

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Еремина Татьяна Александровна

**КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАРКАСНОГО И СЛОИСТОГО
СТРОЕНИЯ СО СМЕШАННЫМИ АНИОННЫМИ
ГРУППИРОВКАМИ И КРУПНЫМИ КАТИОНАМИ: НОВЫЕ
СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель

Белоконева Елена Леонидовна, доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты

Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук, Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, лаборатория структурной химии оксидов, главный научный сотрудник

Кнотько Александр Валерьевич, доктор химических наук, доцент, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, профессор

Иванова Анна Геннадьевна, кандидат химических наук, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «18» декабря 2020 г. в 15-30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.04.02 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, Главное здание МГУ, аудитория 436.

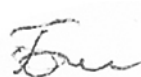
E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27).

Со сведениями о регистрации участия в заседании по защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде также можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/331411647/>

Автореферат разослан «16» ноября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук Белоконева Е.Л.



Актуальность исследования.

В минералогии к цеолитам принято относить каркасные алюмосиликаты, имеющие большие полости, связанные между собой каналами, в которые входят дополнительные катионы щелочных и щелочноземельных металлов, компенсирующие отрицательный заряд каркаса. К классическим цеолитам относят такие минералы, как, например, натролит, томсонит, морденит, шабазит, фожазит. Ряд других минералов тоже имеют цеолитный характер строения: лейцит, поллуцит, канкринит, содалит и др. [Breck, 1974, Gottardi, Galli, 1985]. С современной точки зрения в рамках цеолитных структур рассматриваются соединения не только с алюмосиликатными, но и с другими тетраэдрическими каркасами, например, такими, где Al^{3+} замещен на B^{3+} .

Несмотря на то, что синтезу и кристаллохимии цеолитов посвящено множество работ, далеко не все особенности строения известны даже для классических структурных типов, что делает актуальным их исследование, особенно при низких температурах. При гидротермальном синтезе в силикатных, боросиликатных, силикатогерманатных и боратных системах в условиях, благоприятствующих формированию цеолитных структур, роль крупных катионов, в том числе тяжелых металлов, Pb, Ba, REE, при их существенном количестве в системе, изучена недостаточно. Представляет интерес детально изучить строение таких соединений и сопоставить их с классическими цеолитами, что требует применения нестандартных кристаллохимических подходов.

Введение катионов Pb^{2+} в гидротермальные системы обусловило образование ряда новых силикатов свинца. Электронная конфигурация иона Pb^{2+} , обладающего неподеленной парой, позволяет ему формировать асимметричные полиэдры, что может предопределять появление у кристаллов нелинейно-оптических или сегнетоэлектрических свойств, поэтому актуальной задачей является изучение структур таких соединений, их сопоставление с минералами и выявление потенциально полезных свойств с применением альтернативных способов кристаллохимического анализа. Специфика этого элемента предопределила выделение оксоцентрированных комплексов [Кривовичев, Филатов, 2001]. Для выявления структурных взаимоотношений также использовался тополого-симметричный анализ.

Все сказанное выше обуславливает актуальность настоящей работы.

Цели и задачи исследования:

Основные цели диссертационной работы - определение кристаллических структур новых синтетических соединений, полученных в условиях, благоприятствующих образованию цеолитных фаз, и установление особенностей строения и связанных с ними свойств кристаллов. Особый интерес в связи с этим представляет исследование влияния атомов тяжелых металлов на характер структур. Для достижения поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

1. Определение кристаллических структур новых синтетических соединений методом рентгеноструктурного анализа, разработка их сравнительной кристаллохимии.
2. Исследование влияния температуры на симметрию структур Rb-боролейцита и борополлуцита.
3. Развитие современных подходов в кристаллохимическом анализе, в частности, в структурах выделялись и анализировались «антицеолитные» каркасы и анионцентрированные комплексы.
4. Установление тополого-симметричных закономерностей строения слоистых свинцовых карбонатосиликатов и силикатогерманатов.

Объекты, предмет и методы исследования, личный вклад автора.

Объектами исследования послужили кристаллы соединений различных химических классов, полученные методом гидротермального синтеза: алюмосиликаты, силикаты, бораты, германаты, карбонато силикаты, борато силикаты, борофосфаты, силикато германаты щелочных и тяжелых металлов. Кристаллы для исследований были предоставлены О.В. Димитровой и А.С. Волковым.

Предметом исследования явилась непосредственно структура данных соединений: ее определение, уточнение и кристаллохимическая интерпретация с использованием различных подходов в описании. Изучено и проанализировано 10 новых соединений, из которых 4 представляют оригинальные, ранее неизвестные структурные типы.

В диссертационной работе обобщен материал, собранный автором в течение последних трех лет. Автор принимала непосредственное участие на всех этапах исследований, которые включали предварительную подготовку образцов для эксперимента, проведение расчетов по экспериментальным данным, визуализацию, интерпретацию и сравнительный кристаллохимический анализ структур, подготовку статей к публикации.

Методы исследования.

1. Рентгеноструктурный эксперимент проводился на монокристаллах с помощью дифрактометров Xcalibur S и Bruker SMART APEX II с координатными детекторами с использованием монохроматизированного (графит) излучения $\text{MoK}\alpha$ при низких температурах. При расчетах использовались программы для обработки дифракционных данных APEX-2 и CrysAlis с введением поправок Лоренца, на поляризацию с учетом поглощения. Определение структур прямыми методами и их уточнение методом наименьших квадратов проводилось с помощью комплекса программ SHELX97.
2. Порошковые дифракционные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (β -фильтр).
3. Определение химического состава выполнялось с помощью электронно-зондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа, объединяющей энергодисперсионный спектрометр INCA-Energy 350 и волновой дифракционный спектрометр INCA-Wave 500.
4. Измерение генерации второй оптической гармоники (тест на нелинейно-оптическую активность) осуществлялось с использованием импульсного ИАГ: Nd-лазера.
5. Измерение неполяризованных оптических спектров прохождения кристаллов проводилось с помощью микроскопа Zeiss Axio Imager, оснащенного спектрометром CRAIC-508 при комнатной температуре в диапазоне 350-700 нм.

Для кристаллохимического анализа структур в настоящей работе использовались следующие теоретические подходы:

6. Метод валентности связи.
7. Разбиение кристаллического пространства методом Вороного-Дирихле и анализ координационного окружения атомов с помощью программы «Дирихле» комплекса ToposPro.
8. Топологический симметричный анализ в рамках теории OD-структур.

Научная новизна работы.

1. Впервые на основе монокристаллических дифракционных данных (в отличие от имевшихся ранее данных, полученных с использованием метода Ритвельда), выполнено уточнение структуры синтетического рубидиевого боролейцита, давшее идеальную структурную формулу $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$. Пространственная группа $\bar{4}3d$ сохраняется вплоть до 120K. Для борополлуцита аналогичное исследование показало формулу с заметным избытком кремния и дефицитом цезия $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.29}\text{Si}_{0.71})_3\text{O}_6$ относительно идеальной формулы. Показано, что пространственная группа $1a\bar{3}d$ сохраняется для борополлуцита вплоть до температуры 120K.

2. В структурах синтетических гидроксильного канкринита $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ и анальцима $\text{Na}_{1.82}[(\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{4.2})\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обнаружены особенности заселения полостей, описанных в литературе: для канкринита – в части молекул воды, а для анальцима – в количестве атомов натрия.
3. Определен новый структурный тип кубического монобората иттербия $\text{Yb}_3\text{BO}_3(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$. Он характеризуется каркасом из катионов с крупными полостями. Установлена редкая пространственная группа $I432$ для неорганических соединений.
4. Определен новый структурный тип с редкой пространственной группой $Fd\bar{3}c$ у кубического борофосфата бария $\text{Ba}_8\{(\text{Ni}^{2+}_{0.7}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.014}\square_{0.086})_4[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]_4\}$, содержащего оригинальные анионные кластеры из «четверок» реберно связанных дефектных Ni-октаэдров с примесью Mn и Fe, обрамленных борофосфатными группами $\{\text{BP}_3\text{O}_{13}\text{H}\}^{7-}$. Аналогичные кластеры, но уже из дефектных Ge-октаэдров с примесью атомов йода, установлены в новой разновидности К-германата $\text{K}_4\{(\text{Ge}^{4+}_{0.85}\text{I}^{5+}_{0.12}\square_{0.03})_4\}[\text{Ge}_5\text{O}_{20}]$.
5. Определен новый структурный тип у ортосиликата свинца $\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)[\text{SiO}_4]$ с каркасом из анион-центрированных $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдров, выделение которого позволило установить родство со структурным типом содалита.
6. Выделены и обоснованы критерии для экспресс-диагностики анион-центрированных комплексов $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдров в структурах силикатов свинца.
7. Определена кристаллическая структура нового сложного слоистого карбонатосиликата свинца $\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, содержащая фрагменты плюмбонакрита $\text{Pb}_{15}\text{O}_3(\text{CO}_3)_9(\text{OH})_6$ и подобные найденным в синтетическом боросиликате свинца $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$ [Белоконева, 2011]. Предложена оригинальная буквенная символика для описания симметрии и взаимосвязи слоев и способов их размножения с использованием тополого-симметричного анализа.
8. Уточнена кристаллическая структура нового германатосиликата свинца $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_3(\text{OH})]$, родственного ганомалиту. В отличие от предложенного ранее чисто модулярного описания ряда апатит-назонит-ганомалит, выполнен оригинальный тополого-симметричный анализ структур.

Защищаемые положения:

1. Rb-боролейцит $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$ и борополлцит $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$ вплоть до низких температур сохраняют пр. группы $I43d$ и $Ia\bar{3}d$, соответственно. Этим они отличаются от семейства классических лейцитов и поллцитов, либо имеющих тетрагональную симметрию $I4_1/a$ (лейциты), либо переходящих в тетрагональную структуру при понижении температуры (поллцит). Подавление перехода в тетрагональную модификацию обусловлено ролью крупных катионов, в частности, неполной заселенностью позиции Cs, а также заменой Al на B в тетраэдрах.
2. Для новых соединений с впервые установленными структурными типами - Yb-бората $\text{Yb}_3\text{BO}_3(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$, Ba-борофосфата $\text{Ba}_8\{(\text{Ni}^{2+}_{0.7}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.014}\square_{0.086})_4[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]_4\}$ и Pb-силиката $\{\text{Pb}_4\text{O}(\text{OH})_2\}[\text{SiO}_4]$ с большим относительным количеством тяжелых металлов оптимальным подходом в кристаллохимическом анализе является выделение «антицеолитного» каркаса из катионов, обладающего положительным зарядом в отличие от традиционного отрицательно заряженного цеолитного каркаса.
3. Выделение оксоцентрированных $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдров позволяет выявить важную особенность строения нового Pb-силиката $\{\text{Pb}_4\text{O}(\text{OH})_2\}[\text{SiO}_4]$ – родство с содалитом, предполагавшееся ранее лишь на основе сходства параметров ячеек. Наличие анион-центрированных комплексов $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдров в структурах силикатов свинца и родственных соединений определяется с помощью анализа методом валентности связи и методом полиэдров Вороного.
4. В сложных соединениях, содержащих различные карбонатные и силикатные фрагменты, возможно выделение гомологических рядов. Крайними членами такого ряда в случае нового карбонатосиликата свинца являются минерал плюмбонакрит $\text{Pb}_{15}\text{O}_3(\text{CO}_3)_9(\text{OH})_6$ и структурно-подобный боросиликат свинца $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$. Новое соединение обладает гибридной структурой из практически электронейтральных слоев $\text{S} = \text{Pb}_{6.5}\text{Na}_{0.46}(\text{OH})_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C} = \text{Pb}_{12.9}\text{Na}_{1.4}(\text{CO}_3)_9(\text{OH})_9$, сходных с указанными соединениями. Структурная гомология выявляется с применением тополого-симметричного анализа и в ряду апатит-назонит-ганомалит.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Обобщения на базе структурных исследований вносят новый вклад в развитие кристаллохимии силикатов, силикатогерманатов, боратов с тяжелыми металлами и развивают современные методы кристаллохимического анализа, основанные на выделении «антицеолитных» каркасов и анионцентрированных комплексов.

Кристаллогенетические данные для новых фаз представляют интерес для моделирования процессов получения материалов с ожидаемыми структурами и свойствами. Результаты исследований включены в международные базы данных ICSD и CCDC.

Полученные в диссертационной работе результаты вошли в курсы «Анионоцентрированная кристаллохимия» и «Кристаллохимия - адаптированный курс» читаемые автором магистрантам кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ и студентам направления «Физика, химия и механика материалов» филиала МГУ в г. Душанбе. Результаты диссертационной работы, используются также в курсе «Порядок-беспорядок в структурах и политипия минералов» для магистрантов кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ.

Публикации и апробация работы.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах (Кристаллография, Solid State Sciences, Microporous and Mesoporous Materials), 1 статья в сборнике «Проблемы Кристаллологии № 7», тезисы трех докладов в материалах российских и международных конференций. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и семинарах: 32-ой Европейский кристаллографический конгресс, Вена, Австрия, 2019 г., 19-ое Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, Апатиты, Россия, 2019 г., 10-ая Всероссийская научная конференции с международным участием "Минералы: строение, свойства, методы исследования", Екатеринбург - Миасс, Россия, 2019 г.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и раздела, содержащего заключение и выводы. Она содержит 143 страницы текста, 40 рисунков, 27 таблиц и список литературы, включающий 125 источников.

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, доктору химических наук, профессору Елене Леонидовне Белоконовой за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах проведения исследований, а также за терпеливое и внимательное отношение на протяжении всего времени научного руководства.

Автор признателен О.В. Димитровой и А.С. Волкову за предоставление кристаллов для исследования, Н.В. Зубковой, Д.А. Ксенофонтову, С.М. Аксенову, Ю.Н. Нелюбиной за помощь в получении экспериментальных дифракционных данных, Е.И. Марченко за помощь в расчетах по программе TorosPro, А.П. Топниковой за помощь в расшифровке структуры, С.Ю. Стефановичу за выполнение тестов на нелинейно оптическую активность синтезированных соединений, Д.Г. Коцугу за детальное исследование оптических свойств, В.О. Япаскурту и Н.Н. Кошляковой за проведение микрозондового исследования синтезированных образцов.

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку в процессе подготовки работы.

В главе 1 приведен краткий обзор методов, примененных для исследования.

Все кристаллы для исследования выращены гидротермальным методом в стандартных автоклавах объемом 6-8 см³, в которые помещалось рассчитанное количество исходных компонентов, вода. Нагрев до температуры $t=280^{\circ}\text{C}$ при данном количестве шихты обеспечивает давление $p \sim 80\text{-}90$ атм. Помимо реагентов, в кристаллизационную среду обязательно добавляются

различные минерализаторы. Стандартное время взаимодействия составляло 18–20 суток, после чего раскристаллизованная масса промывается водой.

Все предварительные рентгеновские эксперименты с целью определения параметров и качества образца проводились с помощью дифрактометра Xcalibur S. Все экспериментальные дифракционные данные для определения или уточнения структур получены на дифрактометре Bruker SMART APEX II с низкотемпературной приставкой, что было важно в случае каркасных соединений для определения заполнения полостей внекаркасными катионами и молекулами воды. Все структуры были определены и (или) уточнены с помощью комплекса программ SHELX97.

В **главе 2** настоящей работы приведены данные по исследованию структур синтетических цеолитов: Rb-боролейцита $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$, борополлуцита $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$ (при комнатной и низкой температурах), а так же структуры основного канкринита $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ и анальцима $\text{Na}_{1.82}[(\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{4.2})\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

Табл. 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур.

№	Формула	Пр. группа, число форм. Единиц	Параметры эл. ячейки, (Å)	Объем эл. ячейки V, Å ³	Кол-во рефлексов измеренных/ независимых/ рефлексов с $I \geq 1.96 \sigma(I)$	R _{hkl}
1	$\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$ Rb-боролейцит (исследован при двух температурах)	$I43d$, 16	T=293K $a=12.7868(7)$	2090.2(7)	11989 / 472 / 463	0.0232
			T=120K $a=12.757(7)$	2076.1(2)	12867 / 538 / 508	0.0241
2	$\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$ борополлуцит (исследован при двух температурах)	$la\bar{3}d$, 16	T=293K $a=12.9992(7)$	2196.6(2)	11833 / 254 / 244	0.0217
			T=120K $a=13.0029(8)$	2198.5(2)	10825 / 237 / 232	0.0290
3	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ гидроксильный канкринит	$P6_3$, 1	T=120K $a=12.6521(7)$ $c=5.1417(3)$	1563.4(3)	14542 / 1460 / 1347	0.0403
4	$\text{Na}_{1.82}[(\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{4.2})\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Анальцим	$la\bar{3}d$, 8	T=120K $a=13.713(2)$	2578.7(6)	13068 / 285 / 273	0.0239
5	$\text{Yb}_3\text{VO}_3(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ новый борат иттербия*	$I432$, 8	T=120K $a=12.2808(15)$	1852.2(7)	10580 / 421 / 408	0.0548
6	$\text{Ba}_8\{(\text{Ni}^{2+}_{0.7}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.014}\square_{0.086})_4[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]_4\}$ новый борофосфат бария	$Fd\bar{3}c$, 16	T=120K $a=25.3624(16)$	16314.4 (18)	25446 / 1049 / 961	0.0283
7	$\text{K}_4\{(\text{Ge}^{4+}_{0.85}\text{I}^{5+}_{0.12}\square_{0.03})_4[\text{Ge}_5\text{O}_{20}]\}$ германат калия с примесью йода	$I4_1/a$, 4	T=120K $a=15.6851(9)$ $c=7.5049(4)$	1846.37 (14)	10875 / 1179 / 1145	0.0227
8	$\{\text{Pb}_4\text{O}(\text{OH})_2\}[\text{SiO}_4]$ новый ортосиликат свинца	$P2_13$, 4	T=100K $a=8.9756(13)$	723.09 (18)	9486 / 783 / 726	0.0522
9	$\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ новый карбонатосиликат свинца	$P31m$, 4	T=100K $a=9.149(1)$ $c=21.566(2)$	1563.4 (3)	20367 / 3528 / 2894	0.0894
10	$\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_3(\text{OH})]$ силикатогерманат свинца, родственный ганомалиту	$P\bar{6}$, 3	T=150K $a=10.079(3)$ $c=10.079(3)$	918.7 (5)	10671 / 1600 / 1519	0.0642

*Жирным шрифтом выделены новые структурные типы.

Структура синтетического Rb-боролейцита $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$. Определение химического состава показало наличие лишь атомов Rb и Si. Для Rb-боролейцита при комнатной температуре была однозначно установлена пр.гр. $\bar{I}43d$ при отсутствии отклонения от стандартных заселенностей позиций всех атомов $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$. Расчет подтвердил существование данной модификации вплоть до 120K (табл. 1). Принципиальных отличий, по сравнению с результатами при комнатной температуре установлено не было. Определенный параметр Флэка предписывал учет рацемического двойникового. Проверка центросимметричной надгруппы $Ia\bar{3}d$ для обоих экспериментов, на возможность которой, в том числе, указывал обнаруженный закон двойникового, дала отрицательный результат.

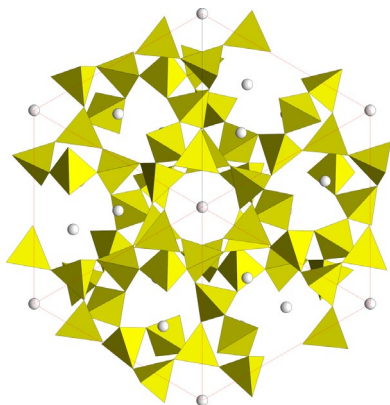


Рис. 1. Каркас в структурах кубических боролейцитов (борополлуцита), проекция вдоль оси z кубической ячейки; показаны тетраэдры каркаса, шары – атомы щелочных металлов.

Структура синтетического борополлуцита $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$. Определение химического состава показало наличие атомов Cs и Si. Выполненное уточнение структуры борополлуцита в рамках центросимметричной надгруппы $Ia\bar{3}d$ привело к фактору расходимости $R=0.0204$ (табл.1), что указывает на истинность именно этой группы. При изотропном уточнении обнаружилось, что тетраэдрическая позиция имеет заниженные тепловые поправки и требует увеличения в ней содержания более тяжелого Si. Соотношения B:Si в позиции были проварьированы в уточнениях при сохранении суммарной заселенности, равной 1.0 и рассчитанных исходя из электронейтральности формулы заселенности позиции Cs. Найденный оптимальный результат соответствует формуле $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$ с заметным избытком Si-атомов, по сравнению со стандартной формулой. Уточнение по массиву данных, полученных при комнатной

температуре, было выполнено и в ацентричной кубической группе $\bar{I}43d$. Как и в случае с Rb-боролейцитом, параметр Флэка указывал на необходимость учета двойникового, введение которого дало очень низкий фактор расходимости $R=0.0175$. Однако высокая погрешность параметра Флэка не дала оснований для занижения симметрии. Низкотемпературный эксперимент показал те же самые соотношения и заставил отдать предпочтение центросимметричной группе.

Обсуждение результатов. Обе структуры, $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$ и $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$, обладают идентичными друг другу каркасами типа ANA, в которых тетраэдры, размножаемые диагональными алмазными клиноплоскостями, полимеризируются в скрещивающиеся кристобалитовые цепочки, которые, в свою очередь, конденсируются в каркас (рис. 1). Помимо четверных колец, можно выделить кольца из 6-ти и 8-ми тетраэдров, так что каркас обладает достаточно крупными полостями, обеспечивая цеолитный характер структуры. Тетраэдры изоморфно заселены двумя сортами атомов B и Si в соотношении 1:2 с небольшим отклонением от данного соотношения в пользу кремния для борополлуцита, что влечет за собой дефектность позиции Cs. Щелочные элементы находятся в пустотах каркаса и имеют высокие координационные числа. Обе структуры практически идентичны, несмотря на то, что описываются различными группами, связанными соотношением группа-подгруппа. Сходство топологии каркасов обуславливает отсутствие значимого сигнала ГВГ, несмотря на ацентричность структуры Rb-боролейцита. Вероятно, его псевдосимметрия, отвечающая надгруппе, определяет склонность к столь явно выраженному двойникованию. Немалую роль играет размер щелочного иона: для крупного Cs осуществлен центросимметричный вариант, в то время как для меньшего Rb реализуется ацентричный (при склонности к псевдо-центру инверсии). Несколько завышенные факторы расходимости в расчетах по низкотемпературным экспериментальным данным можно связать с возможными предпосылками фазовых превращений при более низких температурах.

Для К-боролейцита, в котором атомы Al заменены на атомы В, была установлена кубическая структура с пр. гр. $\bar{I}43d$, которая не была характерна ни для одного из представителей семейства лейцитов, преобладающей пространственной группой которых является тетрагональная пр.гр. $I4_1/a$. Для Rb-боролейцита, так же, как и для К-боролейцита, не наблюдается тетрагональная модификация, характерная для лейцитов, ни при обычных условиях, ни при низких температурах, и сохраняется та же пр. группа $\bar{I}43d$. Характерная склонность к проявлению двойникования, по-видимому, связана с тенденцией к повышению симметрии структуры до голоэдриии по мере увеличения ионного радиуса Rb по сравнению с К.

Для синтетического борополлуцита характерна пр.группа $Ia\bar{3}d$, как и для поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. Но исследованный борополлуцит вплоть до низких температур показывают сохранение данной пр. группы в отличие от поллуцита, для которого фазовый переход в тетрагональную структуру был обнаружен уже при 248К. Отметим, что природный аналог борополлуцита – кирхгоффит CsBSi_2O_6 кристаллизуется в тетрагональной группе $I4_1/acd$, что, по-видимому, связано с полной заселенностью Cs. Дефектность данной позиции способствует сохранению более высокой симметрии.

Таким образом в широком интервале температур (вплоть до 120К) первостепенное значение для реализации и сохранения пространственных групп Rb-боролейцита и борополлуцита, $\bar{I}43d$ или $Ia\bar{3}d$ соответственно имеют крупные щелочные катионы (Rb или Cs). Однако, немаловажна также роль более мелких катионов, образующих тетраэдрический каркас, а именно замена Al^{3+} на более мелкий B^{3+} , которая является дополнительным стабилизирующим фактором для существования структуры в пространственной группе более высокой симметрии. Важна также роль разупорядочения атомов Cs.

Структура синтетического гидроксильного канкринита $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$.

Уточнение структуры по полученным экспериментальным данным в рамках характерной для канкринита пр. группы $P6_3$, подтвердило два независимых $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдра и $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдра, расположение которых нарушало вертикальные плоскости m и c псевдонадгруппы $P6_3mc$. На тройных осях располагались атомы Na1, атомы Na2 – в стенках каналов. Все указанные катионные

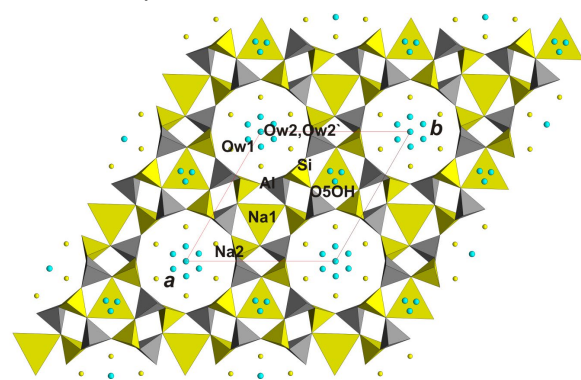


Рис. 2. Структура канкринита в проекции ab : малые желтые тетраэдры заселены Si, серые – Al, большие желтые – атомами Na; голубыми шарами показаны молекулы воды.

позиции были заняты целиком. Проявившиеся на разностных синтетах дополнительные пики электронной плотности были отождествлены с атомом O5 гидроксильной группировки и позициями молекул воды Ow1, Ow2 и Ow2', занятыми статистически. Уточнение структуры выполнено в анизотропном приближении тепловых смещений для всех атомов, кроме O5 (расщепленная позиция), Ow1 и Ow2, Ow2'. Заключительная формула $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ при $Z=1$.

Отличием данного канкринита является заселение каналов структуры молекулами воды: позиция Ow1, расположенная ближе к стенке канала, представлена одной молекулой, в то время, как в исследованных ранее их две, друг под другом, а для позиции Ow2 в центре канала на оси 3 картина ровно обратная: в данном канкрините их две друг под другом, а в исследованных ранее – одна (рис. 2). Сохраняется также необычная конфигурация тетраэдра Na1, имеющего апикальную расщепленную и заселенную статистически на треть (0.333) вершину, вследствие смещения из частной позиции на оси 3.

Структура синтетического анальцима $\text{Na}_{1.82}[(\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{4.2})\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структурная модель, полученная прямыми методами, совпала с таковой для структурного типа анальцима.

Пространственная группа кристалла оказалась такой же, как у поллуцита: $Ia\bar{3}d$. Таким образом для конкретного анальцита реализуется наиболее симметричный из существующих вариантов.

Позиция щелочного металла была представлена атомами натрия, как это следовало из состава исходной системы и расчетов, а тетраэдрическую позицию, координированную атомом O1, занимали изоморфно атомы Si и Al. Их соотношение было получено варьированием с шагом 0.01 относительно кратности и дало истинный состав. Позиция атома Na была заполнена с дефицитом, величина которого была определена так же, как и изоморфное соотношение Si-Al. В полостях структуры были обнаружены дополнительные атомы Ow, отвечающие кислороду молекулы воды в высокосимметричной позиции $\bar{3}$. В целом выявленная модель полностью соответствовала структуре анальцита – минерала, родственного группе лейцита-поллуцита, обладающего тем же самым каркасом (рис.1), в полостях которого находится щелочной металл Na. Однако ее уточнение дало несколько большее количество атомов Na, чем для природных образцов.

Исследования синтетических гидроксильного канкринита и анальцита показали, что небольшие отклонения в изоморфном заполнении позиций каркаса атомами в тетраэдрах, а также при заполнении пустот каналов щелочными металлами и молекулами воды не оказывают влияние на структуру. Это подтверждает то, что для класса цеолитов характерна стабильность основных структурных типов.

В **главе 3** приведены результаты определения структур, представляющих новые структурные типы, и принадлежащих особому классу «антицеолитов», для описания которых реализуется альтернативный подход: основополагающим мотивом в этом случае является положительно заряженный каркас. Несмотря на то, что катионную матрицу можно выделить абсолютно в каждом соединении, кристаллохимически обоснованным такое выделение является не всегда. Такой подход оправдан в случаях присутствия в структуре большого количества крупных и тяжелых металлов.

Кристаллическая структура бората $Yb_3[BO_3](OH)_6 \cdot 2.1H_2O$. В полном соответствии с ромбододекаэдрическим габитусом кристаллов, предварительный этап показал кубическую симметрию с параметром элементарной ячейки $a = 12.237 \text{ \AA}$, близким к гранату. Определение химического состава выявило присутствие только атомов Yb и O. Детальный анализ погасаний позволил выбрать I -решетку, которая была справедлива для большинства наблюдаемых отражений, за исключением слабых по интенсивности. Для дальнейшего исследования была выбрана минимальная пространственная группа в данной решетке $I23$. В рамках структурной модели первоначально были определены прямыми методами с использованием SHELXS две позиции Yb: частная (000) и общая (первая впоследствии оказалась ложной), и три позиции, наиболее вероятно, атомов O. Обнаруженная дополнительная позиция, расположенная на тройной оси и окруженная тремя O1 с треугольной координацией на расстоянии $\sim 1,33 \text{ \AA}$, была идентифицирована как атом В. Включение позиции В значительно улучшило модель и уменьшило R-фактор до $\sim 0,055$. Проверка структурной модели с помощью программы PLATON показала, что симметрия занижена и структура может быть описана в рамках чрезвычайно редко встречающейся в неорганических соединениях пространственной группы $I432$.

Обнаруженные на разностном синтезе Фурье дополнительные пики электронной плотности, были отождествлены с молекулами воды в позициях O3 и O4, занимающие полости структуры и характеризующиеся достаточно большими параметрами тепловых смещений ($U_{\text{экв}} \sim 23 \text{ \AA}^2$), что характерно для внекаркасных атомов и также объясняется частичной занятостью позиции (заселенность O4 составляет 0.2). Межатомное расстояние В-O1 немного уменьшено ($1,32(2) \text{ \AA}$) по сравнению с типичными связями В-O в треугольной координации, что связано с их «зажатым» положением в шестичленных окнах из Yb-полиэдров. Уточненная в пространственной группе $I432$ структура имеет химическую формулу $Yb_3[BO_3](OH)_6 \cdot 2.1H_2O$.

Обсуждение результатов. Новый борат $Yb_3[BO_3](OH)_6 \cdot 2.1H_2O$ относится к моноборатам с изолированными BO_3 -треугольниками. Плоскости треугольников перпендикулярны 3-ним осям кубической структуры (рис. 3). Атом Yb, который находится в частном положении пространственной группы имеет смешанное окружение кислород /гидроксил ($Yb-O = 2,20-2,46 \text{ \AA}$) с координационным числом 8, что геометрически соответствует тетрагональной антипризме (томсоновскому кубу),

характерной для редкоземельных элементов. Многогранники YbO_8 сконденсированы в микропористый каркас через общие вершины и ребра. Открытые узкие каналы в каркасе, параллельные координатным осям, а также оси третьего порядка, пересекаются, образуя большие полости с координатами 000 ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$), заполненные молекулами воды, конденсированными в кластеры на расстоянии $\sim 2,5 \text{ \AA}$ друг от друга. Анализ остаточной электронной плотности нового бората показывает, что пики остаточной плотности очень слабы и соответствуют дополнительным мало занятым расщепленным позициям молекул воды. Попытки понизить симметрию с целью более точной локализации молекул воды, уточнив кристаллическую структуру с использованием пространственных групп $P23$ и $P432$, успехом не увенчались.

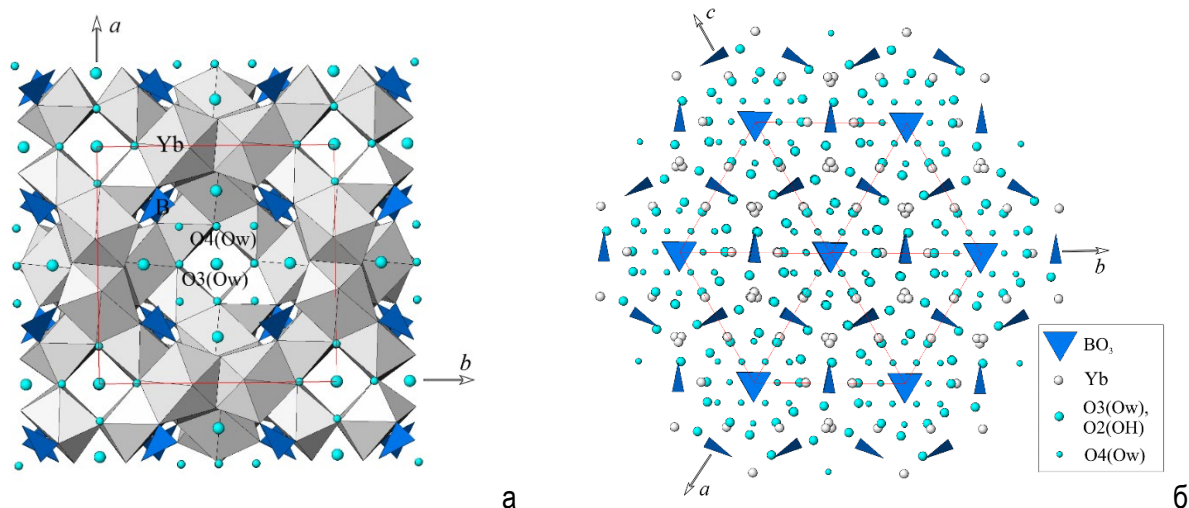


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{Yb}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$: а) ab проекция, б) проекция вдоль тройной оси. Показаны BO_3 – треугольники – голубым цветом, Yb -полиэдры – серым цветом, молекулы воды и (OH) -группы – голубыми шариками, а атомы Yb – серыми.

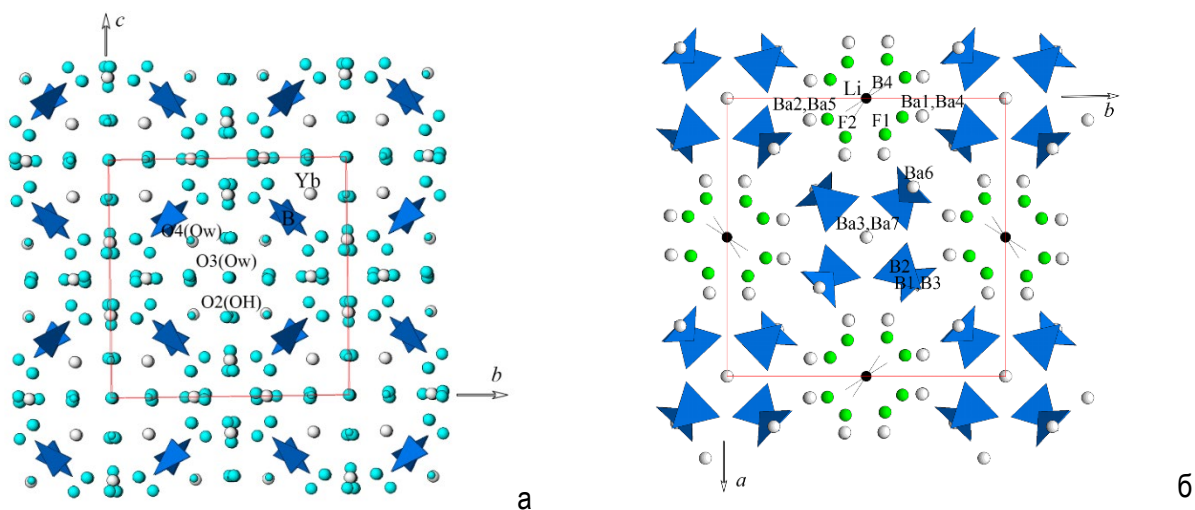


Рис. 4. «Антицеолитный» каркас из крупных катионов в $\text{Yb}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (б). Показаны BO_3 -треугольники голубым цветом, атомы Yb и Ba – белыми, атомы Li – черными, а атомы F и молекулы воды – серыми шарами.

Новый Yb -борат, рассматриваемый в работе, имеет сходство с тетрагональными боратами бария с общей формулой $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ [Bekker T.V., 2017], также относящихся к семейству моноборатов с изолированными BO_3 -треугольниками и характеризующихся избытком крупных катионов Ba . Распределение крупных катионов в структурах этих соединений также отвечает катионному каркасу $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$ (рис. 3б). Большие полости в обоих типах каркасов, образованных катионами Yb^{3+} или Ba^{2+} , заполнены молекулами воды, и BO_3 -треугольниками в Yb -борате и

небольшими LiO_5 -пирамидами и VO_3 -треугольниками в Ва-борате (рис. 4а и б). Локализации молекул воды способствовала низкая температура дифракционного эксперимента. Обладая цеолитным характером, все упомянутые структуры принципиально отличаются от традиционных цеолитов, в которых анионы образуют каркас, заполненный катионами.

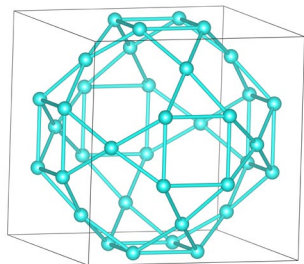


Рис. 5. Мотив катионного каркаса в $\text{Yb}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$

Структура борофосфата $\text{Ba}_8\{(\text{Ni}^{2+}_{0.7}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.014}\square_{0.086})_4[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]_4\}$. Определение состава кристаллов показало содержание Ва, Р, Ni и примесь Mn и Fe. Измерения ГВГ показали центросимметричность структуры, не обнаружив генерации второй гармоники. Выявленные трансляционная симметрия решетки F и кубическая ячейка (в полном соответствии с ромбододекаэдрически-гексаэдрическим габитусом кристалла) позволили предположить возможный аналог - кубический фожазит $(\text{Ca}, \text{Na}_2\text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Расчет функции Патерсона показал, что новое соединение не принадлежит к данному цеолитовому семейству.

Первоначальная расшифровка структуры была выполнена в минимальной кубической пространственной группе с F -ячейкой, $F23$, без каких-либо нарушающих отражений с использованием прямых методов. В результате были локализованы и уточнены позиции атомов Ва, Ni, Р и О, а также позиция В в тетраэдре. Геометрический анализ структуры, проведенный с помощью программы ATOMS показал, что в найденной модели присутствуют как вертикальные плоскости c , так и алмазные клиноплоскости d . Симметрия структуры, таким образом, все-таки отвечает голоэдрии кубической сингонии пр. группе $Fd\bar{3}c$. Переуточнение в новой надгруппе показало, что позиция О3 расщеплена на две с равной статистической заселенностью. Малые количества примесей Mn, Fe, были добавлены в позицию атома Ni, что с учетом эффективной рассеивающей способности в данной позиции предполагало небольшую вакансию. Выявленная «недогруженность» по заряду позиции О2 позволила локализовать в ней наряду с атомами кислорода группы ОН в отношении ОН: $\text{O}^{2-} = 0.7:0.3$. Итоговая формула оказалась $\text{Ba}_8\{\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.014}\square_{0.086}\}_4[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]_4$, $Z=16$. Позиция атома Н не была локализована в силу дефектности структуры. Структура уточнена в анизотропном приближении атомных смещений для всех атомов, кроме атома О3, заселяющего расщепленную позицию.

Структура К-германата $\text{K}_4\{\text{Ge}^{4+}_{0.85}\text{I}^{5+}_{0.12}\square_{0.03}\}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$. Уточнение структуры по экспериментальным дифракционным данным показало, что исследуемая фаза, без сомнения, изоструктурна $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$. Измерения ГВГ кристаллов показало, что кристаллы не обладают генерацией второй гармоники и являются центросимметричными. Действительно, расчеты в группе $I4_1/a$ привели к удовлетворительному фактору расходимости, правда при сильно заниженных тепловых параметрах атома Ge в октаэдрической позиции. Это позволило изоморфно ввести в эту позицию ионы йода I^{5+} , обнаруженного в качестве примесного элемента. Большой ионный радиус I^{5+} ($0.62 \text{ \AA}$) по сравнению с Ge^{4+} ($0.53 \text{ \AA}$) увеличивает параметры элементарной ячейки ($a = 15.685$, $c = 7.505 \text{ \AA}$) по сравнению с таковыми у беспримесного аналога ($a = 15.002$, $c = 7.383 \text{ \AA}$). Межатомные расстояния Ge-I-полиэдра делятся на три более коротких 1.828 , 1.856 и 1.871 , близких к расстояниям I-O в IO_3 -группе, и три более длинных, 1.908 , 1.956 и $1.987 \text{ \AA}$. Разброс расстояний дополнительно подтверждает правомочность введения атома I^{5+} , стереохимически активная неподеленная электронная пара которого обуславливает склонность к зонтичной координации. Уточнение соотношения двух сортов атомов в октаэдрической позиции привело к заключительной

формуле $K_4\{Ge^{4+0.85}I^{5+0.12}\square_{0.03}\}_4Ge_5O_{20}$, существование вакансий в которой обусловлено как структурными расчетами, так и различным зарядом входящих ионов.

Обсуждение результатов. В структуре борофосфата (рис. 5а) октаэдры, заполненные атомами Ni с небольшой примесью атомов Mn^{2+} и Fe^{3+} , соединены в плотные кластеры из четырех реберно-связанных по тетраэдрическому закону октаэдров, имеющие собственную симметрию $\bar{4}3m$.

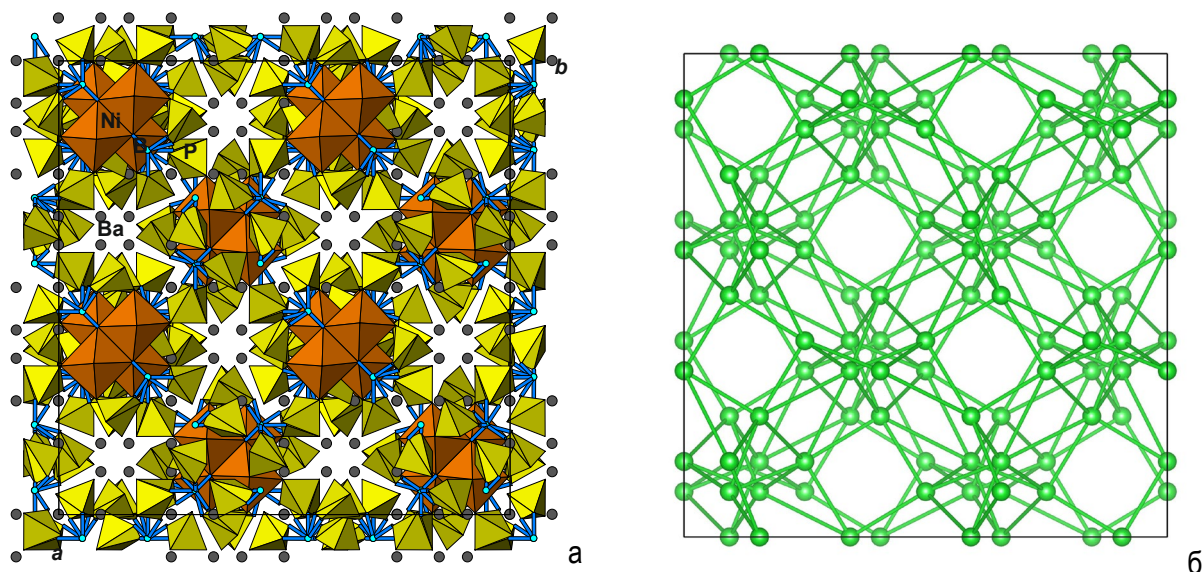


Рис. 5. Кристаллическая структура Ва-борофосфата в проекции ab , (а) октаэдрические группировки с борофосфатными группами показаны в полиэдрах, атомы Ва даны темными шарами, (б) мотив катионного каркаса из атомов Ва.

К таким кластерам присоединены по вершинам четыре борофосфатные анионные группы $[BP_3O_{12}(OH)]$, которые были выделены ранее как фундаментальный борофосфатный строительный блок. Обнаруженное расщепление мостикового кислорода ОЗ (между В- и Р-тетраэдрами) приводит к двойной ориентации центрального BO_4 -тетраэдра и вершины PO_4 -тетраэдра. Конфигурация кластера представлена на рис. 6а в пр. группе $F23$ без разупорядочения и в истинной $Fd\bar{3}c$ с разупорядочением (рис. 6б). Данный комплекс располагается в среде из многочисленных Ba^{2+} -катионов, расположенных достаточно близко друг от друга. Последнее обстоятельство позволяет выделить в структуре катионный каркас «антицеолитного» характера, который можно рассматривать как бесконечный поликатион, пронизывающий всю структуру (рис. 5б). Изолированные комплексы $\{4(Ni^{2+0.7}Mn^{2+0.2}Fe^{3+0.014}\square_{0.086})\cdot 4[B^{3+}P^{5+3}O_{10.9}(OH)_{2.1}]\}^{16-}$, входят в пустоты каркаса, компенсируя положительный заряд последнего (рис. 5а). Данный каркас аналогичен таковым в структурах рассмотренных выше боратов.

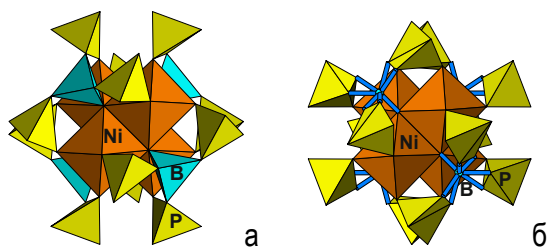


Рис. 6. Изолированные анионные группировки в структуре Ва-борофосфата, в пр. группе $F23$ без разупорядочения и в истинной $Fd\bar{3}c$ с разупорядочением, даны Ni-октаэдры и тетраэдры BO_4 и PO_4 .

Структура К-иодатогерманата содержит те же самые октаэдрические кластеры, представленные четверками Ge-октаэдров $\{Ge\}_4$, однако, как и в октаэдрах борофосфата, именно в Ge-октаэдрах

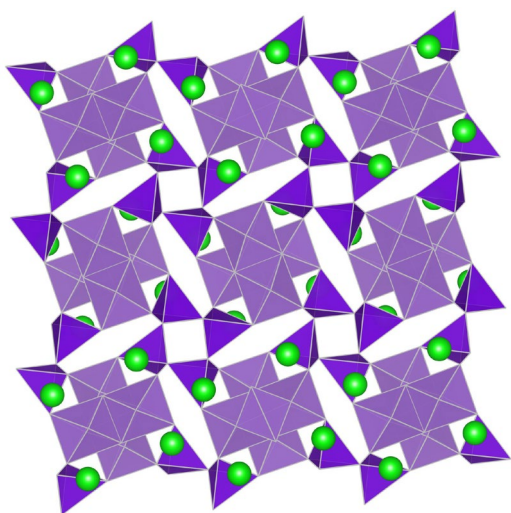


Рис. 7. Кристаллические структуры германата $K_4\{Ge^{4+}_{0.85}I^{5+}_{0.12}\}_{0.03}Ge_5O_{20}$ с $\{Ge\}_4$ кластерами: Ge-октаэдры и Ge-тетраэдры, шарами даны атомы К и группировки H_2O в полостях цеолитного каркаса.

находятся примесные атомы I с одновременно зафиксированной небольшой вакансией в позиции: $K_4\{Ge^{4+}_{0.85}I^{5+}_{0.12}\}_{0.03}Ge_5O_{20}$ (рис. 7). В отличие от борофосфата, Ge-кластеры соединены между собой GeO_4 -тетраэдрами, присоединенными к верхней и нижней вершинам Ge-октаэдров кластера. Они входят в винтовые тетраэдрические цепочки, образованные винтовыми осями 4_1 (4_3), которые связывают кластеры между собой. Таким образом, в структуре имеется смешанный каркас из Ge-октаэдров и Ge-тетраэдров, а атомы К заполняют его пустоты. Среди минералов имеется родственная структура, отвечающая бариофармакосидериту

$Ba_{0.5}\{Fe^{3+}_4\}(OH)_4[AsO_4]_3 \cdot 6.16H_2O$, в октаэдрах которой располагается Fe^{3+} , а в пустотах каналов находятся атомы К, группировки оксония и ионы Ва.

В главе 4 описано определение структуры нового ортосиликата свинца, его кристаллохимический анализ как в рамках анионцентрированной кристаллохимии, так и с использованием понятия «антицеолитный» каркас.

Структура силиката свинца $\{Pb_4O(OH)_2\}[SiO_4]$. Определение состава кристаллов показало наличие Pb и Si. Тест на нелинейно-оптическую активность показал, что полученная фаза не обладала заметным эффектом ГВГ, хотя его значение, равное 0.5, не исключало ацентричность кристаллов. В полном соответствии с тетраэдрическим габитусом, исследуемый образец показал кубическую симметрию с параметром $a = 8.97 \text{ \AA}$, близким содалиту. Тем не менее, из-за небольшого отклонения параметров от кубических, поиск первоначальной модели был осуществлен в группе $P1$, в рамках которой были локализованы позиции 16-ти атомов Pb, 4-х атомов Si и 28-ми атомов O. Геометрический анализ полученной модели, выполненный с помощью графических программ VESTA и ATOMS, и анализ законов погасания показали, что симметрия структуры все же отвечает пр. группе $P2_13$, а небольшие отклонения в параметрах не существенны. Рефлексы были усреднены до независимых в дифракционном классе $m\bar{3}$ без усреднения фриделевых пар, поскольку выбранная пространственная группа $P2_13$ не содержит центра инверсии. Уточнение структуры в новой группе показало, что атомы Pb располагаются один в частной, другой - в общей позициях, один атома Si - также в частной позиции, и из трех атомов O, только один занимает частную позицию, которая в данной пространственной группе единственная, на оси третьего порядка. Такое распределение атомов по позициям дает Pb_4SiO_7 с избытком отрицательного заряда. На основе баланса валентных усилий и геометрического анализа было определено, что позиции O1 и O2 представлены только атомами кислорода, а в позицию O3 наряду с O^{2-} входят ионы гидроксильной группировки $(OH)^-$, находящиеся в соотношении 1:2. С учетом выше сказанного, итоговая формула приобрела окончательный вид $Pb_4O(OH)_2[SiO_4]$.

Окончательное уточнение модели с учетом высокого поглощения выполнено с анизотропным приближением тепловых смещений всех атомов. Полученный в процессе уточнения параметр Флэка ($x=0.0536$) подтвердил выбранную абсолютную конфигурацию.

Обсуждение результатов. Основные кристаллохимические особенности структуры связаны с существенным преобладанием тяжелых ионов Pb^{2+} , так что изолированные тетраэдры $[SiO_4]$ погружены в «море» свинца. Данное соединение относится к классу ортосиликатов (рис. 8а).

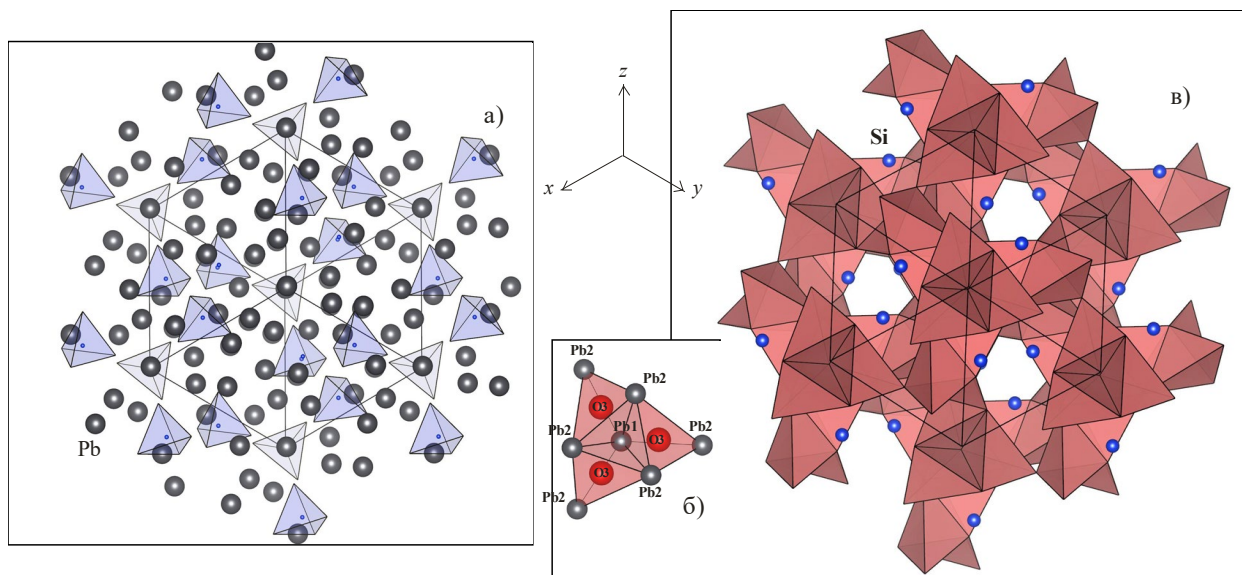


Рис. 8. Структура нового кубического силиката свинца (I) в проекции вдоль $[111]$, атомы Pb даны шарами, даны Si-тетраэдры (а); кластер $\{O_3Pb_7\}$, из трех $\{OPb_4\}$ -тетраэдров (б), анионоцентрированный каркас $\{O(OH)_2Pb_4\}^{4+}$, атомы Si даны шарами (в).

Атомы свинца располагаются в октаэдрах и искаженных полуоктаэдрах. Длины связей отвечают стандартным и находятся в диапазоне 2.172-2.52 Å. В полном соответствии со склонностью катионов Pb^{2+} к образованию оксоцентрированных комплексов [Krivovichev et al, 2013], в структуре ожидаемо были обнаружены оксоцентрированные тетраэдры, сформированные вокруг O3. Между собой тетраэдры $[OPb_4]$ соединяются по ребрам в тройные кластеры $\{O_3Pb_7\}$, нанизанные на оси третьего порядка (рис. 8). При этом Pb1, находясь в частной позиции на оси 3, является общим для трех тетраэдров. Локальная симметрия кластера $3m$ оказывается выше, чем симметрия позиции. Кластеры объединены в каркас через апикальные Pb2, что с учетом их обобществления и состава позиции O3 дает формулу каркаса $\{O(OH)_2Pb_4\}^{4+}$. Заряд последнего компенсируется анионной группировкой $[SiO_4]^{4-}$, что дает итоговую формулу соединения $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ при $Z=4$. Аппроксимированные материальными точками центры кластеров $\{O_3Pb_7\}$, формируют слегка искаженный архимедов кубооктаэдр, что говорит о том, что их расположение в структуре приближенно описывается кубической F-ячейкой. Топологически упрощенную модель структуры можно представить в рамках структурного типа сфалерита: кластеры расположены по закону трехслойной плотнейшей упаковки, а Si-тетраэдры занимают 1/2 тетраэдрических пустот в шахматном порядке. Это на структурном уровне подтверждает обнаруженное ранее сходство данного соединения с содалитом: основной геометрической единицей которых является кубооктаэдр, правда в случае содалита федоровский, а в случае силиката свинца – архимедов (рис. 9).

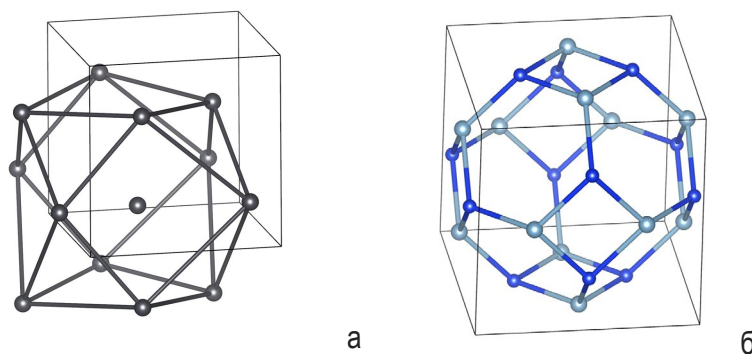


Рис. 9. Мотив катионного каркаса $\{Pb_4(O(OH)_2)\}$ (а); Si-Al-каркас в содалите (б).

Отличия, обусловленные противоположными зарядами такой конструкции, подчеркивают обоснованность термина «антицеолит», применимого и в данном случае. В отличие от содалитов в

структуре силиката $\{Pb_4O(OH)_2\}[SiO_4]$ нет крупных полостей и каналов. Крупные Pb-полиэдры, представленные октаэдрами и полуоктаэдрами и координированные всеми тремя атомами O, заполняют почти все пространство с небольшими псевдополостями, не занятыми SiO_4 -тетраэдрами, что все же может привести к проявлению ионнообменных свойств.

Следует отметить, что для исследованного силиката свинца определен оригинальный тип анионцентрированного комплекса, не представленный в существующей систематике [Krivovichev et al, 2013].

Анализ оксоцентрированных полиэдров в силикатах свинца.

Анионоцентрированный способ рассмотрения может быть применен и для некоторых других силикатов свинца, в которых последний преобладает. Тетраэдрический комплекс $[OPb_4]$ широко распространен в соединениях свинца и, как это рассмотрено в [Krivovichev et al, 2013], с различной степенью конденсации найден во многих структурах: цепочки различной конфигурации в минералах мандипит $\{Pb_3O_2\}Cl_2$, дамараит $\{Pb_3O_2\}(OH)Cl$ и сидпетерсит $\{Pb_2O\}_2(OH)_2(SO_3S)$, синтетическом силикате $\{Pb_2O\}[SiO_3]$, разнообразные слои в синтетических соединениях $\{Pb_2Cu_3O_2\}(NO_3)_2(SeO_3)_2$, $\{(Bi,Pb)_2FeO_2\}(OH)(PO_4)$, минералах литаргит и массикот PbO , комбатит $\{Pb_{14}O_9\}(WO_4)_2Cl_4$, саймесит $\{Pb_{10}O_7\}(SO_4)Cl_4(H_2O)$ и гораздо менее разнообразные каркасы, например, в $\{PbCu_2O_2\}F_{16}$.

Для ионов свинца были отмечены следующие анионоцентрированные комплексы: изолированный тетраэдр $(Pb\{Pb_4O\}(OH)_2(CO_3))$ плюмбонакрит), классическая диортогруппа $(Pb_2\{Pb_7O_2\}(Al_8O_{19}))$, диортогруппа, связанная по ребру $\{Pb_3O\}(NbO_{11}F_2)$, комплекс из 4-х тетраэдров, связанных по ребрам $\{Pb_8O_4\}_2Si_{25}Al_{23}O_{96}$, комплекс из 8 тетраэдров, связанных по ребрам $\{Pb_{13}O_8\}(OH)_6(NO_3)_4$. Обнаруженный в структуре $\{Pb_4O(OH)_2\}[SiO_4]$ тип троек-кластеров $\{O_3Pb_7\}$ из тетраэдров оригинален.

Описание кристаллических структур силикатов свинца с оценкой валентных усилий на ионах кислорода. Для кристаллохимического анализа структур были использованы два независимых подхода - метод валентности связи (MBC) и анализ полиэдров Вороного-Дирихле с помощью многоцелевого пакета ToposPro.

Для всех структур расстояния O-X анализировались до минимальных значимых величин связевых валентностей, равных 0,03e, принятых в качестве условной границы первой координационной сферы. Для связи O-Si это значение равно 2,93Å, а для связи O-Pb: 3,40Å, соответственно. Валентные усилия связи O-Pb рассчитывались как со стандартными параметрами $R_1=2,112 \text{ Å}$; $b=0,37 \text{ Å}$ [Brown and Altermatt, 1985], так и с уточненными значениями $R_1=1,963 \text{ Å}$; $b=0,49 \text{ Å}$ и $R_1=2,032 \text{ Å}$; $b=0,442 \text{ Å}$ [Gagne and Hawthorne, 2015].

В кристаллической структуре Pb_2SiO_4 (пр. группа $A121$) из 18 неэквивалентных кислорода четырнадцать участвуют в построении катион-центрированного кольца $[Si_4O_{12}]$, а четыре – в формировании анионцентрированной цепи $[O_4Pb_8]$.

В кристаллической структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$ (пр. группа $P\bar{1}$) из 34-х различных ионов кислорода двадцать два участвуют в построении диортогрупп $[Si_2O_7]$ и изолированных тетраэдров $[SiO_4]$, а одиннадцать – в формировании двух разных по топологии анион-центрированных цепей: $[O_2Pb_4]$ и $[O_3Pb_7]$. Цепи второго типа объединяются в $[O_4Pb_7]$ слои посредством $[OPb_3]$ некомпланарных треугольников.

В структуре $Pb_3Si_2O_7$ (пр. группа $R\bar{3}c$) выделяются диортогруппы $[Si_2O_7]$, между которыми локализуются ионы Pb^{2+} . Координационные числа трех неэквивалентных катионов Pb различны и изменяются от 6 до 9. Среди четырех структурно-неэквивалентных ионов кислорода анион-центрированных не выявлено.

В кристаллической структуре $\{Pb_4O(OH)_2\}[SiO_4]$, исследованной в данной работе, два кислорода относятся к кремнекислородной подструктуре, а один - к анионцентрированному каркасу.

В редком минерале - аламосите $PbSiO_3$ отмечается уникальные бесконечные цепочки кремнекислородных тетраэдров SiO_4 с рекордно высокой трансляционной периодичности цепочки, равной 12. При этом анионцентрированных комплексов в структуре не выявлено.

Кристаллической структуре асисита с идеализированной формулой $Pb_7Si_8O_{22}Cl_2$, также может быть отнесена к объектам настоящего анализа, несмотря на то, что структурное положение Si было определено только предположительно. Тем не менее, прекрасно выраженный анион-центрированный слой из $[OPb_4]$ -тетраэдров, сходный с таковым в литаргите и массикоте, дал основание на включение единственной кислородной позиции этой структуре в общую выборку, используемую нами при кристаллохимическом анализе.

В сравнительно новой кристаллической структуре синтетического соединения $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$, подробно рассмотренного в главе 5, оксоцентрированные тетраэдры не обнаружены.

Результаты кристаллохимического анализа. В настоящей работе анализу были подвергнуты 80 кислородных позиций в структурах вышеперечисленных семи силикатов свинца (с учетом асисита). Из них 18 представляли собой центры OPb_n полиэдров. Проведенный расчет межатомных расстояний показал, что в подавляющем большинстве случаев расстояния Pb-O в оксоцентрированных полиэдрах находятся в интервале от 2,10 до 2,70 Å. Одно явно выпадающее из этого интервала расстояние (2,959 Å) относится к Pb-полиэдру вокруг атома O24 в структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$. С формальной точки зрения он координирован пятью ионами Pb^{2+} , но два дальних Pb-лиганда (2,959 Å и 3,447 Å) находятся намного дальше трех ближайших (хотя и имеют значимые величины сферических углов, определяемые с помощью пакета ToposPro). Поэтому такая координация вокруг атома O24 может быть названа тройной зонтичной. Еще один кислород (O12) из той же структуры, также имеет трех ближайших Pb-соседей. Таким образом, всего анализировалось 16 тетраэдров $[OPb_4]$ и два треугольных зонтика $[OPb_3]$, принадлежащих 4-м различным кристаллическим структурам.

Проведенный анализ характеристик полиэдров Вороного-Дирихле для 80-и кислородных позиций в семи структурах показал, что по величине объема полиэдров Вороного-Дирихле ($V_{пвд}$) кислородных позиций невозможно отличить кислороды анион-центрированных тетраэдров от кислородов катионцентрированных полиэдров, хотя у первых значение $V_{пвд}$ в среднем систематически меньше, чем у вторых (15,04 и 16,43 Å³, соответственно) (рис.10).

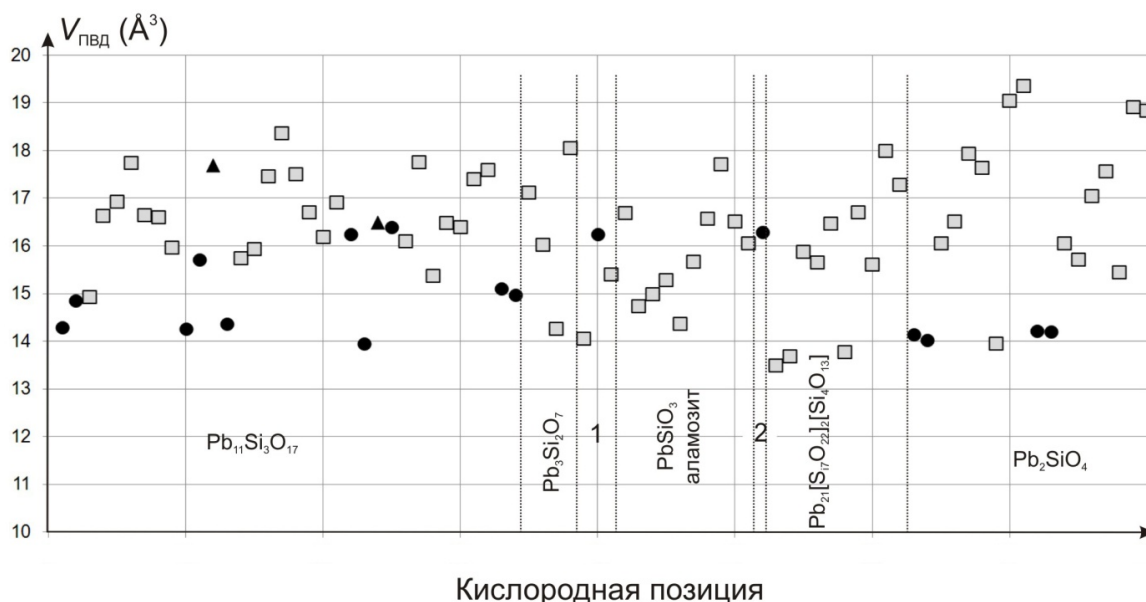


Рис. 10. $V_{(пвд)}$, Å³ вокруг ионов кислорода в изучаемых соединениях. Здесь и далее цифрами показаны: 1 - выборка по $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ (3 позиции); 2 - выборка по асиситу (1 позиция). Черные кружки – кислороды анион-центрированных тетраэдров, светлые квадраты – кислороды катионных построек. Треугольниками выделены O12 и O24 позиции в структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$.

Значения телесных углов Ω O-Pb контактов (проанализировано 246 контактов) также не позволяют однозначно отличить связь в анионцентрированном тетраэдре от контакта катион-центрированного полиэдра. Вместе с тем, как видно из рис. 11, даже самая слабая связь в

тетраэдре [OPb₄] дает значение телесного угла не менее 12%, тогда как в катионных полиэдрах PbO_n эти значения могут понижаться до 2-3%. Также отметим, что в полиэдрах OPb_n вокруг атомов O12 и O24 в структуре Pb₁₁Si₃O₁₇ два телесных угла (из пяти в каждом случае) значительно меньше 10-12%. Этот факт подтверждает именно тройную зонтичную координацию этих кислорода. Таким образом, значение телесного угла менее 10-12% для O-Pb контактов является достаточно надежным критерием кристаллохимической неоправданности выделения оксоцентрированного тетраэдра.

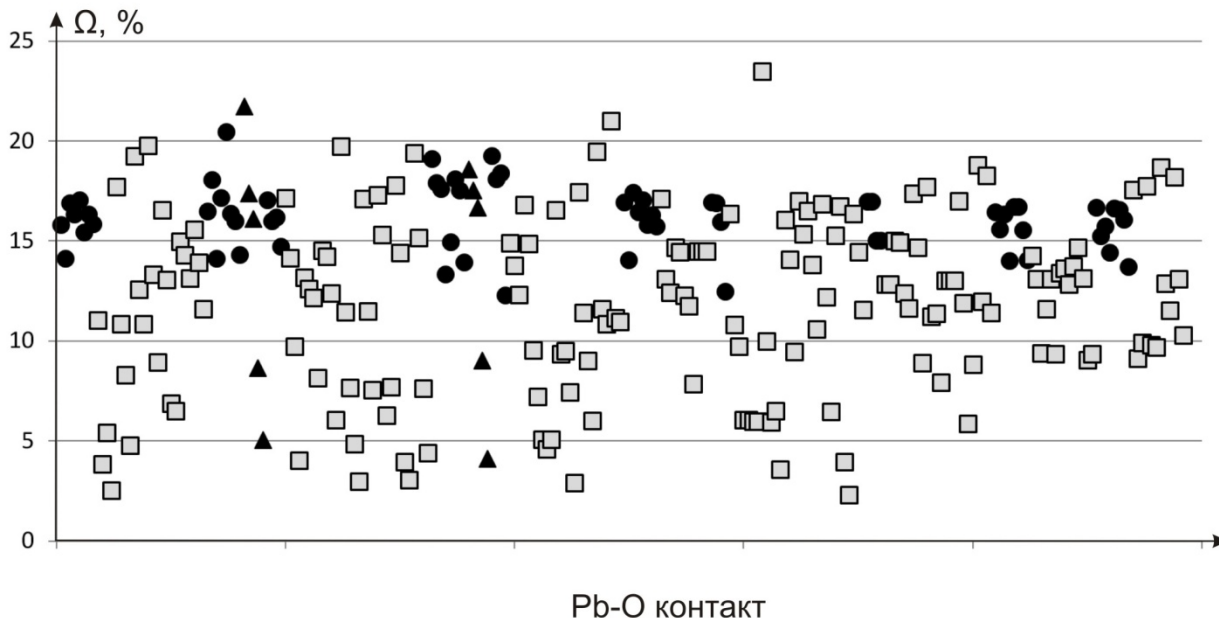


Рис. 11. Величины Ω , % для Pb-O контактов в изучаемых структурах: Черные кружки – кислороды анион-центрированных тетраэдров, светлые квадраты – кислороды катионных построек. Треугольниками выделены O12 и O24 позиции в структуре Pb₁₁Si₃O₁₇.

Проведенный анализ величин объемов OPb₄-тетраэдров показал, что их значения относительно стабильны в различных структурах и находятся в диапазоне 5,8 – 6,5 Å³. Объемы тетраэдров обнаруживают некоторую отрицательную линейную зависимость от суммы валентностей на кислороде. При расчете связевых валентностей с параметрами из [Brown and Altermatt, 1985] зависимость можно описать следующим уравнением:

$$V[\text{OPb}_4] = -1,0069 \times \sum s_{ij} + 8,6563 \quad (1)$$

(коэффициент корреляции 0,73), а при расчете по модернизированному уравнению [Krivovichev and Brown, 2001]:

$$V[\text{OPb}_4] = -1,5898 \times \sum s_{ij} + 9,4029 \quad (2)$$

(коэффициент корреляции 0,76).

Достаточно иллюстративным оказалось распределение связевых валентностей на всех кислородах в изучаемых соединениях. Если при расчете по формуле из [Krivovichev and Brown, 2001] связевые валентности на кислородах находятся в пределах допустимого (1,65-2,25 е), а по формуле из [Gagne and Hawthorne, 2015] (рис. 12б) (1,64-2,55 е), то при расчете по стандартной формуле из [Brown and Altermatt, 1985] (рис. 12а) суммы связевых валентностей отклоняются существенно: от 1,6 до 2,9 е. С другой стороны, на рисунке 12а отчетливо видно разделение кислорода на 2 группы: кислороды оксоцентрированных тетраэдров имеют суммы связевых валентностей >2,2 е, а кислороды катионных построек – от 1,6 до 2,2 е.

Это позволяет использовать уравнение валентности связи со стандартными параметрами из [Brown and Altermatt, 1985] в качестве экспрессного способа выделения кислорода, относящихся к анион-центрированным постройкам (по крайней мере, внутри этого класса соединений).

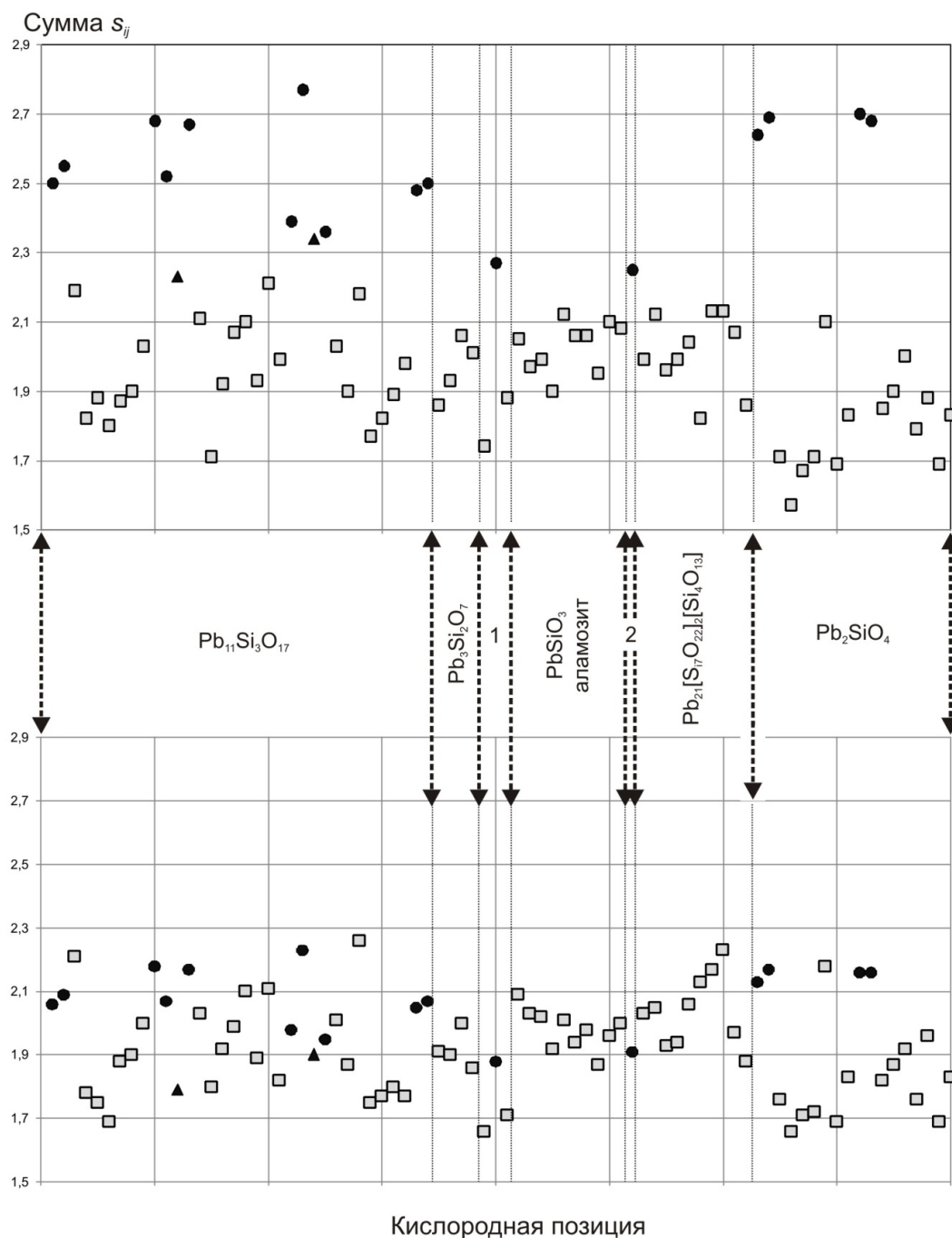


Рис. 12. Суммы s_{ij} на ионах кислорода в силикатах свинца: а) сверху - расчет по стандартной формуле [Brown and Altermatt, 1985]; б) снизу - расчет с параметрами из [Gagne and Hawthorne, 2015]. Черные кружки – кислороды анион-центрированных тетраэдров, светлые квадраты – кислороды катионных построек. Треугольниками выделены O12 и O24 позиции в структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$.

В главе 5 рассмотрены структуры карбонатосиликата $Pb_{19.4}Na_{1.9}[Si_{10}O_{25}](CO_3)_9(OH)_{12.3} \cdot 1.3H_2O$, силикогерманата $Pb_{4.37}[(Ge_{0.7}Si_{0.3})_2O_7][[(Ge_{0.6}Si_{0.4})O_3(OH)]]$ свинца и приведен их топологосимметричный анализ.

Структура карбонатосиликата $Pb_{19.4}Na_{1.9}[Si_{10}O_{25}](CO_3)_9(OH)_{12.3} \cdot 1.3H_2O$ Параметры элементарной ячейки этого соединения, определенные на предварительном этапе, оказались близки к таковым для $Na_5Ti(PO_4)_3$ и другим представителям группы NASICON. Тест на генерацию второй оптической гармоники показал слабый сигнал. Несмотря на сходство на уровне параметров ячейки с тригональным фосфатом, состав, показавший присутствие атомов Pb, Si, Na, внушал сомнения в данной аналогии. Поэтому была проведена расшифровка структуры прямыми методами

в SHELXS в самой низкосимметричной тригональной группе $P3$, которая позволила локализовать позиции ряда тяжелых (Pb) и полутяжелых (Si) атомов. На основании геометрического анализа их расположения в ab -проекции, показавшего возможность присутствия апофемальной зеркальной плоскости, был выполнен повторный расчет уже в группе $P31m$. Последовательными приближениями были найдены 11 позиций атомов Pb, 4 позиции атомов Si и ряд позиций атомов O. Завышенные тепловые смещения двух позиций Pb9 и Pb11 позволили изоморфно ввести в них атомы Na, определенные химическим анализом. Соотношение атомов Na и Pb в двух позициях было определено путем пошагового варьирования с уточнением модели. Обнаруженные 3 остаточных пика электронной плотности в треугольной координации атомов O с расстояниями, характерными для связи C-O, были идентифицированы как карбонатные группы CO_3 . Была также уточнена заселенность позиции Pb7, обладающая существенным дефицитом. Кроме того, она была расщеплена. Заключительное уточнение выполнено для тяжелых атомов и атомов кремния в анизотропном приближении и изотропном для атомов кислорода и углерода. Параметр Флэка 0.09(4) подтвердил правильность абсолютной конфигурации. Оценка баланса валентных усилий и геометрический анализ показали, что 4 позиции атомов O представлены только OH-группами, а одна – смешанной, представленной и OH-группой, и молекулой воды, поскольку координировала лишь один атом Pb1. Заключительная формула $\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.7} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$, $Z=1$ электронейтральна.

Структура силикатогерманата $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_3(\text{OH})]$. Определение состава кристаллов показало присутствие атомов Pb, Si, Ge, а параметры ячейки были сходны с таковыми для природного силиката ганомалита $\text{Pb}_9\text{Ca}_5\text{Mn}[\text{Si}_2\text{O}_7]_3[\text{SiO}_4]_3$ и изоструктурного синтетического германата $\text{Pb}_5[\text{Ge}_2\text{O}_7][\text{GeO}_4]$. Присутствие в составе образца атомов Si, и атомов Ge определяло интерес к структурному исследованию. Тест на генерацию второй оптической гармоники показал близкий к нулевому сигнал.

Несмотря на явную структурную аналогию, первоначально расчет для данного соединения был выполнен прямыми методами с помощью программы SHELXS в пр. гр. $P3$. Он подтвердил полное совпадение структурной модели. Однако геометрический анализ расположения атомов в программе WINATOM однозначно показал наличие плоскости m_z . Поэтому дальнейшее уточнение структуры проводилось в надгруппе $P-6$ ($P3/m$). Величины тепловых смещений атомов и межатомных расстояний свидетельствовали о необходимости учета изоморфизма в тетраэдрах, занятых одновременно атомами Si и Ge. Их соотношение подбиралось описанным выше способом до оптимального на основе фактора расходимости, тепловых смещений и межатомных расстояний. Также было обнаружено расщепление позиции Pb1 и определены заселенности основной и дополнительной позиций. Позиции атомов свинца Pb2, Pb4 и, особенно, Pb6 обнаруживали заселение с дефицитом. Уточнение позиционных и тепловых смещений в анизотропном приближении для всех атомов, кроме O1, O7 и Pb11, выявило рацемическое двойникование, которое было введено в уточнение. Оценка баланса валентных усилий показала, что дефектность заселения позиций атомами Pb вызывает избыточный отрицательный заряд формулы. Определение позиции O2 преимущественно как (OH)-группы, привело к окончательной формуле $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_{2.74}(\text{OH})_{1.26}]$, $Z=3$.

Обсуждение результатов. Кристаллическая структура нового карбонатосиликата свинца имеет ярко выраженный слоистый характер (рис. 13). В ней можно выделить силикатные и карбонатные фрагменты. Силикатный слой имеет двухэтажный характер, так как представлен диортогруппами, и сходен с таковым в синтетическом соединении $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$ [Белоконова, Димитрова, 2011]. Структура последнего (пр. гр. $R\bar{3}c$) составлена из силикатных слоев, обрамленных вовне ориентированными (Si,B)-тетраэдрами. Их треугольные основания представляют собой грани незанятого октаэдра внутри этого слоя, что роднит данную структуру с барисилитом $(\text{Pb}_8\text{Mn})[(\text{Si}_2\text{O}_7)_3]$, где октаэдр занят свинцом. Симметрия блока из октаэдра и шести тетраэдров отвечает точечной группе 32, в то время, как в новом полярном по симметрии соединении с пр. гр. $P31m$, локальная симметрия слоя имеет зеркальную псевдо-плоскость m_z помимо реальной оси 3 ($3/m = \bar{6}$). Позиция Pb11 внутри слоя координирована полу-икосаэдром за

счет нарушающих псевдо-симметрию $3/m$ двух тетраэдров Si_3O_4 и Si_4O_4 (рис.14 в), в то время как остальные атомы ей подчиняются.

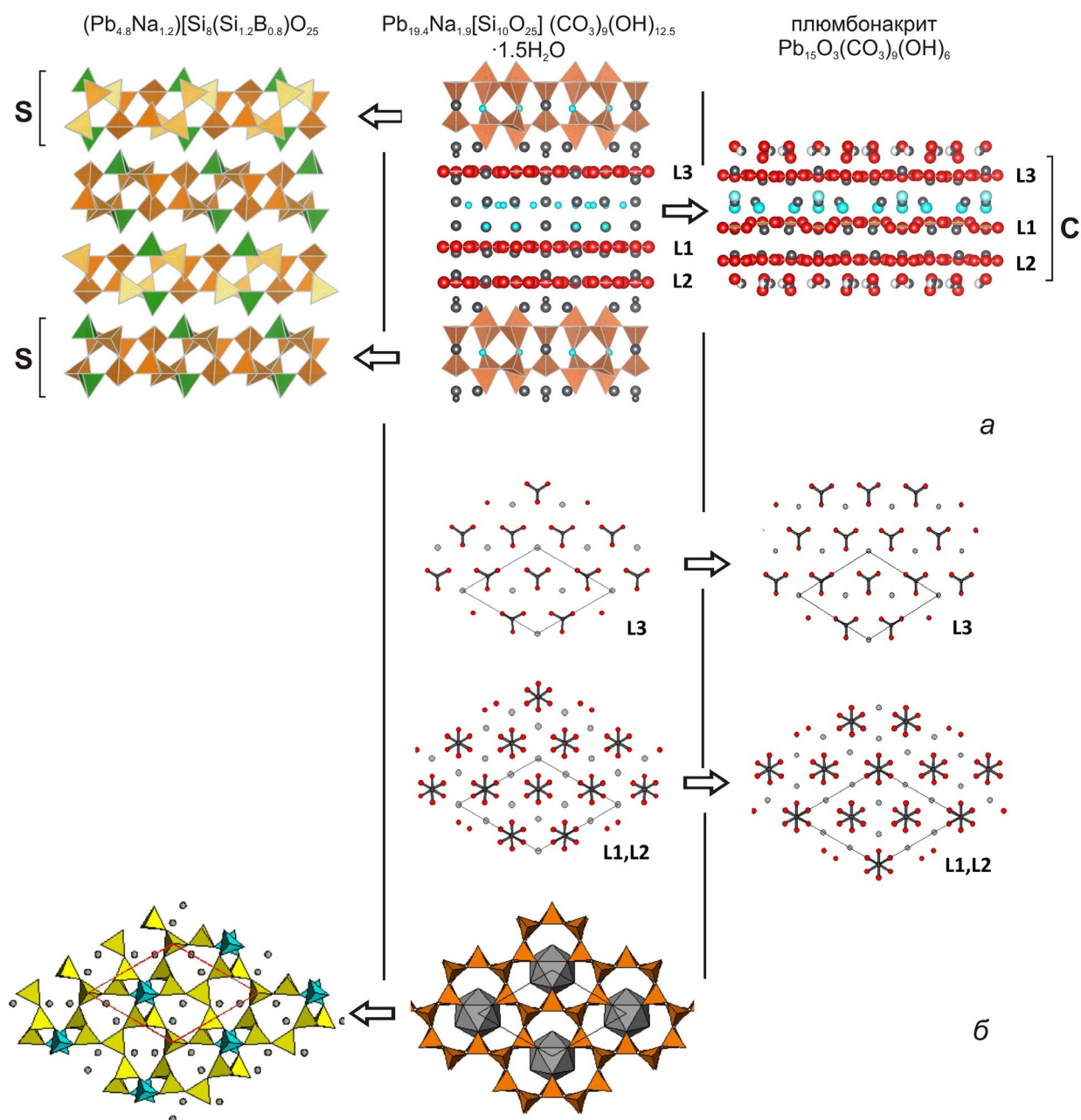


Рис. 13. Гомологический ряд кристаллических структур $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$ - $\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Pb}_{15}\text{O}_3(\text{CO}_3)_9(\text{OH})_6$. а) боковая проекция, б) карбонатные (C) и силикатные (S) слои соответствующих структур в ab -проекции.

Карбонатный фрагмент нового карбонатосиликата имеет большое сходство с плюмбонакритом. Сопоставление фрагментов обеих структур в боковом ракурсе (рис.13 а) показывает, что имеются три карбонатных слоя, показанных отдельно в ab проекции на рис. 13б. Между двумя близко расположенными слоями L1 и L2 межслоевое пространство практически не занято катионами, и они лишь слегка смещены с плоскостей CO_3 -слоев. Третий одиночный слой L3 удален в новой структуре несколько дальше, чем в плюмбонакрит, и межслоевое пространство заполнено в большей степени атомами Pb, в том числе с дефицитом. В данной структуре этот слоевой фрагмент, обозначенный C (carbon), чередуется со силикатным слоем S (silicon), сходным с найденным ранее (рис. 13б). Расчет формул слоев $\text{S} = \text{Pb}_{6.5}\text{Na}_{0.46}(\text{OH})_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C} = \text{Pb}_{12.9}\text{Na}_{1.4}(\text{CO}_3)_9(\text{OH})_9$ показывает, что они практически электронейтральны и подобны соответствующим фазам. Сопряжения и варианты

сочленения слоев возможны благодаря близости параметров a, b тригональных ячеек и симметричного соответствия (условия соседства в ОД-теории). Данное семейство из трех структур представляет собой гомологический ряд с двумя крайними членами. Рассмотрение локальной симметрии слоев S и C показывает, что присутствие зеркальной псевдоплоскости в S позволяет предсказать еще один структурный вариант, когда последовательность фрагментов отвечает не S, C, S, C..., а, например, S, C, S, -C, то есть слой S окружен и слоем C, и энантиоморфным -C, что создает топологически новую тройку. Разнообразие в последовательности таких троек может привести к более сложным длиннопериодическим структурам. Например, гипотетическая последовательность C,S,C,S,-C,S,C,S,-C может быть представлена буквами, передающими симметрию $pArAqArAqAq$. Основой разнообразия здесь является более высокая локальная псевдосимметрия слоя S (A), нежели полярного C (p,q).

Атомы Pb, занимая различные неэквивалентные позиции, имеют разнообразные полиэдры (КЧ от 3 до 7), часто резко асимметричные. Это является предпосылками для образования оксоцентрированных тетраэдров $[OPb_4]$, что, например, характерно и для плумбонакрита. Рассмотрение этого аспекта структуры показывает, что в структуре имеются два изолированных оксоцентрированных тетраэдра $[OPb_4]$ с центральными гидроксильными группами O14 и O16, расположение которых подчеркивает псевдо-плоскость m_z силикатного фрагмента.

Для данного соединения также были проанализированы расстояния O-X и геометрические характеристики полиэдров Вороного–Дирихле, как и в главе 4. Анализ показал, что суммы связей валентностей на атомах кислорода, принадлежащих оксоцентрированным тетраэдрам, равны 2.66–2.68 е, что согласуется с выводами, сделанными ранее в результате аналогичного анализа для силикатов свинца. Также подтвержден вывод, сделанный в предыдущей главе, о том, что телесный угол Ω менее 10–12% для контакта Pb–O является геометрическим критерием неоправданности выделения оксоцентрированного тетраэдра.

Новый силикатогерманат по своему строению ближе всего к высокотемпературной модификации синтетического германата свинца $Pb_5[Ge_2O_7][GeO_4]$ но отличается изоморфным вхождением в Ge-тетраэдры атомов Si, что приближает его к минералу ганомалиту (или безмарганцевому аналогу вайнебурнамиту $Pb_9Ca_6[Si_2O_7]_3[SiO_4]_3$). Для всех соединений данного структурного типа наследуются координационные полиэдры крупных катионов Pb, Ca, Mn, характерные для ганомалита, при занятии их исключительно Pb, что определяется симметричными законами строения. Оба независимых тетраэдра слегка различаются количеством примеси Ge, что коррелирует со средними межатомными расстояниями 1.71 Å в диортогруппе и 1.67 Å в изолированном тетраэдре.

Силикатогерманат $Pb_8K_{1.68}Na_{0.32}[(Ge_{0.65}Si_{0.35})_2O_7]$ - аналог минерала назонита $Pb_6Ca_4[Si_2O_7]_3Cl_2$, который можно представить, как «удвоенный» зеркальной плоскостью m_z апатит, за счет чего его анионный радикал из ортосиликата переходит в диортосиликат, а параметр c удваивается. Апатит, в свою очередь, также может быть представлен силикатными и германатными разновидностями. Ганомалит содержит в структуре как одиночные апатитовые, так и двойные назонитовые тетраэдрические слои, что позволяет рассматривать три данные структуры как полисомы. При подобном рассмотрении, представленном в [Baikie et al, 2010], выделяются два «слоя», α и β , которые, по существу, являются одним и тем же «слоем» α с локальной симметрией $3/m (\bar{6})$, размноженный центром инверсии пр. группы $P6_3/m$. «Слои» не сочленяются друг с другом (apatit 2H, рис.2 а), и расположение пар $\alpha\alpha$ (1H) отвечает трансляции t_z перпендикулярно слою.

В [Baikie et al, 2010] предположена возможность сочленения тетраэдров двух слоев по вершинам в цепочку (подразумевается размножающая зеркальная плоскость m , в паре это будет диортогруппа назонита), однако она известна лишь для $CuGeO_3$. В силу этого, вероятность реализации сложных сочетаний с таким фрагментом, маловероятна. Для апатита между слоями с одиночными тетраэдрами, на тройных осях находится октаэдрическая катионная позиция, что отвечает центру инверсии, размножающему слои (рис. 14 а). Для следующего по сложности минерала назонита характерен слой, составленный из диортогрупп как результат сочленения двух апатитовых слоев зеркальной плоскостью m_z (без дальнейшего продолжения до цепочки) в той же пр. гр. $P6_3/m$, что и у апатита. Параметр c увеличен, координационный полиэдр внутри тетраэдрического слоя уже

призма (m_z), а между слоями, где расположены центры инверсии их размножающие, располагаются октаэдр (рис. 14 б).

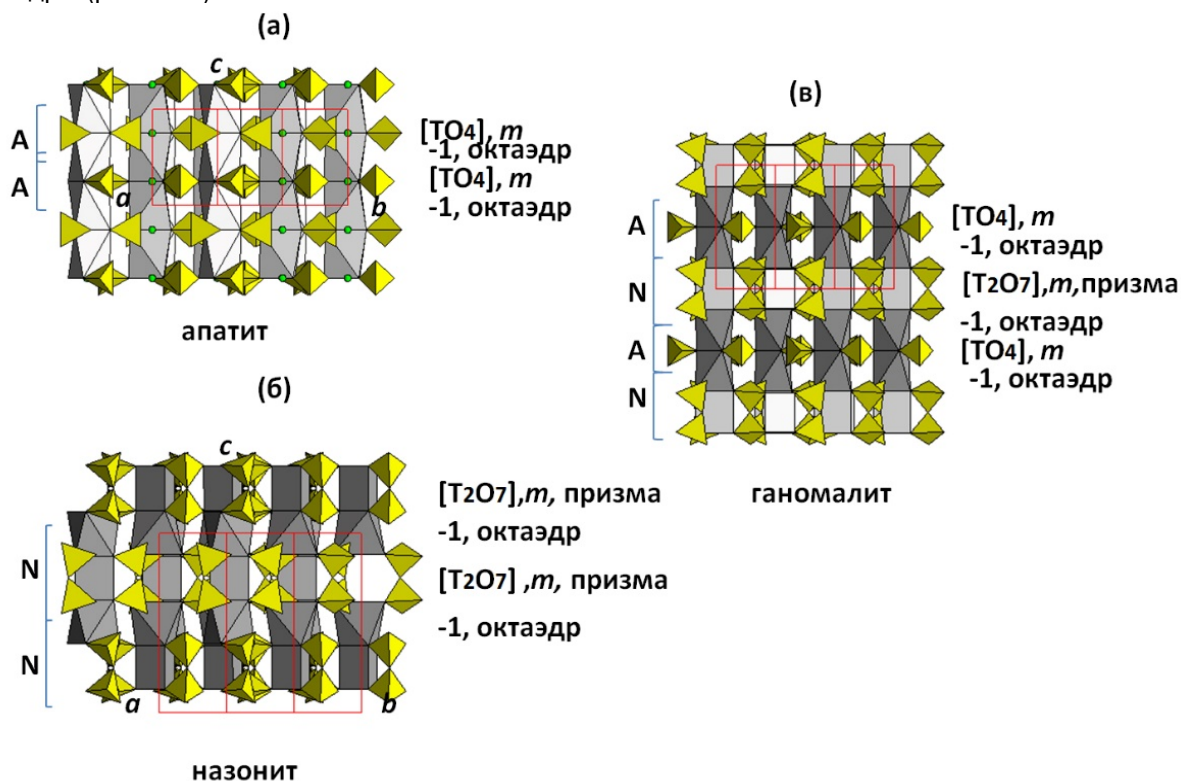


Рис. 14. Кристаллическая структура апатита (а), назонита (б) и ганомалита (в) в боковой проекции, показаны Si-тетраэдры, призмы и октаэдры, обозначены фрагменты апатита А и назонита N, а также симметрия слоев и размножающие их элементы симметрии.

Для ганомалита (рис. 14 в) характерно сочетание обоих фрагментов, и данная структура периодическая в терминологии OD-структур, в то время как две первые представляют собой политипы с максимальной степенью порядка (MDO). Во всех трех структурах, как это характерно для политипов, одинаковые параметры a, b и все разнообразие происходит за счет изменения чередований вдоль оси c . Симметрия обоих двумерных фрагментов («слоев»), обозначенных на рис. 14 как А (apatite) и N (nasonite), отвечает $3/m$, и в силу ее одинаковости, симметрично обусловленных вариантов нет, а возможно только изменение последовательности чередований, что характерно, в частности, для высокотемпературных проводников и ряда других структурных семейств, например, Но-борокарбидов. Подобный случай принято характеризовать как полисоматический. По существу, здесь, как и в предыдущем семействе, имеется гомологический ряд с двумя крайними членами, апатитом и назонитом.

В [Baikie et al, 2010] детально проанализированы имеющиеся данные по разновидностям в данном структурном семействе и обсуждена возможность реализации сложных вариантов. Как это характерно для подобных структур, они обладают и порядком, и заметным беспорядком, то есть имеют OD характер. Двумерный слой А имеет толщину $\sim 3.55 \text{ \AA}$, N $\sim 6.65 \text{ \AA}$; пара таких слоев отвечает параметру ганомалита, однако можно предвидеть структуры, где, например, будет чередование ANAAN..., AANNAA..., или еще с большими беспорядками вплоть до полного разупорядочения вдоль направления чередования слоев. Если использовать буквы, отражающие симметрию слоев, то это могут быть, например, О и Н. Рассмотренный принцип строения встречается в достаточно сложных структурах, например, в синтетическом $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ [Siidra et al, 2014], рис. 15, который, имеет «двойной» слой, подобный таковому в $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$. Сопоставляя две данные структуры можно сказать, что первая построена из двух типов слоев – «апатитового», «А» и «назонитового», «N», а вторая только из «N». Апатитоподобный слой «А» (В [Siidra et al, 2014]) как и ранее обладает зеркальной плоскостью

симметрии m_z (позиция Si5 занята наполовину и имеются статистически два тетраэдра, связанные гранью).

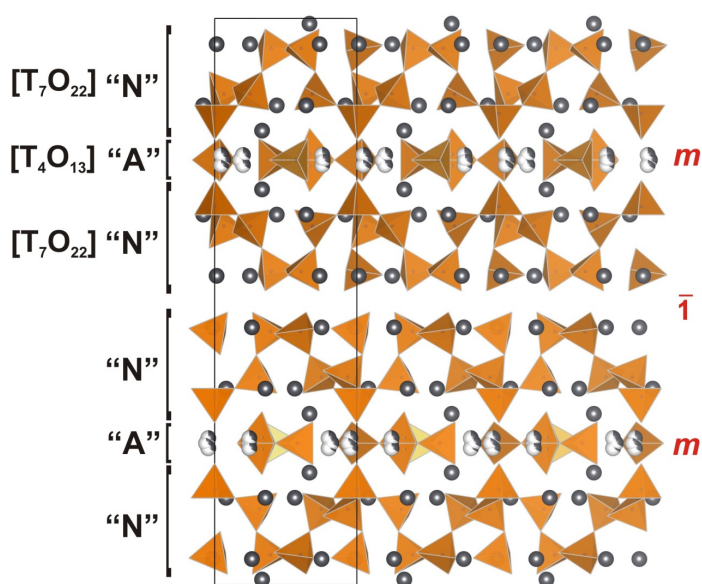


Рис. 15. Кристаллическая структура синтетического $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ в боковой проекции, показаны Si-тетраэдры, обозначены слои "А", "N", элементы симметрии слоев и размножающие слои.

Второй двойной слой "N" (A в [Siidra et al, 2014]) не обладает как назонит зеркальной симметрией, а лишь осью 3. Он повторяется в структуре, будучи размножен зеркальной плоскостью «апатитового слоя», создавая тройки слоев типа ганомалита. Буквенная симметрия для тройки будет pAq , однако в отличие от ганомалита тройки далее размножены центром инверсии пр. группы $\bar{1}$, так что последовательность слоев "А", "N" нарушена. Имеется более сложная последовательность их чередования: "N", "А", "N", "N", "А" или $\text{pAqbAd}\dots$. Это отвечает увеличенному параметру структуры $c=34.23 \text{ \AA}$ по сравнению с ганомалитом. Причина существования новой последовательности слоев лежит в отсутствии зеркальной плоскости в модифицированном "N" слое, что снижает его симметрию по сравнению с "А" слоем и приводит к новому варианту пар и троек слоев согласно OD-теории. Во второй структуре представлен один модифицированный "N" слой (рис. 15), также утративший m_z , однако сохраняющий двухэтажность. Каждый из слоев не равен в точности базовым слоям, однако сохраняет с ними сходство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОоды.

В результате исследований на монокристаллах определены структуры 10 новых синтетических соединений, полученных гидротермальным методом, из следующих классов: алюмосиликаты, силикаты, бораты, германаты, карбонатосиликаты, боратосиликаты, борофосфаты, силикатогерманаты. Для четырех из них установлены новые структурные типы.

Исследование структур боролейцита $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$ и борополлуцита $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$ при разных температурах показало сохранение пространственных групп $\bar{4}3d$ или $1a\bar{3}d$ соответственно, вплоть до 120 К. При подтвержденной определяющей симметрии роли крупных катионов для всех лейцитоподобных фаз немаловажно также заполнение тетраэдров, а именно замена Al на B. Исследованные синтетические гидроксильный канкринит и анальцим имеют небольшие отличия в заполнении полостей молекулами воды, гидроксильными группами и атомами Na по сравнению с образцами, описанными в литературе. Установлена высокая устойчивость изученных структурных типов.

Определена структура нового кубического бората $\text{Yb}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ с симметрией, характеризуемой редкой пространственной группой $I432$. Обладая цеолитным характером, он принципиально отличается от типичного цеолита, в котором анионы образуют отрицательно заряженный каркас, заполненный катионами. Атомы Yb преобладают по количеству над атомами бора и образуют катионный каркас, который уравнивается анионной частью, представленной изолированными BO_3 -треугольниками, находящимися в окнах каркаса, крупные полости которого

заполнены частично разупорядоченными молекулами воды. Вхождение воды определяется цеолитной природой кристалла.

Исследована необычная и сложная кристаллическая структура нового высокосимметричного борофосфата $\text{Ba}_8\{(\text{Ni}^{2+}_{0.7}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.014}\square_{0.086})_4[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]_4\}$, пр. группа $Fd\bar{3}c$. Анионная единица в ней представлена сложным комплексом из 4-х $\{\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}\}$ октаэдров, реберно связанных в кластер, окруженный четырьмя борофосфатными группами $[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]$. Эти анионные единицы изолированы друг от друга и помещены в шахматном порядке (F -решетка) в среду катионов Ba^{2+} , образующих каркас. Открытые узкие каналы параллельны координатным осям и ограничены спиралями из атомов Ba вокруг осей 4₁ и 4₃. Особенностью структуры является разупорядочение позиции O3, приводящее к двум возможным ориентациям тетраэдров BO_4 и PO_4 (реализуются статистически). Необычный желтовато-красный цвет кристаллов согласно детальному исследованию оптических спектров, обуславливается ионами Ni^{2+} . Кластеры, подобные найденным в новом борофосфате, обнаружены также в новом германате $\text{K}_4\{\text{Ge}^{4+}_{0.85}\text{I}^{5+}_{0.12}\square_{0.03}\}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$. В обеих структурах обнаружены изоморфные замещения и вакансии в октаэдрических кластерах – наиболее стабильной части структур. Это может быть использовано для дальнейшего дизайна структур с внедренными в октаэдры 3d-элементами и создания кристаллов с ожидаемыми свойствами. Аналогичные кластеры известны также для германата $\text{K}(\text{H}_3\text{O})_3\{\text{Ge}_4\text{O}[\text{GeO}_4]_3$ и бариофармакосидерита $\text{Ba}_{0.5}\{\text{Fe}^{3+}_4\}(\text{OH})_4[\text{AsO}_4]_3 \cdot 6.16\text{H}_2\text{O}$, обладающих классическими цеолитными структурами [Sturua et al, 1978; Hager et al, 2010].

Исследована структура нового ортосиликата свинца $\{\text{Pb}_4\text{O}(\text{OH})_2\}[\text{SiO}_4]$, пр. гр. $P2_13$. Основу структуры можно рассматривать как анионцентрированный положительно заряженный цеолитоподобный каркас из связанных между собой кластеров $\{\text{O}_3\text{Pb}_7\}$, образованных тремя сочлененными по ребрам $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдрами с одной общей вершиной. Формула такого положительно заряженного «антицеолитового» каркаса $\{\text{O}(\text{OH})_2\text{Pb}_4\}^{4+}$, а в его пустотах располагаются тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Каркас имеет сходство с содалитовым при отождествлении узлов с центрами тяжести кластеров $\{\text{O}_3\text{Pb}_7\}$.

Для семи природных и синтетических силикатов свинца в работе проведены расчеты межатомных расстояний, объемов координационных полиэдров и телесных углов при центральном атоме полиэдров Вороного-Дирихле. В результате анализа межатомных расстояний показано, что использование стандартного уравнения валентностей связей с универсальным коэффициентом в природных и синтетических силикатах свинца можно использовать как метод экспресс-диагностики оксоцентрированных комплексов $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдров в структурах. Также анализ полиэдров Вороного-Дирихле показывает, что значение телесного угла 10-12% для Pb-O контактов является геометрическим критерием неоправданности выделения оксоцентрированного тетраэдра.

Структурно изучены новый сложный слоистый силикат-карбонат свинца $\text{Pb}_{19.32}\text{Na}_{1.86}[\text{Si}_{10}\text{O}_{24.96}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.7} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ и родственный ганомалиту силикатогерманат свинца $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_{2.74}(\text{OH})_{1.26}]$, пр. гр. $P31m$ и $P\bar{6}$ соответственно. Для этих соединений, как и для многих других силикатов и силикато-германатов свинца, характерны разупорядочение, широкий изоморфизм и дефекты в крупно-катионных позициях, а также изоморфизм Ge-Si в тетраэдрах. Соотношение новых соединений свинца с ранее исследованными выявлено в рамках традиционного кристаллохимического и тополого-симметричного анализа их строения. Описан гомологический ряд политипного характера плюмбонакрит - новый силикат-карбонат - синтетический борато-силикат свинца. Для ряда апатит-назонит-ганомалит также выполнен тополого-симметричный анализ и показана его применимость для более сложных структур, в частности для $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$. Предложена нестандартная буквенная символика, отражающая симметрию слоев. Кристаллохимический анализ карбонатосиликата $\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.7} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ подтвердил критерии обоснованного выделения оксоцентрированных тетраэдров, предложенные при исследовании силикатов свинца.

При малых количествах (на формулу) крупных внекаркасных катионов их структурообразующая роль относительно невелика. Когда же их количество возрастает, тетраэдрический каркас «разрывается» вплоть до образования слоистых и даже островных тетраэдрических комплексов. На

примере ряда синтетических соединений даны способы описания подобных структур, как в рамках кристаллохимии анионцентрированных комплексов, так и с использованием понятия «антицеолитный» каркас.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Topnikova A.P., **Eremina T.A.**, Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., Volkov A.S., Aksenov S.M. (2020) Synthesis, crystal structure and topological features of microporous “anti-zeolite” $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$, a new cubic borate with isolated BO_3 groups, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.300, paper 110147. Импакт-фактор журнала в JCR 2019: 4,551. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110147>
2. Belokoneva E.L., **Eremina T.A.**, Koshchug D.G., Dimitrova O.V., Volkov A.S. (2019) Cubic $\text{Fd}\bar{3}c$ $\text{Ba}_8[\text{Ni,Mn}]_4[\text{BP}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]_4$ with anionic units of four-octahedral clusters and four borophosphate groups embedded into Ba-cations medium, *Solid State Sciences*, v.98, paper 106013. Импакт-фактор журнала в JCR 2019: 2,434. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106013>
3. **Еремина Т.А.**, Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С. (2019), Новый ортосиликат свинца $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}[\text{SiO}_4]$ с каркасом из анионцентрированных Pb-тетраэдров, родственный содалиту, *Кристаллография*, Т.64, №3, С.375-379. (*перевод*, *Crystallography Reports*, V.64, №3, P. 398-402). Импакт-фактор журнала в JCR 2019: 0,304. <https://doi.org/10.1134/S1063774519030040>
4. **Еремина Т.А.**, Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С., (2019), Синтез монокристаллов и структуры Rb-боролейцита и борополлукита при комнатной и низкой температурах *Кристаллография*, Т.64, №1, С.62-67. (*перевод* *Crystallography Reports*, V.64, №1, P.57-62). Импакт-фактор журнала в JCR 2019: 0,304. <https://doi.org/10.1134/S1063774519010073>

Статьи в сборниках и тезисы докладов.

1. Топникова А.П., Белоконева Е.Л., **Еремина Т.А.** (2019) Структуры новых микропористых силикатов и боросиликатов с различной степенью конденсации анионного радикала, статья в сборнике «Проблемы кристаллологии», вып. 7, с. 133-140.
2. **Eremina T.A.**, Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., Volkov and A.S, (2019) Lead orthosilicate $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}[\text{SiO}_4]$ with a framework of anion centered Pb tetrahedral related to sodalite, XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals. (тезисы) печатная Book of Abstracts. с. 72-72.
3. Anastasiia Topnikova, **Taniana Eremina**, Elena Belokoneva, Olga Dimitrova, Anatoly Volkov (2019) New cubic borate $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ with "antizeolite" framework and isolated BO_3 -triangles in cavities (тезисы) печатная Book of Abstracts (the 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32, Vienna, Austria, 18. – 23. 08. 2019). pp. 221-221.
4. **Еремина Т.А.**, Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С. (2019) Анализ симметрии структур, Rb-боролейцита $\text{Rb}(\text{BSi}_2)\text{O}_6$ и борополлукита $\text{Cs}(\text{BSi}_2)\text{O}_6$ в широком интервале температур (тезисы) печатная Материалы X Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, с. 87-88.