

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

НОВЫЙ ОРТОСИЛИКАТ СВИНЦА $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ С КАРКАСОМ
ИЗ АНИОНЦЕНТРИРОВАННЫХ Pb-ТЕТРАЭДРОВ,
РОДСТВЕННЫЙ СОДАЛИТУ© 2019 г. Т. А. Еремина¹, Е. Л. Белоконева^{1,*}, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.07.2018 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 03.10.2018 г.

Исследована структура нового силиката свинца $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$, пр. гр. $P2_13$, $a = 8.9756(13)$ Å, полученного в гидротермальных условиях. Согласно общепринятой классификации соединение принадлежит классу ортосиликатов. В структуре изолированные SiO_4 -тетраэдры находятся среди многочисленных атомов Pb. Структуру можно рассматривать как центрированный анионами положительно заряженный цеолитоподобный каркас из связанных между собой кластеров $\{O_3Pb_7\}^{8+}$, которые включают в себя три соединенных ребрами $(OPb_4)^{6+}$ -тетраэдра с одной общей вершиной. Формула такого положительно заряженного антикаркаса $\{O(OH)_2Pb_4\}^{4+}$, в пустотах которого располагаются тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ с отрицательным зарядом. Каркас имеет сходство с содалитом при отождествлении узлов с центрами тяжести кластеров $\{O_3Pb_7\}^{8+}$.

DOI: 10.1134/S0023476119030056

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты свинца, синтетические и природные, редки. Известны структуры с изолированными тетраэдрами, образующими диорторадикал, соро-радикал из четырех тетраэдров, четырехчленные кольца, цепочки, слои и каркасы. Электронная конфигурация аниона Pb^{2+} с неподеленной электронной парой определяет его способность формировать крупные полиэдры с разными длинами связи, зачастую резко асимметричные. При условии активной неподеленной пары и ее полярного расположения в структуре возможно проявление кристаллами нелинейно-оптических или сегнетоэлектрических свойств. Немало синтетических соединений со свинцом обладает такими свойствами. Известны шесть чисто свинцовых силикатов: алмаозит $Pb[SiO_3]$, синтетический $Pb_3[Si_2O_7]$, плюмбофиллит $Pb_2[Si_4O_{10}] \cdot H_2O$, синтетический $Pb_{11}[SiO_4][Si_2O_7]O_6$, синтетический $Pb_8[Si_4O_{12}]O_4$, синтетический $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ [1]. С дополнительными анионами известны еще семь: $Pb_4[SiO_4]Cl_4$, асисит $Pb_7[SiO_4]O_4Cl_2$, маттеддеит $Pb_5[SiO_4]_{1.5}[SO_4]_{1.5}(Cl_{0.57}OH_{0.43})$, беллит $Pb_5[CrO_4SiO_4]Cl$, синтетический $Pb[Al_2Si_2O_8]$, синтетический $Pb_6[Si_6Al_2O_{20}]O$ и синтетический гидросодалит $Pb_2[Al_3Si_3O_{12}]OH \cdot 3H_2O$.

Помимо традиционного кристаллохимического анализа в последние годы развит принци-

пиально иной анализ строения, в котором роли катионов и анионов меняются. Выделяются полиэдры, в основном тетраэдры, сформированные катионами и центрированные анионами. Многие центрированные анионами структуры со свинцом, висмутом, медью и другими металлами описаны и систематизированы в [2].

В настоящей работе приведены результаты синтеза монокристаллов, определена их структура и осуществлен ее кристаллохимический анализ в рамках традиционного подхода и модели центрированного анионами каркаса, что позволило выявить родство нового силиката свинца с содалитом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Кристаллы $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ (I) получены в гидротермальных условиях. Соотношение оксидов в системе составило $PbO : SiO_2 = 3 : 1$. Синтез проводили в высококонцентрированных растворах Na_2CO_3 (20 мас. %) и $V(OH)_3$ (20 мас. %) в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $T = 270–280^\circ C$ и $P = \sim 80–90$ атм. Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы

Таблица 1. Баланс валентностей по Полингу в структуре I

Анион	Pb1 ²⁺ КЧ = 6 0.333*	Pb2 ²⁺ КЧ = 5 1.000	Si ⁴⁺ КЧ = 4 0.333	$\Sigma_{\text{теор}}$	$\Sigma_{\text{эксп}}$
O1 ²⁻ 0.333		2/5 = 0.4	1 × 0.333 = 0.333	-0.667	-0.73
O2 ²⁻ 1.000	2/6 × 0.333 × 3 = 0.333	2/5 = 0.4	1 × 0.333 × 3 = 1.000	-2.000	-1.73
O3 ²⁻ 1.000	2/6 × 0.333 × 3 = 0.333	2/5 × 3 = 1.2		-2.000	-1.533
	$\Sigma = 0.667$	$\Sigma = 2.000$	$\Sigma = 1.333$		

* Значения отвечают кратностям, отнесенным к кратности общего положения, равной единице.

давление оставалось постоянным. Время взаимодействия составило 18–20 сут, что необходимо для полного завершения реакции, после чего полученные кристаллы были промыты водой. В светло-желтой мелкокристаллической шихте обнаружены прозрачные светло-желтые кристаллы в форме правильных тетраэдров размером ~0.2 мм, образующие сростки размером до 1.25 м. Их выход был невелик – ~20%. Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронном комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие атомов Pb и Si.

Тест на нелинейно-оптическую активность синтезированного силиката проводили методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) [3]. Использовали импульсный Nd : YAG-лазер ($\lambda_0 = 1.064$ мкм). Измерения проведены по схеме “на отражение” на порошкообразных образцах путем сравнения интенсивности возбуждаемого в порошке излучения на частоте второй гармоники ($I_{2\omega}$) с излучением эталонного порошкового препарата α -кварца (SiO₂). Новая фаза заметного эффекта ГВГ не проявляла, хотя его величина составляла 0.5, что не исключало ацентричность кристаллов.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки определены на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором для кристалла в форме правильного тетраэдра, визуально отличавшегося высоким качеством. В соответствии с морфологией его симметрия оказалась кубической, причем параметр $a = 8.97$ Å был близок к параметру содалита.

Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Bruker SMART APEX DUO, оснащенном координатным CCD-детектором и низкотемпературной приставкой, при $T = 100$ К. Обработка данных выполнена по программе APEX2 [4].

Для определения структуры использован комплекс программ SHELX [5]. Первоначально по-

иск модели был выполнен в группе P1 из-за небольшого отклонения параметров от кубических. Найдены позиции 16 атомов Pb, четырех атомов Si и 28 атомов O. Анализ полученной модели с использованием графической программы VESTA [6] показал, что симметрия структуры выше и отвечает пр. гр. P2₁3, на которую указывали и погасания рефлексов, так что небольшие отклонения в параметрах признаны незначительными. Интенсивности рефлексов усреднены в дифракционном классе $m\bar{3}$ без учета фриделевых пар, поскольку выбранная пр. гр. P2₁3 была ацентричной. Повторный поиск в истинной группе привел к локализации двух независимых атомов Pb в частной и общей позициях, одного атома Si также в частной позиции и трех атомов O, один из которых также занимал частную (единственно возможную в данной группе) позицию на оси 3. Полученная формула Pb₄SiO₇ соответствовала избыточному отрицательному заряду. В силу связанности только с тремя атомами Pb атом O3 мог входить в группу (OH)⁻, в то время как атомы O1, O2 входили в координацию атома Si и представляли собой ионы O²⁻. С учетом кратности частной и общей позиций расчет давал 1 + 3 = 4 атома O на формулу. Баланс валентных усилий по Полингу (табл. 1) показал, что в позиции O3 (три атома на формулу) гидроксильные группы (OH)⁻ и ионы O²⁻ находятся в соотношении 1 : 2, и итоговая формула имеет вид Pb₄(O(OH)₂)[SiO₄].

Высокое поглощение (величина $\mu_{\text{max}} = 7.44$) (табл. 2), негативный эффект которого проявлялся в нулевых поправках тепловых атомных смещений для тяжелых атомов Pb, учтено по программе SADABS [7] – была введена полуэмпирическая поправка по эквивалентам. Окончательное уточнение модели выполнено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении тепловых смещений всех атомов с использованием комплекса SHELXL, позволяющего также провести корректное варьирование весовой схемы. Два слабых некачественных отражения были отбракованы. Полученный при уточнении структуры параметр Флэка ($x = 0.0536$) указывал на правильность выбранной абсолютной конфигурации. Остаточный пик электронной плотности

Таблица 2. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры I

Химическая формула	Pb ₄ (O(OH) ₂)[SiO ₄]
<i>M</i>	968.85
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, <i>P</i> 2 ₁ 3, 4
<i>a</i> , Å	8.9756(13)
<i>V</i> , Å ³	723.09(18)
<i>D_x</i> , г/см ³	8.900
Излучение; λ, Å	MoKα; 0.71073
μ, мм ⁻¹	93.011
<i>T</i> , К	100
Размер образца, мм	0.2 × 0.2 × 0.2
Дифрактометр	Bruker SMART APEX II
Тип сканирования	ω
θ _{max}	31.18
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Количество рефлексов измеренных/независимых/рефлексов с <i>I</i> ≥ 1.96σ(<i>I</i>)/ <i>R</i> _{урп}	9486/783/726/0.1386
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ² (<i>hkl</i>)
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F_o</i>) ² + (0.0917 <i>P</i>) ² + 0.0000 <i>P</i>], <i>P</i> = [max(<i>F_o</i>) ² + 2(<i>F_c</i>) ²]/3
Число параметров	58
<i>R</i> _{all}	0.0522
<i>R</i> _{gt} , <i>R</i> _{wgt}	0.0479, 0.1218
<i>S</i>	1.030
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	-2.559/5.512
Программы	SHELX

(табл. 1) наблюдался вблизи атома Pb1 на расстоянии ~0.6 Å, однако расщепить позицию было маловероятно из-за малой величины пика и его близости к центральному атому O3. Отметим, что эксперимент проведен при *T* = 100 К, что способ-

ствовало уменьшению ошибок, связанных с тепловыми смещениями атомов.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 2, координаты и тепловые параметры атомов – в табл. 3, основные межатомные расстояния – в табл. 4. Информация о структуре имеется в банке данных ICSD (номер депозита № 434676).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре Pb₄(O(OH)₂)[SiO₄] (I) SiO₄-тетраэдры изолированы друг от друга, и данный силикат является ортосиликатом со стандартными расстояниями Si–O (табл. 4). Крупные тяжелые атомы свинца координированы различным образом: Pb1 окружен шестью атомами O, образуя правильный октаэдр; Pb2 окружен лишь пятью атомами O, образующими искаженный полуоктаэдр (табл. 4). Длины связей стандартные и находятся в диапазоне 2.172–2.52 Å. Основные кристаллохимические особенности структуры связаны с преобладанием ионов Pb²⁺ над анионными группировками [SiO₄]⁴⁻, так что тетраэдры находятся в “море” свинца (рис. 1). В новой структуре можно выделить тетраэдр, состоящий из четырех атомов Pb1 и Pb2 на расстояниях Pb–Pb ~3.6 Å, в центре которого находится атом O3, т.е. центрированный анионом тетраэдр. Атомы O1, O2, координирующие SiO₄-тетраэдр, в Pb-тетраэдр не входят. Между собой тетраэдры {OPb₄}⁶⁺ соединяются ребрами в тройки-кластеры {O₃Pb₇}⁸⁺ в результате действия оси 3 структуры (рис. 2). Атом Pb1, являясь общим для трех тетраэдров, занимает центральное положение. Симметрия кластера отвечает оси 3, а локальная симметрия выше и соответствует 3*m*. Кластеры объединены в каркас через апикальные атомы Pb2, что с учетом их обобществления дает формулу каркаса {O₃Pb₄}. Однако согласно балансу валентных усилий по Полингу в позиции O3, дающей три атома в формуле и центрирующей тетраэдр из атомов Pb, находятся изоморфно и ионы

Таблица 3. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры структуры I

Атом	Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экр} , Å ²
Pb1	4 <i>a</i>	0.79272(8)	0.29272	0.20728	0.0179(3)
Pb2	12 <i>b</i>	0.78730(8)	0.94233(8)	0.37957(8)	0.0191(2)
Si	4 <i>a</i>	0.9422(5)	0.5578(5)	0.4422(5)	0.0189(17)
O1	4 <i>a</i>	0.56(3)	0.027(7)	0.000(18)	0.002(18)
O2	12 <i>b</i>	0.982(2)	0.2286(17)	0.070(2)	0.031(3)
O3*	12 <i>b</i>	0.5905(17)	0.3601(16)	0.3217(15)	0.019(3)

* Позиция заселена атомами O и группами OH в соотношении 1 : 2.

Таблица 4. Межатомные расстояния в полиэдрах в структуре I

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Pb1—O3 × 3	2.172(16)	Pb2—O3	2.233(14)
Pb1—O2 × 3	2.181(19)	Pb2—O3'	2.375(14)
Среднее	2.175	Pb2—O1	2.430(10)
Si—O2 × 3	1.678(16)	Pb2—O3''	2.712(14)
Si—O1	1.660(25)	Pb2—O2	2.856(15)
Среднее	1.674	Среднее	2.521

O^{2-} , и группы $(OH)^-$ в соотношении 1 : 2, так что положительный заряд каркаса $\{O(OH)_2Pb_4\}^{4+}$ компенсируется анионной группировкой $[SiO_4]^{4-}$. Итоговая формула соединения $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ при числе формульных единиц $Z = 4$. Между кластерами в полостях центрированного анионами каркаса находятся не связанные с ним SiO_4 -тетраэдры. Для структур с положительно заряженным цеолитоподобным каркасом предложен термин антицеолиты [8], поскольку каркас составляют по большей части катионы. По сравнению с ними классические цеолиты обладают анионными каркасами с отрицательным зарядом и центрируются в полостях катионами. Если аппроксимировать кластеры центрами тяжести и обозначить их сферами, то выявляется их пространственное расположение в виде архимедова кубооктаэдра (рис. 2а). На ячейку приходится один такой кубооктаэдр, обуславливающий величину параметра a . Первоначальное предположение о сходстве нового соединения с содалитом вследствие близости параметров ячеек и кубической симметрии при подобном рассмотрении находит подтверждение. На рис. 2б сферами в пози-

циях атомов Si и Al в тетраэдрах изображена ячейка содалитового каркаса. Он описывается в таком представлении также кубооктаэдром, но с иным соотношением простых форм октаэдра и куба. Такой кубооктаэдр представляет собой федоровский параллелоэдр [9]. Структуры содалитов обычно описывают упаковкой таких полиэдров, поскольку они демонстрируют шестерные и четверные “окна” цеолитового каркаса. В содалите центр кубооктаэдра пуст и может быть заполнен различными дополнительными катионами или группировками, в то время как в новой структуре эта позиция занята тем же кластером. Ближайшим к новому соединению является синтетический Pb-гидросодалит $Pb_2[Al_3Si_3O_{12}]OH \cdot 3H_2O$, но, как это следует из описания модели центрированного анионами каркаса, в отличие от содалитов в новой структуре силиката $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ нет крупных полостей и каналов. При описании ее традиционным способом очевидно, что крупные Pb-полиэдры, координированные тремя базисными атомами O, заполняют почти все пространство без пропусков, и остается место лишь для атомов Si в тетраэдрах, сформированных атомами O1 и O2. В то же время тетраэдрическая позиция может быть занята различными по заряду катионами, что может привести к формированию вакансий и появлению соответствующих свойств (аналогия с цеолитами).

Нетрадиционный способ рассмотрения (модель центрированного анионами каркаса) может быть применен и для некоторых других силикатов свинца. Так, среди рассмотренных во введении структур для $Pb_{11}[SiO_4][Si_2O_7]O_6$, а также $Pb_8[Si_4O_{12}]O_4$ выделены оксоцентрированные ленты различной конфигурации [2], а для маттедлеита $Pb_5[SiO_4]_{1.5}[SO_4]_{1.5}(Cl_{0.57}OH_{0.43})$ и синтети-

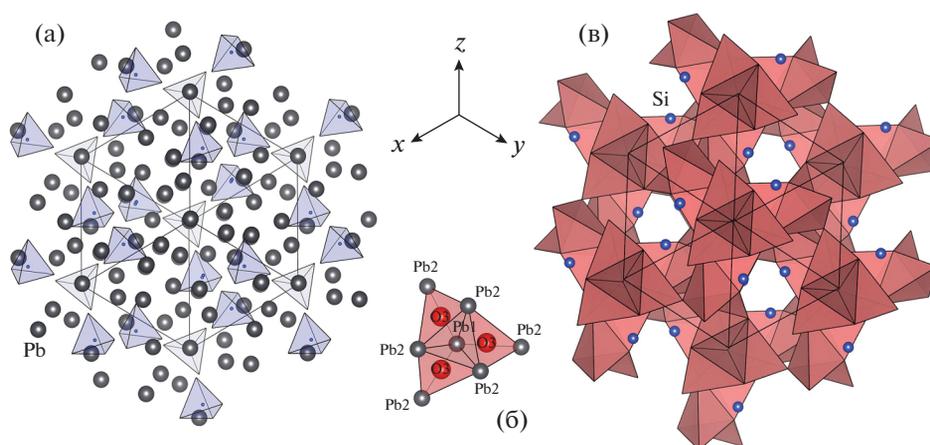


Рис. 1. Структура нового кубического силиката свинца I в проекции вдоль [111]: а — атомы Pb (шарики) и SiO_4 -тетраэдры; б — кластер $\{O_3Pb_7\}^{8+}$, состоящий из трех $\{OPb_4\}^{6+}$ -тетраэдров; в — центрированный анионами каркас $\{O(OH)_2Pb_4\}^{4+}$, атомы Si обозначены шариками.

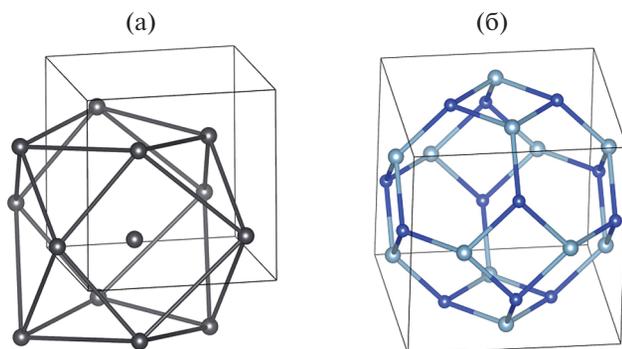


Рис. 2. Каркасы в ячейках, изображенные в виде связей между центрами тяжести кластеров в I (а) и атомами кремния и алюминия в содалите (б).

ческого $Pb_6[Si_6Al_2O_{20}]O$ – оксоцентрированные октаэдры. Тетраэдрический комплекс $[OPb_4]^{6+}$ широко распространен в соединениях свинца и, как это рассмотрено в [2], найден во многих структурах. Это цепочки различной конфигурации в минералах мандипит $\{Pb_3O_2\}Cl_2$, дамараит $\{Pb_3O_2\}(OH)Cl$ и сидпетерсит $\{Pb_2O\}_2(OH)_2(SO_3S)$, в синтетическом силикате $\{Pb_2O\}[SiO_3]$, разнообразные слои в синтетических соединениях $\{Pb_2Cu_3O_2\}(NO_3)_2(SeO_3)_2$, $\{(Bi,Pb)_2FeO_2\}(OH)(PO_4)$ и минералах литаргит и масскот 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 отмечены следующие центрированные анионами комплексы: изолированный тетраэдр $(Pb\{Pb_4O\}(OH)_2(CO_3)_3)$ плюмбаакрит), классическая диортогруппа $(Pb_2\{Pb_7O_2\}(Al_8O_{19}))$, диортогруппа, связанная по ребру $(\{Pb_3O\}(NbO_{11}F_2))$, комплекс из четырех тетраэдров, связанных ребрами $(\{Pb_8O_4\}_2(Si_{25}Al_{23}O_{96}))$, комплекс из восьми тетраэдров, связанных ребрами $(\{Pb_{13}O_8\}(OH)_6(NO_3)_4)$. Обнаруженный в структуре $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ тип троек-кластеров $\{O_3Pb_7\}^{8+}$ из тетраэдров оригинален.

ВЫВОДЫ

Исследована при 100 К структура нового ацентричного силиката-гидроксида свинца $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$, пр. гр. $P2_13$, полученного гидротермальным методом. Новое соединение относится к ортосиликатам, однако большое ко-

личество атомов Pb позволяет рассмотреть их взаимную координацию и выделить тетраэдр $\{OPb_4\}^{6+}$, составленный четырьмя атомами Pb и центрированный анионом O_3 , представленным атомами O^{2-} и гидроксильными группами $(OH)^-$ в соотношении 1 : 2. Тетраэдры объединены в тройки-кластеры $\{O_3Pb_7\}^{8+}$, которые далее образуют каркас через апикальные атомы Pb2. Формула каркаса $\{O(OH)_2Pb_4\}^{4+}$, его пустоты заполнены тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$. Такой подход позволил выявить сходство с содалитом посредством замены кластеров их центрами тяжести, расположение которых соответствует архимедовому кубооктаэдру – в содалите имеется федоровский кубооктаэдр.

Рассмотрены примеры успешного применения нетрадиционного подхода к анализу структуры – модели центрированного анионами каркаса с выделением Pb-тетраэдров, однако в новом силикате их комбинация обнаружена впервые.

Авторы выражают благодарность С.М. Аксенову и Ю.В. Нелюбиной за помощь в получении экспериментальных данных, С.Ю. Стефановичу за определение сигнала ГВГ, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрографии геологического факультета МГУ за определение состава кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00886а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe, 2011.
2. Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O.I. et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 6459.
3. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798.
4. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin., USA. 2009.
5. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for Structure Refinement. University of Goettingen, Germany. 1997.
6. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272.
7. Programs SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc.: Madison, WI-53719, USA, 1999.
8. Bekker T.B., Rashchenko S.V., Solntsev V.P. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 5411.
9. Федоров Е.С. Начала учения о фигурах. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 410 с.