

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИЛИКАТ-ГЕРМАНАТ  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$   
С НОВЫМ ГОФРИРОВАННЫМ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМ СЛОЕМ:  
ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ АНИОННЫХ  
РАДИКАЛОВ© 2020 г. Е. Л. Белоконева<sup>1,\*</sup>, О. В. Реутова<sup>1</sup>, О. В. Димитрова<sup>1</sup>, А. С. Волков<sup>1</sup><sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 12.12.2019 г.

Принята к публикации 12.12.2019 г.

Методом гидротермального синтеза получены кристаллы нового силиката-германата  $Cs_2In_2[(Ge_{0.4}Si_{0.6})_2(Ge_{0.3}Si_{0.7})_2(Ge_{0.2}Si_{0.8})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ , пр. гр. *Pnma*,  $a = 13.3159(3)$ ,  $b = 9.2615(2)$ ,  $c = 14.9222(4)$  Å. В структуре обнаружен новый слоевой тетраэдрический радикал. Имеются “сердечники” из  $InO_6$ -октаэдров, обрамленные с обеих сторон (Si,Ge) $O_4$ -тетраэдрами, что характерно для многих слоистых минералов, например для палыгорскита и сепиолита. Выявлена гофрировка слоев из-за вхождения в структуру крупных катионов Cs. Рассмотрены принципы формирования анионных радикалов, разнообразие которых определяется симметрично-топологическими разновидностями цепочек, а также симметричными вариантами их сочленения в слои и каркасы. На основе выделенной цепочки дирита в изученном слое предсказаны два новых гипотетических слоя с четверными, шестерными и восьмерными кольцами.

DOI: 10.31857/S0023476120040037

## ВВЕДЕНИЕ

Силикаты представляют собой основные минералы земной коры и весьма подробно исследованы по сравнению с другими классами неорганических соединений. Их структурная кристаллохимия хорошо изучена в отношении принципов систематики и изложена в монографиях [1, 2], где проанализированы разнообразные комбинации кремнекислородных тетраэдров от простейших изолированных группировок до сложнейших каркасов. Соединения данного класса многочисленны и известны не только в природе: синтетическим путем получены самые разнообразные составы. Высокая термическая устойчивость и механическая прочность кристаллов, а также другие важные для приложений свойства обуславливают большой интерес к данному классу. Элемент германий имеет больший ионный радиус по сравнению с кремнием и, как хорошо известно, демонстрирует двойную координацию: тетраэдрическую и октаэдрическую, которая для кремния достижима лишь при высоких давлениях. Возможны изомерные замещения обоих элементов в общей тетраэдрической позиции, и такие соединения относятся к силикатам-германатам. Их число невелико по сравнению с собственно силикатами. К ним относятся аналоги минералов санборнита,

миларита, альбита, перриерита, фармакосидерита, рихтерита, апатита, граната, сфена, а также разнообразных цеолитов [3]. Согласно той же базе данных, известны силикаты и германаты тяжелых металлов, в частности свинца, которые вызвали особый интерес в связи с обнаруженными свойствами ряда ацентричных представителей. Недавно были синтезированы и структурно изучены новые представители Pb-силикатов-германатов, в частности  $Cs_2Pb_2[(Si_{0.6}Ge_{0.4})_2O_7]$  [4],  $Pb_8K_{1.68}Na_{0.32}[(Ge_{0.65}Si_{0.35})_2O_7]_3$  – силикато-германатный аналог минерала назонита [5], полярный германат-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 [6].

Для элемента In подобные соединения неизвестны, однако получены и исследованы новые йодаты и бораты с этим редким тяжелым металлом, обладающие оригинальными структурами. Представляло интерес опробовать возможность получения германатов-силикатов с In. В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза и исследования кристаллической структуры нового германата-силиката  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$  (I), пополняющего семейство слоевых тетраэдрических радикалов но-

вым представителем. Рассмотрены принципы тополого-симметричного конструирования структур, и на основе нового соединения предсказаны гипотетические слои.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез и свойства кристаллов.* Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**I**) получены в гидротермальных условиях из исходных компонентов  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 : \text{SiO}_2 : \text{GeO}_2$ , взятых в массовых соотношениях 2 : 1 : 1. Шихту заливали водой, массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 5. В качестве минерализаторов в растворе присутствовали ионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  за счет добавления щелочных солей галогенидов и карбонатов в концентрации 15 мас. %. Синтез проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см<sup>3</sup>, футерованных фторопластом, при  $T = 280^\circ\text{C}$  и  $P \sim 100$  атм. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Время взаимодействия составляло 18–20 сут, что необходимо для полного завершения реакции, после чего кристаллы промывали водой. В опыте присутствовало большое количество белой шихты, и были обнаружены бесцветные, мутноватые и прозрачные игольчатые кристаллы. Выход кристаллов невелик и составлял ~20%.

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 In, Cs, Ge и Si. Был проведен тест на генерацию второй гармоники; сигнал отсутствовал, что говорило о centrosymmetrichности кристаллов.

Параметры ячеек определены на монокристалльном дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Был выбран очень мелкий (0.025 × 0.025 × 0.075 мм) игольчатый и прозрачный монокристалл. Получены параметры ромбической ячейки. Аналогичных параметров в базе данных ICSD [3] не найдено, данное соединение было новым, и была определена его структура.

*Рентгеноструктурное исследование.* Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры **I** получен от монокристалла игольчатой формы в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре. Обработка данных выполнена по программе CrysAlis [7], в качестве возможной выбрана пр. гр. *Pnma*, что отвечало centrosymmetrichности кристаллов.

По программе SHELXS [8] прямыми методами найдены позиции тяжелых атомов In, Cs и Ge, координационное окружение катионов атомами O

отвечало их сортам. Всего из разностных синтезов было выявлено 12 позиций для атомов O, однако полученная формула  $\text{CsInGe}_3\text{O}_9$  обладала избыточным отрицательным зарядом, равным –2. Оценка баланса валентных усилий показала, что большинство атомов кислорода (мостиковых и не мостиковых) входит в тетраэдрическую координацию, в то время как два атома, O1 и O8, в позициях на зеркальных плоскостях входят в октаэдрическую координацию лишь двух атомов In, т.е. принадлежат гидроксильным группам. Атом O12 входит в координацию лишь двух атомов Cs, т.е. принадлежит молекуле воды. Уточнение модели показало, что параметры атомных смещений Ge в тетраэдрических позициях завышены, а межатомные расстояния занижены, поэтому в данные позиции изоморфно были помещены атомы Si и уточнен состав кристаллов. Изоморфные соотношения в тетраэдрах определены путем пошагового варьирования и уточнения моделей в изотропном приближении атомных смещений. Минимальному фактору расходимости отвечала кристаллохимическая формула  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})_2(\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75})_2(\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в которой указано распределение элементов по трем тетраэдрическим позициям; итоговая формула  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $Z = 4$ . Поглощение в кристалле с учетом его малых размеров было пренебрежимо мало ( $\mu_{\text{р макс}} = 0.36$ ). Заключение уточнение позиционных и тепловых смещений атомов в анизотропном приближении выполнено методом наименьших квадратов с использованием комплекса программ SHELXL с учетом аномального рассеяния Mo-излучения и путем варьирования весовой схемы. Все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, а межатомные расстояния соответствовали найденным сортам атомов с учетом изоморфизма. Параметры эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 1, координаты атомов – в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3. Информация о структуре депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC(CSD) № 1945485).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Структура.* Анионный радикал в новом силикате-германате  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})_2(\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7})_2(\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**I**) сформирован тремя независимыми тетраэдрами, которые слегка различаются заполнением позиций атомами Ge и Si, межатомные расстояния характерны для данных сортов (табл. 2, 3). Тетраэдры образуют гофрированные слои, которые соединены вершинами  $\text{InO}_6$ -октаэдров в каркас (рис. 1) (расстояния In–O 2.075–2.227 Å). Октаэдры формируют изогнутые цепочки, вытяну-

тые вдоль оси *b*, а OH-группы образуют общее ребро двух InO<sub>6</sub>-октаэдров (табл. 3). В крупных полостях структуры располагаются катионы Cs1, Cs2, координированные атомами O на расстояниях до 3.36 Å соответственно с координационными числами КЧ = 8 и КЧ = 6, причем в координацию обоих атомов входят независимые молекулы воды, также находящиеся в полостях структуры (рис. 1).

**Систематика и предсказание радикалов.** Тетраэдрические слои, характерные для структур силикатов, традиционно рассматривают [1, 2] как результат соединения разнообразных цепочек. Соединение тетраэдров в цепочку, слой и каркас в сочетании с симметрией частично рассмотрены в [1] при анализе цепочек силикатов бария, указаны элементы симметрии, ведущих к их образованию. В [9] рассмотрены разнообразные слоевые и каркасные структуры минералов и синтетических соединений. Там можно найти отдельные примеры симметричного анализа, но используются лишь зеркальные плоскости *m* или поворотные оси 2, обозначенные на рисунках штриховыми линиями, что не отвечает принятым условным обозначениям. Симметричный подход базируется на принципах ОД-теории [10] и впервые в полном виде (тетраэдр–цепочка–слой–каркас) был развит для класса боратов [11]. Как отмечалось при исследовании строения цепочечного дибората GdH[B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] [12], в тополого-симметричном анализе не имеет значения заселение тетраэдров, и результат одинаков и для боратов, и для силикатов, а также других тетраэдрических радикалов. Так, боратная вимситовая цепочка в Ca[B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] идентична пироксеновой в CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (рис. 2а), и одинаково ориентированные тетраэдры в ней размножены скользящей плоскостью *a*<sub>y</sub>. В [12] были рассмотрены некоторые примеры образования лент, слоев и каркасов хорошо известных силикатов. Предсказания анионных радикалов были сделаны для нового дибората, содержащего кроме тетраэдров VO<sub>3</sub>-треугольники. Из четырех симметричных вариантов один действительно реализовался в слое синтезированного позднее нового бората свинца Pb<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O [13].

Владение симметрией – основным аппаратом кристаллографии – чрезвычайно важно для описания и конструирования радикалов на всех уровнях сборки. Так, при конструировании цепочек имеется возможность переворачивания блока (тетраэдра) вершиной вниз, и это будет отличать полученные мотивы от семи классических одно-сторонних одномерных мотивов, не имеющих переворачивающих элементов симметрии. То же справедливо и для 17 классических односторонних слоев. Буквенные обозначения U (upward) и D (downward) для описания цепочек тетраэдров, слоев и каркасов, принятые в литературе, факти-

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

Химическая формула	Cs <sub>2</sub> In <sub>2</sub> [(Ge <sub>0,9</sub> Si <sub>2,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O
<i>M</i>	1032.1
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pnma</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	13.3159(3), 9.2615(2), 14.9222(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1840.28(9)
<i>D</i> <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	3.725
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073
μ, мм <sup>-1</sup>	9.649
<i>T</i> , К	293
Размер образца, мм	0.025 × 0.025 × 0.075
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	ω
θ <sub>max</sub> , град	32.62
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, −14 ≤ <i>k</i> ≤ 13, −22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Количество рефлексов измеренных/независимых с <i>I</i> ≥ 1.96σ/ <i>R</i> <sub>усл</sub>	37877/3430/0.0871
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup> ( <i>hkl</i> )
Весовая схема	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sub>о</sub> ) <sup>2</sup> + (0.0091 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + + 16.3899 <i>P</i> ], <i>P</i> = [max( <i>F</i> <sub>о</sub> ) <sup>2</sup> + 2( <i>F</i> <sub>с</sub> ) <sup>2</sup> ]/3
Число параметров	139
<i>R</i> <sub>all</sub>	0.0708
<i>R</i> <sub>gr</sub> , <i>R</i> <sub>wgr</sub>	0.0534, 0.0718
<i>S</i>	1.207
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	−2.331/1.626
Программы	SHELX

чески отражают отсутствие или наличие переворачивающих элементов симметрии. Элементами симметрии, обеспечивающими чередование тетраэдров в цепочках, бесконечных по оси *x*, могут быть как сохраняющие их ориентацию (зеркальная плоскость *m*<sub>*x*</sub>, поворотная ось 2<sub>*z*</sub>, трансляция *t*<sub>*x*</sub>, скользящая плоскость *a*<sub>*y*</sub>), так и переворачивающие (−1, 2<sub>*y*</sub>, 2<sub>*1x*</sub>, *a*<sub>*z*</sub>). Двухзвенная цепочка иной топологии и симметрии, нежели пироксеновая, известна для высокотемпературного бората Ba<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] [2] (рис. 2б). В ней тетраэдры поочередно ориентированы вершинами вверх и вниз, и размножающим элементом симметрии является винтовая ось 2<sub>*1x*</sub>. В трехзвенной цепочке типа волластонита CaSiO<sub>3</sub> (рис. 2в) реализуется последовательность операций *a*<sub>*y*</sub>*a*<sub>*y*</sub>*m*<sub>*x*</sub>... вместо *a*<sub>*y*</sub>*a*<sub>*y*</sub>... в пи-

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

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$
In	0.96009(3)	0.07274(4)	0.40125(2)	0.00776(8)
Cs1	0.88152(4)	0.250000	0.14162(4)	0.02040(12)
Cs2	0.93984(5)	-0.250000	0.21648(4)	0.02529(14)
Ge1*	0.80753(6)	0.08086(10)	0.58477(6)	0.00712(16)
Ge2**	0.73688(7)	-0.08361(11)	0.41669(7)	0.00733(19)
Ge3**	0.13223(7)	0.08082(11)	0.24258(7)	0.00705(19)
O1(OH)	1.0605(4)	0.250000	0.4308(4)	0.0127(11)
O2	1.0154(3)	0.0643(4)	0.2692(2)	0.0139(8)
O3	0.9246(3)	0.0707(4)	0.5471(3)	0.0109(7)
O4	0.6972(4)	-0.250000	0.4366(4)	0.0164(12)
O5	0.8496(3)	-0.0802(4)	0.3766(3)	0.0147(8)
O6	0.7701(4)	0.250000	0.6051(4)	0.0181(13)
O7	0.1723(4)	0.250000	0.2264(4)	0.0175(12)
O8(OH)	0.8574(4)	0.250000	0.3866(4)	0.0168(12)
O9	0.2100(3)	0.0086(5)	0.3190(3)	0.0166(9)
O10	0.7245(3)	0.0066(5)	0.5135(3)	0.0154(8)
O11	0.1508(3)	-0.0080(5)	0.1477(3)	0.0203(9)
O12(H <sub>2</sub> O)	0.5665(6)	0.250000	0.4907(6)	0.050(2)

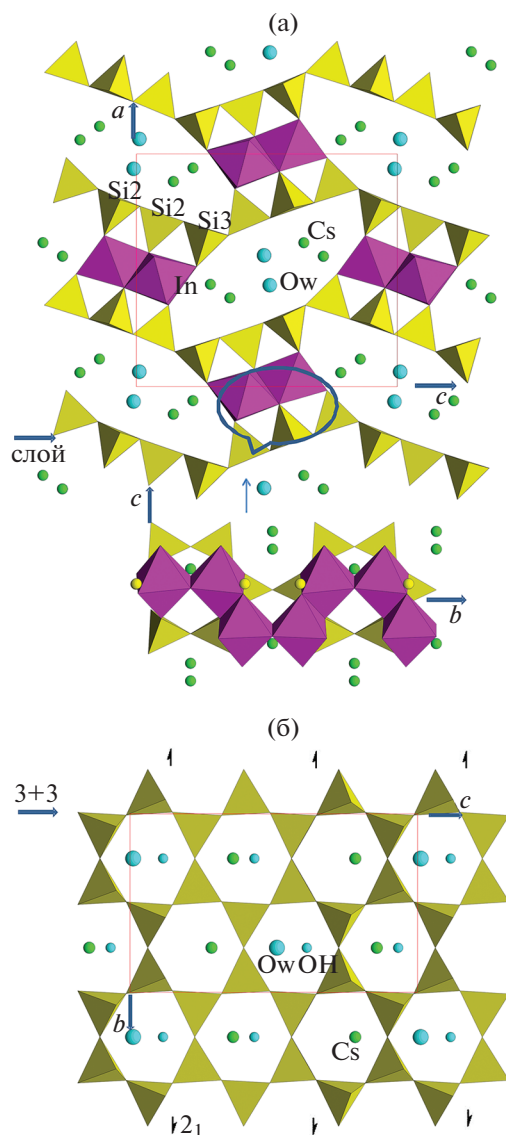
Заселенности позиций: \*Ge = 0.4, Si = 0.6, \*\*Ge = 0.25, Si = 0.75, \*\*\*Ge = 0.25, Si = 0.75.

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

Связь	Расстояние, \AA	Связь	Расстояние, \AA
Cs1–O2	3.125(4)	Cs2–O5	3.102(4)
Cs1–O2	3.125(4)	Cs2–O5	3.102(4)
Cs1–O12	3.156(8)	Cs2–O2	3.179(4)
Cs1–O4	3.235(6)	Cs2–O2	3.179(4)
Cs1–O9	3.250(4)	Cs2–O6	3.252(6)
Cs1–O9	3.250(4)	Cs2–O12	3.371(10)
Cs1–O10	3.360(4)	Среднее	3.198
Cs1–O10	3.360(4)		
Среднее	3.235		
In–O5	2.075(4)	Ge2–O5	1.617(4)
In–O2	2.105(4)	Ge2–O11	1.652(4)
In–O8(OH)	2.148(4)	Ge2–O4	1.656(2)
In–O1(OH)	2.162(4)	Ge2–O10	1.678(4)
In–O3	2.172(4)	Среднее	1.651
In–O3	2.227(4)		
Среднее	2.148		
Ge1–O3	1.660(4)	Ge3–O2	1.613(4)
Ge1–O6	1.672(2)	Ge3–O11	1.656(4)
Ge1–O9	1.674(4)	Ge3–O7	1.673(2)
Ge1–O10	1.681(4)	Ge3–O9	1.679(4)
Среднее	1.672	Среднее	1.655

роксенах или достаточно разнообразная последовательность операций  $-1, -1, -1, m, 2, m...$  в сложной цепочке алмазита  $\text{PbSiO}_3$  (рис. 2г). Из цепочек можно вывести ленты различной рядности и слои. Так, в результате соединения двух пироксеновых цепочек, в которых вершины тетраэдров ориентированы в одну сторону, образуется хорошо известная амфиболовая лента  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$ , для силиката  $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$  известны трехрядные ленты с формулой аниона  $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_{\infty}$  [1]. Во всех этих случаях цепочки в лентах связаны зеркальной плоскостью  $m_y$ , параллельной оси цепочек. Тот же способ соединения амфиболовых лент приводит к формированию слюдяного слоя  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{\infty}$ . В нем помимо пироксеновых цепочек в перпендикулярном направлении можно выделить цепочки тетраэдрических диортогрупп (рис. 3а).

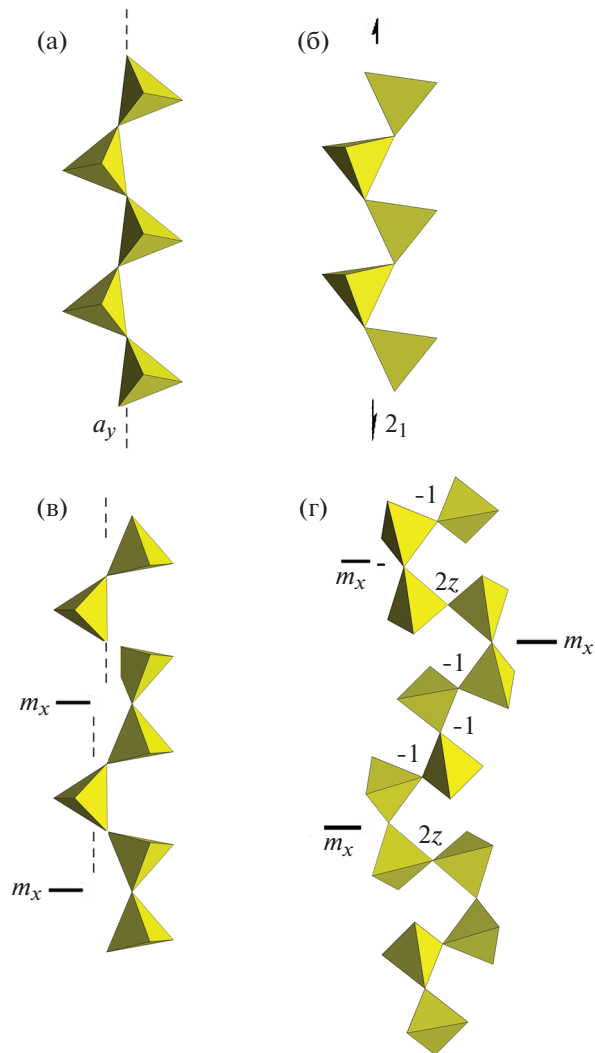
Вариации цепочек в отношении симметричных особенностей чередования тетраэдров, а также чередования цепочек приводят к образованию различных сложных слоев. В палыгорските  $\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  имеются двухрядные, а в сепиолите  $\text{Mg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – трехрядные ленты, в которых обычные пироксеновые цепочки размножены элементами симметрии  $m_y, -1, m_y, -1...$  (палыгорскит) или  $m_y, m_y, 2_x, m_y, m_y, ...$  (сепиолит) [12] (рис. 3б, 3в). Связывание полярных слюдяных слоев зеркальной плоскостью  $m_z$  и обобществление апикальных вершин тетраэдров



**Рис. 1.** Кристаллическая структура I: а – проекция на плоскость  $ac$ , на вставке – цепочка октаэдров вдоль оси  $b$ ; б – проекция тетраэдрического слоя на плоскость  $bc$ . Показаны элементы симметрии,  $(Si,Ge)O_4$ -тетраэдры,  $InO_6$ -октаэдры, шариками обозначены атомы Cs и молекулы воды.

приводят к образованию неполярного двухэтажного слоя, известного в структуре  $\alpha$ -цельзиана  $Ba[Al_2Si_2O_8]$  [12]. В слое антигорита  $Mg_{24}Si_{17}(OH)_{31}O_{42.5}$  пироксеновые цепочки сложные и содержат  $7 + 7$  тетраэдров двух ориентаций на периоде повторяемости, а цепочки с одинаковой ориентацией тетраэдров составлены из диортогрупп и перпендикулярны первым цепочкам.

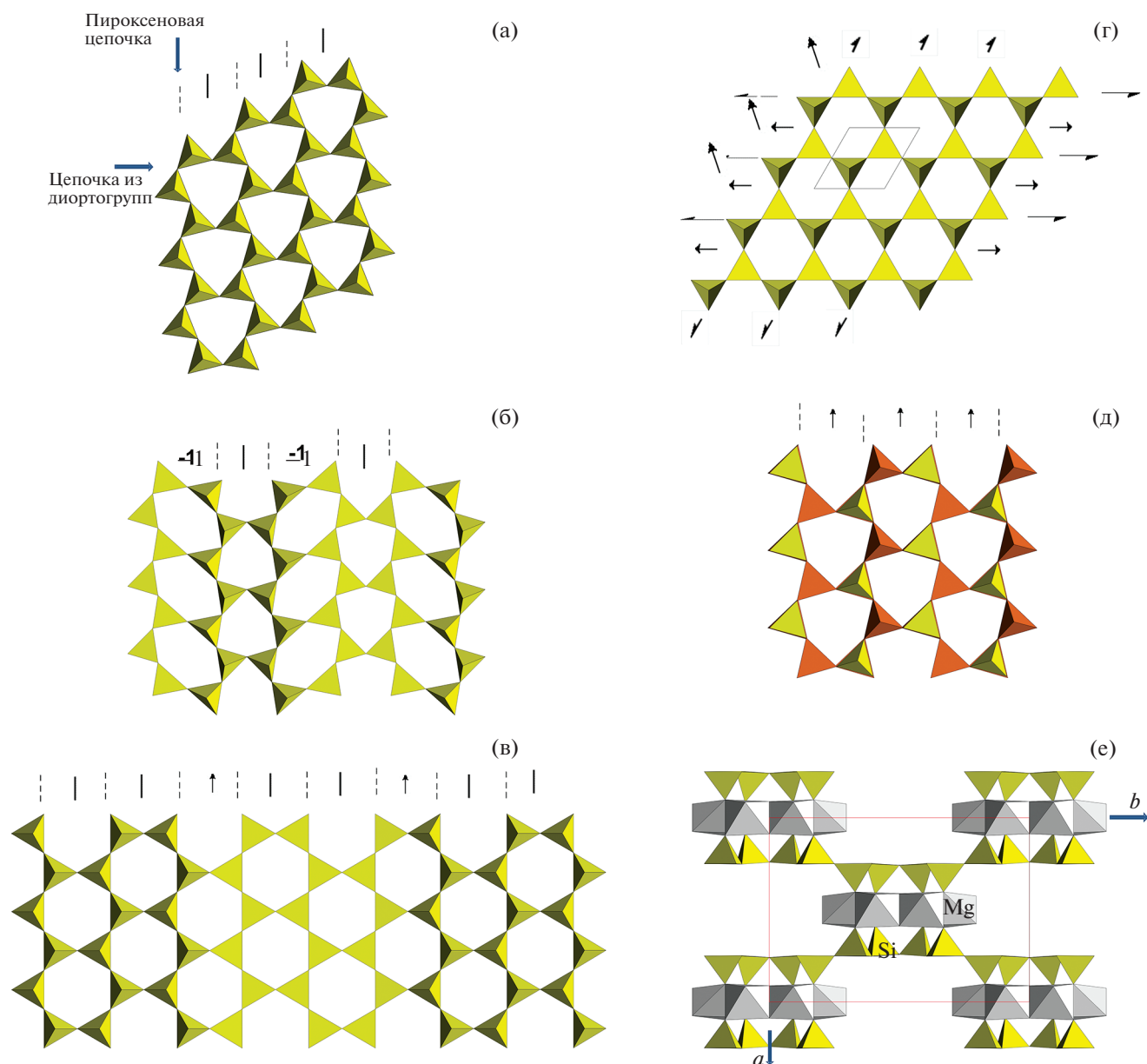
Размножение цепочек с ориентацией тетраэдров через один, как в  $Ba_2[Si_2O_6]$ , в слою и далее в каркас приводит к структурному типу тридимита  $SiO_2$  (рис. 3г), он ошибочно описан как гипотети-



**Рис. 2.** Разнообразные цепочки: а – пироксеновая, б –  $Ba_2Si_2O_6$ , в – волластонитовая, г – аламоситовая. Показаны тетраэдры и размножающие элементы симметрии.

ческий (рис. 57 в [9]). Калсилит  $KAlSiO_4$ , в котором один из  $SiO_4$ -тетраэдров заменен на  $AlO_4$ -тетраэдр и входят атомы К для компенсации заряда, подобен тридимиту. В слое  $RbAlSiO_4$  (рис. 3д) цепочки отличаются от тридимитовых, поскольку размножение двойко ориентированных тетраэдров отвечает оси  $2_1$ , что также приводит к образованию каркаса, но иного, чем в тридимите. Каркасы тридимита и кристобалита, принадлежащих единому семейству, были проанализированы в [10]. Отметим, что основные структурные типы слоевых и каркасных радикалов построены на основе простейших цепочек.

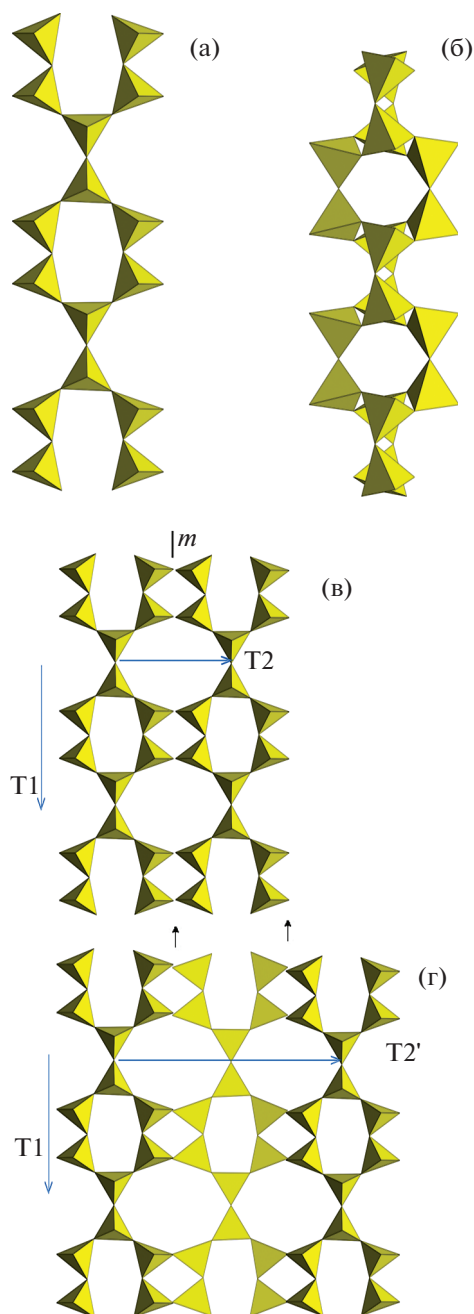
Найденный в структуре Cs,In-силиката-германата слой оригинален, хотя имеет определенное сходство с минеральными представителями слоистых силикатов. Сравнение “сердечников” из ок-



**Рис. 3.** Тетраэдрические слои: а – слюдяной, б – палыгорскитовый, в – сепиолитовый, г – тридимитовый (KAlSiO<sub>4</sub>), д – RbAlSiO<sub>4</sub>, палыгорскитовые слои и “сердечники”, е – вид сбоку. Показаны тетраэдры и размножающие элементы симметрии.

тетраэдрических лент с обрамляющими их тетраэдрами в новой структуре с лентами в сепиолите и палыгорските (рис. 3е) показывает, что в отличие от минералов они наклонены под углом  $\sim 35^\circ$  по отношению друг к другу. Наиболее вероятно это обусловлено вхождением крупного Cs в каркас. При выделении в слое простейших цепочек типа пироксеновых, параллельных оси *c* (рис. 1б), видно, что в них чередуются три тетраэдра одной и три тетраэдра другой ориентации по сравнению с антигоритом (7 + 7). Сочленение таких цепочек происходит в результате действия зеркальной

плоскости  $m_x$ , как и в слое антигорита. В то же время можно выделить цепочки чередующихся пар тетраэдров, параллельные оси *b* (рис. 1б), как это обсуждалось выше. Такие цепочки известны в минерале дирите [14] (рис. 4а), а также найдены в трубчатых кремнекислородных радикалах в минерале нарсарсуките [15] (рис. 4б) и синтетическом K<sub>2</sub>Cu[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] [16]. Слой в исследованной структуре является результатом соединения таких цепочек не зеркальной плоскостью, как это характерно для рассмотренных ранее примеров, а осью  $2_{1y}$ , т.е. результатом изменения ориентации



**Рис. 4.** Цепочка дирита (а), нарсарсукиита (б) и гипотетические слои на основе диритовых цепочек: сочленение зеркальной плоскостью  $m$  (в) и осью 2 (г).

тетраэдров относительно плоскости слоя со сдвигом (рис. 1б). Операция, отвечающая зеркальной плоскости  $m$ , как в слюдах, или оси 2, как в сепиолите и палыгорските, позволяет сконструировать на базе диритовых цепочек гипотетические сложные слои с восьмерными, шестерными и четверными кольцами (рис. 4в, 4г). Структуры с подобными анионными радикалами могут быть как упорядоченными, так и демонстрировать опреде-

ленный беспорядок (набор чередующихся разноразмерных симметрических операций).

## ВЫВОДЫ

Синтезирован и структурно исследован новый силикат-германат  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})_2(\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7})_2(\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Слоевой радикал имеет сходство со слоями в минералах антигорите, палыгорските и сепиолите. В новом слоевом радикале слои гофрированы из-за вхождения в структуру крупных катионов Cs, “сердечники” составлены из октаэдров, обрамленных с обеих сторон тетраэдрами, что характерно для слоистых минералов. В качестве строительной единицы нового слоя можно выделить цепочку минерала дирита либо усложненную пироксеновую цепочку с тетраэдрами различной ориентации. Сочленение диритовых цепочек в слой осуществляется винтовой осью  $2_1$ . Исходя из структуры сложных пироксеновых цепочек можно заключить, что слои образуются в результате действия зеркальной плоскости  $m$ . Топология слоя характеризуется шестерными кольцами-окнами, характерными для большинства простейших слоев. Используя диритовую цепочку и симметричные способы ее сочленения в слой, можно сконструировать новые слои с восьмерными, шестерными и четверными кольцами. Соединения с предсказанными гипотетическими радикалами могут быть синтезированы или найдены в природе. Предложенный метод достаточно прост, нагляден и обладает большими возможностями в отношении предсказания структур.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных и введение необходимых поправок, С.Ю. Стефановичу за измерение сигнала генерации второй гармоники, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 17-03-000886а, 18-33-01129 мол\_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liebau F.* Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding, and Classification. 1985. 410 p.
2. *Пушаровский Д.Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
3. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011. I version.
4. *Belokoneva E.L., Morozov I.A., Volkov A.S. et al.* // Solid. State Sci. 2018. V. 78. P. 69.

5. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 884.
6. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 228.
7. Agilent Technologies (2014) CrysAlisPro Software system, version 1.171.37.35, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.
8. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008.V. 64. P. 112.
9. Hawthorn F.C., Uvarova Yu.A., Sokolova E. // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 3.
10. Dornberger-Schiff K. // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. B. 3. S. 1.
11. Belokoneva E.L. // Crystallogr. Rev. 2005. V. 11. P. 151.
12. Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 49. С. 897.
13. Аль-Ама А.Г., Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. С. 569.
14. Fleet M.E. // Am. Mineral. 1977. V. 62. P. 990.
15. Peacor D.R., Buerger M.J. // Am. Mineral. 1962. V. 47. P. 539.
16. Kawamura K., Iiyama J.T. // Bull. Mineral. 1981. V. 104. P. 387.