

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и Е. Н. БЕЛОВА

О СТРУКТУРЕ ТУРМАЛИНА

В работе (1) описана установленная нами структура турмалина и там же мы сопоставили свои результаты с несколько ранее опубликованным (2) американским вариантом той же структуры, причем в нем выявлен ряд внутренних противоречий, иногда прикрытых расчетными ошибками, которые делали этот вариант малоприемлемым.

В только что появившейся (3) второй (более подробной) статье тех же авторов, повидимому, учтены наши замечания, и во избежание указанных наледаний одних атомов на другие все (в особенности вертикальные) координаты изменены при сохранении общего плана структуры.

Три варианта близки между собой, как то следует из табл. 1, в которой сопоставлены координаты по трем вариантам (американские I, II и наш). В особенности это относится к горизонтальным координатам, что обусловливает удовлетворительную сходимость интенсивностей $(hk0)$ в трех вариантах и почти тождественные диаграммы (проекции) электронной плотности.

Таблица 1

Координаты базисных атомов турмалина

Американск. I			Наши			Американск. II		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na(Ca)	0	0	77,0	0	85,5	0	0	78,6
Mg	13,3	6,7	25,5	—	—	13,4	6,7	15,4
B	11,7	23,3	0	—	—	11,7	23,4	0
Al(B)	—	—	—	17,6	15,8	—	—	—
Si	19,2	19,2	62,4	19,2	19,2	60,4	19,2	19,2
Al	19,2	19,2	62,4	19,2	19,2	60,4	19,2	19,2
Mg	5,0	36,7	82,5	(7,5)	(35,2)	(86,7)*	6,5	36,5
O _I	0	0	40,3	—	—	0	0	31,5
O _{II}	5,8	11,7	0	5,4	10,7	11,5	5,8	11,6
O _{III}	23,3	11,7	3,2	24,3	12,2	6,5	23,4	11,7
O _{IV}	14,2	7,1	62,4	14,6	7,3	69,0	16,0	8,0
O _V	10,2	20,4	74,2	10,2	20,4	70,5	9,6	19,2
O _{VI}	20,0	20,0	40,3	18,3	18,2	38,5	19,6	31,5
O _{VII}	27,9	24,6	75,8	29,7	26,3	67,5	27,5	25,5
O _{VIII}	5,8	29,2	0	5,0	26,0	6,0	5,0	28,6

* Приводим цифры для двух гомологичных атомов. Нижние относятся к тому Mg(Fe), октаэдр которого изображен на рис. 3; вторые даны для сравнения с соответственным атомом Al в вариантах I и II.

** O_{IV} и O_V в американском варианте II поменялись местами по сравнению с I.

Основным различием является отсутствие в нашем варианте американских положений для атомов Mg(Fe). Эти атомы попадают у нас почти точно в те же положения, в которых у американцев находятся атомы Al. Атомы алюминия (вместе с бором) в плане у нас перекрываются кремнием, т. е. находятся с последним (почти) на одной вертикали, и основным архитектурным мотивом турмалина является шестерное двухэтажное кольцо из тетраэдров с атомами Si в верхнем этаже кольца и атомами Al(+B) в нижнем.

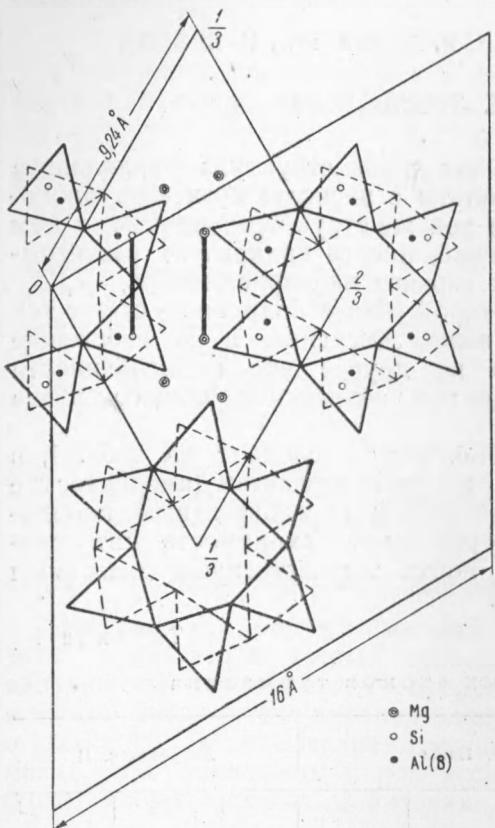


Рис. 1

С кристаллохимической точки зрения основное различие между вариантами I, II и нашим—в атомах Al. У нас они в четверной координации, у американцев—в шестерной. Однако подсчет в варианте II соответствующих расстояний: 1,83; 1,72; 1,67; 1,99; 2,25 и 2,68 (!) Å показывает, что уже пятое расстояние 2,25 Å чрезмерно велико для Al—O ($r_{Al} + r_O = 0,56 + 1,32 = 1,88$ Å), а шестое совершенно неудовлетворительно. В связи с этим и соответствующий «октаэдр» имеет из 12 ребер 2 слишком коротких: 2,38 и 2,44 Å и 3 непомерно длинных: 3,35; 3,47 и 3,82 Å (по координатам варианта II).

Американские авторы мотивируют необходимость для атомов Al шестерной координации тем, что в турмалине значительная часть Al изоморфно замещена на Mg, которому свойственна шестерная координация. У нас этот аргумент теряет силу, поскольку мы располагаем Mg не в трех, а шести октаэдрах, причем Mg замещается на Al, а не наоборот.

Каким образом могло произойти различие между нашими и американскими результатами, если исходные экспериментальные данные и их первичная обработка (синтезы Патерсона, разрезы Патерсона—Хар-

За счет сдвига атомов во втором варианте удалось избежать отмеченных нами налазаний одних атомов на другие, но эта передвижка не прошла безнаказанно. Все неувязки в варианте II сосредоточены в тетраэдрах вокруг кремния. Шесть ребер Si-тетраэдра равны 2,55; 2,23; 2,79; 2,52; 2,58 и 2,69 Å. Четыре числа из шести явно занижены, а второе вовсе невозможно.

Как и в варианте I, вызывает недоумение положение Na(Ca): приведены три верных расстояния $Na - O_{II} = 2,23$ Å, но четвертое $Na - O_I$, для которого дано 2,28 Å, на самом деле (при пересчете по координатам варианта II) равно 3,41 Å (!), что явно невозможно. Не указаны еще три расстояния $Na - O_{IV}$ по 3,00 Å и три $Na - O_V$ по 2,93 Å.

Отметим слишком большие (для тройной координации) расстояния B—O, равные для B— $O_{II} = 1,63$ Å, а для B— O_{VII} даже 1,65 Å против обычных 1,5 Å (в H_3BO_3 1,36 Å). Эти числа пересчитаны нами по координатам варианта II; в (2, 3) приводятся 1,58 и 1,59 Å.

кера и соответствующие «импликации» (4)), повидимому, и у нас и у американских авторов почти одинаковы? Весьма близкими получились и заключительные диаграммы (проекции) электронной плотности. Особенно остер вопрос, как можно было усмотреть на этих диаграммах атомы Mg (Fe) в тех положениях, в которых мы их не замечаем.

На диаграммах электронной плотности (рис. 7 и 12 (3)) пики, соответствующие атомам кремния, намного сильнее пиков предполагаемого магния, и американские авторы, с недоумением отмечая этот факт, объясняют его нахождением под Si «апикального» атома O. Но, как показывает табл. 1, такой же O находится и под предполагаемым Mg. Именно это обстоятельство сразу заставило нас искать на одной вертикали с Si и O еще и атом алюминия. Однако и при этом условии в диаграмме Fe-турмалина пик Fe + O все же должен быть сильнее Si + O + Al, чего не наблюдается. Аргументация диаграммами электронной плотности является апостериорной, возможной лишь после того, как структура разрешена, и американские авторы защищают свои позиции для Mg (Fe) на том основании, что эти атомы фиксированы ими в начале анализа

«прямым способом без всяких соображений о расположении других атомов» из сопоставления нулевых харкеровских разрезов для двух турмалинов, которые оба имеют тождественный состав, но в одном двуvalентные катионы представлены всецело магнием, в другом — исключительно железом.

В случае шестерной, а иногда и только тройной оси такие разрезы (или их «импликации») характеризуются тем, что в них шестерки сильных атомов становятся на свои места, т. е. в положения, где они находятся в диаграмме электронной плотности

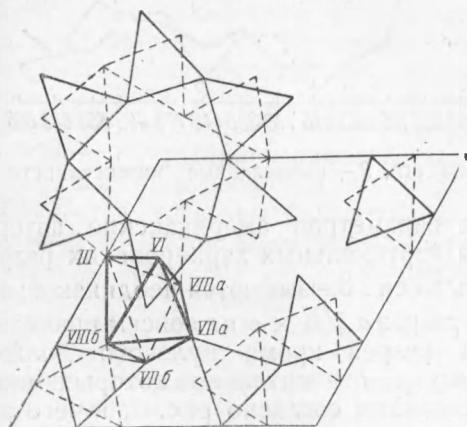


Рис. 3

(теорема Бутузова — Белова (5)), но картина усложняется (4) возникновением шестерок добавочных пиков («сателлитов») в определенных позициях. По мнению американских авторов, положения атомов Mg(Fe) совпадают на импликации с пиками-сателлитами по отношению к главным Si-пикам. Этот вывод сразу опровергается положением, что сателлитные пики по интенсивности должны быть равны основным; в соединении же с Mg(Fe)-пиками сильнее, чего не наблюдается. Но американские авторы вычитают из Fe-импликации соответствующую Mg-импликацию, и в «дифференциальной импликации», действительно, почти все пики сходят на нет, за исключением сателлитных, и отсюда вытекает «прямой» вывод о нахождении в этих позициях атомов Mg(Fe).

Это заключение было бы правильным, если бы исследуемый кристалл принадлежал к пространственной группе $C_{3i}^2 = R\bar{3}$, для которой импликация нулевого харкеровского разреза действительного эквивалента проекции электронной плотности (4). Но в группе турмалина $C_{3v}^5 = R3m$ на эту простую картину, обусловленную особенностями ромбоэдрической группы, накладываются еще патерсоновские векторы, соответствующие взаимным расстояниям атомов, которые связаны

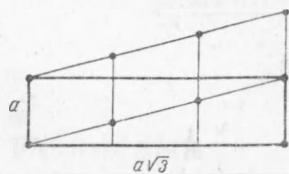


Рис. 2

вертикальными плоскостями симметрии. Рис. 1 показывает, что при заданном нами расположении атомов Mg(Fe) (которое соответствует Al в вариантах I и II) их межатомные векторы равны векторам Si — Si и одинаково с ними параллельны координатной оси. Так как на импликации истинными векторами считаются векторы $r\sqrt{3}$ (ср. (4, 5)), то векторы Mg — Mg совпадут с сателлитными (для импликации) векторами Si — Si, и потому именно последние сохраняются для дифференциальной импликации. Таково происхождение «каолиноподобной» структуры турмалина в вариантах I и II.

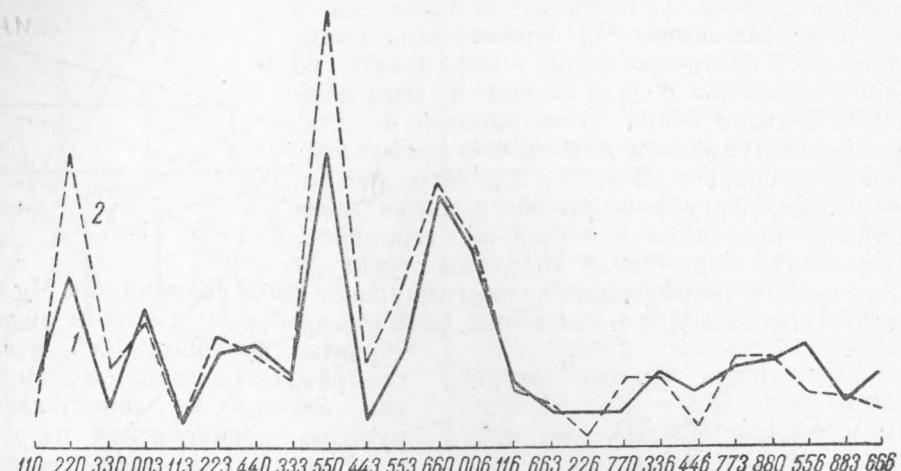


Рис. 4. 1 — экспериментальные интенсивности, 2 — вычисленные [интенсивности

При определении вертикальных параметров американские авторы ссылаются на приводимые ими два вертикальных харкеровских разреза; $a \times c$ и $a\sqrt{3} \times c$. Однако пики вдоль оси c оказываются неодинаковыми в двух синтезах. Легко видеть, что разрез $a\sqrt{3} \times c$ не совсем правилен. В ромбоэдрической ячейке такой разрез кроме нулевого должен иметь еще два аналогичных максимума, относительно которых пики разреза повторяются по косой трансляции согласно рис. 2, и чего нет в приведенном разрезе.

Мы не приводим нашего синтеза электронной плотности, поскольку он весьма близок к американскому, причем оба представляются нам вполне удовлетворительными, что отрицают (в отношении собственных) американские авторы из-за отсутствия в них тех атомов Mg(Fe), о которых сказано выше.

На рис. 3 нами иллюстрируется расположение Mg(Fe)-октаэдра среди трех двухэтажных колец. На рис. 4 дан еще один график сходства интенсивностей вычисленных и экспериментальных (для рефлексов hhl) в дополнение к приведенному в (1).

Поступило
25 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов и Е. Н. Белова, ДАН, 69, № 2 (1949). ² G. E. Hamburger and M. J. Vengel, Am. Miner., 33, 532 (1948). ³ G. Doppat and M. J. Vengel, Acta Crystal., 3, 379 (1950). ⁴ M. J. Vengel, Journ. Appl. Phys., 17, 579 (1946). ⁵ В. П. Бутузов, Тр. Всесоюзн. совещ. по применению рентг. лучей, М.—Л., 1949, стр. 142.