

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

ПОЛЯРНЫЙ ГЕРМАНАТО-СИЛИКАТ
 $K_{1.46}Pb_{1.54}Ca[(Ge_{0.23}Si_{0.77})_3O_9](OH)_{0.54} \cdot 0.46H_2O$ С ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ
ЦЕПОЧКОЙ И ШИРОКИМ ИЗОМОРФИЗМОМ© 2019 г. Е. Л. Белоконева^{1,*}, И. А. Морозов¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 09.07.2018 г.

После доработки 20.08.2018 г.

Принята к публикации 20.08.2018 г.

В гидротермальных условиях в системе $PbO-SiO_2-GeO_2$ получены кристаллы нового полярного германато-силиката с общей формулой $K_{1.46}Pb_{1.54}Ca[(Ge_{0.23}Si_{0.77})_3O_9](OH)_{0.54} \cdot 0.46H_2O$. Параметры ромбической ячейки: $a = 14.0879(3)$, $b = 5.9202(1)$, $c = 13.0465(3)$ Å, пр. гр. $Pmn2_1$. Кристаллическая структура определена прямыми методами по программе SHELX и уточнена до фактора расходимости $R = 0.0388$ с использованием 3643 рефлексов с $I \geq 1.96\sigma(I)$. Для нового соединения характерен широкий изоморфизм заселения позиций атомами Ge и Si, K и Pb, (OH) и H_2O , и лишь три из десяти катионных позиций структуры заняты атомами Pb, K и Ca без примесей. Анионный радикал представлен волластонитовыми трехчленными тетраэдрическими цепочками, соединенными октаэдрами Pb1 в смешанный каркас, известный для K, Sc-силиката и высокотемпературной модификации K, No-силиката. Координация свинца в позиции Pb2($Pb_{0.64}K_{0.36}$) наподобие зонтичной (четвертая связь идет на молекулы воды и (OH)-группы в канале структуры) отражает неактивность неподеленной электронной пары атомов Pb. Несмотря на ацентричность кристаллов, они, по видимому, не обладают выраженными нелинейно-оптическими свойствами.

DOI: 10.1134/S0023476119020061

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные и сложные структурные мотивы силикатов, основных минералов земной коры, демонстрируют комбинации кремнекислородных тетраэдров от простейших изолированных группировок до сложнейших каркасов [1, 2]. Соединения данного класса многочисленны и не только известны в природе, но и получены синтетическим путем. Германий является аналогом кремния, однако у него больший ионный радиус, и он демонстрирует как тетраэдрическую, так и октаэдрическую координацию, которая для кремния достижима лишь при высоких давлениях [1]. Известно около десяти германатов свинца. Обнаружены сегнетоэлектрические свойства ряда ацентричных представителей. Для обоих элементов возможны изоморфные замещения в общей тетраэдрической позиции, и такие соединения относятся к германато-силикатам. Их число невелико по сравнению с собственно силикатами, но для ряда структурных типов получены соединения с изоморфным вхождением Ge в тетраэдрические позиции. К их числу относятся аналоги минералов, в том числе пороодообразующие, а также разнообразные цеолиты согласно базе данных [3].

Таким образом, представляет интерес получение кристаллов смешанных германато-силикатов и их исследование.

В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза, исследования кристаллической структуры нового германато-силиката и описаны особенности его строения, в том числе достаточно необычный широкий изоморфизм. Проведено сравнение с известными представителями данного структурного типа [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Кристаллы $K_{1.46}Pb_{1.54}Ca[(Ge_{0.23}Si_{0.77})_3O_9](OH)_{0.54} \cdot 0.46H_2O$ (I) получены в гидротермальных условиях. Соотношение оксидов в системе составляло $PbO : CaO : SiO_2 : GeO_2 = 3 : 1 : 2 : 2$. Синтез проводили в высококонцентрированных растворах K_2CO_3 (20 мас. %) в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $T = 270–280^\circ C$ и $P = \sim 80–90$ атм. В качестве минерализаторов также присутствовали ионы Cl^- и B_2O_3 . Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний —

возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Время взаимодействия составляло 18–20 сут, что было необходимо для полного завершения реакции, после чего кристаллы, полученные в результате опыта (невысокий выход кристаллов), были промыты водой. Среди шихты и окарины были обнаружены немногочисленные прозрачные бесцветные уплощенные квадратно-призматические кристаллы. Они были мелкие, высота отдельных призм достигала 0.15 мм.

Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие атомов К, Рb, Са, Ge, Si. Тест на генерацию второй оптической гармоники [5], давший сигнал ~ 0.1 по отношению к сигналу эталона кварца, из-за слишком малого количества кристаллов не позволил достоверно оценить свойства, поэтому вопрос о центросимметричности или ацентричности нового соединения решался в ходе структурной расшифровки.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры новой фазы определены на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Дифракционные картины ряда кристаллов свидетельствовали об их разупорядочении. Для съемки был выбран небольшой по размеру и наиболее совершенный прозрачный уплощенный прямоугольно-призматический монокристалл размером $0.10 \times 0.04 \times 0.03$ мм. Экспериментальный набор для определения структуры получен на том же дифрактометре в области, превышающей половину сферы обратного пространства. Обработка данных выполнена с использованием программы CrysAlis [6], согласно погасаниям рефлексов была выбрана ацентричная пр. гр. $Pmn2_1$. Расшифровка структуры выполнена прямыми методами без предварительного знания химической формулы по программе SHELXS [7]. Были найдены положения основных тяжелых атомов Pb1, Pb2, а также Ge, K1, K3 в частных и общих позициях пр. гр. $Pmn2_1$. Анализ межатомных расстояний между локализованными тяжелыми атомами и пиками электронной плотности на картах разностных синтезов Фурье, которые соответствовали 11 атомам О, позволил установить сорт каждого тяжелого атома. В результате в структуре были определены позиции атомов Pb1, Pb2, Pb3, K1, K2. В трех тетраэдрических позициях, очевидно, находились одновременно и атомы Si, и атомы Ge, поскольку расстояния в них превышали расстояния Si–О. Найдена была дополнительно позиция атома Са, и фактор расходимости для данной модели

составлял ~ 0.098 в изотропном приближении атомных смещений. Дальнейший анализ показал, что в структуре имеются всего 12 позиций для атомов О в частных и общих положениях пространственной группы. По результатам уточнения кристалл — рацемический двойник с соотношением компонентов $\sim 0.2:0.8$. Были получены завышенные расстояния для атомов Pb2 и Pb3 при одновременно завышенных их смещениях в изотропном приближении. Было допущено изоморфное заселение данных позиций более крупными и легкими атомами К. В то же время для позиции K2 ситуация была обратной, что говорило о возможном изоморфном вхождении Рb. Позиции Pb1, K1 и Са были заняты только этими атомами. Заселенность каждой из семи смешанных позиций, включая тетраэдрические, была получена путем пошагового варьирования составов с учетом минимального фактора расходимости и корректности тепловых поправок. Каждая позиция была заселена атомами обоих сортов без дефектов. Позиция K2 помимо статистического заполнения оказалась расщепленной на две, расстояние между которыми $0.6 \text{ \AA}$. Анализ показал, что в структуре имеются мостиковые между тетраэдрами в цепочке атомы О6, О8, О10, О11. Две позиции О3 и О12 согласно балансу валентных усилий отвечали изоморфному вхождению в них групп OH^- и молекул воды в соотношении $0.54 : 0.46$. Итоговая структурная формула, записанная для каждой позиции, достаточно сложна и отражает широкий изоморфизм: $\text{Pb}(\text{Pb}_{0.32}\text{K}_{0.18})(\text{Pb}_{0.12}\text{K}_{0.38})\text{K}(\text{K}_{0.4}\text{Pb}_{0.1})\text{Ca}[(\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7})(\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8})_2\text{O}_9](\text{OH}_{0.27}\text{H}_2\text{O}_{0.23})_2$. Ей соответствует химическая формула $\text{K}_{1.46}\text{Pb}_{1.54}\text{Ca}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{2.3})\text{O}_9](\text{OH})_{0.54} \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$. Поглощение не учитывали, поскольку средняя величина $\mu_r \sim 0.8$ и анизотропия формы исследуемого высоко поглощающего кристалла сказались лишь на уточнении тепловых параметров атомов О в изотропном приближении. Заключительное уточнение позиционных и анизотропных тепловых параметров всех остальных атомов выполнено методом наименьших квадратов с помощью того же комплекса программ. Учет аномального рассеяния Мо-излучения и варьирование весовой схемы позволили снизить фактор расходимости до $R_{hkl} = 3.88\%$ с использованием 3643 рефлексов с $I \geq 1.96\sigma(I)$. Шесть слабых некачественных отражений были отбракованы. Полученный параметр Флэка $x = 0.020(1)$ указывал на правильность выбранной абсолютной конфигурации.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов — в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3. Информация о структуре имеется в банке данных ICSD (депозит № 433781).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нового полярного германато-силиката **I** характерен широкий изоморфизм заселения позиций атомами Ge и Si, K и Pb, (OH) и H₂O, и лишь три из десяти катионных позиций структуры заняты атомами Pb, K и Ca без примесей. Анионный радикал представлен волластонитовыми трехчленными тетраэдрическими цепочками, вытянутыми вдоль оси *a* и соединенными октаэдрами Pb1 в смешанный каркас (рисунок 1а). Подобный каркас известен для синтетического силиката K₃Sc[Si₃O₉] · H₂O (**II**), полученного ранее и имеющего близкие, но меньшие по сравнению с **I** (табл. 2) на ~0.3 Å параметры элементарной ячейки: *a* = 13.88, *b* = 12.74, *c* = 5.73 Å, та же пр. гр. *Pmn*2₁ [4]. Формула соединения **I**, записанная по аналогии с **II** как (K_{1.46}Pb_{0.54}Ca)Pb[(Ge_{0.7}Si_{2.3})O₉](OH)_{0.54} · 0.46H₂O, отражает изоморфное заселение позиций различными ионами при сохранении ее электронейтральности. Радиусы катионов в октаэдрах существенно различаются, и в случае Sc, более мелко по сравнению с Pb, каркас искажен минимально (рис. 1б). Как показано в [4], соединение со Sc аналогично модификации K₃Ho[Si₃O₉], которая была получена в результате фазового перехода при повышении температуры из центросимметричной структуры и для которой в [4] был предложен механизм перехода типа порядок—беспорядок, основанный на симметричном подходе. Достаточно неожиданной является реализация данного смешанного каркаса с гораздо более крупным Pb. Это, по-видимому, обусловлено вхождением в тетраэдрические позиции большого количества атомов Ge и укрупнением тетраэдров, сравнимых по размеру с Pb-октаэдрами. Тем не менее каркас искажен так же, как и в структуре соединения с гольмием. По сравнению с соединением **II** в структуре **I** позиция K1 отвечает Ca и занята только им. Позиция K2 соответствует K1 и заселена только атомами K. Позиция K3 (в центрах полостей каркаса) отвечает K2, заселена статистически (K,Pb) и расщеплена. Позиция K4 соответствует Pb2, занята совместно с K. Позиция K5 (в центрах полостей каркаса) отвечает Pb3, она смешанная (K,Pb), с избытком K. Тетраэдрические позиции совпадают, однако заполнены в структуре **I** статистически (Si,Ge) в несколько другом соотношении (рис. 1, табл. 2). Межатомные расстояния в катионных позициях (табл. 3) соответствуют указанным составам позиций с учетом стандартных межатомных расстояний. Заселенные статистически в структуре **I** позиции (OH, H₂O) в структуре **II** заняты молекулами воды. Координация позиции K4 в структурах **II** и **I** одна и та же, поэтому возможно вхождение в нее вместо атомов K атомов Pb в большем количестве по сравнению с K. Для атомов Pb2 наблюдается

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры **I**

Химическая формула	K _{1.46} Pb _{1.54} Ca[(Ge _{0.23} Si _{0.77}) ₃ O ₉](OH) _{0.54} · 0.46H ₂ O
<i>M</i>	691.66
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pmn</i> 2 ₁ , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14.0879(3), 5.92023(12), 13.0465(3)
<i>V</i> , Å ³	1088.13(4)
<i>D_x</i> , г/см ³	4.222
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
μ, мм ⁻¹	27.038
<i>T</i> , K	293
Размер образца, мм	0.10 × 0.04 × 0.03
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	ω
θ _{max}	32.65
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, −8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Количество рефлексов измеренных/независимых/с <i>I</i> ≥ 1.96σ(<i>I</i>)/ <i>R</i> _{уср}	21901/3841/3643/0.0501
Метод уточнения	<i>F</i> ² (<i>hkl</i>)
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F_o</i>) ² + (0.0445 <i>P</i>) ² + 17.6600 <i>P</i>], <i>P</i> = [max(<i>F_o</i>) ² + 2(<i>F_c</i>) ²]/3
Число параметров	120
<i>R</i> _{all}	0.0416
<i>R</i> _{gt} , <i>R</i> _{wgt}	0.0388, 0.0927
<i>S</i>	1.032
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−2.649/2.311
Программы	SHELX

зонттичная координация, выявленная ранее в [8] — три атома О. Однако имеется четвертый атом О (позиция О3 с (ОН, H₂O)), достраивающий зонтик до искаженного тетраэдра. Подобная координация не оставляет места для активной неподеленной электронной пары атома Pb.

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры в структуре I

Атом	Состав позиции	Позиция	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Pb1	$\text{Pb}_{0.64}\text{K}_{0.36}$ $\text{Pb}_{0.24}\text{K}_{0.76}$ $\text{K}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}$ $\text{K}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}$ $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ $\text{H}_2\text{O}_{0.46}(\text{OH})_{0.54}$	4b	0.25912(2)	0.15243(6)	0.0486	0.00795(10)
Pb2		2a	0.5000	−0.1561(2)	0.4176(1)	0.0197(2)
Pb3		2a	0.5000	0.3144(4)	0.2033(2)	0.0240(4)
K1		2a	0.5000	0.1406(8)	−0.0797(5)	0.0209(9)
K2*		2a	0.0000	0.3650(10)	0.2124(6)	0.030(1)
K2'		2a	0.0000	0.2600(20)	0.1980(5)	0.039(2)
T1		4b	0.3888(2)	0.6502(4)	−0.0324(2)	0.0224(5)
T2		4b	0.1158(2)	0.6587(4)	0.0133(3)	0.0255(5)
T3		4b	0.2308(2)	0.8287(5)	−0.1655(2)	0.0253(5)
Ca		4b	0.2660(3)	0.6588(5)	0.2172(2)	0.0207(6)
O1	$\text{H}_2\text{O}_{0.46}(\text{OH})_{0.54}$	4b	0.1478(6)	−0.1210(10)	0.0771(6)	0.007(2)
O2		4b	0.2904(6)	0.1790(10)	0.2152(7)	0.010(2)
O3		2a	0.5000	−0.184(3)	0.1917(15)	0.029(3)
O4		4b	0.2359(6)	0.078(2)	−0.1166(7)	0.007(1)
O5		4b	0.1525(5)	0.426(1)	0.0613(7)	0.008(1)
O6		4b	0.1420(6)	−0.315(1)	−0.1119(6)	0.008(1)
O7		4b	0.3694(5)	0.864 (1)	0.0409(8)	0.007(1)
O8		2a	0.5000	0.661(2)	−0.0799(10)	0.009(2)
O9		4b	0.3718(6)	0.410(1)	0.0208(6)	0.008(2)
O10		4b	0.3289(6)	0.683(1)	−0.1420(6)	0.005(1)
O11		2a	0.0000	0.646(2)	0.0107(12)	0.015(3)
O12		2a	0.0000	−0.111(3)	0.2158(15)	0.031(4)

* Позиция K2 расщеплена на K2 и K2' в соотношении 1 : 1.

Таблица 3. Основные расстояния d между катионами и анионами в структуре I

(Ge,Si)1-тетраэдр		(Ge,Si)2-тетраэдр		(Ge,Si)3-тетраэдр	
Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
T1—O9	1.597(6)	T2—O5	1.594(6)	T3—O2	1.581(7)
—O7	1.615(6)	—O1	1.612(6)	—O4	1.605(7)
—O10	1.668(6)	—O11	1.632(2)	—O6	1.660(6)
—O8	1.674(4)	—O6	1.665(7)	—O10	1.664(6)
Среднее	1.638	Среднее	1.626	Среднее	1.627
Pb1-полиэдр		Pb2-полиэдр		Pb3-полиэдр	
Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Pb1—O5	2.218(5)	Pb2—O3	2.980(9)	Pb3—O2	3.067(10) × 2
Pb1—O2	2.225(6)	Pb2—O5	3.262(10) × 2	Pb3—O3	2.957(10)
Pb1—O4	2.235(6)	Pb2—O11	3.141(10)	Pb3—O3'	2.974(10)
Pb1—O9	2.236(6)	Среднее	3.161	Pb3—O6	3.155(10) × 2
Pb1—O1	2.288(6)			Pb3—O9	3.043(10) × 2
Pb1—O7	2.311(5)			Среднее	3.058
Среднее	2.252				

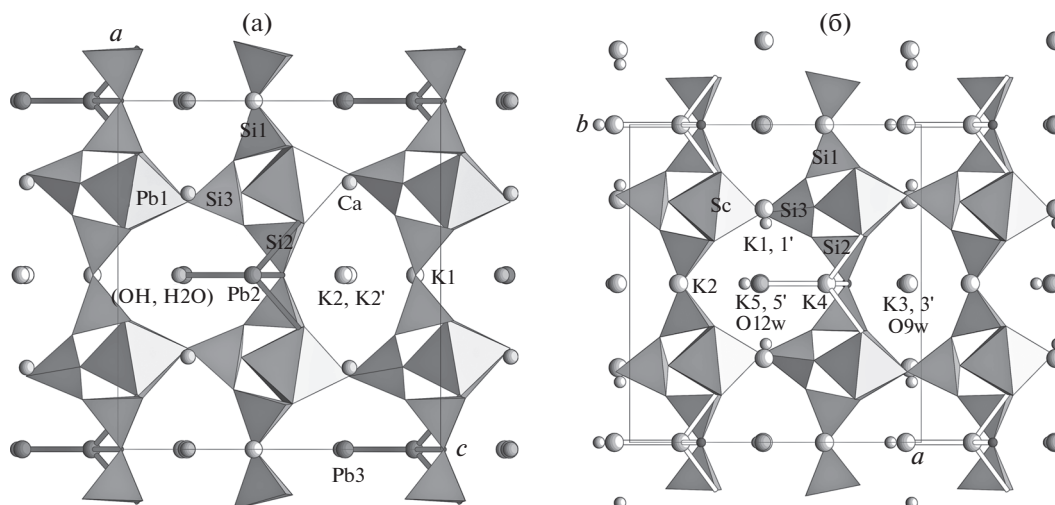


Рис. 1. Смешанные каркасы в одинаковом ракурсе: а — проекция структуры I на плоскость ac , показаны Ge, Si-тетраэдры, Pb1-октаэдры, шариками обозначены атомы Pb, Ca, K, (OH, H₂O), линиями выделены связи Pb2—O; б — проекция структуры II на плоскость ab , показаны Si-тетраэдры, Sc-октаэдры, шариками обозначены атомы K, линиями выделены связи K4—O.

ВЫВОДЫ

Синтезированный и структурно исследованный новый и достаточно редкий германато-силикат $K_{1.46}Pb_{1.54}Ca[(Ge_{0.23}Si_{0.77})_3O_9](OH)_{0.54} \cdot 0.46H_2O$ пополняет реестр немногочисленных соединений с комплексным по составу анионом. Были получены: германато-силикат — аналог силиката назонита $Pb_8K_{1.68}Na_{0.32}[(Ge_{0.65}Si_{0.35})_2O_7]_3$ [9], германато-силикат $Cs_2Pb_2[(Si_{0.6}Ge_{0.4})_2O_7]$ [8], германато-силикатный аналог аламосита, а также ряд других фаз. Структуры I и II подобны друг другу. В структуре I все разупорядоченные позиции крупных катионов находятся на зеркальных плоскостях m , которые рассекают крупные полости каркаса. Получение нового соединения расширяет границы перспективного в отношении ионообмена структурного типа, что иллюстрирует широкий изоморфизм заселения позиций в полостях структуры. Своеобразное окружение K2 в структуре II привело к заселению в структуре I этой позиции атомами Pb. В целом обнаруженные и широко представленные изоморфные соотношения K—Pb достаточно необычны. Невысокое качество многих кристаллов связано с широкой изоморфной смесимостью, и не исключаются некоторые отклонения от установленных заселенностей в случае других образцов кристаллов, полученных в данных условиях гидротермального синтеза. Особый интерес представляет получение данного соединения в больших количествах, а также кристаллов большего размера для исследования нелинейно-оптических и ионообменных свойств.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных, С.Ю. Стефановичу за исследование свойств, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00886а и молодежный грант № 18-35-00645).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пущаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
2. Либав Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 412 с.
3. Inorganic Crystal Structure Data Base — ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011. I version.
4. Белоконева Е.Л., Зорина А.П., Димитрова О.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 585.
5. Stefanovich S.Y. // Extended Abstracts of Europ. Conf. on Lasers and ElectroOptics (CLEO Europe'94). Amsterdam, 1994. P. 249.
6. Agilent Technologies. CrysAlisPro Software system, version 1.171.37.35, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK. 2014.
7. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
8. Belokoneva E.L., Morozov I.A., Volkov A.S., Dimitrova O.V. // Solid State Sci. 2018. V. 78. P. 69.
9. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 890.