

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

М. А. СИМОНОВ, Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕЧКО,
академик Н. В. БЕЛОВ

УТОЧНЕННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЧКАЛОВИТА $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Структура природного Na, Be-силиката чкаловита $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ раскрыта в 1956 г. Ю. А. Пятечко и Г. Б. Бокием (¹). Повторное исследование вызвано различиями, выявленными при сопоставлении структур Be-чкаловита и его Zn-аналога $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (²) в рамках группы симметрии $C_{2v}^{10} = Fdd2$ вместо предложенной в (¹) $Fddd$ из кристаллохимических соображений при недостаточно низком (~30%) коэффициенте расхождения.

Образцы природного чкаловита получены из Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана. Интенсивности 3285 независимых непулевых отражений ($I \geq 1,96 \sigma I$) зарегистрированы ($2\theta : \theta$)-методом с переменной скоростью сканирования 6–24° в 1 мин. на автодифрактометре РИ «Синтекс» со сферического образца диаметром 0,4 мм ($\mu r = 0,17$, $\lambda \text{Mo K}\alpha$, плоский графитовый монохроматор, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,08 \text{ \AA}^{-1}$). Поправка на поглощение не вводилась.

Уточненные параметры ромбической F -ячейки — $a = 21,129 \pm 0,005$, $b = 6,881 \pm 0,002$, $c = 21,188 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $V = 3080,45 \text{ \AA}^3$, $d = 2,66 \text{ г/см}^3$, $\rho = 2,68 \text{ г/см}^3$; $Z = 24$ — хорошо согласуются с приведенными в (¹).

Погасания однозначно указали на федоровскую группу (ф.г.) $Fdd2$. Пересчет I в $|F_{hkl}|$ и последующие выполнены на специализированной вычислительной системе ХТЛ «Синтекс».

Более тяжелые атомы Si и Na выявлены из анализа, а также сопоставления трехмерных патерсоновских функций $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и синтетического аналога $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Ge}_2\text{O}_6]$. На построенных с учетом Si и Na распределениях электронной плотности локализованы атомы O и Be. Полученная структурная модель уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном приближении до $R_{\text{hkl}} = 7,0\%$ и в анизотропном до $R_{\text{hkl}} = 5,9\%$. Координаты базисных атомов со стандартными отклонениями и индивидуальными температурными факторами приведены в табл. 1, отвечающие им межатомные расстояния — в табл. 2.

Атомы Si и Be находятся в почти правильных тетраэдрах с обычными отстояниями. У четырех сортов Na-атомов — ближайшие шесть O находятся в вершинах октаэдров ($\text{Na}_1\text{-O} = 2,263\text{--}2,668 \text{ \AA}$ при $\text{O-O} = 2,563\text{--}3,901 \text{ \AA}$; $\text{Na}_2\text{-O} = 2,475\text{--}2,593 \text{ \AA}$ при $\text{O-O} = 2,625\text{--}3,930 \text{ \AA}$; $\text{Na}_3\text{-O} = 2,229\text{--}2,898 \text{ \AA}$ при $\text{O-O} = 4,363\text{--}2,613 \text{ \AA}$; $\text{Na}_4\text{-O} = 2,285\text{--}3,132 \text{ \AA}$ при $\text{O-O} = 2,619\text{--}4,707 \text{ \AA}$).

В согласии с (¹), Si- и Be-тетраэдры в отношении 2 : 1 сочленены в каркас, подобный β -кristобалитовому (рис. 1). Но в рамках чистой систематики силикатов чкаловит $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ попадает в разряд цепочечных. В повторяющемся икременте метаципечки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty} \dots \text{--Si}_1\text{--Si}_4\text{--Si}_2\text{--Si}_1\text{--Si}_3\text{--Si}_1\text{--} \dots$ три независимых угла: $\text{Si}_1\text{--O}_3\text{--Si}_3 = 139^\circ$, 81° , $\text{Si}_2\text{--O}_1\text{--Si}_4 = 139^\circ$, 22° и $\text{Si}_3\text{--O}_4\text{--Si}_4 = 138^\circ$, 36° (рис. 2). Стрелками отмечены два сорта Si на двойных осях, перпендикулярных (!) к оси цепочки.

Чкаловит $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Координаты базисных атомов и индивидуальные изотропные температурные факторы

Атомы	x/a	y/b	z/c	B_j
Si ₁	0	0	0	0,16(2)
Si ₂	0	0,500	0,1601(1)	0,14(2)
Si ₃	0,1500(1)	0,0124(2)	0,1754(1)	0,15(1)
Si ₄	0,1837(1)	0,5068(2)	0,0118(1)	0,15(1)
Be ₁	0,1685(3)	0,018(1)	0,8259(3)	0,39(7)
Be ₂	0	0	0,3649(4)	0,53(11)
Na ₁	0	0	0,5116(2)	1,04(5)
Na ₂	0	0	0,1402(2)	0,95(5)
Na ₃	0,1732(1)	0,0047(4)	0,0306(2)	0,87(3)
Na ₄	0,1582(1)	0,0112(4)	0,6646(2)	0,74(3)
O ₁	0,0143(2)	0,1886(5)	0,7076(2)	0,51(4)
O ₂	0,1111(2)	0,0852(5)	0,1154(2)	0,50(4)
O ₃	0,1890(2)	0,2014(5)	0,2038(2)	0,53(4)
O ₄	0,1509(2)	0,2050(5)	0,4816(2)	0,48(4)
O ₅	0,2226(2)	0,0697(5)	0,5728(2)	0,42(4)
O ₆	0,1883(2)	0,1997(5)	0,8703(2)	0,42(4)
O ₇	0,1167(2)	0,0843(5)	0,7713(2)	0,41(4)
O ₈	0,0179(2)	0,1883(5)	0,0406(2)	0,38(3)
O ₉	0,0546(2)	0,0808(5)	0,4128(2)	0,41(4)

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения.

Таблица 2

Чкаловит $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Межатомные расстояния

Si-тетраэдры					
Si ₁ -O ₃ (2)	1,652 (4)	Si ₂ -O ₁ (2)	1,669 (4)	Si ₃ -O ₂	1,594 (4)
O ₈ (2)	1,600 (3)	O ₆ (2)	1,591 (4)	O ₃	1,653 (4)
				O ₄	1,652 (4)
				O ₉	1,598 (4)
				Si ₄ -O ₂	1,658 (4)
				O ₄	1,658 (4)
				O ₅	1,593 (4)
				O ₇	1,608 (4)
Среднее					
Si-O	1,626		1,630	1,624	1,629
O-O	2,654		2,659	2,650	2,656
Be-тетраэдры					
	Be ₁ -O ₂	1,636 (8)		Be ₂ -O ₅ (2)	1,633 (6)
	O ₆	1,619 (7)		O ₉ (2)	1,635 (7)
	O ₇	1,655 (7)			
	O ₈	1,633 (7)			
Среднее					
	Be-O	1,636		1,634	
	O-O	2,670		2,666	

Примечание. В скобках указано количество расстояний и стандартные отклонения.

Эти цепочки (четыре на период c) в плоскостях ab вытянуты поочередно — перекрещиваются — в направлениях $a/3+b$ и $a/3-b$ * и объединены в каркас промежуточными изолированными Be-тетраэдрами.

Из сопоставления структуры Be-чкаловита с недавно (2) разрешенным Zn-«чкаловитом» (рис. 3) явствуют причины — по сравнению с β -кристо-

* Это бывшие косые трансляции центрированной грани «исходной» кубической структуры β -кристобалита. В пределах одной, сейчас утроенной грани ab чкаловита помещается три параллельных отрезка метацепочки с 4 тетраэдрами в каждом. Выходя из $x, y=0$ цепочка достигает уровня $x=1$ лишь при $y=3b$.

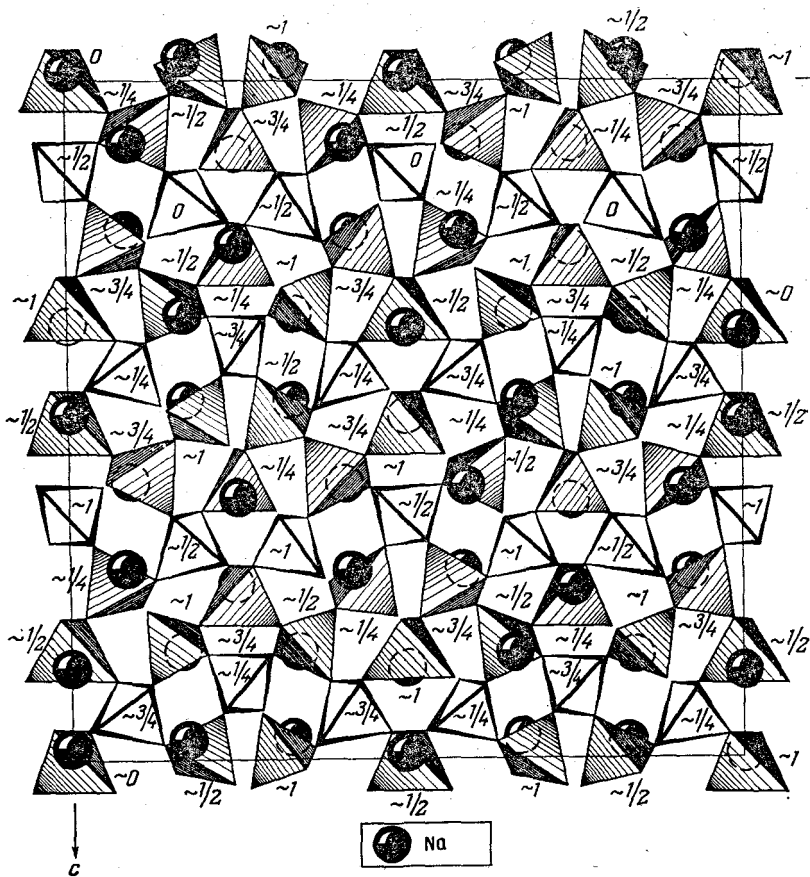


Рис. 1. Чкаловит $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Проекция xz . Si-тетраэдры заштрихованы

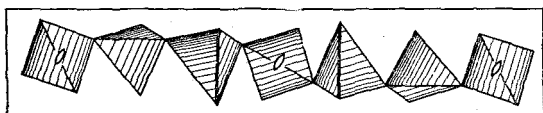


Рис. 2. $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Пироксенового типа цепочки с шестичленными звеньями $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty$

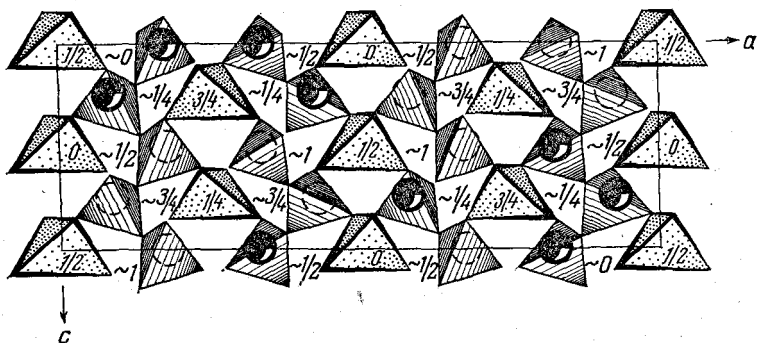


Рис. 3. Zn-чкаловит $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Проекция xz . Zn-тетраэдры в частных положениях (на двойных осях)

балитом — утроения в последнем только одной оси, а в Ве-чкаловите двух. В обеих структурах нет плоскости симметрии (001), но сохраняются алмазные плоскости (100) и (010). В Zn-чкаловите замена вдоль оси a в каждом третьем слое Si на Zn оставляет для (100) возможность оставаться алмазными с чередованием d' и d'' , которые одеты перекрещивающимися цепочками $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$. В «боковой» плоскости (010) = ac с рассекающими ее слоями Zn-тетраэдров коротковзвешенные цепочки невозможны, и для сохранения «алмазности» у (010) по правилу М. Бюргера ⁽³⁾ ось a утраивается.

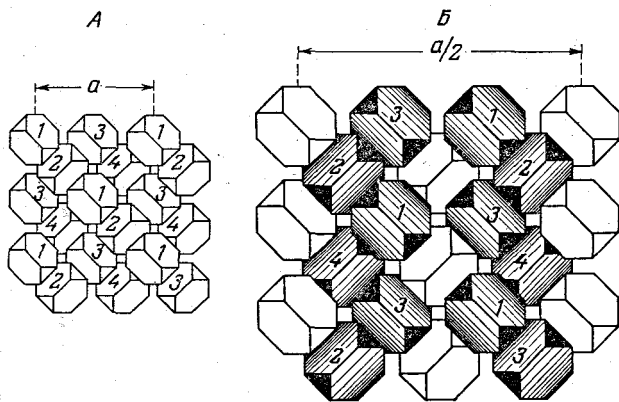


Рис. 4. Лавесовские полиэдры в структурах β -кристобалита (А) и Ве-чкаловита (В). Заселение их в отношении 2:1 утраивает период a при сохранении алмазной плоскости (1, 2, 3, 4)

В Ве-чкаловите заменен на Ве каждый третий слой Si вдоль оси c , и для сохранения алмазности плоскости (010) утраивается параметр, но аналогичных причин для параметра a нет, и его утроение должно приписать ⁽⁴⁾ недостаточной симметрии атомов Ве в своих тетраэдрах.

В первом описании Ве-чкаловита использовано представление о структуре β -кристобалита как об укладке крупных лавесовских полиэдров типа MgCu_2 ⁽⁵⁾, переложенных Si-тетраэдрами, но сами 12-вершинники пусты (рис. 4А). Замена трети Si^{4+} на Ve^{2+} приводит к заселению двух третей полиэдров атомами Na; остаются пустыми те, которые вдоль оси c (рис. 1) имеют общие ребра с Ве-тетраэдрами. Правило Бюргера утраивает при этом (рис. 4В) один из периодов исходной кристобалитовой ячейки.

Сопоставление структур близких Zn- и Ве-чкаловитов $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (также $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$ ⁽⁶⁾ и $\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$ ⁽⁷⁾) показывает, что отмечаемая в минералогии аналогия поведения Ве и Zn строго не идет дальше простейших структур: бромеллит BeO — цинкит ZnO , фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ — виллемит $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ и характерным образом варьирует в сложных структурах.

Авторы обязаны Е. Л. Белоконевой за помощь в сложных расчетах и Е. П. Железину в получении экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Пятечко, Г. Б. Бокый, Н. В. Белов, ДАН, т. 108, № 6 (1956). ² Е. Л. Белоконева, Ю. К. Егоров-Тисменко и др., Кристаллография, т. 14, № 6 (1969). ³ М. J. Buerger, Am. Mineral., v. 39, 600 (1954). ⁴ Н. В. Белов, Минер. сборн. Львовского ун-та, № 16, 29 (1962). ⁵ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, М., 1947. ⁶ В. В. Илюхин, А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, т. 171, № 6 (1966). ⁷ Г. Ф. Плахов, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 218, № 2 (1974).