

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

З. П. ПАСЕВА и Т. Н. ТАРХОВА

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МИЛАРИТА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 XI 1952)

Структура миларита определена в 1949 г. ⁽¹⁾. Подробное изложение этой расшифровки дано в 1951 г. ⁽²⁾. Структурный мотив миларита близок к структурному типу берилла — в частности, обе структуры характеризуются редко встречающейся пространственной группой симметрии $D_{6h}^2 - C \frac{6}{m} - cc$. Но в то время как шестерные кремнекислородные кольца в берилле одноэтажные, в миларите они двухэтажные, в соответствии с чем 7 независимым параметрам структуры берилла отвечают 11 независимых параметров структуры миларита. Те же причины, которые делали желательным уточнение параметров структуры берилла при помощи частичных (поясных) проекций ^(3, 4), еще резче проявляются в структуре миларита, а именно: перекрытие в полной проекции на плоскость xu двух гексагональных кремнекислородных колец, повернутых относительно друг друга на более или менее случайный угол $\sim 28^\circ$. В поясной проекции мы имеем возможность спроектировать только одно кольцо.

В структуре берилла одно из ребер каждого Si-тетраэдра строго горизонтально и другое строго вертикально ⁽³⁾; в двухэтажном же кремнекислородном кольце миларита имеются только строго горизонтальные ребра; тому же ребру, которое в структуре берилла вертикально, в миларите соответствует наклонное, за счет чего и появляются три лишних параметра. Как в берилле, так и в миларите внутренние атомы кислорода (O_2) в полной проекции теряются в пиках, отвечающих атомам Si другого этажа; те же атомы кислорода, которые являются соединительными между двумя этажами сдвоенного кольца (O_1), в миларите перекрываются атомами Si из собственного кольца. Положение этих атомов O_1 и O_2 устанавливалось в предыдущей работе из вертикальных проекций без достаточной строгости.

В полной горизонтальной проекции диаграммы электронной плотности для структуры миларита, вследствие перекрытия атомами Si из верхнего кольца атомов O_2 из нижнего кольца и атомами Si данного этажа атомов O_1 из того же этажа, невозможно даже выделение тетраэдров.

Рис. 1 а дает поясную проекцию в пределах от $-\frac{c}{6}$ до $+\frac{c}{6}$, в которой выделились атомы Si и атомы O_2 , но попрежнему не видны атомы O_1 , ибо они перекрываются атомами кремния. Поскольку этот перекрывающийся атом O_1 лежит в плоскости симметрии, то для определения его наиболее прост разрез по плоскости симметрии, которая в данном случае является нулевой плоскостью элементарной ячейки структуры миларита. Этот разрез приведен на рис. 1 б. Формулы, по которым производится вычисление поясной проекции, были теми же, что и в ^(3, 4).

Из разреза и двух поясных проекций были установлены горизонтальные координаты всех атомов с параметрами. Вертикальные координаты, полученные из соответствующих проекций в предыдущей работе (2), не

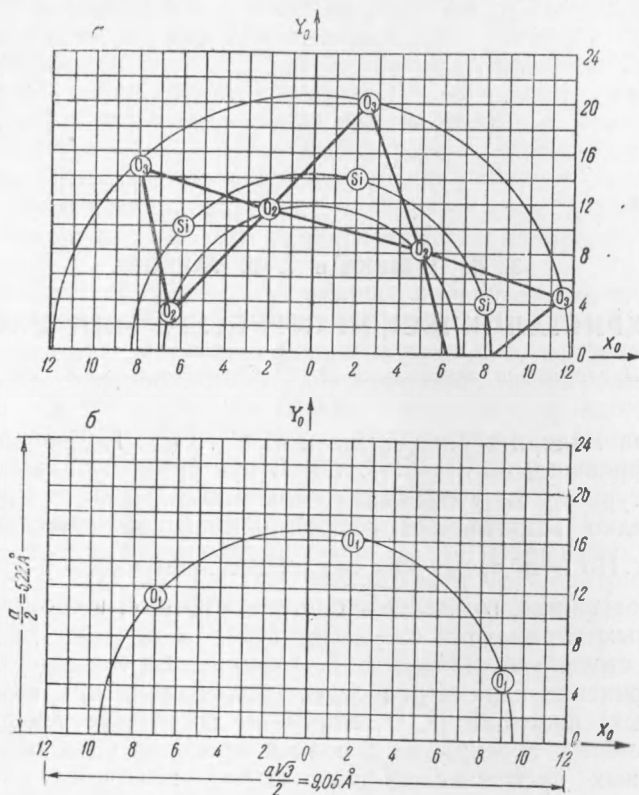


Рис. 1

вызывали сомнений. Уточненные координаты всех атомов структуры миларита приводим в табл. 1 одновременно с координатами из прежней работы.

Таблица 1

Атомы, кратность	1949—1951 г.			1952 г.		
	x	y	z	x	y	z
K (2)	0	0	1/4	0	0	1/4
Ca (4)	1/3	2/3	1/4	1/3	2/3	1/4
Be, Al (6)	0	1/2	1/4	0	1/2	1/4
Si (24)	0,083	0,333	0,115	0,083	0,333	0,115
O ₁ (12)	0,09	0,35	0	0,09	0,375	0
O ₂ (24)	0,20	0,283	0,14*	0,20	0,28	0,14*
O ₃ (24)	0,11	0,47	0,18	0,12	0,47	0,18

* Эта цифра, приведенная в (2), к сожалению, выпала из (1).

Расстояния Si—O вместо 1,60; 1,60; 1,59; 1,61 Å сейчас стали 1,66; 1,58; 1,57; 1,56 Å. Ребра Si-тетраэдров, ранее определенные в пределах от 2,58 до 2,75 Å, сейчас находятся в пределах 2,57—2,69 Å. Все расстояния в Si-тетраэдрах приведены на рис. 2.

В связи с изменением одного из параметров атомов кислорода O₃, которые одни только входят в окружение катионов Ca и Be(Al), изме-

нились расстояния Ca—O: 2,35 вместо 2,42 Å и Be(Al)—O равно 1,73 (1,65) Å. За счет изменения параметра O_2 расстояние K—O составляет 3,02 вместо 3,04 Å.

Хотя реферат основной работы (1) по структуре миларита со всеми параметрами был помещен в Chemical Abstracts (5) в 1951 г., тем не менее в 1952 г. появилась работа Ито и др. (6), посвященная расшифровке структуры миларита. На первый взгляд японские координаты атомов с параметрами кажутся совершенно несхожими с нашими. Происходит это потому, что вместо того, чтобы давать в виде параметров ко-

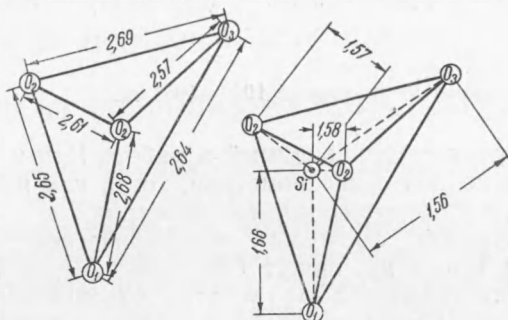


Рис. 2

ординаты ближайших к началу координат атомов (как это общепринято и как было сделано нами), Ито и др. в качестве параметров приводят координаты атомов, находящихся у одного из концов ячейки

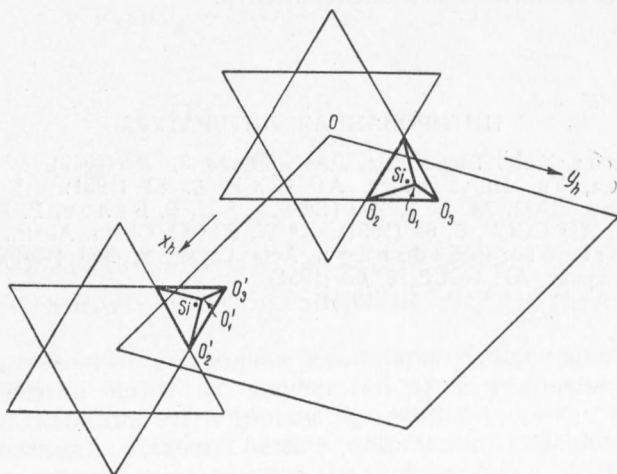


Рис. 3

(см. рис. 3). Если японские параметры пересчитать к эквивалентным для Si-тетраэдра вблизи начала координат ячейки *, то получим цифры, приводимые в табл. 2 наряду с нашими, причем лишь в одном случае разница превышает 0,01.

Легко также видеть, что приводимая в японской работе (6) диаграмма электронной плотности в точности воспроизводит соответственную нашу диаграмму (2), стр. 122), но в (6) элементарный ромб дополнен до шестиугольника. Что касается вертикальных параметров, то все они у нас вытекают из соответствующих вертикальных синтезов, каковые в японской работе не фигурируют вовсе.

* По формулам $x = 1 - x' + y'$ $y = x$, (7).

Атомы	П а р а м е т р ы					
	из (*)			наши *		
	x	y	z	x	y	z
Si	0,076	0,331	0,111	0,083 (0,083)	0,333 (0,333)	0,115
O ₁	0,091	0,388	0	0,09 (0,09)	0,375 (0,35)	0
O ₂	0,199	0,283	0,128	0,20 (0,20)	0,28 (0,283)	0,14
O ₃	0,12	0,467	0,185	0,12 (0,11)	0,47 (0,47)	0,18

* В скобках приведены наши данные 1949—1951 гг.

Общий вид структуры, приводимый в работе Ито и др., вполне соответствует нашему, но дан в аксонометрии, тогда как наши рисунки (1, 2) дают план и вид сбоку в ортогональной проекции.

Вместо структурной формулы тетраэдрической части миларита $(\text{Be, Al})_6(\text{Si}_{24}\text{O}_{60})$ Ито и др. пишут $(\text{Be}_{0,27}\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{0,40})$, $(\text{Be}_{0,10}\text{Si}_{0,90})_{24}\text{O}_{60}$, распределяют по тетраэдрическим пустотам одновременно и Si, и Al, и Be. Приведенное выше процентное распределение, как то оговаривают и сами японские авторы, является достаточно произвольным и основывается лишь на желании сблизить междуатомные расстояния в миларите с суммами радиусов соответственных «смешанных» элементов. Поскольку у Ито и др. не было экспериментальных данных по вертикальным параметрам, нельзя считать их междуатомные расстояния достаточно точными для такого сомнительного эксперимента.

Поступило
15 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, Т. Н. Тархова, ДАН, 69, № 3, 365 (1949). ² Н. В. Белов, Т. Н. Тархова, Тр. Ин-та крист. АН СССР, 6, 83 (1951). ³ Н. В. Белов, Р. Г. Матвеева, ДАН, 73, № 2, 299 (1950). ⁴ Н. В. Белов, Р. Г. Матвеева, Тр. Ин-та крист. АН СССР, 6, 69 (1951). ⁵ W. Eitel, Chem. Abstr., 45, 7922 (1951). ⁶ Т. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, Acta Cryst., 5, 209 (1952). ⁷ Н. В. Белов, Тр. Ин-та крист. АН СССР, 6, 63 (1951).