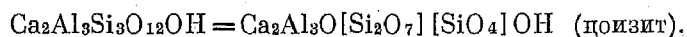
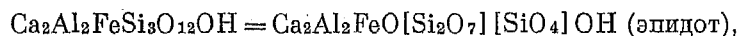
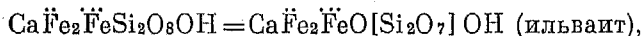


Р. Ф. СМЕРНОВА, И. М. РУМАНОВА и д. чл. П. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КУСПИДИНА

Куспидин $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ в природе встречается на контактах изверженных пород одновременно с волластонитом, диопсидом, иногда с кальциевыми гранатами. В металлургии куспидин характерен для основных электро-сварочных шлаков. Кюстерит, в формуле которого по сравнению с куспидином часть F замещена на OH — $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$, по видимому, является лишь разновидностью куспидина.

В формуле куспидина характерна диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, и расшифровка его в рентгеновской лаборатории Института кристаллографии АН СССР явилась продолжением работ по минералам с диортосиликатными группами, которые на протяжении последних четырех лет были последовательно установлены в ильваите, эпидоте, цоизите. Все это также Ca-минералы, однако с ортосиликатной формулой, и потому диортосиликатные группы в них были неожиданностью:



Куспидин весьма долго считался метасиликатом, близким к волластониту, и диортосиликатная его химическая формула была установлена Ф. Замбонини (Zambonini, 1935) лишь спустя 40 лет после его открытия.

Рентгенометрических данных по куспидину в литературе нет.

Первыми исследователями (A. Scacchi, 1876; A. Argenti, 1877) дано (гонометрическое) отношение осей $a:b:c=0.7243:1:1.9342$ при моноклинном угле $\beta \approx 90^\circ (89^\circ 22')$.

В нашем распоряжении были бесцветные монокристалльные зерна из окрестностей Везувия эллипсоидальной формы с наибольшим размером 1.2 мм, но совершенно без граней. Их ориентировка была целиком проведена методом М. М. Уманского—С. С. Квитки (1951) по лауэграммам.

Из диаграмм вращения, а также из нулевых разверток мы получили:

$$a=7.53 \text{ kX},$$

$$b=10.41 \text{ kX},$$

$$c=20.30 \text{ kX} \text{ при } \beta=90^\circ, \text{ что дает}$$

$$a:b:c=0.723:1:1.949.$$

На развертках слоевых линий вращения вокруг b , а также на других развертках отсутствовали рефлексы с нечетной суммой $h+l$, т. е. соответствующая моноклинная ячейка характеризуется центрированной гранью $V=ac$; подобные ячейки принято сводить к примитивным с половинным объемом. Оси a и b сохраняются, новой же осью c становится половина диагонали прежнего параллелограмма.

Параметры ячейки, лежащей в основе нашего исследования: $a=7.53$ кХ, $b=10.41$ кХ, $c=10.83$ кХ; $\beta=69^\circ 56'$.

На рентгенограммах вращения вокруг оси a все нечетные слоевые линии весьма слабы, что свидетельствует о псевдопериоде $a'=\frac{a}{2}=3.77$, которому подчиняется расположение большинства атомов.

При указанном выборе осей моноклинная федоровская группа определяется как $C_{2h}^5 = P_{21}^2$. Это, как известно, одна из наиболее распространенных в органических и неорганических структурах групп; она удобна тем, что в ней центр симметрии устанавливают одни рентгеновские данные, и если не отпадают, то отходят на второй план кристаллофизические поиски (отсутствия) центра симметрии.

Кроме четырех пар центров симметрии, все другие положения в этой группе общие, четырехкратные.

Из удельного веса 2.97—2.99 и объема элементарной ячейки вычисляется содержание в ней 4 «молекул» $Ca_4Si_2O_7F_2$, т. е. в элементарной ячейке нужно разместить 16 атомов Ca, 8 Si, 28 O и 8 F.

Экспериментальный материал включал помимо рентгенограмм вращения 9 разверток слоевых линий вращения вокруг оси a , 9 разверток слоевых линий вокруг b и нулевую развертку вокруг c' , все на Mo-излучении как обеспечивающем большее число рефлексов по сравнению с Cu-излучением, что существенно при использовании статистического метода.

По значениям F_{hol}^2 и F_{ohk}^2 были построены проекции диаграмм межатомных векторов (патерсоновские). На них резко проявился псевдопериод $a'=\frac{a}{2}$, но при 16 атомах Ca в общих положениях какие-либо другие выводы были трудны, и мы воспользовались патерсоновскими синтезами в дальнейшем лишь для сравнения с результатами, полученными другими способами.

Как обычно при прямых способах определения, модули структурных амплитуд были помножены на температурный фактор (с коэффициентом $B=0.6^1$) и пересчитаны в «единичные амплитуды» с точностью до произвольного множителя.

Как показано Э. В. Звонковой и Г. С. Ждановым (1952), но в особенности И. М. Румановой (1954а, 1954б) и Е. Г. Фесенко (Фесенко, Руманова, Белов, 1955), этого вполне достаточно для чисто статистического метода, если он не комбинируется с методом неравенств. К шкале, пропорциональной единичным структурным амплитудам, были приведены все 2500 рефлексов.

Две предыдущие расшифровки рентгеновской лаборатории Института кристаллографии АН СССР (эпидот и цизит) были выполнены без «проб и ошибок» при помощи тех способов прямого определения знаков, которые предложены за последние годы.

В обеих расшифровках основная масса знаков структурных амплитуд определялась статистическим методом, чему, однако, предшествовала стадия установления группы «опорных» знаков, которая в одном случае была выделена, исходя из неравенств Харкера—Каспера, в другом же — через операцию сопоставления, которой подвергались по очереди различные пары из опорной группы. Последний метод дважды излагался в печати в двух статьях И. М. Румановой (1954а, 1954б) и особенно подробно в диссертации Е. Г. Фесенко (1954).

¹ Т. е. значительно меньшим единицы, рекомендуемой В. К. Вайнштейном (1954), и 0.7—0.8, использованных в других работах (Ито, 1952; Фесенко, Руманова и Белов, 1955).

Ег
мой па
рых со
одинак
фиксир
что в
структ
димые
1951):

Согл
подобн
турах (с
между
внутри

В по
из как о
псевдоп
четными
чение д

Из 24

ципу на
чество то
туд на
вались в
вичных а
соответст
шение.

Всего

Модуле
ности зна
числе оп
отдельны
Все вклю
творяли

В резу
связались

¹ Нап

Из 13
една (4.15)
«сопоставл

Его основанием является возможность для отобранной сопоставляемой пары выписать целый ряд статистических равенств, каждое из которых содержит в правой части произведения амплитуд с соответственно одинаковыми абсолютными значениями hkl , но сами амплитуды при фиксации индексов становятся либо равными, либо противоположными, что в свою очередь определяется симметрией (федоровской группой) структуры. Для группы C_{2h}^5 соответствующие зависимости, легко выводимые из развернутого выражения структурного фактора (Белов, 1951):

$$\left. \begin{aligned} F_{hkl} &= F_{\bar{h}\bar{k}l} = F_{\bar{h}k\bar{l}} = F_{h\bar{k}\bar{l}} \\ F_{\bar{h}\bar{k}l} &= F_{h\bar{k}\bar{l}} \neq F_{hkl} \end{aligned} \right\} \text{при } k+l=2n.$$

$$\left. \begin{aligned} F_{hkl} &= -F_{\bar{h}\bar{k}l} = -F_{\bar{h}k\bar{l}} = F_{h\bar{k}\bar{l}} \\ F_{\bar{h}\bar{k}l} &= -F_{h\bar{k}\bar{l}} \neq F_{hkl} \end{aligned} \right\} \text{при } k+l=2n+1.$$

Согласно детально разработанной (Руманова, 1954а, 1954б) теории подобного определения знаков опорных амплитуд, в моноклинных структурах (с особым направлением по оси y), наибольшее число зависимостей между знаками на основании симметрии группы возможно получить внутри группы амплитуд $0kl$ или $hk0$, но не $h0l$.

В первую очередь мы обратились к проекции электронной плотности yz как отвечающей самому короткому периоду (a) и в два раза меньшему псевдопериоду; кроме того, в построении ее не участвуют рефлексy с нечетными h , слабость которых (псевдопериод $a/2$) весьма снижала их значение для статистического метода.

Из 244 рефлексов $0kl$ в группу опорных было отобрано 30% по принципу наибольших «единичных» амплитуд. По тому же принципу, но в качестве только определяющих было выделено по 25% от единичных амплитуд на каждой четной слоевой линии, и еще 15% рефлексов использовались в качестве вспомогательных, т. е. при меньшей величине их единичных амплитуд мы придавали меньшее значение тем случаям, когда соответствующие определяющие пары давали противоположное решение.

Всего определяющими послужили $70+336=406$ рефлексов.

Модус вероятности, принятый нами при установлении тождественности знаков сопоставляемых амплитуд из опорной группы, был 1 при числе определяющих пар, меньшем 5, и ≥ 0.75 при большем числе. (Для отдельных сопоставляемых пар число определяющих достигало 20).¹ Все включенные в опорную группу 70 единичных амплитуд $0kl$ удовлетворяли этому условию.

В результате 106 сопоставлений все 70 рефлексов в отношении знаков связались в цепи, в каждой из которых знак выражался одной условной

¹ Например, для пары $(0.13.4) \div (0.17.4)$ мы имеем:

0.15.1	0.2.8	4.15.6	4.2.10
0.15.7	0.2.11	4.15.9	4.2.13
0.15.11	0.2.7	4.15.13	4.2.17
0.15.11	0.2.15	6.15.7	6.2.11
2.15.5	2.2.9	6.15.17	6.2.13
2.15.15	2.2.19	6.15.17	6.2.21
4.15.13	4.2.9	8.15.11	8.2.15

Из 13 определяющих пар получаем соотношение $S_{0.13.4} = -S_{0.17.4}$, и лишь одна $(4.15.6) \div (4.2.10)$ дает противоположное решение, т. е. вероятность того, что знаки сопоставляемых пар различны, равна 93%.

буквой. Чтобы уменьшить число целей (с семи до четырех), мы обратились к основной статистической формуле $S_{H+K} = S \frac{S_H \cdot S_K}{S_{HK}}$ и получили первые 25 соотношений между условными буквами. Все они оказались не противоречащими друг другу и приводили к зависимостям:

$$A = -x = -y = -z \quad p = q \quad a = p\bar{x}.$$

Буква A давала знаки в той цепочке, которая была составлена рефлексами с обоими четными индексами, и определилась конкретно как минус, тогда как остальные буквы выразились через два значения, которые по теореме о зависимости знаков структурных амплитуд от выбора начала в том или ином из 8 центров симметрии в примитивной ячейке (Zachariasen, 1952) мы могли задать произвольно. Было выбрано $x = +$ и $p = -$. Знаки всех (70) опорных амплитуд еще раз были проверены чисто статистическим методом, что не привело к уменьшению числа опорных знаков, и мы приступили к определению знаков всех прочих амплитуд также статистическим методом на основании опорных с модусом вероятности ≥ 0.70 . Удовлетворительного ответа не получилось в отношении знаков 54 амплитуд из общего числа 244.

По 190 снабженных знаками амплитудам была построена проекция yz структуры куспидина, на которой выступило почти в два раза меньшее число пиков по сравнению с числом атомов в согласии с псевдопериодом $a' = a/2$ (т. е. атомам с координатами x, y, z соответствуют такие же с $x + \frac{1}{2}, y, z$), подобно тому, что было обнаружено в недавно расшифрованной в Институте кристаллографии АН СССР (Вайнштейн, 1952) структуре $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также в структуре тиллеита $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$ (Smith, 1953), минералогически близкого к куспидину. Все межатомные расстояния в проекции yz хорошо согласовались по величине и направлению с диаграммой межатомных векторов в той же проекции.

По координатам, которые следовали из синтеза для двойных атомов, были вычислены структурные амплитуды для всех $0kl$. Не совпали с определенными статистически знаки 6 рефлексов с малыми единичными амплитудами. Синтез по амплитудам с рассчитанными знаками и со включением тех 54 амплитуд, знаки которых не определились статистически, привел к почти не изменившейся проекции диаграммы электронной плотности, показанной в изогипсах на рис. 1.

Сравнение знаков, рассчитанных по окончательным координатам, с определенными статистически показало различие в двух случаях, а не в шести, как то выявилось после первого синтеза.

Коэффициент достоверности, рассчитанный по окончательным координатам, составил 22.4% для всех 244 ненулевых рефлексов и 24.3%, учитывая 26 нулевых, т. е. всего для 270 рефлексов.

Для установления координат x , а также для более точной фиксации координат y и z перекрывавшихся атомов необходимы были другие проекции. Первой была построена xz . Из 211 рефлексов нулевой развертки вращения вокруг b 86 имели нечетные h . В моноклинной системе с особым направлением b , хотя $F_{h0i} = F_{\bar{h}0\bar{i}}$, но $|F_{h0i}| \neq |F_{\bar{h}0i}|$ и также $|F_{h0i}| \neq |F_{\bar{h}0\bar{i}}|$. Поэтому нет возможности, выбрав какую-либо сопоставляемую пару $h_A 0 l_A$ и $h_B 0 l_B$, найти для нее определяющие, связанные элементами симметрии (кроме одной). Знаки всех F_{h0i} могут определяться лишь по основной статистической формуле из рефлексов общего типа hkl .

Опорная группа рефлексов hkl могла быть отобрана из разверток вокруг любой оси, и мы обратились в первую очередь к четным разверткам вращения вокруг a , которые использовались при построении проекции yz .

Все
не для
60 (пр
щих па
щихся
опорно
пользу
с $h=2n$

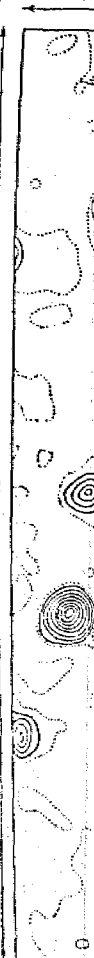


Рис. 1. Ку

Трудно
казался
знаков ли
знаков с
выражен
знаков ду
букву В с
привести

Всего было сопоставлено 999 пар hkl . Количество определяющих было не для всех одинаково: для рефлексов с $k_1 \neq k_2$, $l_1 = l_2$, $h_1 = h_2$ оно достигало 60 (при модуле вероятности $\geq 70\%$), для рефлексов с $k_1 = k_2$ определяющих пар было значительно меньше — 4, 3 и даже 1. На основании имеющихся соотношений были составлены цепи и определены знаки рефлексов опорной группы hkl с $h=2n$, в которую вошло всего 622 рефлекса. Используя эту группу рефлексов, легко было определить знаки F_{h0l} с $h=2n$ при большом количестве определяющих произведений (до 48).

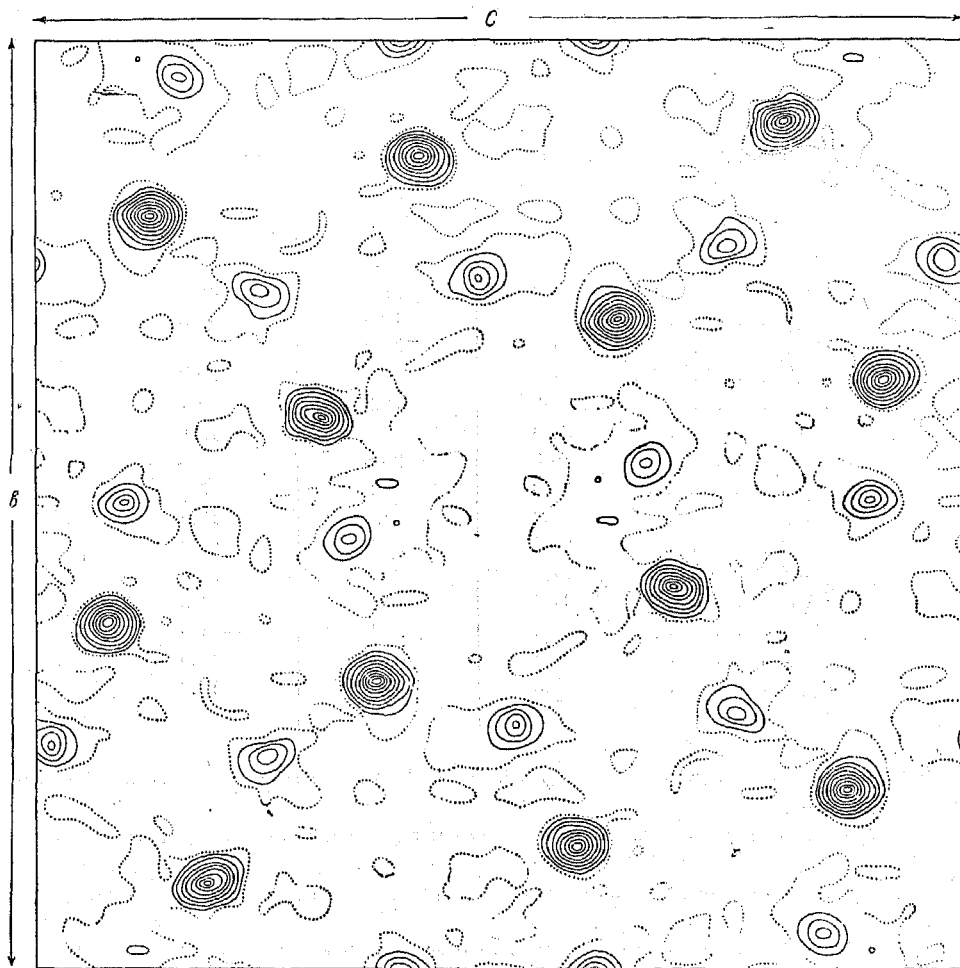


Рис. 1. Куспидин. Проекция uz диаграммы электронной плотности в изогипсах.

Трудности со знаками рефлексов из опорной группы hkl с нечетными h оказались настолько велики, что пришлось ограничиться определением знаков лишь для рефлексов с нечетными h из зоны $h0l$. Тем не менее 19 рефлексов с $h=2n+1$ быстро сомкнулись в одну цепь, все звенья которой выразились через букву B . Поскольку ранее при произвольном задании знаков двух амплитуд нечетные h не фигурировали, то мы имели право букву B считать плюсом и тем самым полностью использовать возможности произвольного назначения трех знаков.

На основе опорной группы с включением этих рефлексов удалось статистическим методом определить знаки еще 30 амплитуд $h0l$ с нечетными h . Всего же для проекции xz определились знаки 49 рефлексов с нечетными h при общем числе определившихся F_{h0l} , равном 144. Синтез Фурье по этим рефлексам выявил атомы Ca, Si и часть O, но одновременно в нем были «привидения», мешавшие точной локализации атомов O, и синтез был повторен трижды с полным каждый раз пересчетом знаков структурных амплитуд, пока коэффициент достоверности для 211 рефлексов (без нулевых) не достиг 23.8%.¹

В проекции xz мы имели перекрытие O_{IV} с O_V и O_I с F. Не полностью отрывались от атомов Si атомы O_{II} и O_{III} . Все эти атомы перекрываются и в проекции yz , и нужна была еще одна проекция.

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры куспидина

Атомы	100 x/a	100 y/b	100 z/c
Ca _I	17.2	13.3	42.0
Ca _{II}	66.3	12.9	42.0
Ca _{III}	47.3	41.2	31.2
Ca _{IV}	— 3.5	40.8	30.8
Si _I	27.3	19.2	12.7
Si _{II}	84.8	19.2	12.3
O _I	6.5	20.8	12.5
O _{II}	30.3	4.2	15.5
O _{III}	81.3	4.2	15.5
O _{IV}	28.0	28.0	24.6
O _V	72.0	28.0	24.6
O _{VI}	41.5	24.0	— 1.5
O _{VII}	—14.5	24.0	— 1.5
F _I	57.5	51.0	10.0
F _{II}	7.5	51.0	10.0

Та же группа опорных рефлексов hkl позволила установить знаки амплитуд $hk0$.

В проекции xy не было тех систематических перекрытий, которые имели место в проекции $0kl$ и более случайных перекрытий, как в проекции $h0l$. Здесь статистический метод дал знаки 120 рефлексов из общего числа 151.

Синтез с использованием вычисленных знаков повторил первоначальный при полной почти ликвидации невысоких «привидений» и показан на рис. 2 в изогипсах.

Коэффициент достоверности проекции $hk0$ для 145 (вместе с 25 нулевыми) рефлексов равен 23.5 и 21.5% без нулевых.

В табл. 1 приведены координаты базисных атомов, усредненные по трем проекциям. Поскольку все атомы в четырехкратных общих положениях, то при 15 базисных атомах всего мы имеем 45 параметров.

¹ В цитате он был 0.22; в одной из лучших английских работ по Ca-силикатам (Megaw, 1952) 0.245. В далее цитируемой работе по тиллениту (Smith, 1953) фигурирует 0.19 без указания на то, что там было принято во внимание лишь значительно менее половины рефлексов, а именно до $\text{Sine}/\lambda = 0.48$ против 1.0 — предельного в нашей работе.

ось
эг-
ов
тез
но
, и
ов
эк-
ью
ся

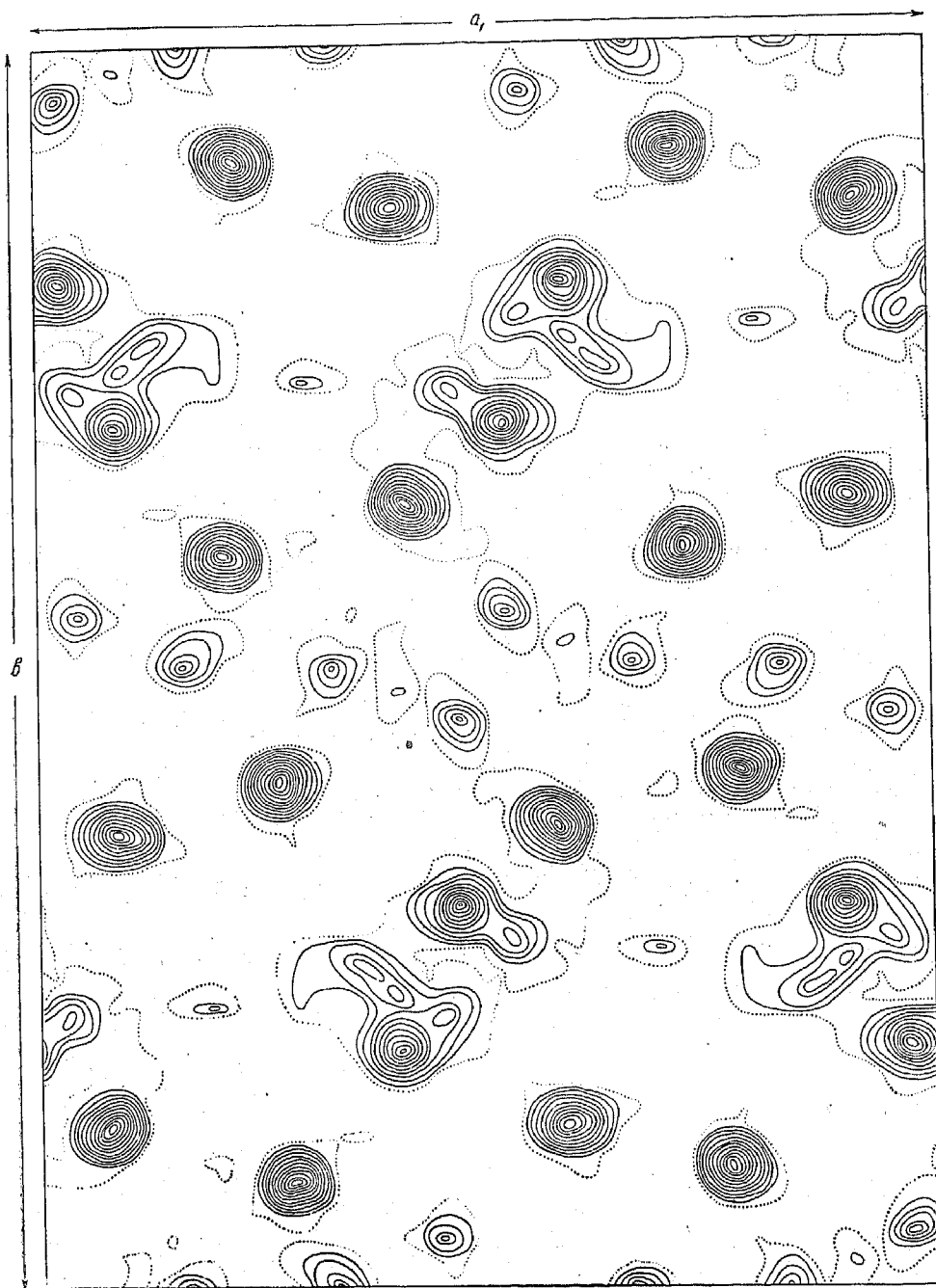


Рис. 2. Куспидин. Проекция xy диаграммы электронной плотности в изогипсах.

ки
де
ни
га
н
н
о
н
е
й

Вычисленная по Б. К. Вайнштейну (1954) вероятная ошибка в найденных на проекциях положениях атомов составила для Ca 0.008 кХ, для Si 0.012 кХ, для О и F 0.025 кХ. Это, как известно, пределы ошибок, связанных с неточностью определения интенсивностей. Малая разрешающая способность принятого у нас деления элементарного параллелограмма на 48^2 частей увеличивает ошибку в $1\frac{1}{2}$ —2 раза.

На рис. 3 изображена проекция структуры кюспидина при луче зрения \parallel оси x . Все атомы показаны кружками разного диаметра. Ось z составляет с a угол $\approx 70^\circ$ и при совершенно ясном направлении Ca-цепочек, а также осей диортогрупп вдоль оси x , плоскость yz неудобна как начало отсчета, поэтому мы в этой проекции использовали минералогическую, т. е. псевдоромбическую ячейку с углом $\beta \approx 90^\circ$, которая центрирована

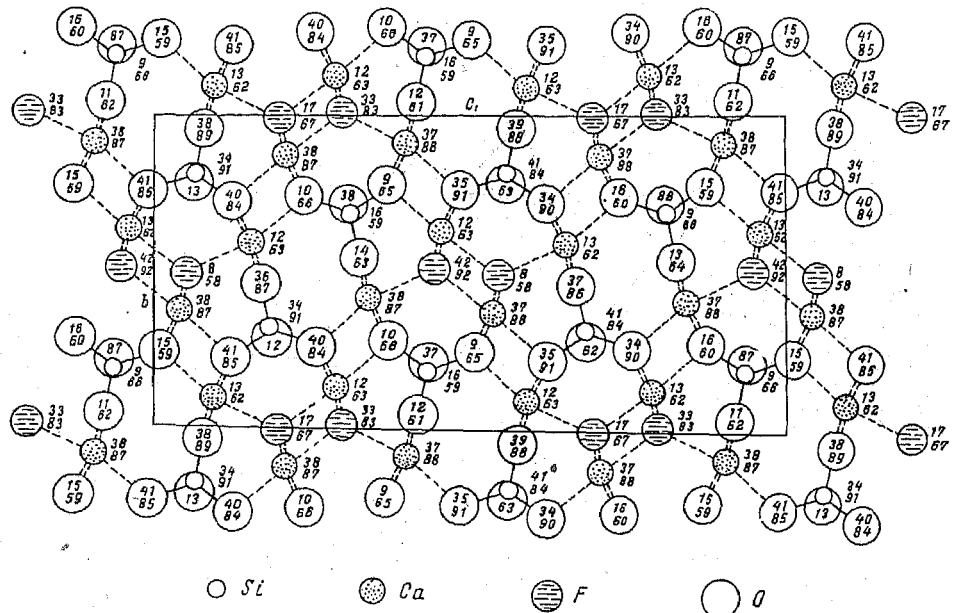


Рис. 3. Проекция yz структуры кюспидина.

по второму пинакoidу. Федоровская группа C_{2h}^5 принимает вид $B \frac{2_1}{d}$, т. е. на проекции с лучом зрения вдоль оси x каждому атому с координатой z на высоте x соответствует (за счет B -центрированности) атом с координатой $z + \frac{1}{2}$ и высотой $x + \frac{1}{2}$, тогда как перекрываемому атому $z, x + \frac{1}{2}$ будет соответствовать $z + \frac{1}{2}, x$.

Согласно псевдопериоду $a/2$, каждый кружок изображает не один, а два (почти точно) перекрывающихся атома во всех случаях, за исключением атома O_1 , который находится между (и немножко в стороне) двумя располагающимися друг под другом атомами кремния. Атомы O_1 связаны только с Si, все прочие атомы О являются одновременно вершинами как Si-тетраэдров, так и Ca-полиэдров. Атомы F служат общими вершинами только для Ca-полиэдров.

Подобно тому, что характерно для ильванта, эпидота и цоизита, так и в кюспидине основу структуры составляют колонки из достаточно правильных октаэдров, сцепленных между собой парой противоположных ребер. Эти колонки тянутся вдоль оси x , но каждый октаэдр из О и F-атомов имеет большие размеры, чем в указанных структурах, поскольку

в них расположены не Al (Fe), но крупные катионы Ca. По четыре колонки из Ca-октаэдров соединены в широкие ленты, параллельные (012) и (01 $\bar{2}$).

Геометрически эти ленты связаны скользящей плоскостью *c*. Между лентами располагаются диортосиликатные группы [Si₂O₇], причем ось диортогруппы параллельна осям колонок из Ca-октаэдров, т. е. оси *x*.

На рис. 4, также при луче зрения по оси *x*, выделены и соединены в ленты координационные октаэдры вокруг Ca, между которыми зажаты диортогруппы [Si₂O₇]. Последние видны сверху, тогда как на рис. 5 диортогруппы показаны сбоку. Ca-октаэдры настолько велики, что их вертикальные ребра равны удвоенной высоте Si-тетраэдров, в результате чего оси последних параллельны ребрам октаэдров, т. е. угол Si—O—Si равен ~180°, в отличие от угла Si—O—Si, равного ~130° в силикатах с цепочками из Al—Fe-октаэдров (эпидот, ильваит).

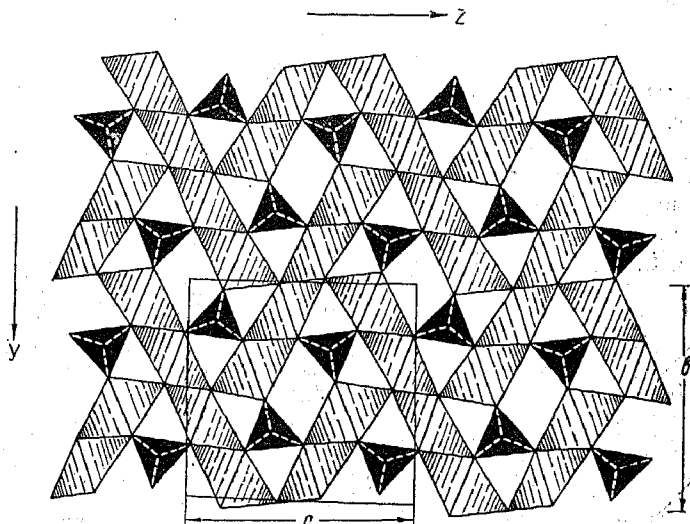


Рис. 4. Проекция *yz* структуры кюспидина с выделенными координационными полиэдрами вокруг Ca и Si.

Центральный атом O_T в группе [Si₂O₇] не имеет себе подобного на расстоянии *a*/2, и расстояние Si—Si внутри группы меньше *a*/2, тогда как все Ca-октаэдры отстоят друг от друга по высоте точно на *a*/2, что и обуславливает псевдопериод *a*/2.

Расстояния Si—O в кремнекислородных тетраэдрах в пределах 1.57—1.64 кX в хорошем согласии со средним значением этих расстояний (1.62 кX) в других силикатах. Ребра O—O у Si-тетраэдров в пределах 2.50—2.70 кX. Еще недавно расстояния 2.50 кX считались малыми в [SiO₄]-тетраэдрах. Однако в ряде последних работ с более или менее точными синтезами Фурье мы находили расстояния 2.52 кX, 2.54 кX — в цоизите; 2.49—2.52 кX — в афвиллите (Megaw, 1952) и 2.58—2.59 кX — в близком к кюспидину тиллеите.

Расстояния Ca—O в октаэдрах в пределах 2.22—2.59 кX, т. е. отличаются от суммы ионных радиусов на ±8%. В цоизите эти расстояния были 2.30—2.80 кX, а в тиллеите 2.17—2.72 кX.

Атомы Ca расположены в октаэдрах подобно тому, как это имеет место в кальците, тиллеите, а также в ларните (Ca₂SiO₄), но что вообще редко в моноклинных структурах, где координация Ca обычно семерная. Если, однако, не ограничиваться расстояниями Ca—O = R_{Ca} + R_O = 2.40 кX ± 10%;

то мы найдем у атомов Ca_I и Ca_{II} по седьмому соседу с расстоянием 2.84—2.85 кХ. От атомов Ca_{III} и Ca_{IV} седьмой О отстоит значительно дальше, а именно на 3.50 кХ. Замечательно, что седьмой сосед только у половины атомов Са чрезвычайно благоприятно сказывается на балансе валентностей, как то показано в табл. 2.

Таблица 2

Баланс валентностей в куспидине

Анионы	O_I	O_{II}, O_{III}	O_{IV}, O_V	O_{VI}, O_{VII}	F_I, F_{II}
Координационное число Ca_I и Ca_{II} равно 6 . . .	2	$1\frac{2}{3}$	2	2	$1\frac{1}{3}$
Координационное число Ca_I и Ca_{II} равно 7 . . .	2	$2 - \frac{1}{21}$	$2 - \frac{1}{21}$	$2 - \frac{2}{21}$	$1\frac{1}{5}$

В одинаковых природных условиях с куспидином встречается минерал тиллеит, в котором двум одновалентным анионам фтора в куспидине соответствуют два двувалентных анионных радикала (CO_3), в связи с чем появляется добавочный Са-катион: $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$. Проекция структуры тиллеита в координационных полиэдрах показана на рис. 6.

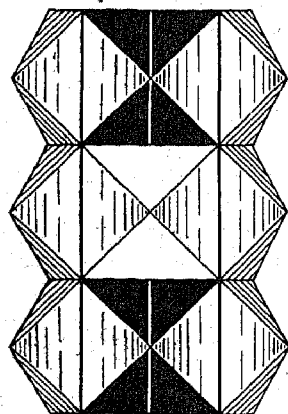


Рис. 5. Сочетание диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ с Са-октаэдрами в куспидине.

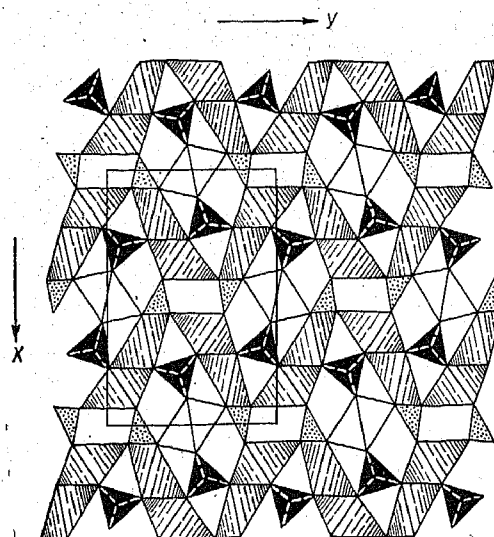


Рис. 6. Проекция структуры тиллеита с выделенными координационными полиэдрами вокруг Са, Si и С.

В тиллеите примерно те же размеры b и a , но только в минералогическом и структурном описании ось a заменена осью c , причем точно так же имеется псевдопериод $a/2$ ($c/2$), вызывающийся теми же причинами.

Согласно рис. 6, и в тиллеите колонки из октаэдров также связаны в ленты, но эти ленты в два раза уже, будучи составлены каждая из двух только колонок. Ленты двух ориентаций в тиллеите связаны в зигзагообразные стенки с общим направлением вдоль оси b . В каждый зигзаг вставлена группа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ с осью, параллельной оси цепочек из Са-октаэдров. Между собой стенки связаны треугольными группами (CO_3), а также дополнительными (пятыми) Са-октаэдрами.

Толл
имеют
имеют
Пов
октаэдр
Если
чтобы о
никован
куспиди
нами [Si
деляет д
Цепоч
знак ку
[CO₃] и
Стру
установл
ков.

Бел
трип. Тр.
Вай
NiCl₂ · 2H₂O
Вай
электронн
Зво
структурн
Рум
пятигуд ст
Рум
турных ам
Ума
ненных кр
Фес
ческая стр
Агз
S. 398—39
I to
Meg
Scad
viani. Re
Sm
Zac
Crystal St
Zam

Только ионы Са, находящиеся в этих соединительных октаэдрах, имеют координацию 6 (центры симметрии), тогда как все прочие Са имеют координацию 7.

Повидимому, за счет различия в размерах групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и $[\text{CO}_3]$ все октаэдры в тиллейте сильно изуродованы.

Если ленты из Са-октаэдров куспидина связать друг с другом так, чтобы образовались зигзаги тиллейтового типа, то получится закон двойничения по (001), характерный для полисинтетических образований куспидина. Зеркальная плоскость между соседними, вдоль оси x , группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ не нарушает непрерывности колонок из Са-октаэдров и определяет двойники по (100).

Цепочки из Са-октаэдров обуславливают положительный оптический знак куспидина; в тиллейте этот эффект цепочек стирается плоскими $[\text{CO}_3]$ и положительность выражена вычуженным образом.

Структура куспидина с ее 45 параметрами разрешена путем прямого установления знаков амплитуд у ~ 1500 из 2500 нетождественных рефлексов.

Литература

- Белов Н. В. (1951). Классный метод вывода пространственных групп симметрии. Тр. Инст. кристаллогр., вып. 6, стр. 25—62.
- Вайнштейн Б. К. (1952). Электронографическое определение структуры $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ЖФХ, XXVI, 1774—1784.
- Вайнштейн Б. К. (1954). Количественные соотношения в рядах Фурье электронной плотности кристаллов. ЖЭТФ, 27, стр. 44—61.
- Звонкова З. В. и Г. С. Жданов (1952). Прямой метод определения знаков структурных амплитуд. ДАН СССР, 86, № 3, стр. 529—532.
- Руманова И. М. (1954а). Определение знаков «опорных» структурных амплитуд статистическими равенствами. Тр. Инст. кристаллогр., вып. 10, стр. 59—70.
- Руманова И. М. (1954б). Статистическое определение знаков «опорных» структурных амплитуд. ДАН СССР, 98, № 3, стр. 399—402.
- Уманский М. М. и С. С. Квитка (1951). Рентгеновский анализ неограниченных кристаллов. Изв. АН СССР, сер. физич., XV, стр. 147—156.
- Фесенко Е. Г., И. М. Руманова и Н. В. Белов (1955). Кристаллическая структура дозита. ДАН СССР, 102, № 2.
- Argenti A. (1877). Über zwei neue Mineralien vom Vesuv. Zeit. Krist. Min., I, S. 398—399.
- Ito T. (1952). The Crystal Structure of Realgar. Acta Cryst., 5, p. 477—491.
- Megaw H. D. (1952). The Structure of Awillite. Acta Cryst., 5, p. 477—491.
- Scacchi A. (1876). Della Cuspidina e del Neocrisolito, nuovi minerali Vesuviani. Rend. R. Acc. Napoli.
- Smith J. V. (1953). The Crystal Structure of Tilleyite. Acta Cryst., 6, p. 9—18.
- Zachariasen W. H. (1952). A New Analytical Method for Solving Complex Crystal Structures. Acta Cryst., 5, p. 68—73.
- Zambonini F. (1935). Mineralogia Vesuviana. Napoli, p. 253.