

УДК 548.736.622

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Ф. ПЛАХОВ, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Na, Be-ОРТОСИЛИКАТА  
 $\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$**

Монокристаллы Na, Be-силиката получены Б. Н. Литвиным в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении кристаллизации в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Дактилоскопическая характеристика — значения межплоскостных расстояний подтверждает индивидуальность этого соединения (табл. 1).

Химический состав:  $\text{Na}_2\text{O} - 42,9\%$ ,  $\text{SiO}_2 - 40,71\%$ ,  $\text{BeO} - 15,60\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 0,45\%$ ,  $\Sigma = 99,66\%$  (аналитик Т. И. Столярова) хорошо соответствует формуле  $\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$ .

Измеренные в желтой части спектра показатели:  $n_g = 1,579$ ,  $n_p = 1,566$ ,  $n_g - n_p = 0,013$  \* для двуосных кристаллов Be-силиката. При удельном весе  $d = 2,79 \text{ г/см}^3$  в моноклинной ячейке с параметрами, уточненными на автоматическом монокристалльном дифрактометре P1 «Синтекс»,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $a = 7,022 \pm 0,002$ ,  $b = 9,933 \pm 0,003$ ,  $c = 4,960 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90^\circ, 03 \pm 0^\circ, 02$ , содержится  $Z = 4$  единицы  $\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$ .

Таблица 1

$\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$ . Межплоскостные расстояния ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение)

<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1	7,10	9	2,92	1	2,073	1	1,615
6	5,02	5	2,76	1	2,032	4	1,5003
14	4,08	100	2,485	1	1,986	1	1,4817
2	3,77	2	2,417	2	1,952	3	1,4355
5	3,53	19	2,348	1	1,884	1	1,4049
1	3,35	1	2,168	5	1,758	1	1,3046
1	3,14	4	2,123	3	1,706	1	1,2586
						2	1,1115

При отсутствии пьезоэффекта закономерные погасания указывают на федоровскую группу  $C_{2h}^3 - P2_1/b$ .

При расшифровке структуры использованы интенсивности 920 независимых ненулевых отражений  $0 \leq h \leq 12$ ;  $-16 \leq k \leq 16$ ;  $0 \leq l \leq 9$ , зарегистрированных ( $2\theta : \theta$ )-методом с переменной скоростью сканирования  $6-24^\circ/\text{мин}$  на том же автодифрактометре. Перевод интенсивностей в  $|F_{hkl}|$  и последующие расчеты выполнены в Вычислительном центре Московского университета на БЭСМ-4М по программам «Кристалл» (1).

Более тяжелый Si и один O локализованы из трехмерной функции Патерсона  $P(uvw)$ , остальные атомы O, Be и Na выявлены из трехмерных распределений электронной плотности.

Первоначальная модель структуры уточнена в изотропном приближении методом наименьших квадратов до  $R_{hkl} = 3,5\%$  по 920 отражениям (по 820  $R_{hkl} = 2,8\%$ ). Приняты координаты базисных атомов с индивиду-

\* Метод фокального экранирования  $\lambda = 589 \text{ нм}$  (Т. Н. Иванова).

альными температурными поправками и межзатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3.

По отношению  $(\text{Be}+\text{Si}) : \text{O} = 1 : 2$   $\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$  можно отнести к группе каркасов с общей формулой анионной части мотива  $\text{AX}_2$ .

Сравнивая с тетрагональным кристобалитом <sup>(2)</sup>, имеющим близкие размеры ячейки:  $a_0 = 4,97$ ,  $c = 6,93 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  (т. е. почти точно половина ячейки

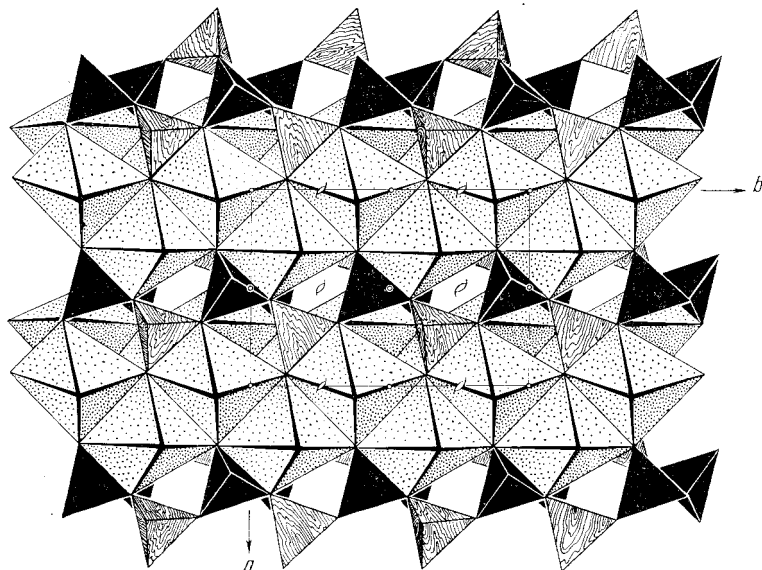


Рис. 1. Трехэтажные слои из Na-октаэдров, разделенные двусторонними сетками из двухядерных Be-группы и одиночных Si-тетраэдров. Центры инверсии на стыках  $\text{Be}_2$ -«носиков» и на общих ребрах Na-октаэдров (среднего этажа)

$\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$ ), можно было ожидать, что Be- и Si-тетраэдры образуют единый трехмерный каркас с более крупными Na в пустотах, подобно тому, что было показано <sup>(3)</sup> для  $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$ . Но структура Na, Be-силиката  $\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$  оказалась слоистой (рис. 1). Расположенные на уровне  $x = 1/2$  сетки из Be, Si-тетраэдров чередуются со слоями из Na-октаэдров.

Таблица 2

$\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$ . Координаты атомов и индивидуальные температурные поправки

АТОМЫ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$	АТОМЫ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Si	0,2785	0,3423	0,1562	0,25	O <sub>1</sub>	0,062	0,375	0,234	0,64
Be	0,501	0,087	0,157	0,53	O <sub>2</sub>	0,318	0,183	0,205	0,58
Na <sub>1</sub>	0,002	0,110	0,209	0,91	O <sub>3</sub>	0,437	0,426	0,333	0,48
Na <sub>2</sub>	0,736	0,360	0,183	0,98	O <sub>4</sub>	0,685	0,120	0,340	0,65

Кремнекислородные тетраэдры  $\text{SiO}_4$  ( $\text{Si}-\text{O} = 1,61-1,65 \text{ \AA}$ ), как и в  $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$ , дискретны и объединены группами  $\text{Be}_2\text{O}_6$  в единый гофрированный лист (рис. 2). Тетраэдры Be ( $\text{Be}-\text{O} = 1,61-1,67 \text{ \AA}$ ), как и в структурах эпидидимита <sup>(4)</sup> и сорсенита <sup>(5)</sup>, объединены в двухядерные группы  $\text{Be}_2\text{O}_6$  \*. Общее ребро  $\text{O}_3-\text{O}_3'$  укорочено до  $2,38 \text{ \AA}$ , сами тетраэдры Be

\* Более высокое значение фактора расходимости  $R_{hkl} = 11,1\%$ , рассчитанного (без учета  $B_j$ ) в предположении статистического заполнения лишь двумя Be четырехкратной позиции аналогично <sup>(6)</sup> против  $R_{hkl} = 10,1\%$  при полном использовании этих позиций и более удовлетворительный баланс валентных усилий подтверждают существование двухядерных групп  $\text{Be}_2\text{O}_6$ .

несколько искажены (два мостиковых расстояния  $\text{Be}-\text{O}_3=1,66-1,67 \text{ \AA}$  против  $\text{Be}-\text{O}_2=1,61 \text{ \AA}$  и  $\text{Be}-\text{O}_4=1,62 \text{ \AA}$ ). Расстояние  $\text{Be}-\text{Be}$  в группе  $\text{Be}_2\text{O}_6$  составляет  $2,33 \text{ \AA}$ .

Оба сорта катионов Na окружены шестью атомами O на расстояниях  $\text{Na}_1-\text{O}=2,32-2,67 \text{ \AA}$  (ср.  $2,46 \text{ \AA}$ ),  $\text{Na}_2-\text{O}=2,31-2,65 \text{ \AA}$  (ср.  $2,48 \text{ \AA}$ ).

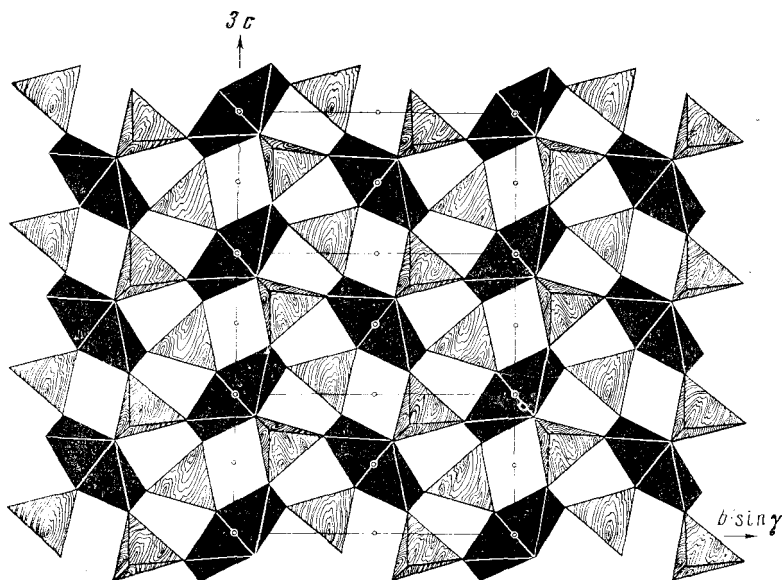


Рис. 2. Сетки из двуядерных  $\text{Be}_2\text{O}_6$ -групп и двойного числа Si-тетраэдров

Несколько искаженные октаэдры сочленяются в массивные стенки из 3 слоев Na-поллиэдров (рис. 3), которые разделены сеткой из Be, Si-тетраэдров (рис. 1).

Таблица 3

$\text{Na}_2\text{Be}[\text{SiO}_4]$ . Межатомные расстояния

Si-тетраэдр		Be-тетраэдр		Na-полиэдры							
$\text{Si}-\text{O}_1$	1,61	$\text{Be}-\text{O}_2$	1,61	$\text{Na}_1-\text{O}'_1$	2,39	$\text{Na}_2-\text{O}_1$	2,31				
$\text{O}_2$	1,63	$\text{O}'_3-\text{O}'_3$	1,66	$\text{O}''_1$	2,40	$\text{O}'_2$	2,44				
$\text{O}_3$	1,65	$\text{O}_3$	1,67	$\text{O}'''_1$	2,65	$\text{O}_2$	2,65				
$\text{O}_4$	1,63	$\text{O}_1$	1,62	$\text{O}_1$	2,67	$\text{O}_3$	2,32				
				$\text{O}_2$	2,34	$\text{O}_4$	2,53				
				$\text{O}_4$	2,32	$\text{O}'_4$	2,61				
$\text{O}_1-\text{O}_2$	2,63	$\text{O}_2-\text{O}'_3$	2,69								
$\text{O}_3$	2,73	$\text{O}_3$	2,75	$\text{O}_1-\text{O}''_1$	3,62	$\text{O}_2-\text{O}''_1$	3,59	$\text{O}_1-\text{O}_2$	3,59	$\text{O}_2-\text{O}_4$	2,67
$\text{O}_4$	2,64	$\text{O}_4$	2,74	$\text{O}'''_1$	3,62	$\text{O}''_1$	3,78	$\text{O}'_2$	3,78	$\text{O}'_2-\text{O}_3$	3,72
$\text{O}_2-\text{O}_3$	2,64	$\text{O}'_3-\text{O}_3$	2,38	$\text{O}'_1-\text{O}''_1$	3,72	$\text{O}_4-\text{O}_1$	3,69	$\text{O}'_4$	3,61	$\text{O}_4$	3,71
$\text{O}_4$	2,67	$\text{O}_4$	2,70	$\text{O}'''_1$	3,50	$\text{O}'_1$	3,61	$\text{O}_4$	3,69	$\text{O}'_4$	3,76
$\text{O}_3-\text{O}_4$	2,63	$\text{O}_3-\text{O}_4$	2,74	$\text{O}_2-\text{O}_1$	2,63	$\text{O}''_1$	3,49	$\text{O}_2-\text{O}_3$	2,75	$\text{O}_3-\text{O}'_4$	2,74
				$\text{O}'_1$	3,56	$\text{O}'''_1$	2,64	$\text{O}'_4$	4,05	$\text{O}_4$	3,51
Средние				Средние							
Si-O	1,63	Be-O	1,64	$\text{Na}_1-\text{O}$	2,46	$\text{Na}_2-\text{O}$	2,48				
O-O	2,66	O-O	2,67	O-O	3,45	O-O	3,47				

Более компактные  $\text{Na}_1$ -полиэдры на уровне  $O$  с центрами инверсии на общих ребрах, располагаясь в плоскости  $yz$ , образуют сплошной слой, к которому с обеих сторон присоединяются разреженные слои из  $\text{Na}_2$ -октаэдров.

Такой «толстый» трехэтажный слой из октаэдров, по-видимому, новость в кристаллохимии.

Анионные сетки, в которых совместно участвуют одиночные Si-тетраэдры и спаренные по общему ребру Be-тетраэдры («кленовые носики»)

существенно отличаются от привычных алюмокремнекислородных кольчуг (в слюдах и хлоритах) прежде всего симметрией. В сетке лежит весь комплекс моноклинной группы  $2_1/b$ , т. е. центры инверсии (на общем ребре двух Be-тетраэдров), но также и ось  $2_1$  (вдоль  $c$ ), перпендикулярно которой работает плоскость скольжения  $b$ , в проекции становящаяся лежащей в плоскости сетки второй осью  $2_1$ .

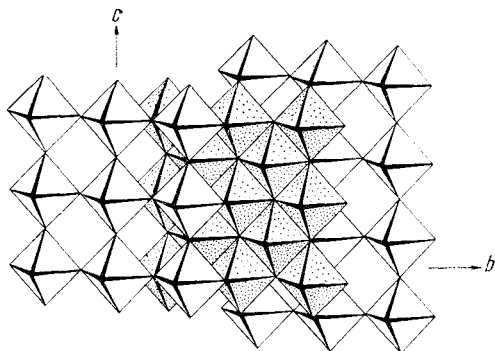


Рис. 3. Трехэтажный слой из Na-октаэдров

При «висящей» 4-ой вершине у Si-тетраэдров каркасное отношение  $(\text{Si}+\text{Be}) : \text{O} = 1 : 2$  создается за счет схождения на концах общего ребра двух Be-тетраэдров сразу трех тетраэдров. «Свободная» вершина кремниевого ортотетраэдра упирается в стык 4 Na-октаэдров в среднем этаже катионного слоя (рис. 2).

Авторы благодарят А. Б. Товбиса, Ю. К. Егорова-Тисменко и Е. П. Железина за помощь в процессе выполнения работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, ч. 1, 1968. <sup>2</sup> W. Nieuwenkamp, Zs. Kristallogr., В. 92, 82 (1935). <sup>3</sup> В. В. Илюхин, А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, т. 171, № 6, 1325 (1966). <sup>4</sup> J. Tang, P. Robinson, Am. Mineral., v. 55, 1544 (1970). <sup>5</sup> Н. В. Максимова, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 213, № 1, 91 (1973). <sup>6</sup> P. D. Moore, Am. Mineral., v. 55, 1146 (1970).