

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИЛИКАТ-ГЕРМАНАТ $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – АНАЛОГ
ПРИРОДНОГО ЦИРКОНОСИЛИКАТА КОСТЫЛЕВИТА
 $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ © 2020 г. О. В. Реутова¹, 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 25.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 16.04.2020 г.

Методом гидротермального синтеза получены кристаллы нового силиката-германата $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 6.5548(6)$, $b = 11.6946(10)$, $c = 13.0203(11)$ Å, $\beta = 102.774(1)^\circ$. Структура аналогична структуре природного цирконосиликата костылевита $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P2_1/c$) при замене атомов Zr на In, части K на Ba и вхождении в SiO_4 -тетраэдры изоморфной примеси атомов Ge. Шестерные тетраэдрические кольца из $(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$ -тетраэдров соединены InO_6 -октаэдрами в смешанный каркас, в пустотах которого располагаются крупные катионы. Различие в записи групп связано лишь с выбором координатных осей и, соответственно, установки той же моноклинной группы.

DOI: 10.31857/S0023476120050197

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты – самые распространенные в земной коре минералы, они хорошо изучены. Структурная кристаллохимия и систематика данного класса изложены в [1, 2], где проанализированы разнообразные комбинации кремнекислородных тетраэдров – от простейших изолированных группировок до сложнейших каркасов. Силикаты не только известны в природе, но и синтезированы с добавлением различных металлов. Важные в приложении свойства кристаллов обуславливают к ним большой интерес. Элемент германий представляет собой аналог кремния, однако как более крупный катион демонстрирует двоякую координацию: тетраэдрическую и октаэдрическую, которая для кремния достижима лишь при высоких давлениях. Для обоих элементов возможны как индивидуальные химические соединения, так и соединения с изоморфными замещениями в общей тетраэдрической позиции. Это силикаты-германаты, среди которых известны аналоги минералов санборнита, миларита, альбита, перриерита, фармакоцидериита, рихтерита, апатита, граната, сфена, а также разнообразных цеолитов [3]. Недавно были синтезированы и структурно изучены новые представители силикатов-германатов: $\text{Cs}_2\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_2\text{O}_7]$ [4], $\text{Pb}_8\text{K}_{1.68}\text{Na}_{0.32}[(\text{Ge}_{0.65}\text{Si}_{0.35})_2\text{O}_7]_3$ – силикато-германатный аналог минерала назонита [5], полярный германато-силикат $\text{K}_{1.46}\text{Pb}_{1.54}\text{Ca}[(\text{Ge}_{0.23}\text{Si}_{0.77})_3\text{O}_9](\text{OH})_{0.54} \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$ с волластонитовой цепочкой и

широким изоморфизмом [6], а также $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]. Данное соединение обладает оригинальным строением, оно включает в себя новый тетраэдрический силикато-германатный слой, что определяет интерес к продолжению исследований силикатов-германатов индия. В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза и исследования кристаллической структуры нового силиката-германата $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). Проведено сопоставление с изоструктурным минералом костылевитом $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также минералом петараситом $\text{Na}_5\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Кристаллы $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) получены в гидротермальных условиях из исходных компонентов $\text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{In}(\text{NO}_3)_3 : \text{SiO}_2 : \text{GeO}_2$, взятых в массовых соотношениях 1 : 1 : 2 : 1. Шихту заливали водой, массовое отношение жидкой и твердой фазы составляло 1 : 5. В качестве минерализаторов в растворе присутствовали ионы K^+ , Cl^- за счет добавления хлорида калия в концентрации 15 мас. %. Синтез проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $T = 280^\circ\text{C}$ и $P \sim 100$ атм. Нижний

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$

| Химическая формула | $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ |
|--|---|
| <i>M</i> | 1124.46 |
| Сингония, пр. гр., <i>Z</i> | Моноклинная, $P2_1/n$, 2 |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å | 6.5548(6), 11.6946(10), 13.0203(11) |
| β , град | 102.774(1) |
| <i>V</i> , Å ³ | 973.38(15) |
| <i>D_x</i> , г/см ³ | 3.837 |
| Излучение; λ , Å | MoK α ; 0.71073 |
| μ , мм ⁻¹ | 8.970 |
| <i>T</i> , К | 293 |
| Размер образца, мм | 0.2 × 0.1 × 0.05 |
| Дифрактометр | Brucker SMART APEX II |
| Тип сканирования | Ω |
| θ_{max} , град | 28.883 |
| Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | $-8 \leq h \leq 8$, $-15 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 16$ |
| Количество рефлексов измеренных/независимых с $I \geq 1.96\sigma/R_{ур}$ | 11493/2347/0.0208 |
| Метод уточнения | МНК по $F^2(hkl)$ |
| Весовая схема | $1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0177P)^2]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$ |
| Число параметров | 145 |
| <i>R_{all}</i> | 0.0245 |
| <i>R_{gt}</i> , <i>R_{wgt}</i> | 0.0236, 0.0727 |
| <i>S</i> | 2.579 |
| $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э/Å ³ | -1.829/1.065 |
| Программы | SHELX |

предел температуры был 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 промывали водой.

В опыте присутствовало большое количество белой рыхлой шихты, в которой были обнаружены бесцветные прозрачные призматические кристаллы, веерообразные сростки вплоть до мутноватых белесых сферолитов. Выход кристаллов составлял ~50%. Их состав был определен на двух образцах – призматических сростках и сферолитах – с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронном уровне

комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие в обеих разновидностях атомов In, Ba, K, Ge и Si, что подтвердило однофазность образцов.

Параметры ячейки монокристалла, представлявшего собой уплощенную призму (0.2 × 0.1 × 0.05 мм), определены на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. В базе данных ICSD [3] был найден минерал костылевит $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ с близкими параметрами моноклинной ячейки. С учетом различия составов представляло интерес провести уточнение структуры и подтвердить структурную аналогию.

Рентгеноструктурное исследование. Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей для исследования структуры I получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Brucker SMART APEX II с CCD-детектором, графитовым монохроматором (излучение MoK α) и низкотемпературной приставкой для сбора данных при $T = 180$ К. Обработка данных выполнена с использованием программ APEX2. Была выбрана пр. гр. $P2_1/n$ – нестандартная установка пр. гр. $P2_1/b$ центросимметричного минерала-аналога костылевита.

По программе SHELXS [8] прямыми методами найдены позиции тяжелых атомов: двух атомов Ba, трех атомов K и одного атома Si. Координационное окружение катионов атомами O, выявленными из разностных синтезов (всего было выявлено 10 позиций), показало, что Ba2 представляет собой атом In, K1, K2, K3 оказались атомами Si, а позиция Si отвечала атому K. Тепловые атомные смещения Si в тетраэдрических позициях различались, были занижены, а межатомные расстояния завышены, что указывало на изоморфное вхождение в них атомов Ge, выявленных при определении состава. Различались также межатомные расстояния. Для каждой из позиций последовательно определено соотношение атомов Si : Ge путем варьирования с шагом 0.05. Минимальному фактору расхожимости, полученному при уточнении моделей, отвечали составы Si1 – (Si_{0.7}Ge_{0.3}), Si2 – (Si_{0.8}Ge_{0.2}), Si3 – (Si_{0.9}Ge_{0.1}). Однако формула обладала избыточным отрицательным зарядом. Оценка баланса валентных усилий показала, что большинство атомов входит в координацию тетраэдров, являясь мостиковыми или не мостиковыми атомами O, атом O10 входил в координацию лишь двух атомов Ba, т.е. был молекулой воды. Формула $KBaIn(Si_{0.8}Ge_{0.2})_3O_9 \cdot H_2O$ подобна формуле костылевита $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ и идентична ему при удвоении количества атомов. Итоговая формула $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$, $Z = 2$.

Поглощение в кристалле с учетом его малых размеров было пренебрежимо мало. Заключи-

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| Атом | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$ |
|------------------------|--------------|-------------|------------|--------------------------------|
| Ba | 0.20149(4) | 0.56151(2) | 0.40376(2) | 0.01256(9) |
| K | 0.70694(15) | 0.10891(11) | 0.39879(8) | 0.0210(2) |
| In | 0.10128(4) | 0.29292(2) | 0.22921(2) | 0.00486(9) |
| Si1* | 0.28797(11) | 0.24446(6) | 0.21648(4) | 0.00414(15) |
| Si2** | -0.07216(13) | 0.81430(7) | 0.33353(7) | 0.00622(17) |
| Si3*** | 0.31804(15) | 0.53397(8) | 0.15802(7) | 0.00557(19) |
| O1 | 0.0872(4) | 0.7408(3) | 0.2803(2) | 0.0089(6) |
| O2 | 0.1360(5) | 0.4719(3) | 0.2028(2) | 0.0098(6) |
| O3 | -0.0966(5) | 0.7438(3) | 0.4419(2) | 0.0106(6) |
| O4 | 0.0299(5) | 0.9386(2) | 0.3821(3) | 0.0117(6) |
| O5 | 0.5204(5) | 0.2632(3) | 0.5652(2) | 0.0109(6) |
| O6 | 0.4644(5) | 0.6152(2) | 0.2452(2) | 0.0111(6) |
| O7 | 0.2158(5) | 0.6074(3) | 0.0519(2) | 0.0117(6) |
| O8 | 0.2255(4) | 0.3350(3) | 0.3917(2) | 0.0092(6) |
| O9 | -0.2959(5) | 0.8345(3) | 0.2538(3) | 0.0146(7) |
| O10 (H ₂ O) | 0.2264(5) | 0.5064(3) | 0.6156(3) | 0.0196(7) |

Примечание. Заселенности позиций: * Ge = 0.3, Si = 0.7, ** Ge = 0.2, Si = 0.8, *** Ge = 0.1, Si = 0.9.

тельное уточнение позиционных и анизотропных тепловых смещений атомов выполнено методом наименьших квадратов с использованием комплекса программ SHELXL [8] с учетом аномального рассеяния Mo-излучения и путем варьирования весовой схемы. Все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, а межатомные расстояния отвечали стандартным для найденных сортов 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 имеется в Кембриджском банке данных (CSD № 1992423).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура. Анионный радикал – шестерное кольцо в новом силикате-германате $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2\{[(\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3})(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})]_2\text{O}_{18}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – сформирован тремя независимыми тетраэдрами, которые слегка различаются заполнением позиций атомами Ge и Si с расстояниями, стандартными для данных сортов (табл. 2, 3). Далее они объединены вершинами изолированных InO_6 -октаэдров в каркас (рис. 1а) (расстояния In–O равны 2.119–2.185 Å). В крупных овальных каналах структуры с поперечными сечениями $\sim 6 \times 4.8$ Å, сформированных тетраэдрами и октаэдрами, располагаются катионы Ba, координированные атомами O на расстояниях до 3.034 Å (координационные числа 8 и 6), причем в координацию входят

Таблица 3. Основные межатомные расстояния d между катионами и анионами в структуре $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| Связь | Расстояние, Å | Связь | Расстояние, Å |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Ba–O1 | 2.647(3) | K–O2 | 2.838(3) |
| Ba–O8 | 2.661(3) | K–O4 | 2.949(3) |
| Ba–O5 | 2.714(3) | K–O7 | 2.979(3) |
| Ba–O2 | 2.762(3) | K–O4 | 3.041(3) |
| Ba–O10 | 2.802(3) | K–O1 | 3.090(3) |
| Ba–O10 | 2.872(4) | K–O6 | 3.153(3) |
| Ba–O3 | 3.006(3) | K–O7 | 3.213(3) |
| Ba–O6 | 3.034(3) | K–O5 | 3.038(3) |
| Среднее Ba–O | 2.812 | Среднее K–O | 3.038 |
| In–O9 | 2.118(3) | Si2–O9 | 1.616(3) |
| In–O2 | 2.142(3) | Si2–O1 | 1.621(3) |
| In–O8 | 2.149(3) | Si2–O4 | 1.665(3) |
| In–O1 | 2.161(3) | Si2–O3 | 1.672(3) |
| In–O6 | 2.164(3) | Среднее Si2–O | 1.644 |
| In–O5 | 2.185(3) | | |
| Среднее In–O | 2.153 | | |
| Si1–O8 | 1.636(3) | Si3–O2 | 1.612(3) |
| Si1–O5 | 1.636(3) | Si3–O6 | 1.621(3) |
| Si1–O7 | 1.690(3) | Si3–O7 | 1.639(3) |
| Si1–O3 | 1.699(3) | Si3–O4 | 1.655(3) |
| Среднее Si1–O | 1.665 | Среднее Si3–O | 1.632 |

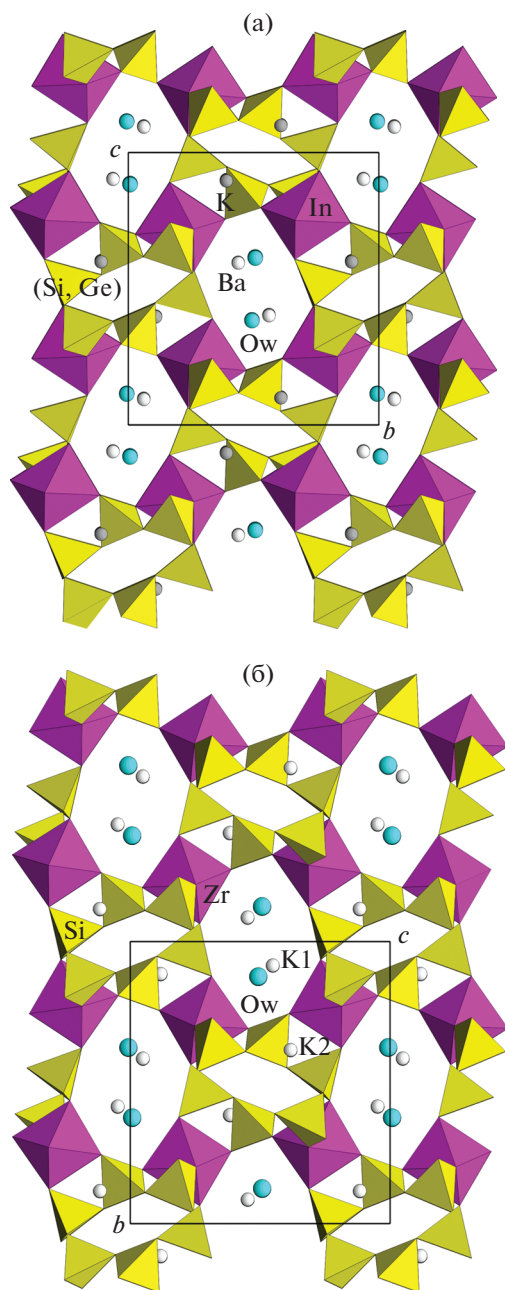


Рис. 1. Кристаллические структуры $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и костылевита $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б) в аналогичных проекциях, показывающих идентичность смешанных каркасов. Показаны InO_6 - и ZrO_6 -октаэдры; SiO_4 -, $(\text{Si,Ge})\text{O}_4$ -тетраэдры; шариками обозначены атомы К, Ва и молекулы воды.

две молекулы воды, находящиеся в тех же полостях (рис. 1а). Атомы К находятся на стенках более узких каналов второго типа, обрамленных кремнекислородными кольцами. В проекции вдоль самой короткой оси a ячейки хорошо видно, что новый силикат-германат подобен костылевиту $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9] (рис. 1б) с учетом

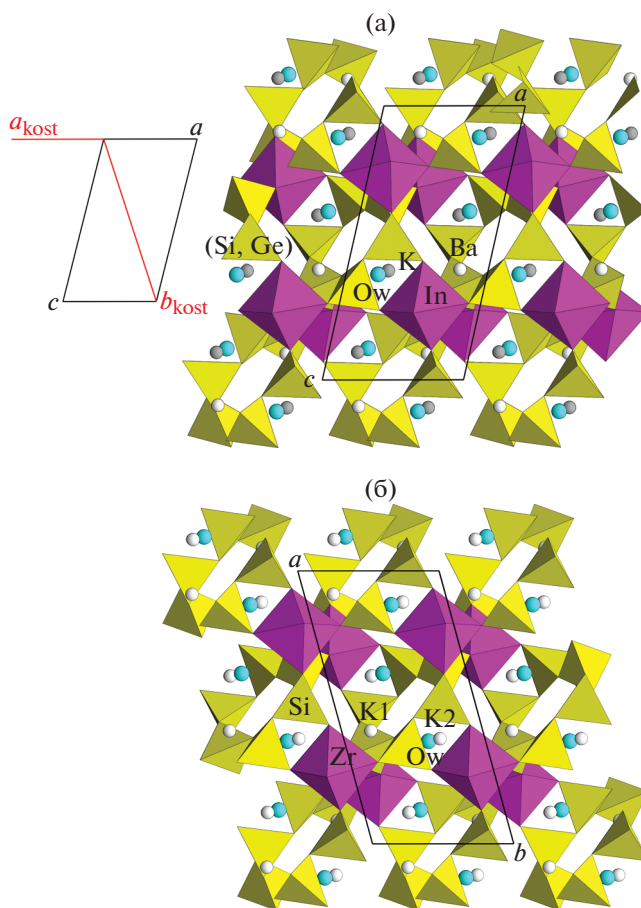


Рис. 2. Проекция вдоль осей моноклинности в структурах $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и костылевита $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б). Показаны InO_6 - и ZrO_6 -октаэдры, SiO_4 -, $(\text{Si,Ge})\text{O}_4$ -тетраэдры; шариками обозначены атомы К, Ва и молекулы воды. Показана связь ячеек в двух установках одинаковой моноклинной пространственной группы.

замены Zr на In, изоморфизма в тетраэдрах $(\text{Si,Ge})\text{O}_4$, а также заполнения более крупных каналов атомами Ва вместо части атомов К и молекулами воды. Меньшие в сечении каналы заняты атомами К в обеих структурах. Различие в установках пространственных групп связано с выбором координатных осей (рис. 2а). При выборе в качестве координатной оси c новой фазы диагонали ячейки костылевита и смене оси моноклинности c костылевита на b исследуемой фазы (в обоих случаях правые тройки координатных осей) группа меняется от $P112_1/b$ у костылевита до $P12_1/n1$ для силиката-германата. Параметры костылевита $a = 6.565$, $b = 13.171$, $c = 11.727$ Å, $\gamma = 105.3^\circ$ отвечают параметрам новой фазы $a = -a_{\text{кост}}$, $b = c_{\text{кост}}$ и $c = a_{\text{кост}} + b_{\text{кост}}$ (табл. 1) с соответствующей сменой угла моноклинности γ на β .

Сопоставление с близким по составу и исследованным недавно силикат-германатом

$\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7] показывает, что в его структуре также имеется смешанный каркас, однако он образован InO_6 -октаэдрами и гофрированными слоями $(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ -тетраэдров. Атомы Cs и молекулы воды заполняют более крупные по сравнению с новым соединением каналы каркаса. К данной группе можно также отнести близкий по химической формуле минерал петарасит $\text{Na}_5\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10]. Он, как и рассмотренный минерал костылевит и его новый аналог синтетический силикат-германат, имеет в структуре тот же анионный радикал: шестерное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, соединенное ZrO_6 -октаэдрами в смешанный каркас. Однако параметры ячейки заметно отличаются: $a = 10.796$, $b = 14.493$, $c = 6.623$ Å, $\beta = 113.2^\circ$, пр. гр. $P12_1/m1$. Замена крупных атомов К (Ba) на более мелкий Na, по-видимому, играет важную роль и приводит к структурной перестройке: кольца обладают зеркальной плоскостью m , расположение связывающих октаэдров также ей подчиняется, и итоговый смешанный каркас иной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и структурно исследован новый силикат-германат $\text{KBaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Анионный радикал представлен шестерными кольцами, объединенными в смешанный каркас InO_6 -октаэдрами, структура аналогична структуре минерала костылевита $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Новый член данного структурного типа иллюстрирует его достаточно широкие возможности в отношении гетеровалентного изоморфизма, причем несколько более крупный In^{3+} , нежели Zr^{4+} , коррелирует в структуре с вхождением более

крупного Ge в SiO_4 -тетраэдр, что позволяет сохранить устойчивость каркаса с крупными атомами Ba и K в пустотах. Вхождение Na в петарасит $\text{Na}_5\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с аналогичной формулой заметно меняет структуру и топологию каркаса.

Авторы выражают благодарность С.М. Аксенову за помощь в получении экспериментальных данных, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liebau F.* Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding, and Classification. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1985. 410 p.
2. *Пуцаровский 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. *Белоконева Е.Л., Реутова О.В., Димитрова О.В., Волков А.С.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 575.
8. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
9. *Илюшин Г.Д., Хомяков А.П., Шумяцкая Н.С. и др.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. С. 860.