

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

**О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$
и $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$**

Недавно при участии авторов были расшифрованы структуры двух Na-ортосиликатов: цинкового $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ (^{1, 2}) и бериллиевого $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$ (³) (первая уточнена, вторая заново, табл. 1) * и при обычной близости структурных мотивов у аналогичных по формулам Zn- и Be-соединений (⁴) удивляет казавшееся на первый взгляд существенным их различие в этой паре.

В обоих силикатах — атомы Si и Zn в одном, атомы Si и Be в другом — находятся в обычных для них кислородных тетраэдрах. Что касается атомов Na, то в Zn-силикате они размещаются также в (хотя и укрупненных) тетраэдрах; более того, все три сорта Si-, Zn- и Na-тетраэдров совместно укладываются в структуру вюрцита ZnS, в данном случае его кислородного аналога цинкита ZnO. Это двуслойная (гексагональная) плотнейшая упаковка из атомов O, в которой заселены все тетраэдры одной ориентации, что делает структуру полярной. В Zn-силикате заселенные тетраэдры «раскрашены» в три цвета. В Be-силикате катионы Na находятся в октаэдрах и собраны в трехслойные пакеты, в разрывах между которыми почти тонут сетки из Si- и Be-тетраэдров. Еще большим нарушением (Zn—Be)-анalogии казалось объединение Be-тетраэдров через общее ребро в двудерные группы $[\text{Be}_2\text{O}_6]$, т. е. каждый четвертый атом O не участвовал в окружении Be и был собственностью Si-тетраэдра.

Таблица 1

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	α, γ	Ф.г.
ZnO	5,205		5,70		
$\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$	5,248	7,025	5,445	$89^\circ,77(\gamma)$	$C_s^2 = Pn$
$\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$	4,960	7,022	9,993	$90^\circ,03(\alpha)$	$C_{2h}^5 = P2_{1/c}$

Примечание. a — ось плотнейшей упаковки, c — ось цепочек. У $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$ по сравнению с (³) оси переставлены в аналогии с $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$. Параметры Be-силиката уменьшены в соответствии с различными размерами Be- и Zn-тетраэдров.

Внимательный «кристаллохимический» анализ показал, что в Zn-силикате все четыре расстояния Na—O не выходят за предел 2,38 Å, тогда как в Be-силикате у Na_1 два атома O отстоят на расстояния, превышающие 2,6 Å, у Na_2 таких расстояний три и вокруг обоих сортов Na легко выделяются тетраэдры.

Перерисовав структуру $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$ в строго тетраэдрическом аспекте (рис. 1А) и сопоставив ее с изначала тетраэдрической $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ (рис. 1Б), констатируем казавшееся утерянным их большое сходство.

* Монокристаллы обоих соединений получены в Лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР при изучении систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Обе структуры расшифрованы на основе трехмерных массивов рефлексов, полученных на автодифрактометре Синтекс P1; $R_{\text{hkl}}=3,5\%$ и $4,2\%$ соответственно.

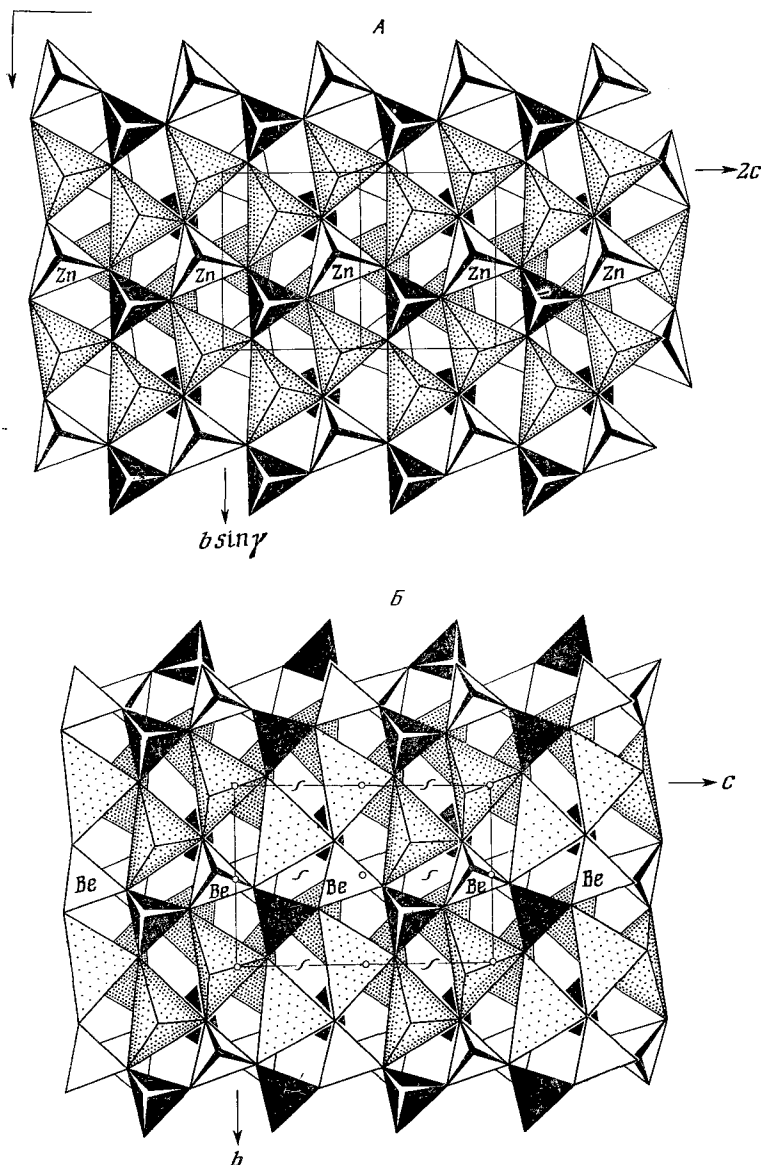


Рис. 1. А — $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$. Проекция yz слоев плотнейшей упаковки с пироксеновыми цепочками двух родов. Б — $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$. Проекция yz со слоями плотнейшей упаковки с пироксеновыми цепочками

В обеих структурах в каждом из двух плотноупакованных слоев, нормальных к оси a , выступают «пироксеновые» цепочки из Na -тетраэдров. Они параллельны оси c , вдоль же «боковой» оси b перекладываются такими же «пироксеновыми» цепочками, составленными из более мелких тетраэдров: чередующихся Zn и Si в одном, Be и Si в другом.

Но если в Zn -силикате все тетраэдры смотрят b вершинами в одну сторону вдоль оси упаковки a (как в вюрците — цинкит), то в Be -силикате, в пироксеновых цепочках (чисто Na и «смешанных» $\text{Be}-\text{Si}$), двухчленные звенья поочередно смотрят то вверх, то вниз вдоль оси упаковки a , что прежде всего удваивает период вдоль оси цепочки c (почти, если учесть разницу в размерах Zn - и Be -тетраэдров) и одновременно делает одну половину структуры (вдоль c) инвертированной в отношении другой. Еще

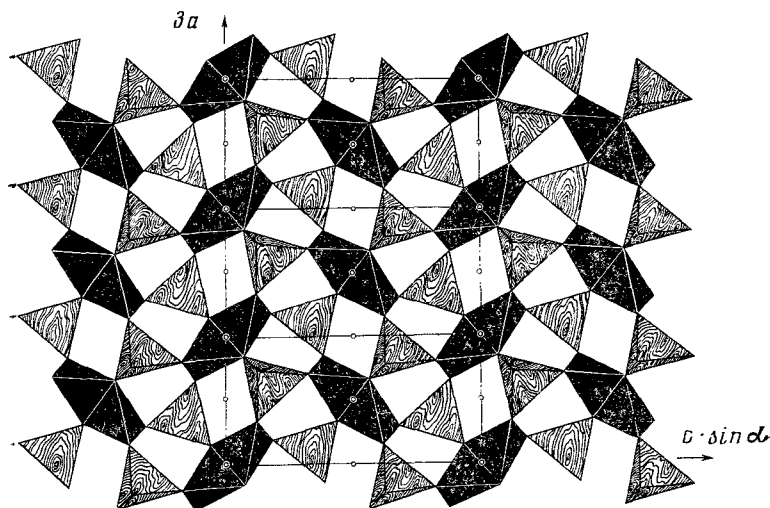


Рис. 2. $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$. Проекция xz с выделенными двухядерными группами $[\text{Be}_2\text{O}_6]$, тонущими в слоях из Na-октаэдров

более существенно, что при этом сдвигаются Be-тетраэдры из соседних взаимно инвертированных блоков в группы $[\text{Be}_2\text{O}_6]$ с общим ребром, на котором создается центр симметрии (рис. 2).

Аналогичным образом спариваются через общее ребро и атомы Na из соседних блоков, на что не обратили внимание в первом сообщении о структуре $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$ (³).

Распадение двуслойной (гексагональной) упаковки на взаимно инвертированные блоки уже было отмечено на структуре кильхоанита $8\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ (⁵).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Илюхин, А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, т. 171, № 6, 1325 (1966).
- ² Г. Ф. Плахов, Ю. К. Егоров-Тисменко и др., Кристаллография, т. 21, № 1 (1976).
- ³ Г. Ф. Плахов, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 218, № 2, 335 (1974). ⁴ Н. В. Белов, Очерки по структурной минералогии, XIII, Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 16, 29 (1962). ⁵ H. F. W. Taylor, Min. Mag., v. 38, № 293, 26 (1971).