být tetraedry v řetězcích uspořádány u zeolitů skupiny natrolitu třemi způsoby:

- atomy kyslíku leží na osách symetrie (natrolit, skolecitu, mezolit),
- polovina atomů kyslíku leží na osách symetrie a polovina na rovinách symetrie (thomsonit, gonnardit),
- všechny atomy kyslíku leží na rovinách symetrie (edingtonit).

Zeolity skupiny natrolitu se mohou mezi sebou lišit kvalitou dutinových kationtů a také poměrem Si/Al v obsazení tetraedrických pozic. Celkově však tento poměr u zeolitů této skupiny nepřesahuje 1,5. Tetraedry samy o sobě jsou poměrně stabilní strukturní jednotky a z hlediska vlastností zeolitů (např. sorpce, katalýza, výměna iontů a dehydratace) je důležité jejich vzájemné prostorové uspořádání. Toto podmínuje vznik systémů dutin, v nichž jsou lokalizovány výměnné kationty a molekuly vody. Výměnný kationt je centrální stavební jednotkou koordinačního polyedru, kde jako ligandy vystupují molekuly vody a kyslíkové atomy tetraedrů. Znalost vazebných poměrů v koordinačních polyedrech zeolitů je důležitá pro studium fyzikálních vlastností těchto minerálů. V této práci jsme se zaměřili na analýzu vazebných poměrů v koordinačních polyedrech zeolitů skupiny natrolitu. K tomu jsme použili dosud publikované údaje o vypřesněných krystalových strukturách natrolitu, skolecitu, thomsonitu, gonnarditu a edingtonitu. Základní údaje o těchto minerálech jsou shrnuty v tab. I.

Tabulka I
Studované zeolity skupiny natrolitu

Č.	Zeolit	Reference	Chemické složení	Prostorová grupa	Mřížkové parametry			
					a [nm]	b [nm]	c [nm]	β [°]
1	Natrolit	Pechar et al. (1983)	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	Fdd2	1,832 6(5)	1,865 2(5)	0,660 1(3)	90,00
2	Natrolit	Meier (1960)	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	Fdd2	1,830(1)	1,863(1)	0,660(2)	90,00
3	Skolecit	Fälth a Hansen (1979)	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Cc	0,651 74(4)	1,895 6(2)	0,976 47(9)	108,86
4	Thomsonit	Alberti a Vezzalini (1981)	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Pncn	1,308 9(2)	1,304 7(2)	1,321 8(2)	90,00
5	Gonnardit	Amirov et al. (1972)	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Pbmn	1,340	1,340	0,663	90,00
6	Edingtonit	Kvick a Smith (1983)	$\text{B}_{32}[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	P2 ₁ 2 ₁ 2	0,953 7(3)	0,965 1(2)	0,650 9(2)	90,00
7	Edingtonit	Galli (1976)	$\text{B}_{32}[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	P2 ₁ 2 ₁ 2	0,955 0(10)	0,966 5(10)	0,652 3(5)	90,00

METODY VÝPOČTU KRYSTALOCHEMICKÝCH
A GEOMETRICKÝCH CHARAKTERISTIK
KOORDINAČNÍCH POLYEDRŮ

Na základě strukturních údajů, tj. zpřesněných souřadnic atomů, byly vypočítány pro tetraedry a dutinové koordináční polyedry veličiny, které charakterizují jejich geometrii, vazebné poměry, stabilitu a deformaci:

a) vzdálenosti $d_j(M - A)$ mezi centrálním kationtem (M) a koordinovanými anionty (A) v koordináčním polyedru MA_n . Index j nabývá hodnot od 1 do n , kde n je počet koordinovaných aniontů (ligandů);

b) hodnoty váženého průměru fiktivních iontových poloměrů MEFIR [10, 18]. Tyto byly vypočítány z fiktivních iontových poloměrů (FIR) s ohledem na každou vazebnou délku $d_j(M - A)$ v polyedru, pomocí tabelovaných iontových poloměrů kationtů (r_M) a aniontů (r_A):

$$FIR_j = d_j(M - A) [r_M / (r_M + r_A)]_j$$

a

$$MEFIR = \sum_{j=1}^n w_j \cdot FIR_j / \sum_{j=1}^n w_j,$$

kde $w_j = \exp [1 - (FIR_j / FIR_{\min})^6]$, FIR_{\min} je nejmenší hodnota z FIR_j v polyedru. Hodnoty r_M a r_A byly převzaty z práce Shannona [17], kde jsou uvedeny pod označením „CR“ (crystal radius);

c) hodnoty efektivního koordináčního čísla ECoN [10] pro kationty vázané v polyedrech:

$$ECoN = \sum_{j=1}^n C_j,$$

kde $C_j = \sum_{j=1}^n \exp [1 - (FIR_j / MEFIR)^6]$ jsou příspěvky k výslednému koordináčnímu číslu od jednotlivých dvojic kationt – ligand;

d) hodnoty síly vazby s_j podle Browna a Shannona [5]:

$$s_j = [d_j(M - A) / d_0(M - A)]^{-N},$$

kde $d_0(M - A)$ a N jsou tabelované hodnoty podle Browna a Kun Wu [6]. Z jednotlivých vazebných sil s_j byl vypočítán jejich průměr a celkový součet $\sum s_j$ pro daný polyedr. Na základě vazebných sil s_j a empirického vztahu

$$f_c = a s_j^M,$$

který odvodili Brown a Shannon [5], byla vypočítána kovalence f_c pro každou vazbu $M - A$ v polyedru. Kovalenci chápou zmínění autoři jako sílu vazby sníženou o procento iontovosti. Koefficienty a , M jsou udány zmíněnými autory pro různé typy atomů, a to podle počtu vnitřních elektronů. U zeolitů skupiny natrolitu se vyskytují centrální atomy Si, Al (tetraedry) a Na (dutinové polyedry) s 10-ti vnitřními elektrony, pro něž je $a = 0,54$ a $M = 1,64$. V dutinových polyedrech se dále vyskytují atomy Ca, Ba a Sr, pro které je $a = 0,49$ a $M = 1,57$. Tyto hodnoty jsou tabelovány pro atomy prvků s 18, 36 a 54 vnitřními elektrony. Hodnoty síly vazeb s_j a kovalence f_c jsou vyjádřeny ve valenčních jednotkách (zkráceně v. j.);

e) hodnoty kvadratické elongace jednotlivých vazeb v polyedrech podle Robinsona et al. [16]

$$E_j = [d_j(M - A)/\bar{d}(M - A)]^2,$$

z nichž byla vypočítána průměrná kvadratická elongace \bar{E} a standardní odchylka

$$\sigma_{\bar{E}} = \sqrt{(\sum E_j^2 - n\bar{E}^2)/(n - 1)}.$$

CHARAKTERISTIKY TETRAEDRŮ
VE STRUKTURÁCH ZEOLITŮ SKUPINY NATROLITU

Distribuce Si a Al v tetraedrech studovaných zeolitů je až na gonnardit [1] uspořádána. Průměrná vazebná délka $\bar{d}(\text{Si}-\text{O})$ je 0,162 0 (5) a $\bar{d}(\text{Al}-\text{O})$ je 0,174 3 (4) nm. Tyto průměrné hodnoty a vypočítané směrodatné odchylky (uvedené v závorkách) byly získány zpracováním hodnot vazebných délek všech tetraedrů analyzovaného souboru struktur. Jsou ve velmi dobré shodě s hodnotami analogických meziatomárních vzdáleností udávaných Baurem [3], tj. $d(\text{Si}-\text{O}) = 0,162 3$ a $d(\text{Al}-\text{O}) = 0,175 2$ nm a hodnotami, které byly zjištěny regresní analýzou u 66 zpřesněných

Tabulka 11

Vypočítané geometrické a krystalochemické charakteristiky tetraedrů studovaných zeolitů skupiny natrolitu

Zeolit č.	Tetraedr	MEFIR [nm]	ECoN	$\bar{d}(M-O)$ [nm]	\bar{E}	$\sigma_{\bar{E}}$	\bar{s} [v. j.]	$\sum s_j$ [v. j.]
Natrolit č. 1	Si	0,040	4,0	0,162 1	1,000	0,009	1,00	3,96
	Si	0,040	4,1	0,162 5	1,000	0,021	0,99	4,06
	Al	0,052	4,0	0,173 7	1,000	0,005	0,74	2,91
Natrolit č. 2	Si	0,040	4,0	0,162 6	1,000	0,005	0,99	4,01
	Si	0,039	3,9	0,161 7	1,000	0,019	1,01	3,97
	Al	0,052	3,9	0,174 7	1,000	0,027	0,73	2,98
Skolecit č. 3	Si	0,039	3,9	0,161 5	1,000	0,027	1,02	4,09
	Si	0,039	3,9	0,162 0	1,000	0,030	1,01	4,03
	Si	0,039	3,9	0,161 7	1,000	0,017	1,01	4,06
	Al	0,052	4,0	0,174 6	1,000	0,019	0,73	2,92
	Al	0,052	4,0	0,174 3	1,000	0,010	0,73	2,94
Thomsonit č. 4	Si	0,039	4,0	0,161 7	1,000	0,000	1,01	4,05
	Si	0,040	4,0	0,162 6	1,000	0,008	0,99	3,96
	Si	0,040	4,0	0,161 9	1,000	0,007	1,01	4,03
	Al	0,052	4,0	0,174 0	1,000	0,002	0,74	2,96
	Al	0,052	4,0	0,174 2	1,000	0,014	0,74	2,95
	Al	0,052	4,0	0,174 1	1,000	0,008	0,74	2,96
Gonnardit č. 5	Si, Al	0,046	4,3	0,170 2	1,001	0,063	0,82	3,28
	Si, Al	0,046	4,2	0,170 0	1,000	0,035	0,82	3,28
	Si, Al	0,046	4,0	0,171 9	1,000	0,015	0,78	3,12
Edingtonit č. 6	Si	0,039	3,9	0,161 7	1,000	0,017	1,01	4,06
	Si	0,039	3,9	0,162 2	1,000	0,020	1,00	4,01
	Al	0,052	3,9	0,174 3	1,000	0,012	0,74	2,94
Edingtonit č. 7	Si	0,039	3,9	0,160 9	1,000	0,023	1,04	4,14
	Si	0,039	3,8	0,162 3	1,000	0,027	1,00	3,99
	Al	0,052	3,9	0,175 2	1,000	0,021	0,72	2,88

struktur slíd [19], kde $\bar{d}(\text{Si} - \text{O}) = 0,1619$ a $\bar{d}(\text{Al} - \text{O}) = 0,1753$ nm. Námi zjištěné hodnoty jsou pro $\bar{d}(\text{Si} - \text{O})$ vyšší, než uvádějí Johnes [11] a Hazen s Burnhamem [9] a pro $\bar{d}(\text{Al} - \text{O})$ jsou zjištěné hodnoty naopak nižší než zmínění autoři uvádějí. Pro Si byla hodnota MEFIR u analyzovaných zeolitů stanovena 0,039 nm a pro Al pak 0,052 nm. Tyto hodnoty jsou v dobré shodě s publikovanými iontovými poloměry (označenými jako „CR“) [17], kde je pro Si^{IV} uvedena hodnota 0,04 a pro Al^{IV} hodnota 0,053 nm. Efektivní koordinační číslo ECoN je u všech tetraedrů velmi blízké čtyřem, což potvrzuje stabilitu tetraedrické koordinace. Jak je zřejmé z tab. II, kde jsou shrnuty výsledky výpočtů, je až na jeden případ (tetraedr T1 u gonnarditu) průměrná kvadratická elongace \bar{E} rovna jedné. Podle odchylek σ_E lze soudit na rozptyl v délkách tetraedrických vazeb, tj. na jistý stupeň deformace tetraedrů. Nejvyšší stupeň deformace tetraedrů byl zjištěn u gonnarditu, kde se hodnoty σ_E pohybují v intervalu 0,015 až 0,063. Naproti tomu u tetraedrů thomsonitu je stupeň deformace tetraedrů vesměs minimální a dokonce lze tetraedr T1 označit za pravidelný.

Průměrná vypočítaná síla vazby Si—O u studovaných zeolitů leží v intervalu 0,99 až 1,04 v. j. Z toho vyplývá, že vazby Si—O v tetraedrech vykazují v průměru 45,5 % iontovosti. Průměrná vypočítaná síla vazby Al—O leží v intervalu 0,72 až 0,74 v. j., což v průměru odpovídá 55,8 % iontovosti. U gonnarditu je vypočítaná síla vazby pro tetraedry T1 a T2 rovna 0,82 v. j. a pro T3 je rovna 0,78 v. j., což v průměru odpovídá 53,2 % iontovosti vazeb. Tyto hodnoty byly stanoveny s ohledem na statistické rozdělení $\text{Si}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$ pro každou tetraedrickou pozici. Celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu v Si-tetraedrech je 4,03(5) v. j. a v Al-tetraedrech je 2,94(3) v. j. Tyto hodnoty byly stanoveny jako průměry hodnot celkových vazebných sil Σs_j , které jsou pro jednotlivé tetraedry uvedeny v tab. II.

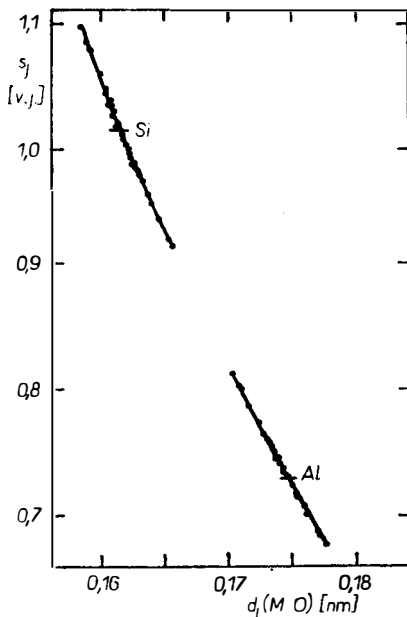
Rozptyl velikosti vazebných sil s_j a jejich závislost na odpovídající délce $d_j(\text{M} - \text{O})$ každé vazby jsou zřejmé z obr. 1. Z nelineární závislosti na tomto obrázku:

$$s_j = [d_j(\text{M} - \text{O})/0,1622]^{-4,29}$$

je zřejmá diferenciaci značně delších vazeb Al—O s nižší silou vazby a kratších vazeb Si—O s vyšší vazebnou silou. U studovaných zeolitů nebyly zjištěny vazby s vazebnou silou intervalu 0,82 až 0,9 v. j.

CHARAKTERISTIKY DUTINOVÝCH KOORDINAČNÍCH POLYEDRŮ VE STRUKTURÁCH ZEOLITŮ SKUPINY NATROLITU

U této skupiny zeolitů podmiňuje vzájemné uspořádání tetraedrů existenci dvou systémů dutin v jejich krystalové struktuře. Jeden je rovnoběžný se směrem, v němž jsou spojeny sekundární stavební jednotky T_5O_{10} do řetězců a lze jej charakterizovat jako relativně úzké dutiny vymezené osmi kyslíkovými atomy. Druhý systém dutin je kolmý na směr, v němž jsou spojeny sekundární stavební jednotky, je otevřenější a je u této skupiny zeolitů vymezen deseti kyslíkovými atomy okolních tetraedrů. Rozměry těchto dutin byly vypočítány ze vzdáleností kyslíkových atomů, které vymezují systémy dutin, v rovině kolmé na jejich směr. Z těchto údajů byly stanoveny „volné“ rozměry dutin tak, že od každé vypočítané meziatomární vzdálenosti O—O (napříč dutinou) byl odečten dvojnásobek iontového poloměru kyslíku 0,124 nm, který odpovídá tetraedrické koordinaci [17]. Výsledky těchto výpočtů jsou shrnuty v tab. III.



Obr. 1. Závislost mezi sílou s_j a délkou $d_j(M-O)$ jednotlivých vazeb v tetraedrech studovaných zeolitů. Tečkami jsou označeny hodnoty odpovídající jednotlivým vazbám $d_j(M-O)$ v tetraedrech studovaných zeolitů, čárkou jsou označeny průměrné hodnoty.

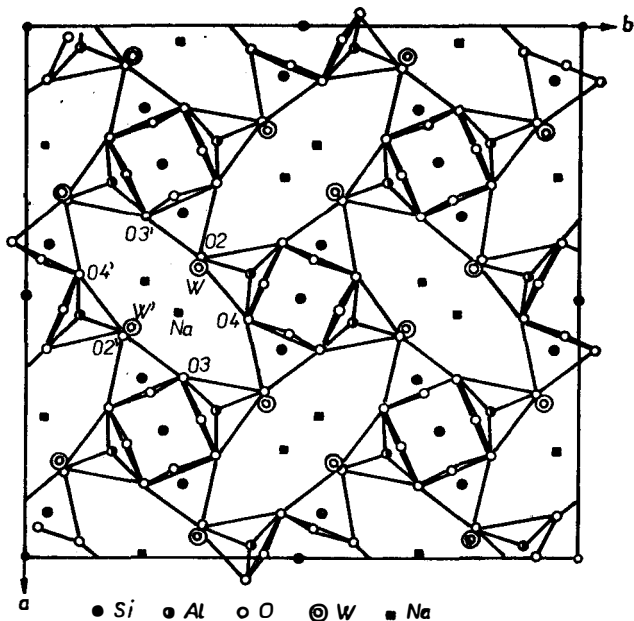
Tabulka III

Volné rozměry dutin ve strukturách zeolitů skupiny natrolitu, které byly stanoveny odečtením dvojnásobku iontového poloměru kyslíku 0,124 nm pro tetraedrickou koordinaci [17] od vypočítané meziatomární vzdálenosti O—O napříč dutinou. V tabulce jsou uvedeny maximální zjištěné volné rozměry odpovídající výšce (r_v) a šířce (r_s) v rovině kolmé na směr dutin

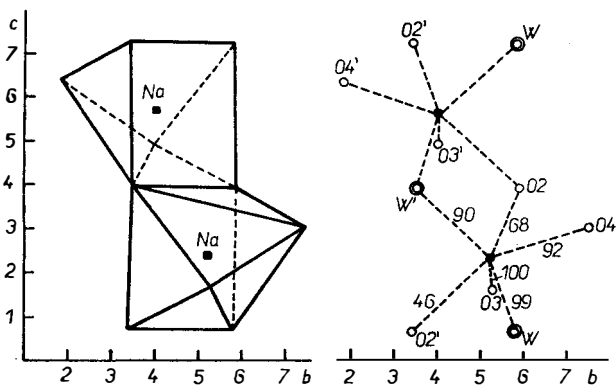
Zeolit č.	Směr dutin	r_v [nm]	r_s [nm]
Natrolit	[001]	0,69	0,11
č. 1	[110]	0,41	0,29
Skolecit	[100]	0,71	0,16
č. 3	[011]	0,40	0,29
Thomsonit	[001]	0,69	0,13
č. 4	[010]	0,41	0,31
Gonnardit	[001]	0,70	0,13
č. 5	[010]	0,41	0,25
Edingtonit	[001]	0,65	0,20
č. 6	[110]	0,40	0,37

a) Natrolit

Na základě atomárních souřadnic struktury natrolitu [15] byla nakreslena projekce struktury na rovinu XY (obr. 2) a zobrazeny koordináční polyedry kolem dutinových kationtů Na (obr. 3). Atomy, které přispívají ke koordinaci v polyedrech,



Obr. 2. Projekce struktury natrolitu na rovinu XY s vymezením základní buňky a označením stavebních jednotek dutinových koordináčních polyedrů. Písmenem W jsou označeny molekuly vody. Tetraedry orientované vrcholem nahoru jsou vyznačeny tak, že tetraedrické kationty jsou plnou čarou spojeny s atomy kyslíku.



Obr. 3. Dvojice koordináčních polyedrů ve struktuře natrolitu v rámci základní buňky (pohled podél směru $[100]$). U každé vazebné délky jsou vyznačeny příspěvky C_j k efektivnímu koordináčnímu číslu v procentech (max $C_j = 100$). Vzdálenosti na příslušných osách jsou uvedeny v desetínách nm. Písmenem W jsou označeny molekuly vody.

Tabulka IV

Vypočítané geometrické a krystalochemické charakteristiky dutinových polyedrů u zeolitů skupiny natrolitu. Písmenem *W* jsou označeny molekuly vody

Zeolit č.	Polyedr	MEFIR [nm]	ECoN	$\bar{d}(M-A)$ [nm]	\bar{E}	$\sigma_{\bar{E}}$	\bar{s} [v. j.]	Σs_j [v. j.]
Natrolit č. 1.	Na(O ₄ W ₂)	0,116	5,7	0,245 1	1,001	0,082	0,17	1,04
Natrolit č. 2	Na(O ₄ W ₂)	0,115	5,7	0,244 1	1,002	0,087	0,18	1,06
Skolecit č. 3	Ca(O ₄ W ₃)	0,117	6,5	0,244 9	1,002	0,088	0,27	1,88
Thomsonit č. 4	Ca _{0,90} Sr _{0,10} (O ₄ W ₂)	0,118	5,3	0,248 2	1,003	0,116	0,25	1,52
	Na _{0,54} Ca _{0,46} (O ₄ W ₂)	0,127	7,6	0,254 6	1,001	0,079	0,17	1,36
Gonnardit č. 5	Ca(O ₆ W ₂)	0,125	5,4	0,269 7	1,008	0,192	0,18	1,42
	Na(O ₄ W ₄)	0,132	7,8	0,261 4	1,001	0,053	0,13	1,04
Edingtonit č. 6	Ba(O ₆ W ₄)	0,161	9,5	0,289 5	1,001	0,071	0,20	2,04
Edingtonit č. 7	Ba(O ₆ W ₄)	0,161	9,4	0,289 8	1,002	0,086	0,21	2,05

jsou vyznačeny na obou uvedených obrázcích. Analýzou struktury natrolitu č. 2 [14] se nebudeme zabývat separátně, neboť bylo zjištěno, že vypočítané charakteristiky polyedrů jsou prakticky totožné s charakteristikami natrolitu č. 1.

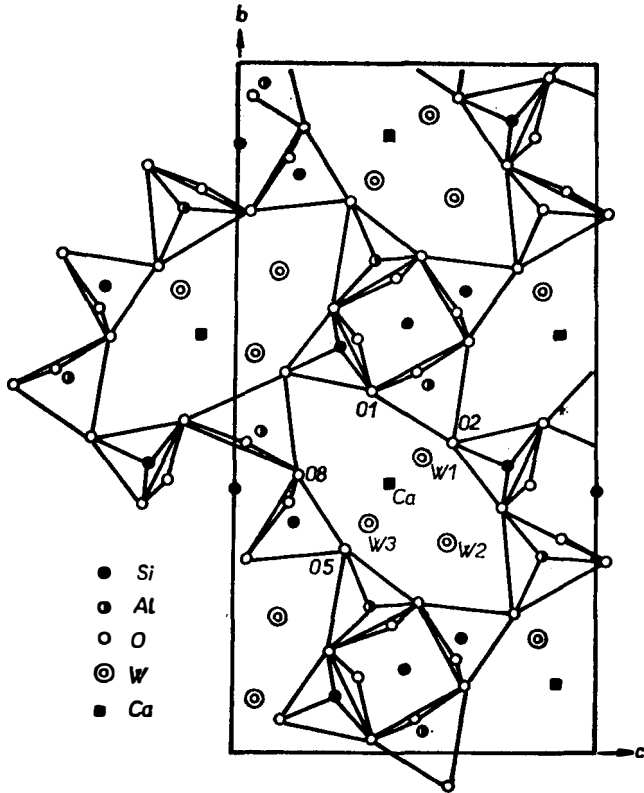
Dutinový koordinační polyedr obsahuje kromě centrálního kationtu Na^+ šest ligandů (čtyři atomy kyslíku a dvě molekuly vody). Průměrná délka vazby $\bar{d}(\text{Na}-\text{A})$ je u natrolitu č. 1 0,245 1 nm a u natrolitu č. 2 0,244 1 nm. Mírný monotónní vzrůst vazebných délek od ligandů 03, W(H_2O), 04, W'(H_2O) je narušen zvýšením hodnot vazebných délek od ligandů 02 a 02' (obr. 14). Průměrná hodnota vazebných délek mezi centrálním kationtem a čtyřmi bližšími ligandy je 0,239 nm a dvěma vzdálenějšími ligandy je 0,257 3 nm. Tato skutečnost se také odráží ve zvýšených hodnotách elongace E_j delších vazeb. Následkem tohoto je koordinační polyedr deformován a míra této deformace se odráží v hodnotě σ_E (tab. IV).

Výpočetem bylo stanoveno efektivní koordinační číslo (EC_{oN}) 5,7. Toto je velmi blízké oktaedrické koordinaci, ke které přispívají různou měrou vzdálenější a bližší ligandy. Z obr. 3, kde jsou znázorněny oba přilehlé polyedry stejného typu v rámci základní buňky struktury, je zřejmá rozdílná hodnota příspěvků C_j od jednotlivých ligandů k výslednému EC_{oN}. Jak vyplývá z tab. IV, je hodnota vypočítaného průměrného iontového poloměru (MEFIR) centrálního kationtu 0,116 nm (č. 1) a 0,115 nm (č. 2) prakticky shodná s tabelovanou hodnotou iontového poloměru Na^{IV} (0,116 nm podle Shannona [17]). Vypočítaná celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu Na^+ v polyedrech natrolitu (1,04 a 1,06 v. j.) odpovídá hodnotám vazebných sil stanovených pro Na-koordinační polyedry ve strukturách jiných krystalických látek. Síly vazby mezi Na a 02, 02' jsou oproti ostatním vazbám nižší a centrální kationt je posunut ke zbývajícím atomům kyslíku a molekulám vody. Toto by naznačovalo možnosti existence druhé koordinační sféry. Z jednotlivých vazeb sil s_j v polyedru byl stanoven jejich průměr (0,17 a 0,18 v. j.), což v průměru odpovídá 82,5 % iontovosti vazeb. Rozptyl jednotlivých vazebných sil v polyedrech je zřejmý z obr. 16 a celková vazebná síla Σs_j je zobrazena na obr. 17 formou součtové křivky.

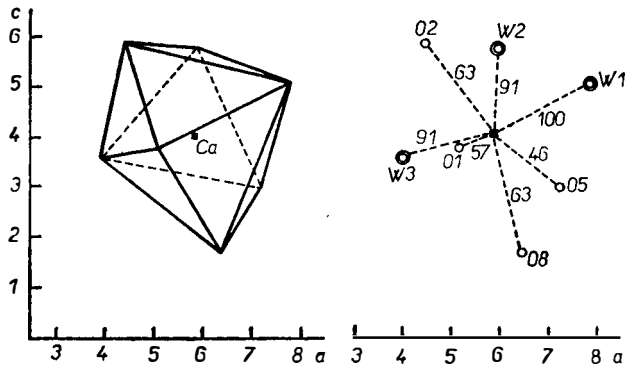
Při výpočtech souvisejících s vazebnými poměry jsme zavedli jistá zjednodušení, neboť nebyly brány v úvahu vazebné poměry v rámci molekuly vody a do výpočtu byly zahrnuty pouze atomární pozice příslušných atomů kyslíku. Stejně tak nebyly uvažovány vlivy teplotních kmitů atomů.

b) Skolecit

Obdobně jako u natrolitu je na obr. 4 uvedena projekce struktury skolecitu na rovinu YZ. Ve srovnání s natrolitem dochází následkem distorze tetraedrických řetězců ke zkrácení mřížkového parametru a a ke snížení symetrie. Dutinový koordinační polyedr je zobrazen na obr. 5. Jeho centrálním kationtem je Ca^{2+} . Jako ligandy zde vystupují čtyři atomy kyslíku a tři molekuly vody. Průměrná délka vazby $\bar{d}(\text{Ca}-\text{A})$ je 0,244 9 nm. Monotónní vzrůst hodnot vazebných délek (obr. 15) mezi centrálním kationtem a molekulami vody je přerušen zvýšením hodnot vazebných délek od atomů kyslíku. Průměrná hodnota kratších vazebných délek je rovna 0,233 9 nm. Naproti tomu je průměrná délka zbývajících vazeb $\bar{d}(\text{Ca}-\text{O})$ rovna 0,253 0 nm. Centrální kationt je posunut směrem k molekulám vody W1, W2 a W3. Tato skutečnost by naznačovala přítomnost dvou koordinačních sfér, přičemž k první by náležely molekuly vody a ke druhé atomy kyslíku. Deformace polyedru je přibližně stejná jako u natrolitu, vycházíme-li z hodnoty σ_E . Tvar koordinačního polyedru odpovídá deformované pentagonální dipyramidě.



Obr. 4. Projekce struktury skolecitu na rovinu YZ s vymezením základní buňky a označením stavebních jednotek dutinového koordinačního polyedru. Písmenem W jsou označeny molekuly vody. Tetraedry orientované vrcholem nahoru jsou vyznačeny tak, že tetraedrické kationty jsou plnou čarou spojeny s atomy kyslíku.



Obr. 5. Koordinační polyedr ve struktuře skolecitu v rámci základní buňky (pohled podél směru [010]). U každé vazebné délky jsou vyznačeny příspěvky C_j k efektivnímu koordinačnímu číslu v procentech (max $C_j = 100$). Vzdálenosti na příslušných osách jsou uvedeny v desetínách nm. Písmenem W jsou označeny molekuly vody.

Z uvedených příspěvků C_j (obr. 5) k výslednému $ECoN = 6,5$ je zřejmé, že ze sedmi ligandů přispívají k této hodnotě především C_j odpovídající vazbám mezi centrálním kationtem a molekulami vody. Tato skutečnost odpovídá výše uvedené analýze vazebných dělek. Vypočítaná hodnota MEFIR je oproti tabelované hodnotě pro Ca^{VII} mírně snížena, a to na 0,117 nm. Vypočítaná celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu Ca^{2+} v polyedru skolecitu je 1,88 v. j. Tato hodnota je výrazně vyšší než u Na-polyedrů a má výrazně větší rozptyl. Z jednotlivých vazebných sil s_j v polyedru byl stanoven jejich průměr 0,27 v. j., což odpovídá v průměru 77,1 % iontovosti vazeb. Rozptyl jednotlivých vazebných sil s_j v polyedru je zřejmý z obr. 16 a celková vazebná síla charakterizující polyedr skolecitu je zobrazena na obr. 17 formou součtové křivky.

c) Thomsonit

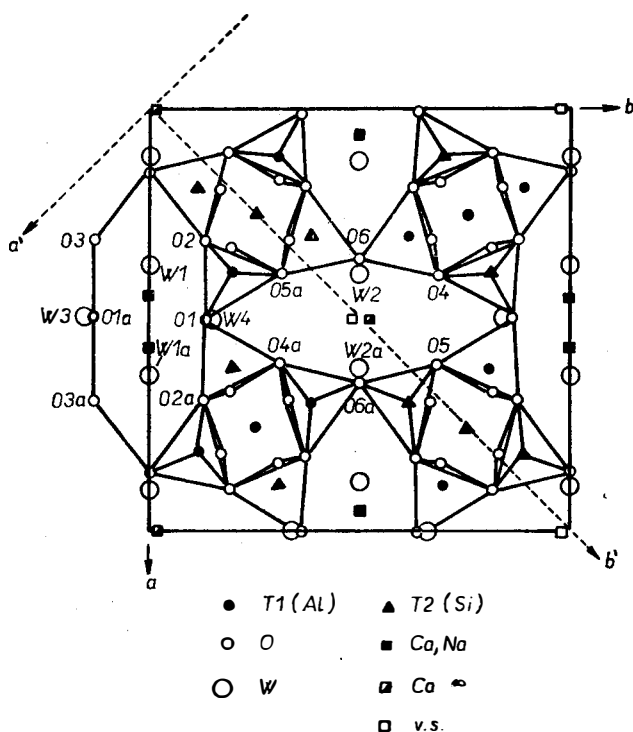
Na obr. 6 je uvedena projekce struktury thomsonitu na rovinu XY . Ve struktuře tohoto zeolitu se vyskytují dva různé typy koordinačních polyedrů, které nesdílejí stejné dutiny. Podle strukturní analýzy [2] je první typ koordinačního polyedru tvořen osmi ligandy (čtyři atomy kyslíku a čtyři molekuly vody). Pozice centrálního kationtu je statisticky obsazena $Na_{0,54}Ca_{0,46}$. Na obr. 7 jsou znázorněny oba přilehlé polyedry tohoto typu, vyskytující se ve struktuře v rámci základní buňky. Tvar obou těchto symetricky vztažených polyedrů lze popsat jako mírně deformované tetragonální antiprizma. Průměrná délka vazby $\bar{d}(M - A)$ v tomto polyedru je 0,254 6 nm. Vazebné délky monotónně narůstají, ale přesto je můžeme rozdělit do tří skupin. Do první lze zahrnout vazby s průměrnou délkou 0,246 2 nm mezi centrálním kationtem a ligandy O3, O2, W1a a W1, druhou tvoří vazby s průměrnou délkou 0,258 5 nm, odpovídající ligandům W3 a W4, třetí tvoří vazby s průměrnou délkou 0,267 7 nm odpovídající ligandům O1 a O1a. Stupeň deformace polyedrů je přibližně stejný (podle $\sigma_{\bar{x}}$) jako u předchozích zeolitů (natrolitu a skolecitu).

Příspěvky C_j (obr. 7) k celkovému efektivnímu koordinačnímu číslu 7,6, stejně jako i vazebné síly s_j ukazují, že nejmenší příspěvky poskytují vazby třetí skupiny s nejdělsí průměrnou délkou vazby a největší pak vazby náležející do skupiny první. Rozptyl jednotlivých vazebných sil s_j v polyedru je zřejmý z obr. 16. Z jednotlivých hodnot s_j byl stanoven průměr \bar{s} rovný 0,17 v. j. (tab. IV), což odpovídá průměrné iontovosti vazeb 82,3 %. Celková vazebná síla 1,36 v. j. leží v intervalu mezi hodnotami, které odpovídají Na- a Ca-polyedrům, následkem statistického obsazení centrální pozice. Součtová křivka, z níž je zřejmý nárůst celkové vazebné síly, odpovídající centrálnímu kationtu při postupném přičítání hodnot s_j od jednotlivých ligandů (obr. 17), je svým průběhem velmi blízká součtové křivce natrolitu. Vypočítaná hodnota MEFIR = 0,127 nm odpovídá tabelované hodnotě iontového poloměru 0,129 nm pro $Na_{0,54}Ca_{0,46}$ v 8četné koordinaci. Tato hodnota byla stanovena z tabelovaných údajů pro Ca a Na s ohledem na relativní zastoupení obou atomů v dané pozici.

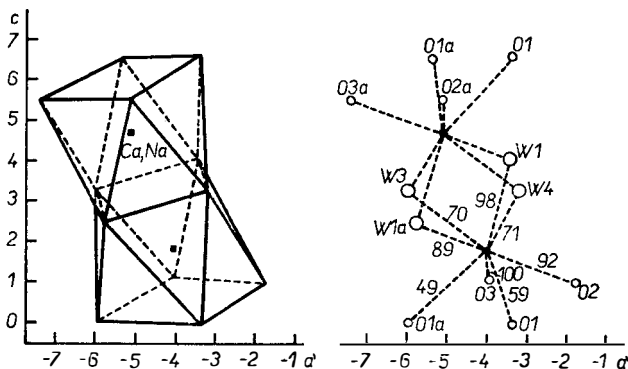
V druhém polyedru jsou, podle zpřesnění struktury, opět dvě pozice pro centrální kationty, z nichž jedna je statisticky obsazena $Ca_{0,91}Sr_{0,09}$ a druhá je neobsazena. Na obr. 6 je tato neobsazená pozice označena prázdným čtvercem (v. s.). Od obsazené pozice je vzdálena 0,026 nm. Obě pozice jsou sdruženy středem symetrie. Následkem posunu obsazené pozice ze středu symetrie je zmenšen počet ligandů přispívajících k teoretické koordinaci z osmi na šest. K tomuto snížení dochází proto, že vzdálenost mezi centrální obsazenou pozicí a ligandy O4 a O5 je 0,267 4 nm a 0,263 1 nm, zatímco vzdálenost mezi touto pozicí a ligandy O5a a O4a je zvýšena

až na 0,311 1 nm a 0,305 8 nm. K teoretické koordinaci 6 v tomto polyedru tedy výrazně přispívají ligandy W2, W2a, 06 a 06a, jimž odpovídá průměrná vazebná délka $\bar{d}(M - A) = 0,239 6$ nm, a dále pak dva ligandy 04 a 05, jimž odpovídá $\bar{d}(M - A) = 0,265 3$ nm (obr. 15).

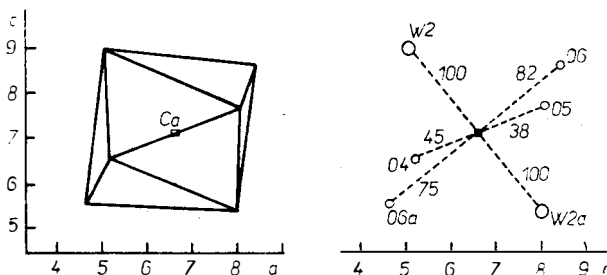
Skutečnost, že ke koordinaci přispívá jen šest výše uvedených ligandů, byla potvrzena výpočtem ECoN se zahrnutím všech osmi teoreticky možných ligandů. Výsledek ECoN = 5,4 byl prakticky stejný s výpočtem, do něhož bylo zahrnuto jen šest uvedených ligandů, neboť příspěvky C_j odpovídající ligandům 05a a 04a byly prakticky nulové. Výsledný ECoN je tedy 5,3 (tab. IV). Příspěvky C_j jsou společně s nákresem tvaru polyedru znázorněny na obr. 8. V tomto případě jde o silně deformovaný polyedr (trigonální antiprisma). Míra deformace se odráží ve vysoké hodnotě $\sigma_{\bar{E}}$ (tab. IV). Celková vypočítaná vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu v tomto polyedru je 1,52 v. j. Průběh součtové křivky se blíží však průběhu součtové křivky skolecitu (obr. 17), avšak následkem nižšího koordinačního čísla (ECoN) je také nižší celková vazebná síla. Průměrná vazebná síla $\bar{s} = 0,25$ v. j. je nižší než u skolecitu a odpovídá 78,2% iontovosti vazeb. Vypočítaná hodnota MEFIR 0,118 nm je vyšší než tabelovaná hodnota 0,116 nm odpovídající 6-ti četné koordinaci (rozpočítáno pro příslušné obsazení centrální pozice).



Obr. 6. Projekce struktury thomsonitu na rovinu XY s vymezením základní buňky a označením stavebních jednotek dutinových koordinačních polyedrů. Pro grafické znázornění polyedrů (obr. 7) byla použita transformovaná soustava $X'Y'$ se základními vektory a' , b' . Jako v.s. je označena neobsazená pozice centrálního kationtu. Písmenem W jsou označeny molekuly vody. Tetraedry orientované svými vrcholy nahoru jsou vyznačeny tak, že tetraedrické kationty jsou spojeny plnou čarou s atomy kyslíku.



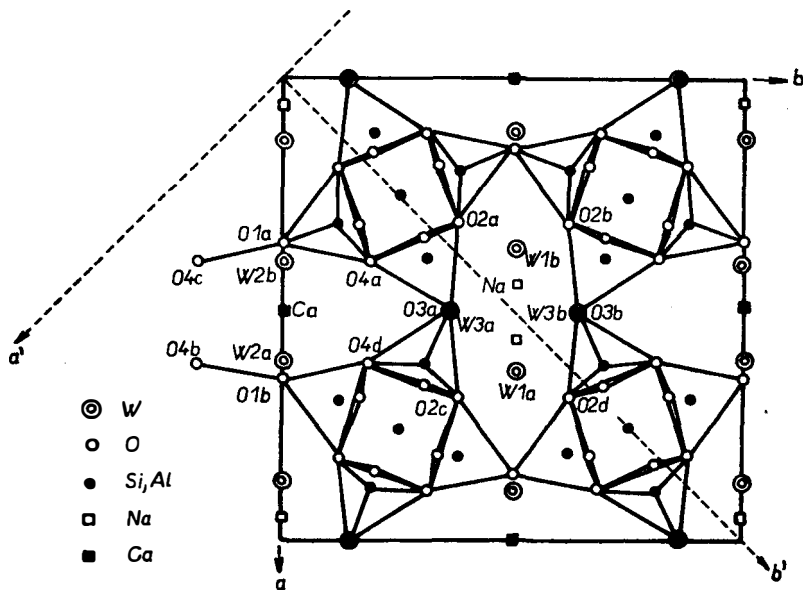
Obr. 7. Dvojice koordináčních polyedrů ve struktuře thomsonitu v rámci základní buňky (pohled podél směru [110]). U každé vazebné délky jsou vyznačeny příspěvky C_j k efektivnímu koordináčnímu číslu v procentech ($\max C_j = 100$). Vzdálenosti na příslušných osách jsou v desetínách nm. Písmenem W jsou označeny molekuly vody.



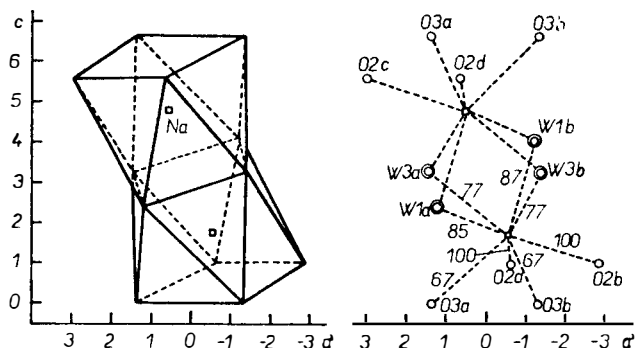
Obr. 8. Koordináční polyedr ve struktuře thomsonitu v rámci základní buňky (pohled podél směru [010]). U každé vazebné délky jsou vyznačeny příspěvky C_j k efektivnímu koordináčnímu číslu v procentech ($\max C_j = 100$). Vzdálenosti na příslušných osách jsou v desetínách nm. Písmenem W jsou označeny molekuly vody.

d) Gonnardit

Projekce struktury tohoto zeolitu na rovinu XY je podle strukturálních údajů [1] znázorněna na obr. 9. Podobně jako struktura thomsonitu má i tato struktura dva rozdílné dutinové koordináční polyedry. V prvním typu polyedru vystupuje jako centrální kationt Na^+ a jako ligandy čtyři atomy kyslíku a čtyři molekuly vody. Na obr. 10 jsou znázorněny oba přilehlé polyedry tohoto typu vyskytující se ve struktuře v rámci základní buňky. Průměrná délka vazeb $\text{Na}-\text{A}$ je $0,2614$ nm a podle monotónně stoupající tendence vazebných délek příslušejících jednotlivým ligandům lze usuzovat na přítomnost jedné koordináční sféry (obr. 14). Stupeň deformace polyedru je podle $\sigma_{\bar{E}}$ nejnižší ze všech studovaných zeolitů (tab. IV). Ke stejnému závěru lze dospět analýzou příspěvků C_j (obr. 10) k celkovému efektivnímu koordináčnímu číslu 7,8. Vypočítaná celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu 1,04 v. j. odpovídá hodnotám vazebných sil stanovených pro Na-koordináční polyedry (viz natrolit). Součtová křivka vazebných sil s_j (obr. 17) tohoto polyedru vykazuje nejmenší nárůst funkčních hodnot ze všech studovaných zeolitů. Hodnota MEFIR = $0,132$ nm se shoduje s tabelovanou hodnotou pro Na^{VIII} .



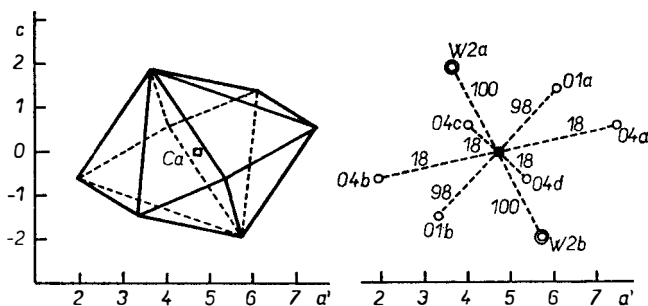
Obr. 9. Projekce struktury gonnarditu na rovinu XY s vymezením základní buňky a označením stavebních jednotek dutinových koordináčních polyedrů. Pro grafické znázornění polyedrů (obr. 10 a 11) byla použita transformovaná soustava $X'Y'$ se základními vektory a' , b' . Písmenem W jsou označeny molekuly vody. Tetraedry orientované svými vrcholy nahoru jsou vyznačeny tak, že tetraedrické kationty jsou spojeny plnou čarou s atomy kyslíku.



Obr. 10. Dvojice koordináčních polyedrů ve struktuře gonnarditu v rámci základní buňky (pohled podél směru $[110]$). U každé vazebné délky jsou vyznačeny příspěvky C_j k efektivnímu koordináčnímu číslu v procentech (max $C_j = 100$). Vzdálenosti na příslušných osách jsou uvedeny v desetinných nm. Písmenem W jsou označeny molekuly vody.

Ve druhém typu polyedru je centrálním kationtem Ca^{2+} . Jako ligandy zde vystupují dvě molekuly vody a šest atomů kyslíku. Z analýzy vazebných délek vyplývá že je lze rozdělit do dvou skupin podle jejich délky. Tyto skupiny se mezi sebou výrazně liší. Do první skupiny náležejí vazby odpovídající ligandům $W2a$, $W2b$,

01a, 01b s průměrnou délkou vazby $\bar{d}(\text{Ca}-\text{A}) = 0,2457 \text{ nm}$ a do druhé vazby odpovídající ligandům 04a, 04b, 04c a 04d s průměrnou hodnotou $\bar{d}(\text{Ca}-\text{O}) = 0,2939 \text{ nm}$. Tato skutečnost je také zřejmá z hodnot příspěvků C_j (obr. 11) k celkovému $\text{ECoN} = 5,4$. Zmíněné skutečnosti nasvědčují existenci dvou koordinačních sfér, přičemž první skupina odpovídá bližší sféře a druhá vzdálenější koordinační sféře (obr. 15). S tím také souvisí výrazné snížení hodnoty efektivního koordinačního čísla z teoretické hodnoty 8 na 5,4 a snížení celkové vazebné síly odpovídající centrálnímu kationtu na hodnotu 1,42 v. j. Rozdělení na dvě koordinační sféry v tomto polyedru je také zřejmé z průběhu součtové vazebné křivky na obr. 17. Stanovená hodnota $\text{MEFIR} = 0,125 \text{ nm}$ je velmi blízká tabelovanému iontovému poloměru pro Ca^{VIII} (0,126 nm), což v tomto případě neodpovídá snížené hodnotě efektivního koordinačního čísla. Tvar celého koordinačního polyedru (obr. 11) lze



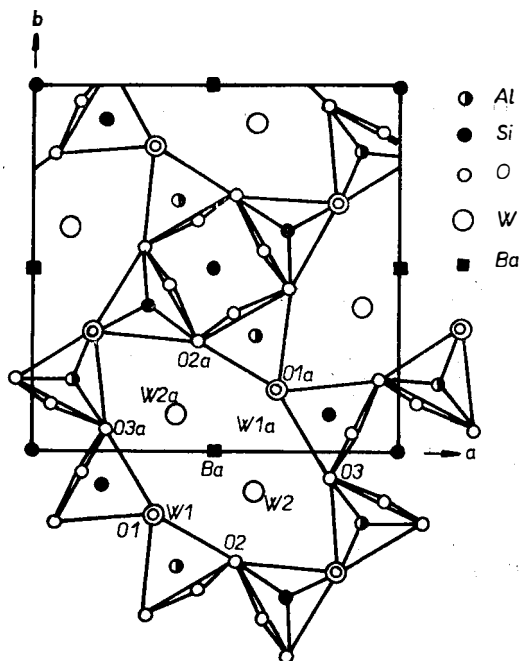
Obr. 11. Koordinační polyedr ve struktuře gonnarditu v rámci základní buňky (pohled podél směru [110]). U každé vazebné délky jsou vyznačeny příspěvky C_j k efektivnímu koordinačnímu číslu v procentech (max $C_j = 100$). Vzdálenosti na příslušných osách jsou v desetínách nm. Písmenem W jsou označeny molekuly vody.

považovat za silně deformovanou hexagonální dipyramidu. Hodnota σ_E je nejvyšší ze všech studovaných polyedrů (tab. IV). Na základě hodnot vazebných sil s_j byla stanovena průměrná iontovost vazeb bližší koordinační sféry 77,5 % a vzdálenější sféry 87,3 %.

e) Edingtonit

Projekce struktury edingtonitu na rovinu XY je schematicky znázorněna na obr. 12. V tomto případě jsou koordinační dutinové polyedry jednoho typu s centrálním kationtem Ba^{2+} . Jako ligandy zde vystupují čtyři molekuly vody a šest atomů kyslíku. Projekce polyedru na rovinu YZ je souměrná podle roviny symetrie (obr. 13). Na obr. 13 je znázorněn tvar polyedru a v dolní části tohoto obrázku jsou uvedeny hodnoty příspěvků C_j k celkovému koordinačnímu číslu, které jsou přiřazeny k jednotlivým vazbám centrální kationt—ligand. Pro srovnání jsou zde zapsány hodnoty příspěvků vypočítané z obou vyřešených struktur edingtonitu [12,8]. Vazebné délky mezi centrálním kationtem a ligandy v dutinových polyedrech jsou v těchto dvou vyřešených strukturách poněkud odlišné (obr. 14). Podle porušení monotónního růstu vazebných délek od jednotlivých ligandů lze totiž u edingtonitu č. 7 uvažovat

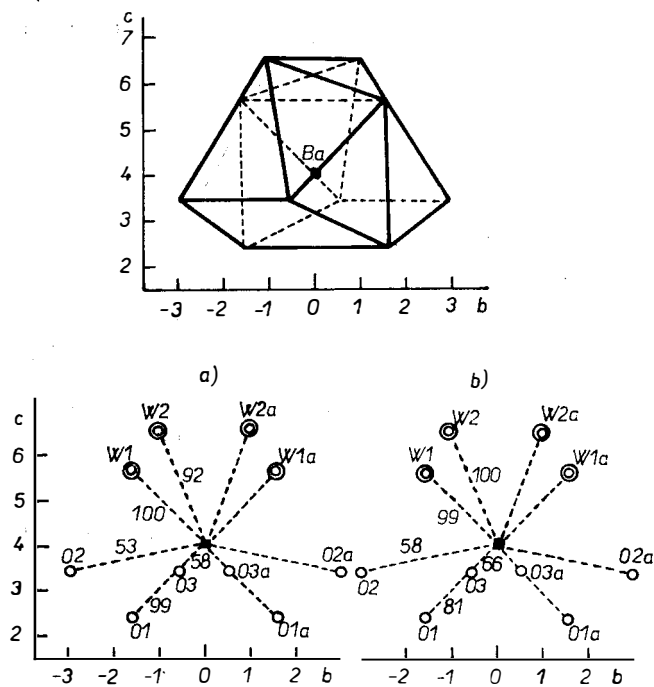
o existenci dvou koordinačních sfér. Do první, s průměrnou délkou vazby 0,280 3 nm, by náležely čtyři molekuly vody W1, W1a, W2, W2a a dva atomy kyslíku O1 a O1a. Do druhé sféry, s průměrnou vazebnou délkou 0,304 1 nm, by pak náležely zbývající atomy kyslíku O2, O2a, O3 a O3a. Tato skutečnost není tak zřejmá u struktury edingtonitu č. 6. Deformace polyedrů je přibližně stejná jako u polyedrů natrolitu a skolecitu (podle hodnoty $\sigma_{\bar{E}}$ — viz tab. IV).



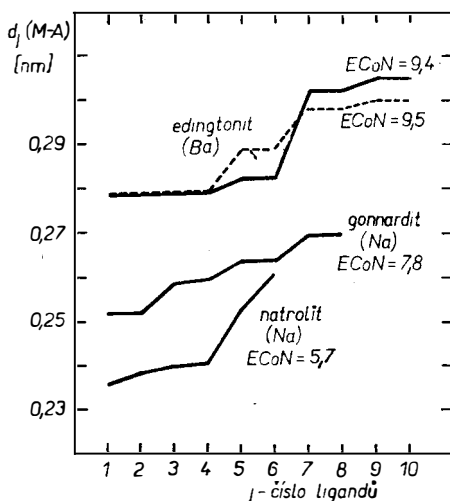
Obr. 12. Projekce struktury edingtonitu na rovinu XY s vymezením základní buňky a označením stavebních jednotek dutinového koordinačního polyedru. Písmenem W jsou označeny molekuly vody. Tetraedry orientované svými vrcholy nahoru jsou vyznačeny tak, že tetraedrické kationty jsou spojeny plnou čarou s atomy kyslíku.

Vypočítané efektivní koordinační číslo polyedrů je u obou struktur edingtonitu velmi blízké a je rovno 9,5 a 9,4. Snížení jeho hodnoty z teoretických 10-ti je způsobeno právě snížením hodnoty příspěvků C_j od ligandů O2, O2a, O3 a O3a. Stanovená hodnota MEFIR je v obou případech stejná, tj. 0,161 nm a odpovídá tabelované hodnotě iontového poloměru pro Ba^{IX} . Hodnota celkové vazebné síly odpovídající centrálnímu kationtu je u obou struktur přibližně stejná, tj. 2,04 v. j. (č. 6) a 2,05 v. j. (č. 7) a je nejvyšší ze všech studovaných zeolitů. Průběh součtové křivky náležející edingtonitu je znázorněn na obr. 17. Na základě hodnot vazebných sil s_j , jejichž rozptyl je zřejmý z grafické interpretace na obr. 16, byla stanovena průměrná iontovost vazeb 80,6 % pro edingtonit č. 6 a 79,8 % pro edingtonit č. 7.

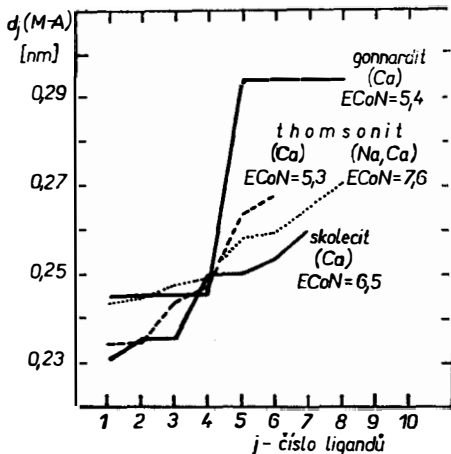
Koordinační polyedry ve strukturách zeolitů skupiny natrolitu



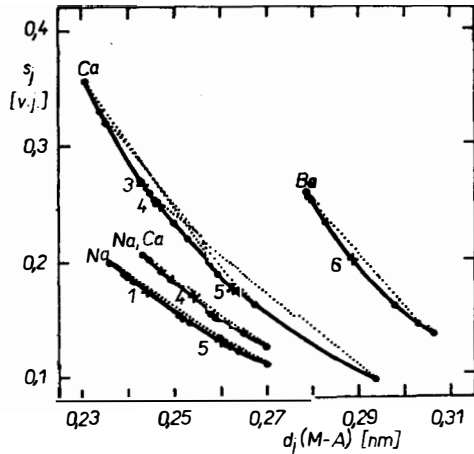
Obr. 13. Koordinační polyedr ve struktuře edingtonitu v rámci základní buňky (pohled podél směru $[100]$). U každé vazebné délky jsou vyznačeny příspěvky C_j k efektivnímu koordinačnímu číslu v procentech ($\max C_j = 100$), vypočítané ze strukturálních dat podle [12]-a) a podle [8]-b). Vzdálenosti na příslušných osách jsou v desetinných nm. Písmenem W jsou označeny molekuly vody.



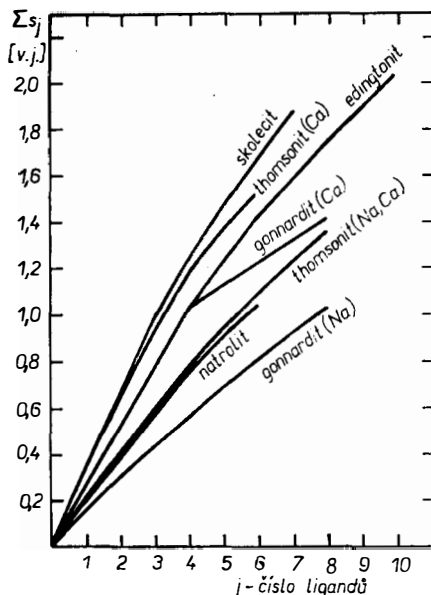
Obr. 14. Hodnoty vazebných dělek $d_j(M-A)$ v dutinových polyedrech natrolitu, gonnarditu a edingtonitů (centrální kationty jsou vyznačeny v závorkách pod názvem). Vazebné délky jsou seřazeny podle vzrůstající velikosti mk , že číslo ligandu $j = 1$ odpovídá nejnižší hodnotě $d(M-A)$.



Obr. 15. Hodnoty vazebných délek $d_j(M-A)$ v dutinových polyedrech skolecitu, thomsonitu a gonnarditu (centrální kationty jsou vyznačeny v závorkách pod názvem). Vazebné délky byly seřazeny podle vzrůstající velikosti tak, že číslo ligandu $j = 1$ odpovídá nejvyšší hodnotě $d(M-A)$.



Obr. 16. Závislost mezi silou s_j a délkou $d_j(M-A)$ jednotlivých vazeb v dutinových polyedrech studovaných zeolitů. Průměrné hodnoty vazebné síly v polyedrech jsou označeny křížkem a číslem příslušného zeolitu (viz tab. I). Jednotlivé hodnoty jsou vyznačeny tečkami na křivkách. Tečkovanými rovnými čarami jsou spojeny vždy nejnížší a nejvyšší hodnoty s_j pro každý dutinový polyedr.



Obr. 17. Součtové křivky vazebných sil v dutinových polyedrech studovaných zeolitů, které vyjadřují postupný nárůst celkové vazebné síly odpovídající centrálním kationtům při postupném přičítání hodnot s_j od jednotlivých ligandů. Číslo ligandů j odpovídají číslům na obr. 14 a 15.

Z Á V Ě R

Výsledky analýzy geometrie a krystalochemie koordináčních polyedrů lze shrnout do následujících bodů:

- Průměrná vazebná délka v tetraedrech $\bar{d}(\text{Si}-\text{O})$ je 0,162 0 nm a $\bar{d}(\text{Al}-\text{O})$ je 0,174 3 nm. Průměrná hodnota MEFIR je pro Si = 0,039 nm, pro Al pak 0,052 nm. Vypočítané hodnoty ECoN jsou velmi blízké nebo rovny čtyřem. Stupeň deformace tetraedrů je až na gonnardit vesměs malý. Celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu v Si-tetraedrech je 4,03 v. j. a 2,94 v. j. v Al-tetraedrech. Průměrná iontovost Si—O vazeb je 45,5 %, Al—O pak 55,8 %.
- Dutinové polyedry s centrálním kationtem Na^+ obsahuje natrolit (šest ligandů) a gonnardit (osm ligandů). Průměrná délka vazby $\bar{d}(\text{Na}-\text{A})$ je u prvního 0,244 5 nm a u druhého 0,261 4 nm. Deformace těchto polyedrů je vzhledem k dutinovým polyedrum s Ca^{2+} malá, ale je větší než u tetraedrů. Efektivní koordináční číslo je v obou případech mírně sníženo oproti počtu ligandů (5,7 a 7,8). Vypočítaná hodnota MEFIR odpovídá tabelované hodnotě pro Na^+ v dané koordinaci. Hodnoty vazebných sil s_j , vypočítaných podle rovnice

$$s_j = [d_j(\text{Na}-\text{A})/0,162\ 2]^{-4,29}$$

a jejich rozptyl jsou znázorněny na obr. 16. Celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu je 1,04 až 1,06 v. j. (obr. 17). Vazby Na—A vykazují v průměru 82,5 % iontovosti u natrolitu a 84,5 % u gonnarditu.

- Dutinové polyedry s centrálním kationtem Ca^{2+} obsahuje skolecitu (sedm ligandů), thomsonit (šest ligandů) a gonnardit (osm ligandů). Průměrná délka vazby $\bar{d}(\text{Ca}-\text{A})$ je u prvního 0,244 9 nm, u druhého 0,248 2 nm a u třetího 0,269 7 nm. Stupeň deformace těchto polyedrů je především u thomsonitu a gonnarditu velmi vysoký. Efektivní koordináční číslo 5,4 u gonnarditu je výrazně nižší než počet přispívajících ligandů. Hodnota MEFIR = 0,125 nm však v tomto případě odpovídá tabelované hodnotě pro Ca^{VIII} . Snížení hodnoty ECoN u ostatních zeolitů s Ca polyedry ve struktuře není tak výrazné. Jmenovitě u gonnarditu lze konstatovat, že došlo k vytvoření dvou koordináčních sfér v dutinovém polyedru. U skolecitu a thomsonitu je vypočítaná hodnota MEFIR v intervalu mezi tabelovanými hodnotami pro Ca^{VI} a Ca^{VII} . Hodnota vazebných sil s_j v Ca-polyedrech byla vypočítána podle vztahu:

$$s_j = [d_j(\text{Ca}-\text{A})/0,190\ 9]^{-5,4}$$

Jak je vidět z obr. 16, je rozptyl těchto vazebných sil v Ca-polyedrech největší. Celková vazebná síla odpovídající centrálnímu kationtu (obr. 17) je nejvyšší u skolecitu (1,88 v. j.), menší u thomsonitu (1,52 v. j.) a nejnižší u gonnarditu (1,42 v. j.). Vazby Ca—A vykazují v průměru 77,1 % iontovosti u skolecitu, 78,2 % u thomsonitu a 82,4 % u gonnarditu.

- Dutinové polyedry s centrálním kationtem Ba^{2+} jsou ve struktuře edingtonitu (deset ligandů). Průměrná délka vazby $\bar{d}(\text{Ba}-\text{A})$ je 0,289 7 nm. Stupeň deformace polyedru je přibližně stejný jako u natrolitu. Efektivní koordináční číslo je oproti počtu ligandů mírně sníženo na hodnotu 9,45. Hodnota MEFIR = 0,161 nm odpovídá tabelované hodnotě iontového poloměru pro Ba^{IX} . Vazebné síly s_j byly vypočítány podle vztahu

$$s_j = [d_j(\text{Ba}-\text{A})/0,229\ 7]^{-7,0}$$

a jejich rozptyl je znázorněn na obr. 16. Celková vazebná síla, odpovídající centrálnímu kationtu je 2,05 v. j. (obr. 17). Vazby Ba—A vykazují v průměru 80,2% iontovosti.

Literatura

- [1] Amirov S. T., Asratkulu M. O., Mamedov CH. S., Belov M. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 303, 1299 (1972).
- [2] Alberti A., Vezzalini G.: Zeolites 1, 91 (1981).
- [3] Baur W. H. v knize: *Structure and bonding in crystals* (red. M. O'Keefe and A. Navrotsky), str. 31—52. N. York.
- [4] Breck D. W.: *Zeolite molecular sieves*, str. 2—130. John Wiley and Sons, N. York 1974.
- [5] Brown I. D., Shannon R. D.: Acta Crystallogr. A29, 266 (1973).
- [6] Brown I. D., Kang Kun Wu.: Acta Crystallogr. B32, 1957 (1976).
- [7] Fälth L., Hansen S.: Acta Crystallogr. B35, 1877 (1979).
- [8] Galli E.: Acta Crystallogr. B32, 1623 (1976).
- [9] Hazen R. M., Burnhøim Ch. W.: Amer. Mineral. 58, 889 (1973).
- [10] Hope R.: Z. Kristallogr. 150, 23 (1979).
- [11] Jones J. B.: Acta Crystallogr. B24, 355 (1968).
- [12] Kvik A., Smith J. V.: J. Chem. Phys. 79, 2356 (1983).
- [13] Loewenstein W.: Amer. Mineral. 39, 92 (1954).
- [14] Meier W. M.: Z. Kristallogr. 113, 430, (1960).
- [15] Pechar F., Schäfer W., Will G.: Z. Kristallogr. 164, 19 (1983).
- [16] Robinson K., Gibbs G. V., Ribbe P. H.: Science 172, 567 (1971).
- [17] Shannon R. D.: Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- [18] Weiss Z., Rieder M., Chmielová M., Krajíček J.: Amer. Mineral. 70, 747 (1985).
- [19] Weiss Z., Rieder M., Chmielová M.: připravováno k tisku.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ В СТРУКТУРАХ ЦЕОЛИТОВ ГРУППЫ НАТРОЛИТА

Марта Хмислова, Зденек Вейсс

*Научно-исследовательский институт угля,
716 07 Острава Радвице*

На основании опубликованных данных относительно структур натролита, сколецита, томсонита, гоннардита и эдингтонита были рассчитаны характеристики, определяющие геометрию, координацию и соотношения связей в координационных полиэдрах (тетраэдрах и полиэдрах, образующихся вокруг полостных катионов): длины связей центральных катион-лигандов $d_j(M-A)$, диаметры фиктивных ионных параметров катионов (MEFIR), эффективное координационное число (ЕСоN), средняя квадратическая элонгация длин связей (\bar{E}) со стандартным отклонением ($\sigma_{\bar{E}}$), прочности связей, отвечающие отдельным связям (s_j) и общая прочность связи, отвечающая центральному катиону в полиэдрах (Σs_j). Из прочности связей рассчитаны проценты связей ионного характера.

В тетраэдрах установили среднюю $\bar{d}(\text{Si}-\text{O}) = 0,1620$ нм и $\bar{d}(\text{Al}-\text{O}) = 0,1743$ нм. Величина MEFIR для Si = 0,039 нм и для Al = 0,052 нм. Общая прочность связей, отвечающая центральному катиону в Si-тетраэдрах 4,03 единиц связи и в Al-тетраэдрах 2,94 единиц связи. Средний ионный характер Si—O связей 45,5% и Al—O связей 55,8%. Степень деформации тетраэдров за исключением гоннардита в общем мала.

В полостных полиэдрах с центральным катионом Na^+ средняя $\bar{d}(\text{Na}-\text{A})$ у натролита 0,2445 нм (рис. 3), у гоннардита 0,2614 нм (рис. 10), величина ЕСоN 5,7 и 7,8 (рис. 14). Общая прочность связи, отвечающая Na^+ 1,04—1,06 единиц связи (рис. 17). Ионный характер Na—A связей 82,5% и 84,5%. Степень деформации упомянутых полостных полиэдров меньше, чем у полиэдров с центральным катионом Ca^{2+} , но больше, чем у тетраэдров.

Полостные полиэдры с центральным катионом Ca^{2+} (рис. 5, 8, 11) имеют по сравнению с полиэдрами с Na^+ повышенную степень деформации и большее рассеяние длин связей (рис. 15). Средняя $\bar{d}(\text{Ca}-\text{A})$ у сколецита 0,2449 нм, у томсонита 0,2482 нм и у гоннар

дита 0,2697 нм. Отвечающие им величины $ESoN$ 6,5, 5,3, 5,4. Общие прочностные связи, отвечающих Ca^{2+} различны: у сколепита 1,88 единиц связи, у томсонита 1,2 е. с. и у гоннардита 1,42 е. с. (рис. 17). Рассеяние отдельных прочностей связи видно из рис. 16. Ионный характер $Ca—A$ связей у приводимых цеолитов 77,1 %, 78,2 % и 82,4 %.

Полостные полиэдры с центральным катионом Ba^{2+} (эдингтонит — рис. 13) имеют среднюю $d(Ba—A) = 0,2897$ нм, $ESoN = 9,45$ (рис. 14). Общая прочность связи, отвечающая Ba^{2+} равна 2,05 е. с. Ионный характер $Ba—A$ связей в среднем 80,2 %. Степень деформации данных полиэдров приблизительно та же, как у полиэдров с центральным катионом Na^+ .

- Рис. 1. Зависимость между силой s_j и длиной $d_j(M—O)$ отдельных связей в тетраэдрах исследуемых цеолитов. Через точки обозначены величины, отвечающие отдельным связям $d_j(M—O)$ в тетраэдрах исследуемых цеолитов, через штрих средние величины.
- Рис. 2. Проекция структуры натролита на плоскость XU с ограничением элементарной ячейки и с обозначением строительных единиц полостных координационных полиэдров. Через W обозначены молекулы воды. Тетраэдры, ориентированные вершиной вверх, обозначены таким образом, что тетраэдрические катионы полной линией соединены с атомами кислорода.
- Рис. 3. Пары координационных полиэдров в структуре натролита в пределах элементарной ячейки (при луче зрения вдоль $[100]$). У каждой длины связи обозначены добавки S_j к эффективному координационному числу в процентах (макс. $S_j = 100$). Расстояния на соответствующих осях приводятся в десятых долях нм. Через W обозначены молекулы воды.
- Рис. 4. Проекция структуры сколецита на плоскость YZ с ограничением элементарной ячейки и обозначением строительных единиц полостного координационного полиэдра. Через W обозначены молекулы воды. Тетраэдры, ориентированные вершиной вверх, обозначены таким образом, что тетраэдрические катионы полной линией соединены с атомами кислорода.
- Рис. 5. Координационный полиэдр в структуре сколецита в пределах элементарной ячейки (при луче зрения вдоль $[010]$). У каждой длины связи обозначены добавки S_j к эффективному координационному числу в процентах (макс. $S_j = 100$). Расстояния на соответствующих осях приводятся в десятых долях нм. Через W обозначены молекулы воды.
- Рис. 6. Проекция структуры томсонита на плоскость XU с ограничением элементарной ячейки и с обозначением строительных единиц полостных координационных полиэдров. Для графического изображения полиэдров (рис. 7) использована трансформированная система $X'U'$ с основными векторами a' , b' . В виде силы связи обозначена незанятая позиция центрального катиона. Через W обозначены молекулы воды. Тетраэдры, ориентированные своими вершинами вверх, обозначены таким образом, что тетраэдрические катионы полной линией соединены с атомами кислорода.
- Рис. 7. Пары координационных полиэдров в структуре томсонита в пределах элементарной ячейки (при луче зрения вдоль $[110]$). У каждой длины связи обозначены добавки S_j к эффективному координационному числу в процентах (макс. $S_j = 100$). Расстояния на соответствующих осях приводятся в десятых долях нм. Через W обозначены молекулы воды.
- Рис. 9. Проекция структуры гоннардита на плоскость XU с ограничением элементарной ячейки и с обозначением строительных единиц полостных координационных полиэдров. Для графического изображения полиэдров (рис. 10 и 11) использована трансформированная система $X'U'$ с основными векторами a' , b' . Через W обозначены молекулы воды. Тетраэдры, ориентированные своими вершинами вверх, обозначены таким образом, что тетраэдрические катионы с полной линией соединены с атомами кислорода.
- Рис. 10. Пары координационных полиэдров в структуре гоннардита в пределах элементарной ячейки (при луче зрения вдоль $[110]$). У каждой длины связи обозначены добавки S_j к эффективному координационному числу в процентах (макс. $S_j = 100$). Расстояния на соответствующих осях приводятся в десятых долях нм. Через W обозначены молекулы воды.
- Рис. 11. Координационный полиэдр в структуре гоннардита в пределах элементарной ячейки (при луче зрения вдоль $[110]$). У каждой длины связи обозначены добавки S_j к эффективному координационному числу в процентах (макс. $S_j = 100$).

Расстояния на соответствующих осях приводятся в десятых долях нм. Через W обозначены молекулы воды.

- Рис. 12. Проекция структуры эдингтонита на плоскость XU с ограничением элементарной ячейки и с обозначением строительных единиц полного координационного полиэдра. Через W обозначены молекулы воды. Тетраэдры, ориентированные своими вершинами вверх, обозначены таким образом, что тетраэдрические катионы полной линией соединены с атомами кислорода.
- Рис. 13. Координационный полиэдр в структуре эдингтонита в пределах элементарной ячейки (при луче зрения вдоль $[100]$). У каждой длины связи обозначены добавки C_j к эффективному координационному числу в процентах (макс. $C_j = 100$, рассчитанные из структурных данных согласно [12] — а) и согласно [8] — б)). Расстояния на соответствующих осях приводятся в десятых долях нм. Через W обозначены молекулы воды.
- Рис. 14. Величины длин связей $d_j(M-A)$ в полостных полиэдрах натролита, гоннардита и эдингтонита (центральные катионы обозначены в скобках под названием). Длины связей приводятся в зависимости от растущей величины таким образом, что число лиганда $j = 1$ отвечает наиболее низкой величине $d(M-A)$.
- Рис. 15. Величины длин связей $d_j(M-A)$ в полостных полиэдрах сколецита, томсонита и гоннардита (центральные катионы обозначены в скобках под названием). Длины связей приводятся в зависимости от растущей величины таким образом, что число лиганда $j = 1$ отвечает наиболее низкой величине $d(M-A)$.
- Рис. 16. Зависимость между силой s_j и длиной $d_j(M-A)$ отдельных связей в полостных полиэдрах исследуемых цеолитов. Средние величины сил связи в полиэдрах обозначены через $+$ и число соответствующего цеолита (см. табл. 1). Отдельные величины обозначены через точки на кривых. Пунктирные линии соединяют всегда самые низкие и высокие величины s_j для каждого полостного полиэдра.
- Рис. 17. Суммарные кривые сил связи в полостных полиэдрах исследуемых цеолитов, выражающих последовательный рост общей силы связи, отвечающей центральному катиону при последовательном прибавлении величин s_j от отдельных лигандов. Числа лигандов j отвечают числам на рис. 14 и 15.

COORDINATION POLYHEDRA IN THE STRUCTURES OF ZEOLITES OF THE NATROLITE GROUP

Marta Chmielová, Zdeněk Weiss

Coal Research Institute, 716 07 Ostrava-Radvanice

The data on the crystalline structures of natrolite, scolecite, thomsonite, gonnardite and edingtonite, published in the literature, were used to calculate the characteristics defining the geometry, coordination and bonding conditions in coordination polyhedra: the metal-anion bond lengths $d_j(M-A)$, the mean fictive ionic radius (MEFIR), the effective coordination number (ECoN), the mean quadratic elongation of bond lengths (\bar{E}) with its standard deviation ($\sigma_{\bar{E}}$), the individual bond-strengths (s_j) and total bond-strength corresponding to the central cation in the polyhedra (Σs_j). The ionicity degree of the bonds in percent was calculated from the bond strength values.

The mean values $\bar{d}(\text{Si}-\text{O}) = 0.1620$ nm and $\bar{d}(\text{Al}-\text{O}) = 0.1743$ nm were determined for the individual tetrahedra. The calculated values of MEFIR for Si and Al were to 0.039 nm and 0.052 nm, respectively. The total bond strengths corresponding to central cations in Si and Al tetrahedra were 4.03 and 2.94 v. u., respectively. The mean ionicity of $\bar{d}(\text{Si}-\text{O})$ was 45.5 % and of $\bar{d}(\text{Al}-\text{O})$, 55.8 %. The degree of distortion of the tetrahedra was very low, except for gonnardite.

The mean values $\bar{d}(\text{Na}-\text{A})$ of channel Na^+ -polyhedra were 0.2445 nm (Fig. 3) for natrolite and 0.2614 nm (Fig. 10) for gonnardite. The values of ECoN were 5.7 and 7.8 (Fig. 14). The calculated total bond-strengths corresponding to Na^+ ranged from 1.04 to 1.06 v.u. (Fig. 17). The ionicity of $\text{Na}-\text{A}$ bonds was to 82.5 % and 84.5 %. The degree of distortion of these channel polyhedra is lower than that of channel Ca^{2+} polyhedra, but greater than that of the tetrahedra.

The channel polyhedra with a central Ca^{2+} cation (Figs. 5, 8, 11) show, compared to the Na^+ polyhedra, a higher degree of distortion and a higher dispersion of bond lengths (Fig. 15). The mean values $\bar{d}(\text{Ca}-\text{A})$ were 0.2449 nm for scolecite, 0.2482 nm for thomsonite and 0.2697 nm

for gonnardite. The corresponding ECoN values were 6.5, 5.3 and 5.4. The calculated total bond strengths corresponding to Ca^{2+} in polyhedra were different: 1.88 v.u. for scolecite, 1.52 v.u. for thomsonite and 1.42 v.u. for gonnardite (Fig. 17). The variation of the individual bond lengths is shown in Fig. 16. The ionicity of the Ca—A bonds for these zeolites was 77.1 %, 78.2 % and 82.4 % respectively.

The channel polyhedra with central Ba^{2+} cations (edingtonite, Fig. 13) exhibited the average values $\bar{d}(\text{Ba—A}) = 0.2897 \text{ nm}$ and $\text{ECoN} = 9.45$ (Fig. 14). The calculated total bond strength corresponding to Ba^{2+} was 2.05 v.u. The mean ionicity of the Ba—A bonds was 80.2 %. The degree of deformation of these polyhedra was similar to that observed in the Na^+ polyhedra.

- Fig. 1. Tetrahedral bond length $d_j(\text{M—O})$ vs. bond strength s_j . The values corresponding to the individual tetrahedral bond lengths $d_j(\text{M—O})$ are dotted and mean values dashed.
- Fig. 2. Projection of the structure of natrolite to the XY plane with indicated unit cell and atoms together with water molecules (W) belonging to coordination polyhedra in one of the channels are denoted. The tetrahedra with apexes oriented upwards are denoted by a full line joining the tetrahedral cation and the oxygens.
- Fig. 3. Pair of coordination polyhedra in the channels of natrolite structure within the framework of the unit cell view in direction $[\bar{1}00]$. The relative contributions C_j in percent to the effective coordination number are denoted next to the individual bond lengths. The water molecules are denoted W, the length scale is given in tenths of nm.
- Fig. 4. Projection of the crystal structure of scolecite to the YZ plane. The unit cell and atoms together with water molecules (W) belonging to coordination polyhedra in one of the channels are denoted. The tetrahedra with apexes oriented upwards are denoted by a full line joining the tetrahedral cation and the oxygens.
- Fig. 5. The coordination polyhedron in the structure of scolecite within the framework of the unit cell (view in direction $[0\bar{1}0]$). The relative contributions C_j (max. $C_j = 100\%$) to the effective coordination number are denoted next to the individual bond lengths. The water molecules are denoted W, the length scale is given in tenths of nm.
- Fig. 6. Projection of crystal structure of thomsonite to the XY plane. The unit cell and atoms together with water molecules (W) belonging to coordination polyhedra in one of the channels are denoted. The tetrahedra with apexes oriented upwards are denoted by a full line joining the tetrahedral cation and the oxygens. The unoccupied position of the central cation is denoted v.s. The transformed coordinate system $X'Y'$ (basic vectors \mathbf{a}' , \mathbf{b}') was used for graphic representation of the polyhedra (Figs. 7).
- Fig. 7. Pair of coordination polyhedra in the thomsonite structure within the framework of a unit cell (view in direction $[\bar{1}10]$). The relative contributions C_j (max $C_j = 100\%$) to the effective coordination number are denoted next to the individual bond lengths. The water molecules are denoted W, the length scale is given in tenths of nm.
- Fig. 8. Coordination polyhedron in the structure of thomsonite within the framework of the unit cell (view in direction $[0\bar{1}0]$). The relative contributions C_j (max $C_j = 100\%$) to the effective coordination number are denoted next to the individual bond lengths. The water molecules are denoted W, the length scale is given in tenths of nm.
- Fig. 9. Projection of crystal structure of gonnardite to the XY plane. The unit cell and atoms together with water molecules (W) belonging to coordination polyhedra in one of the channels are denoted. The tetrahedra with apexes oriented upwards are denoted with a full line joining the tetrahedral cation and the oxygens. The transformed coordinate system $X'Y'$ (basic vectors \mathbf{a}' , \mathbf{b}') was used for graphic representation of the polyhedra (Figs. 10 and 11).
- Fig. 10. Pair of coordination polyhedra in the structure of gonnardite within the framework of a unit cell (view in direction $[\bar{1}10]$). The relative contributions C_j (max $C_j = 100\%$) to the effective coordination number are denoted next to the individual bond lengths. The water molecules are denoted W, the length scale is given in tenths of nm.
- Fig. 11. Coordination polyhedron in the structure of gonnardite within the framework of a unit cell (view in direction $[\bar{1}10]$). The relative contributions C_j (max $C_j = 100\%$) to the effective coordination number are denoted next to the individual bond lengths. The water molecules are denoted W, the length scale is given in tenths of nm.
- Fig. 12. Projection of crystal structure of edingtonite to the XY plane. The unit cell and atoms together with water molecules (W) belonging to the coordination polyhedra in one of the channels are denoted. The tetrahedra with apexes oriented upwards are denoted by a full line joining the tetrahedral cation and the oxygens.
- Fig. 13. The coordination polyhedron in the structure of edingtonite within the framework of a unit

cell (view in direction $[100]$). The relative contributions C_j (max $C_j = 100\%$) to the effective coordination number are denoted next to the individual bond lengths. The water molecules are denoted W , the length scale is given in tenths of nm. The values of C_j were calculated from the crystal structure data given in [12]-a) and [8]-b).

Fig. 14. Values of the individual bond lengths $d_j(M-A)$ in the channel polyhedra of natrolite, gonnardite and two edingtonites. The central cations of the polyhedra are denoted in brackets. The bond lengths are ordered according to their increasing values so that the number of the $j = 1$ ligand corresponds to the smallest value of $d(M-A)$.

Fig. 15. The values of the individual bond lengths $d_j(M-A)$ in the channel polyhedra of scolecite, thomsonite and gonnardite. The central cations of the polyhedra are denoted in brackets. The bond lengths are ordered according to their increasing values so that the number of the $j = 1$ ligand corresponds to the smallest value of $d(M-A)$.

Fig. 16. Individual $M-A$ bond length vs. bond strength curves for channel polyhedra of the zeolites being studied. The numbers and crosses at each curve indicate the mean bond strengths in the polyhedra (Table 1). The individual values of bond strengths are denoted by points on the curves. The maximum and minimum s_j in each channel of polyhedra are connected with a dotted line.

Fig. 17. Bond strength sum curves in channel polyhedra of the zeolites in question, expressing the gradual increase in the total bond strength corresponding to the central cations and due to gradual addition of the s_j values by the individual ligands. The numbers of ligands correspond to the numbers in Figs. 14 and 15.

ADSORPTION FROM SOLUTION AT THE SOLID-LIQUID INTERFACE

(Adsorpcie z roztoků na rozhraní pevné a kapalně fáze). Edited by G. D. Parfitt, C. H. Rochester 416 str., Academic Press Inc. Publishers, Orlando, Florida, 32887 USA, 1985. Cena 79,50 \$

Adsorpční jevy na rozhraní pevné a kapalně fáze hrají neobyčejně významnou roli v mnoha technologiích včetně technologie silikátů a setkáme se s nimi, aniž si to často uvědomujeme, v našem každodenním životě. Ovlivňují stabilitu jílových suspenzí, anorganických pojiv, barev, léčiv, kosmetických přípravků, potravin, herbicidů ap., využívá se jich při odbarvování tekutin cukerných šťáv, vína, piva, k separaci látek chromatografickou metodou, při heterogenní katalýze a uplatňují se významně i při korozi, smáčení pevných povrchů, mazání součástí strojů a při mnoha dalších procesech.

Kniha pojednávající o této tematice je rozdělena do dvou částí. Prvá se zabývá adsorpcí neelektrolytů, druhá adsorpcí elektrolytů. V obou částech jsou věnovány samostatné kapitoly adsorpci malých molekul, adsorpci povrchově aktivních látek a adsorpci polymerů. Jednotlivé stati napsali vynikající odborníci a kniha přináší obraz o současném stavu poznání. Široký okruh čtenářů zde nalezne nové poznatky a inspiraci pro práci v této významné vědní oblasti.

V. Šatava

THERMAL ANALYSIS, editor Ž. D. Živkovič, Collection of Papers, No 7261—101, vydaný Technickou Univerzitou, Fakulta v Boru, Jugoslavia 1984, 273 str.

Kniha byla vydána jugoslávskou skupinou termoanalytiků pod vedením edičního kruhu vědeckého žurnálu „Collection of Papers“ za pomoci kolegů z Československa, Maďarska, Polska a Rumunska. Cílem publikace bylo seznámit jugoslávskou veřejnost se současným stavem vědeckého odvětví za hranicemi a zároveň konfrontovat jugoslávskou školu termické analýzy se světovou úrovní. Přestože jde o první pokus tohoto druhu má kniha výtečnou úroveň a lze ji doporučit všem odborníkům zabývajícím se teorií nebo aplikacemi termické analýzy. Obsah je rozdělen do 10 kapitol napsaných 13 spoluautory v následujících čtyřech blocích:

- i) Přístrojové a teoretické aspekty (N. Smajič, F. a J. Paulikové),
- j) Termodynamika (M. Nevřiva, J. Šesták, Ž. D. Živkovič),
- k) Kinetika (J. Zsako, J. Pysiak, V. Dondur),
- l) Aplikace (S. Janjič, G. Rasulić a P. a N. Bukovcovi)

Knihu lze doporučit jako doplněk existujících knih o termické analýze, zejména pro potřeby speciálního studia.

J. Šesták