

УДК 548.3

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫДЕЛЕНИЮ ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИЛИКАТАХ ДВУХВАЛЕНТНОГО СВИНЦА

© 2021 г. Т. А. Еремина^{1,*}, Е. Л. Белоконева¹, Н. Н. Еремин¹, Е. И. Марченко¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: t_eremina@list.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 22.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

С помощью метода валентности связи и полиэдров Вороного–Дирихле проведен кристаллохимический анализ семи структур синтетических и природных силикатов свинца: Pb_2SiO_4 , $Pb_{11}Si_3O_{17}$, $Pb_3Si_2O_7$, $\{Pb_4(O(OH)_2)\}_2[SiO_4]$, $PbSiO_3$ (аламозита), $Pb_7SiO_8Cl_2$ (асисита) и $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$. Показано, что только однопараметрическое уравнение валентности связи позволяет однозначно отличить атомы кислорода, относящиеся к катионным постройкам, от атомов кислорода оксоцентрированных тетраэдров. Во всех структурах объемы OPb_4 -тетраэдров находятся в диапазоне $5.8\text{--}6.5 \text{ \AA}^3$ и обнаруживается слабая отрицательная линейная зависимость от суммы валентностей на атоме кислорода. Зафиксирована минимальная величина (12%) телесного угла для контакта $Pb\text{--}O$ в OPb_4 -тетраэдре в этой группе соединений.

DOI: 10.31857/S0023476121010069

ВВЕДЕНИЕ

В некоторых неорганических соединениях можно выделить структурные единицы (полиэдры или их объединение), координационные центры которых представлены не катионами, а анионами. Более того, такие комплексы в ряде случаев могут определять физические свойства соединения, и анион-центрированный подход — не просто геометрический изыск, а кристаллохимически оправданное представление структуры. Первые такой подход был обозначен в [1], а систематическая кристаллохимическая систематика таких комплексов была осуществлена в работах С.В. Кривовичева и С.К. Филатова [2]. Ими был проведен глубокий анализ минералов и неорганических соединений по структурному критерию, а также разработана достаточно полная кристаллохимическая систематика с привлечением теории химической связи. Основными факторами, определяющими распространенность и устойчивость анион-центрированных комплексов, являются высокая электроотрицательность, маленький размер и жесткость аниона. Поэтому среди возможных анионов со значительным отрывом лидирует кислород в тетраэдрической координации катионов как в силу своей высокой распространенности, так и максимально подходящий по совокупности перечисленных выше

свойств. Наиболее востребованными в случае оксоцентрированных тетраэдрических комплексов оказываются катионы, валентность которых, нормированная на их характерное координационное число, составляет около $0.5 e$, что позволяет кислороду иметь формальную валентность, равную -2 . Проведенный анализ катионов показывает, что наиболее распространенными лигандами кислорода являются Cu^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{3+} , Hg^{2+} , Y^{2+} , Pb^{2+} , $PЗЭ^{3+}$ (**РЗЭ** — редкоземельные элементы) [2], среди которых выделяются катионы с неподеленной электронной парой. Стереоактивная неподеленная электронная пара, играя роль одного из лигандов катиона, формирует его асимметричный полиэдр, что как нельзя лучше благоприятствует появлению устойчивых анион-центрированных комплексов.

Отметим, что представление структуры в анион-центрированном аспекте кристаллохимически оправдано в случае, когда анион-центрированный комплекс играет ведущую роль в структуре — определяет анизотропию физических свойств соединения. Однако, как было показано в [2], физически обосновано использование анион-центрированного описания структуры лишь при наличии экспериментальных данных о такой анизотропии, например тепловом расширении. Методики выбора анион-центрированного опи-

сания структуры на основе только кристаллографической информации пока не существует, поэтому анализ кристаллической структуры на предмет возможного наличия в ней анион-центрированного мотива остается достаточно индивидуальной и творческой процедурой.

Целью настоящего исследования был кристаллохимический анализ группы силикатов свинца, направленный на выявление простых и наглядных индикаторов выделения анион-центрированных построек. Данная группа силикатов является, несмотря на свою немногочисленность, достаточно удобной для исследования, так как некоторые ее члены могут быть представлены комбинацией анион- и катион-центрированных группировок.

МЕТОДЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для кристаллохимического анализа структур были использованы два независимых подхода — метод валентности связи [3] и анализ геометрических характеристик полиэдров Вороного—Дирихле (ПВД) с помощью многоцелевого пакета TOPOSPRO [4].

Метод валентности связи, основанный на модифицированном втором правиле Полинга, уже несколько десятилетий с успехом используется для анализа кристаллических структур. Среди важнейших задач, решаемых этим методом, можно выделить определение корректности решения кристаллической структуры; валентности катиона (например, [5]), координационных чисел [6], идентификацию ОН-групп и молекул воды [7]. Детальное теоретическое обоснование современного состояния метода приведено в [8–10]. В основе метода [3] лежит условие соблюдения локального баланса “валентностей связей”, согласно которому в стабильной кристаллической структуре должно приближенно выполняться равенство:

$$V_j = \sum_i s_{ij}, \quad (1)$$

где V_j — формальная валентность атома j , а s_{ij} — так называемая “валентность связи” i – j . Этот термин впервые предложили ввести Донней и Альман [11] как альтернативу не зависящему от расстояния “валентному усилию” Полинга [12], определяемому как отношение валентности к координационному числу. В отличие от него “валентность связи” между атомами i и j зависит от межатомного расстояния R_{ij} и может быть описана эмпирическим уравнением вида [13, 14]:

$$s_{ij} = (R_{ij}/R_1)^{-N}, \quad (2)$$

где R_1 и N — эмпирические константы, причем R_1 — длина связи, обеспечивающая единичную валентность ($s_{ij} = 1$).

Позднее в [15] было показано, что зависимость валентности связи от межатомного расстояния более точно передает экспоненциальное выражение:

$$s_{ij} = \exp[(R_1 - R_{ij})/b]. \quad (3)$$

Значения эмпирических параметров b и R_1 для многих пар связей i – j были определены путем обработки больших массивов экспериментальных данных о неорганических структурах и табулированы в [15–20]. Последняя версия [20] содержит значения параметров уравнения (3) для 1350 уникальных атомных пар. В [15] было продемонстрировано, что в большинстве случаев b может быть приравнено к универсальной величине 0.37 \AA . Тогда в уравнении (3) остается только один эмпирический параметр — R_1 . Однопараметрическое уравнение (3) с универсальным значением $b = 0.37 \text{ \AA}$ в подавляющем большинстве случаев с успехом применяется для решения многих кристаллохимических задач уже несколько десятилетий.

Однако в последнее время стало очевидным, что существует значительное количество атомных пар, для которых в силу специфики конкретного межатомного взаимодействия (например, наличия неподеленных электронных пар, эффекта Яна—Теллера и других особенностей) универсальный параметр $b = 0.37 \text{ \AA}$ не в состоянии корректно описать наблюдаемые валентности атомов. К таким парам можно отнести U^{6+} –O и Pb^{2+} –O. Например, Кривовичевым [21] было показано, что при расчете валентности связи Pb^{2+} –O с использованием универсальных параметров суммы валентностей связей на центральных атомах кислорода в тетраэдрах OPb_4 оказывались чрезвычайно завышенными. В [21] этот эффект объясняется следствием слабых взаимодействий между катионами свинца. Для этих атомных пар были разработаны свои, заметно отличающиеся от стандартных, индивидуальные коэффициенты b и R_1 , обеспечивающие удовлетворительную сходимость баланса валентностей для этих соединений [22, 23].

В [24] были предложены уточненные на основании статистических обобщений большого массива экспериментальных данных (31 489 координационных полиэдров, 180 194 межатомных расстояний) параметры уравнения (3) для взаимодействий катион–кислород. Было показано, что предложенные уточненные значения b и R_1 для 128 пар катион–кислород обеспечивают в целом лучшее описание межатомных расстояний, чем аналогичные эмпирические параметры из более ранних работ.

В качестве альтернативного независимого подхода в настоящей работе использовали анализ

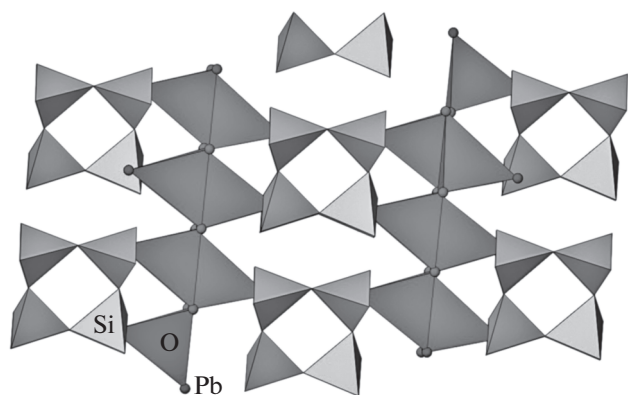


Рис. 1. Анион-центрированный и катион-центрированный мотив кристаллической структуры Pb_2SiO_4 . Тетраэдры SiO_4 светлые, тетраэдры OPb_4 темные.

геометрических характеристик ПВД с помощью программного пакета для многоцелевого кристаллохимического анализа TorosPro [4]. Полиэдры Вороного–Дирихле представляют собой многогранники, ограниченные плоскостями, перпендикулярными отрезкам, которые соединяют анализируемый атом с соседними атомами структуры, и пересекающими эти отрезки точно посередине. Для определения координационного окружения ионов кислорода, расчетов характеристик ПВД в изучаемых структурах был применен алгоритм Distances программы AutoCN, который является модификацией метода пересекающихся сфер, адаптированной для неорганических соединений. Этот алгоритм тестировали на большом числе соединений из базы данных ICSD, он показал исключительно хорошую результативность. Его суть заключается в том, что для каждого атома в исследуемой структуре строят ПВД, посредством него определяют ближайших соседей атома (образующие грани ПВД). Дополнительно для всех прямых контактов определяли телесные углы Ω из пирамид с базисной гранью ПВД, соответствующей контакту центрального атома с лигандами. Если Ω был меньше, чем определенное минимальное значение (2%), то такой контакт не классифицировали как значимое валентное взаимодействие, и такой лиганд не рассматривали в качестве атома первой координационной сферы.

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ОЦЕНКОЙ ВАЛЕНТНЫХ УСИЛИЙ НА ИОНАХ КИСЛОРОДА

Во всех структурах расстояния $\text{O}-\text{X}$ анализировали до минимальных значимых величин валентностей связей, равных $0.03e$ и принятых в качестве условной границы первой координационной сферы. Для связи $\text{O}-\text{Si}$ это значение равно

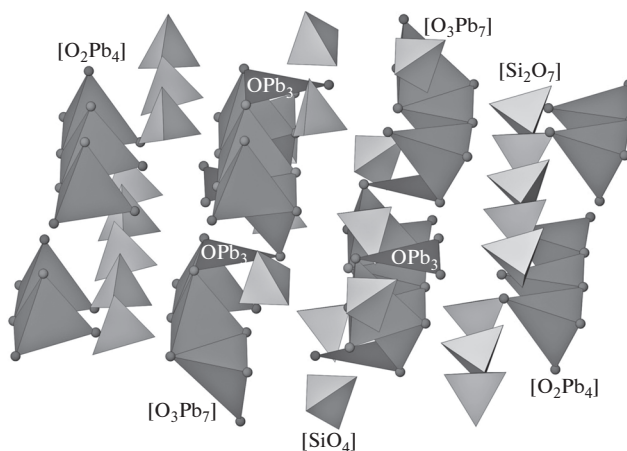


Рис. 2. Анион-центрированный и катион-центрированный мотив кристаллической структуры $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$. Тетраэдры SiO_4 светлые, тетраэдры OPb_4 и треугольники OPb_3 темные.

2.93 \AA , а для связи $\text{O}-\text{Pb}$ 3.40 \AA . Валентные усилия связи $\text{O}-\text{Pb}$ рассчитывали как со стандартными параметрами $R_1 = 2.112$, $b = 0.37 \text{ \AA}$ [15], так и с уточненными значениями $R_1 = 1.963$, $b = 0.49 \text{ \AA}$ [23] и $R_1 = 2.032$, $b = 0.442 \text{ \AA}$ [24].

В кристаллической структуре Pb_2SiO_4 (пр. гр. $A121$) [25] из 18 неэквивалентных атомов кислорода 14 участвуют в построении катион-центрированного кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, а четыре – в формировании анион-центрированной цепи $[\text{O}_4\text{Pb}_8]$ (рис. 1). Характеристики кислородных позиций кристаллической структуры приведены в табл. 1.

В кристаллической структуре $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ (пр. гр. $P\bar{1}$) [26] из 34 различных ионов кислорода 22 участвуют в построении диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, а 11 – в формировании двух разных по топологии анион-центрированных цепей: $[\text{O}_2\text{Pb}_4]$ и $[\text{O}_3\text{Pb}_7]$ (табл. 2). Цепи второго типа объединяются в слои $[\text{O}_4\text{Pb}_7]$ посредством некомпланарных треугольников $[\text{OPb}_3]$ (рис. 2).

В структуре $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) [27] выделяются диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, между которыми локализуются ионы Pb^{2+} (рис. 3). Координационные числа трех неэквивалентных катионов Pb различны и изменяются от 6 до 9. Среди четырех структурно неэквивалентных ионов кислорода (табл. 3) анион-центрированных не выявлено.

В кристаллической структуре недавно расшифрованного еще одного представителя ортосиликатов свинца $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}[\text{SiO}_4]$ [28] изолированные SiO_4 -тетраэдры также находятся среди катионов Pb (рис. 4). Структуру можно рассматривать как центрированный анионами положительно заряженный цеолитоподобный каркас

Таблица 1. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре Pb_2SiO_4

Позиция	Расстояние О–М, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $I[\text{OPb}_4]$, Å ³ ; ($V_{\text{ПВД}}$), Å ³
O1	O1–Pb	2.089	1.064	2.64	[OPb ₄] 6.135 (14.15)
		2.257	0.676	(2.13)	
		2.333	0.550	{2.34}	
		2.491	0.359		
O2	O2–Pb	2.159	0.881	2.69	[OPb ₄] 5.938 (14.02)
		2.162	0.874	(2.17)	
		2.317	0.575	{2.37}	
		2.487	0.363		
O3	O3–Si	1.654	0.922	1.71	[SiO ₄] (16.05)
	O3–Pb	2.523	0.329	(1.76)	
		2.562	0.296	{1.76}	
		2.904	0.118		
O4	O4–Si	1.648	0.937	1.57	[SiO ₄] (16.51)
	O4–Pb	2.644	0.237	(1.66)	
		2.661	0.227	{1.64}	
		2.936	0.108		
		3.132	0.063		
O5	O5–Si	1.626	0.995	1.67	[SiO ₄] (17.93)
	O5–Pb	2.635	0.243	(1.71)	
		2.662	0.226	{1.71}	
		2.694	0.207		
O6	O6–Si	1.653	0.925	1.71	[SiO ₄] (17.64)
	O6–Pb	2.554	0.303	(1.72)	
		2.602	0.266	{1.74}	
		2.684	0.213		
O7	O7–Si	1.669	0.885	2.10	[SiO ₄] (13.95)
		1.689	0.839	(2.18)	
	O7–Pb	2.812	0.151	{2.17}	
		2.825	0.146		
		3.058	0.0776		
O8	O8–Si	1.686	0.846	1.69	[SiO ₄] (19.05)
		1.686	0.846	(1.69), {1.71}	
O9	O9–Si	1.656	0.917	1.83	[SiO ₄] (19.36)
		1.656	0.917	(1.83), {1.84}	
O10	O10–Pb	2.075	1.105	2.70	[OPb ₄] 6.036 (14.22)
		2.252	0.685	(2.16)	
		2.333	0.550	{2.37}	
		2.491	0.359		
O11	O11–Pb	2.155	0.890	2.68	[OPb ₄] 6.035 (14.21)
		2.173	0.848	(2.16)	
		2.317	0.575	{2.36}	
		2.487	0.363		
O12	O12–Si	1.654	0.922	1.85	[SiO ₄] (16.05)
	O12–Pb	2.266	0.660	(1.82)	
		2.918	0.113	{1.85}	
		2.921	0.112		
		3.259	0.045		

Таблица 1. Окончание

Позиция	Расстояние O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $[OPb_4]$, Å ³ ; ($V_{ПВД}$), Å ³
O13	O13–Si	1.648	0.937	1.90	[SiO ₄] (15.72)
	O13–Pb	2.269	0.654	(1.87)	
		2.860	0.132	{1.90}	
		2.914	0.114		
		3.115	0.066		
O14	O14–Si	1.626	0.995	2.00	[SiO ₄] (17.04)
	O14–Pb	2.265	0.661	(1.92)	
		2.694	0.207	{1.96}	
		2.858	0.133		
O15	O15–Si	1.653	0.925	1.79	[SiO ₄] (17.57)
	O15–Pb	2.340	0.540	(1.76)	
		2.684	0.213	{1.78}	
		2.924	0.111		
O16	O16–Si	1.669	0.885	1.88	[SiO ₄] (15.45)
		1.689	0.839	(1.96)	
	O16–Pb	3.055	0.078	{1.95}	
		3.299	0.040		
		3.311	0.039		
O17	O17–Si	1.686	0.846	1.69	[SiO ₄] (18.92)
		1.686	0.846	(1.69), {1.71}	
O18	O18–Si	1.656	0.917	1.83	[SiO ₄] (18.84)
		1.656	0.917	(1.83), {1.84}	

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

из связанных между собой кластеров $\{O_3Pb_7\}^{8+}$, которые включают в себя три соединенных ребрами $[OPb_4]^{6+}$ -тетраэдра с одной общей вершиной. В этой структуре два атома кислорода относятся к кремнекислородной подструктуре, а один – к анион-центрированному каркасу (табл. 4).

Редкий минерал – силикат свинца аламозит $PbSiO_3$ (пр. гр. $P12/n1$) – был обнаружен в районе г. Аламоз (Мексика). Кристаллическая структура минерала была расшифрована в [29] и уточнена с использованием синтетического аналога [30]. Авторы отметили уникальность и примечательность этой структуры, в основе которой выделяются бесконечные цепочки связанных вершинами кремнекислородных тетраэдров SiO_4 с рекордно высоким значением трансляционной периодичности цепочки 12. Анион-центрированные комплексы в структуре не выявлены (табл. 5).

Кристаллическая структура асисита – минерала, обнаруженного в Намибии, – уточнена в [31]. Структура минерала (пр. гр. $I4/mmm$), идеализированная формула которого $Pb_7Si_8Cl_2$, также может быть отнесена к объектам настоящего анализа. Тем не менее структурное положение Si бы-

ло определено только приблизительно, исходя из его присутствия в исследуемом образце и наличия неполной заселенности позиции Pb. Авторы работы предположили заселенность 25% атомами Si

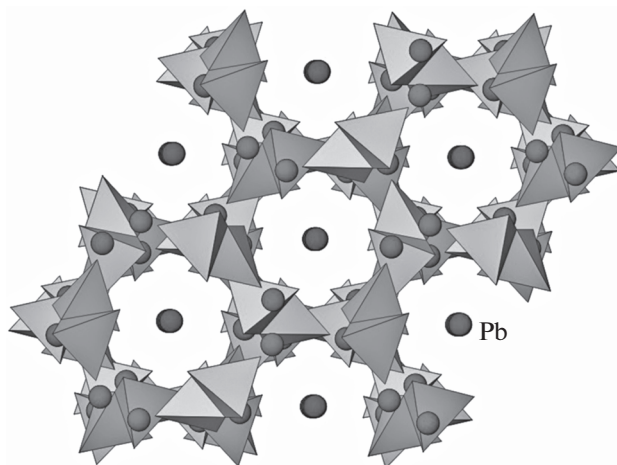


Рис. 3. Кристаллическая структура $Pb_3Si_2O_7$ в плоскости, перпендикулярной оси z . Выделены тетраэдры SiO_4 , атомы Pb показаны в виде шаров.

Таблица 2. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $\langle OPb_4 \rangle$, Å ³ ; $(V_{ПВД})$, Å ³
O1	O1–Pb	2.222	0.743	2.50	[OPb ₄] 6.030 (14.29)
		2.261	0.669	(2.06)	
		2.307	0.590	{2.25}	
		2.372	0.495		
O2	O2–Pb	2.183	0.825	2.55	[OPb ₄] 6.105 (14.85)
		2.266	0.660	(2.09)	
		2.293	0.613	{2.28}	
		2.409	0.448		
O3	O3–Si	1.600	1.067	2.19	[SiO ₄] (14.93)
		1.617	1.019	(2.21)	
	O3–Pb	2.954	0.103	{2.21}	
O4	O4–Si	1.670	0.883	1.82	[SiO ₄] (16.63)
		2.260	0.670	(1.78)	
	O4–Pb	2.767	0.170	{1.82}	
	3.110	0.067			
	3.333	0.037			
O5	O5–Si	1.742	0.727	1.88	[SiO ₄] (16.93)
		2.193	0.803	(1.75)	
	O5–Pb	2.658	0.229	{1.83}	
	2.872	0.128			
O6	O6–Si	1.723	0.765	1.80	[SiO ₄] (17.75)
		2.218	0.751	(1.69)	
	O6–Pb	2.689	0.210	{1.75}	
	3.068	0.075			
O7	O7–Si	1.610	1.039	1.87	[SiO ₄] (16.65)
		2.370	0.498	(1.88)	
	O7–Pb	2.659	0.228	{1.89}	
	3.108	0.068			
	3.276	0.043			
O8	O8–Si	1.613	1.030	1.90	[SiO ₄] (16.60)
		2.523	0.329	(1.90)	
	O8–Pb	2.587	0.277	{1.92}	
	2.603	0.265			
O9	O9–Si	1.580	1.126	2.03	[SiO ₄] (15.97)
		2.394	0.467	(2.00)	
	O9–Pb	2.571	0.289	{2.02}	
	2.820	0.148			
O10	O10–Pb	2.184	0.823	2.68	[OPb ₄] 5.937 (14.26)
		2.273	0.647	(2.18)	
		2.292	0.615	{2.38}	
		2.304	0.595		
O11	O11–Pb	2.174	0.846	2.52	[OPb ₄] 6.106 (15.72)
		2.192	0.806	(2.07)	
		2.411	0.446	{2.25}	
		2.427	0.427		
O12	O12–Pb	2.051	1.179	2.23	[OPb ₃] (17.69)
		2.325	0.562	(1.79)	
		2.443	0.409	{1.96}	
		3.059	0.077		

Таблица 2. Продолжение

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$
O13	O13–Pb	2.194	0.801	2.67	[OPb ₄]
		2.235	0.717	(2.17)	5.845
		2.246	0.696	{2.38}	(14.37)
		2.400	0.459		
O14	O14–Si	1.610	1.039	2.11	[SiO ₄]
	O14–Pb	2.278	0.638	(2.03)	(15.74)
		2.584	0.279	{2.07}	
		2.795	0.158		
O15	O15–Si	1.621	1.008	1.71	[SiO ₄]
	O15–Pb	2.657	0.229	(1.80)	(15.93)
		2.705	0.201	{1.78}	
		2.732	0.187		
O16	O16–Si	1.562	1.182	1.92	[SiO ₄]
	O16–Pb	2.425	0.429	(1.92)	(17.46)
		2.635	0.243	{1.93}	
		3.103	0.067		
O17	O17–Si	1.564	1.176	2.07	[SiO ₄]
	O17–Pb	2.212	0.763	(1.99)	(18.37)
		3.087	0.072	{2.02}	
		3.349	0.035		
O18	O18–Si	1.491	1.433	2,10	[SiO ₄]
	O18–Pb	2.384	0.479	(2.10)	(17.51)
		2.858	0.133	{2.09}	
		3.173	0.057		
O19	O19–Si	1.638	0.963	1.93	[SiO ₄]
	O19–Pb	2.331	0.553	(1.89)	(16.70)
		2.512	0.339	{1.92}	
		3.287	0.042		
O20	O20–Si	1.524	1.310	2.21	[SiO ₄]
	O20–Pb	2.292	0.615	(2.11)	(16.19)
		2.574	0.287	{2.14}	
O21	O21–Si	1.719	0.774	1.99	[SiO ₄]
	O21–Pb	2.201	0.786	(1.82)	(16.92)
		2.462	0.388	{1.90}	
		3.297	0.041		
O22	O22–Pb	2.228	0.731	2.39	[OPb ₄]
		2.248	0.692	(1.98)	6.225
		2.274	0.645	{2.16}	(16.24)
		2.531	0.322		
O23	O23–Pb	2.192	0.806	2.77	[OPb ₄]
		2.230	0.727	(2.23)	5.809
		2.247	0.694	{2.45}	(13.95)
		2.337	0.544		

Таблица 2. Окончание

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$
O24	O24–Pb	2.149	0.905	2.34	[OPb ₃] (16.49)
		2.251	0.687	(1.90)	
		2.271	0.651	{2.08}	
		2.959	0.101		
O25	O25–Pb	2.201	0.786	2.36	[OPb ₄] 6.506 (16.40)
		2.243	0.702	(1.95)	
		2.288	0.621	{2.12}	
		2.630	0.247		
O26	O26–Si	1.592	1.090	2.03	[SiO ₄] (16.10)
	O26–Pb	2.449	0.402	(2.01)	
		2.522	0.330	{2.03}	
		2.693	0.208		
O27	O27–Si	1.596	1.079	1.90	[SiO ₄] (17.76)
	O27–Pb	2.353	0.521	(1.87)	
		2.651	0.233	{1.89}	
		3.114	0.067		
O28	O28–Si	1.587	1.105	2.18	[SiO ₄] (15.37)
		1.635	0.971	(2.26)	
	O28–Pb	3.281	0.042	{2.23}	
		3.337	0.036		
		3.379	0.033		
O29	O29–Si	1.651	0.930	1.77	[SiO ₄] (16.48)
	O29–Pb	2.355	0.519	(1.75)	
		2.928	0.110	{1.76}	
		2.941	0.106		
		3.102	0.069		
O30	O30–Si	1.691	0.834	1.82	[SiO ₄] (16.39)
	O30–Pb	2.250	0.689	(1.77)	
		2.741	0.183	{1.81}	
		3.051	0.079		
		3.285	0.042		
O31	O31–Si	1.667	0.890	1.89	[SiO ₄] (17.40)
	O31–Pb	2.218	0.751	(1.80)	
		2.848	0.137	{1.85}	
		2.892	0.121		
O32	O32–Si	1.742	0.727	1.98	[SiO ₄] (17.60)
	O32–Pb	2.102	1.027	(1.77)	
		2.849	0.136	{1.87}	
		2.985	0.094		
O33	O33–Pb	2.194	0.801	2.48	[OPb ₄] 6.058 (15.10)
		2.278	0.638	(2.05)	
		2.331	0.553	{2.24}	
		2.374	0.493		
O34	O34–Pb	2.191	0.808	2.50	[OPb ₄] 6.115 (14.97)
		2.268	0.656	(2.07)	
		2.333	0.550	{2.25}	
		2.376	0.490		

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

Таблица 3. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре $Pb_3Si_2O_7$

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $\langle OPb_4 \rangle$, Å ³ ; $(V_{ПВД})$, Å ³
O1	O1–Si	1.665	0.895	1.86	[SiO ₄] (17.12)
		1.665	0.895	(1.91)	
	O1–Pb	3.333	0.037	{1.91}	
		3.333	0.037		
O2	O2–Si	1.613	1.030	1.93	[SiO ₄] (16.03)
		2.367	0.502	(1.90)	
	O2–Pb	2.609	0.261	{1.93}	
		2.848	0.137		
O3	O3–Si	1.628	0.989	2.06	[SiO ₄] (14.27)
		2.400	0.459	(2.00)	
	O3–Pb	2.498	0.352	{2.04}	
		2.610	0.260		
O4	O4–Si	1.640	0.958	2.01	[SiO ₄] (18.06)
		2.166	0.864	(1.86)	
	O4–Pb	2.851	0.136	{1.93}	
		3.207	0.052		

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

одной из двух позиций Pb, что косвенно подтвердили результаты структурного анализа. Таким образом, асисит не относится к силикатам свинца. Однако прекрасно выраженный анион-цен-

трированный слой из $[OPb_4]$ -тетраэдров (рис. 5) дал основание включить единственную кислородную позицию в этой структуре (табл. 6) в общую выборку, используемую при кристаллохимическом анализе.

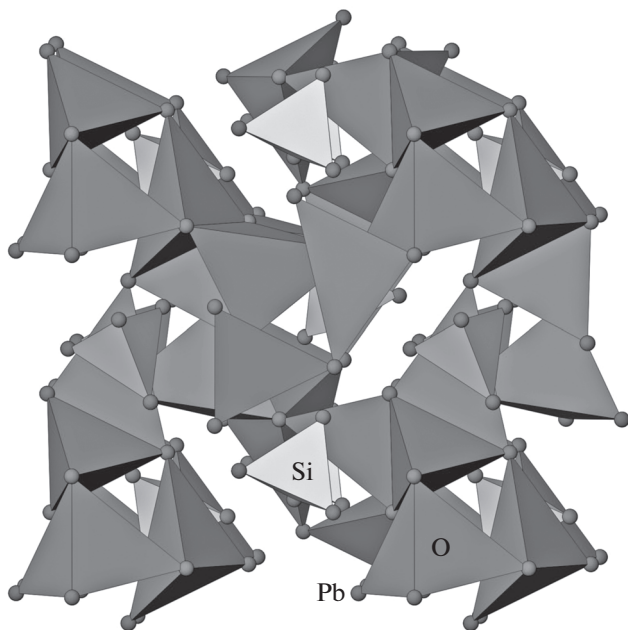


Рис. 4. Анион-центрированный и катион-центрированный мотив кристаллической структуры $\{Pb_4(O(OH)_2)\}_2[SiO_4]$. Тетраэдры SiO_4 светлые, тетраэдры OPb_4 темные.

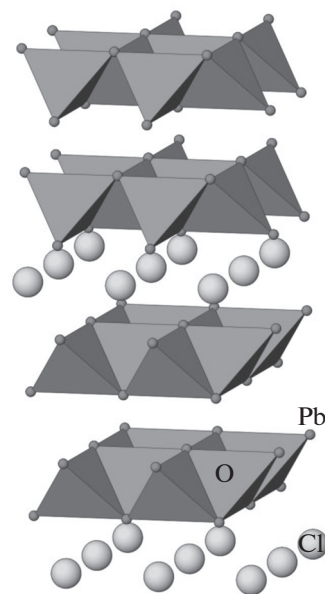


Рис. 5. Анион-центрированный мотив кристаллической структуры асисита. Выделены тетраэдры OPb_4 . Атомы Cl показаны крупными шарами.

Таблица 4. Характеристики позиций атомов кислорода кристаллической структуры $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $\{OPb_4\}$, Å ³ ; $(V_{ПВД})$, Å ³
O1	O1–Si	1.666	0.743	1.74	[SiO ₄] (14.05)
	O1–Pb	2.430	0.424	(1.66)	
		2.430	0.424	{1.71}	
O2	O2–Pb	2.161	0.875	2.27	[OPb ₄] 6.252 (16.24)
		2.240	0.708	(1.88)	
		2.373	0.493	{2.04}	
		2.714	0.197		
O3	O3–Si	1.658	0.912	1.88	[SiO ₄] (15.41)
	O3–Pb	2.181	0.831	(1.71)	
		2.859	0.133	{1.78}	

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

Расшифрованная несколько лет назад кристаллическая структура синтетического соединения $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ (пр. гр. $P6_3/m$) [32] характеризуется исключительно сложным топологическим строением. В структуре содержатся пять независимых тетраэдрических позиций Si, относящихся к двум структурным единицам: $[Si_7O_{22}]$ и $[Si_4O_{13}]$. Атомы свинца находятся в искаженных из-за присутствия неподеленных электронных пар координационных PbO_n -полиэдрах с различными координационными числами. Структуру можно представить как укладку в определенной последовательности катион-центрированных строительных блоков двух типов – A и B. A-блок содержит единицы $[Si_7O_{22}]$, а также полиэдры $Pb1O_n$, $Pb2O_n$, $Pb3O_n$ и $Pb4O_n$. B-блок содержит единицы $[Si_4O_{13}]$, а также полиэдры $Pb5O_n$ и $Pb6O_n$. В структуре присутствуют 12 независимых позиций атомов кислорода, однако в результате проведенного авторами работы анализа оксоцентрированных тетраэдров обнаружено не было.

РЕЗУЛЬТАТЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В настоящей работе анализу были подвергнуты 80 позиций атомов кислорода в структурах тех же семи силикатов свинца (с учетом асисита). Из них 18 представляли собой центры полиэдров OPb_n . Проведенный расчет межатомных расстояний показал, что в подавляющем большинстве случаев расстояния Pb–O в оксоцентрированных полиэдрах находятся в интервале 2.10–2.70 Å. Одно 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 и 3.447 Å) находятся намного дальше трех ближайших (хотя и характеризуются значимыми величинами сферических углов, определяемых с помощью пакета ToposPro). Поэтому такая координация вокруг атома O24 может быть названа тройной зонтичной. В этой структуре аналогичную координацию имеет еще один кислород (O12). Таким образом, всего проанализировано 16 тетраэдров $[OPb_4]$ и два треугольных зонтика $[OPb_3]$, принадлежащих четырем различным кристаллическим структурам.

Отметим, что для всех катионов и анионов в структуре $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ анализ межатомных расстояний и сумм валентностей связей был проведен ранее в [32] с использованием модифицированных параметров из [23]. Анализ показал, что для двух атомов кислорода (O11 и O12) получены неправдоподобные величины сумм валентностей, что связано с частичной заселенностью некоторых катионных позиций в структуре. Эти два атома кислорода из настоящего анализа также были удалены. Таким образом, выборка кислородных позиций катион-центрированных полиэдров сократилась до 62.

Проведенный в работе анализ характеристик ПВД для 80 (16 + 2 + 62) кислородных позиций в семи структурах показал следующее. По объему ПВД ($V_{ПВД}$) невозможно отличить атомы кислорода анион-центрированных тетраэдров от атомов кислорода катион-центрированных полиэдров (рис. 6), хотя для первых значение $V_{ПВД}$ в среднем систематически меньше, чем для вторых (15.04 и 16.43 Å³ соответственно). Телесные углы Ω контактов O–Pb (проанализировано 246 контактов) также не позволяют однозначно отличить связь в анион-центрированном тетраэдре от кон-

Таблица 5. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре алмаозита

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; V_{OPb_4} , Å ³ ; $(V_{\text{ПВД}})$, Å ³	
O1	O1–Si	1.627×2	0.992×2	2.05 (2.09), {2.08}	[SiO ₄] (16.69)	
	O1–Pb	3.380×2	0.032×2			
O2	O2–Si	1.648×2	0.937×2	1.97 (2.03), {2.01}	[SiO ₄] (14.73)	
	O2–Pb	3.228×2	0.049×2			
O3	O3–Si	1.630	0.984	1.99 (2.02)	[SiO ₄] (14.99)	
		1.661	0.905			
	O3–Pb	2.953	0.103	{2.02}		
O4	O4–Si	1.638	0.963	1.90 (1.92)	[SiO ₄] (15.28)	
		1.670	0.883			
	O4–Pb	3.216	0.051	{1.92}		
O5	O5–Si	1.624	1.000	2.12 (2.01)	[SiO ₄] (14.37)	
	O5–Pb	2.290	0.618			
		2.435	0.418			{2.06}
		3.027	0.084			
O6	O6–Si	1.597	1.076	2.06 (1.94)	[SiO ₄] (15.67)	
	O6–Pb	2.299	0.603			
		2.468	0.382			{1.99}
O7	O7–Si	1.608	1.044	2.06 (1.98)	[SiO ₄] (16.57)	
	O7–Pb	2.315	0.578			
		2.510	0.341			{2.02}
		2.988	0.094			
O8	O8–Si	1.584	1.114	1.95 (1.87)	[SiO ₄] (17.72)	
	O8–Pb	2.256	0.678			
		2.874	0.128			{1.91}
		3.368	0.033			
O9	O9–Si	1.608	1.044	2.10 (1.95)	[SiO ₄] (16.52)	
	O9–Pb	2.272	0.649			
		2.440	0.412			{2.02}
O10	O10–Si	1.607	1.047	2.08 (2.00)	[SiO ₄] (16.05)	
	O10–Pb	2.303	0.597			
		2.557	0.300			{2.05}
		2.859	0.133			

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

Таблица 6. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре асисита

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; V_{OPb_4} , Å ³ ; $(V_{\text{ПВД}})$, Å ³
O1	O1–Pb	2.273×2	0.647×2	2.25 (1.91) {2.06}	[OPb ₄] 6.437 (16.29)
		2.384×2	0.480×2		

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

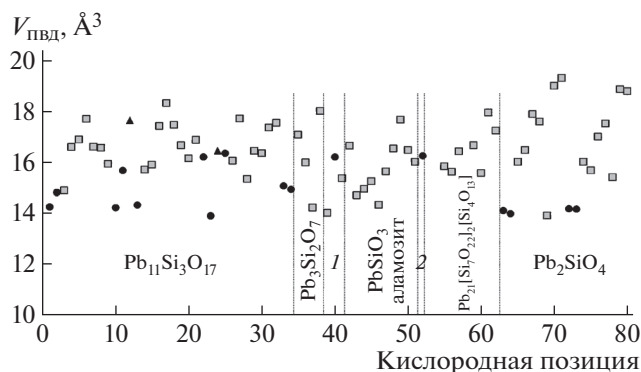


Рис. 6. Объем полиэдров Вороного–Дирихле $V_{(ПВД)}$ вокруг ионов кислорода в изучаемых соединениях: 1 – выборка по $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$ (три позиции); 2 – выборка по асиситу (одна позиция). Черные кружки – кислороды анион-центрированных тетраэдров, светлые квадраты – кислороды катионных построек. Треугольниками выделены позиции O12 и O24 в структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$.

такта катион-центрированного полиэдра. Однако даже самая слабая связь в тетраэдре $[OPb_4]$ дает значение телесного угла не менее 12% (рис. 7), тогда как в катионных полиэдрах PbO_n оно может понижаться до 2–3%. Также отметим, что в полиэдрах OPb_n вокруг атомов O12 и O24 в структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$ два телесных угла (из пяти в каждом случае) значительно меньше 10–12%. Этот факт подтверждает именно тройную зонтичную координацию этих атомов кислорода. Таким образом, значение телесного угла менее 10–12% для контактов O–Pb является достаточно надежным критерием того, что выделение оксоцентрированного тетраэдра кристаллохимически не оправдано.

Проведенный анализ объемов OPb_4 -тетраэдров показал, что они относительно стабильны в различных структурах и находятся в диапазоне 5.8–6.5 Å³. Обнаружена некоторая отрицательная линейная зависимость объемов тетраэдров от

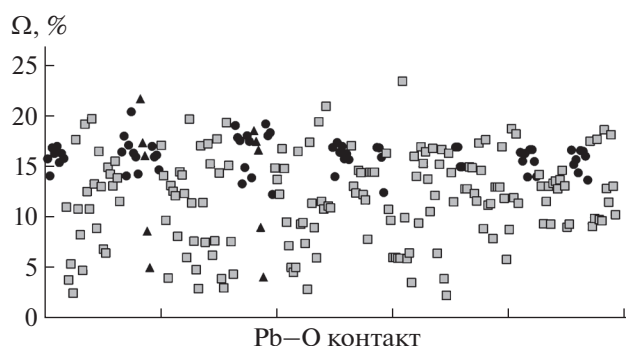


Рис. 7. Телесные углы Ω для контактов Pb–O в изучаемых структурах.

суммы валентностей на ионе кислорода. При расчете валентностей связей с параметрами из [15] зависимость можно описать следующим уравнением:

$$V[OPb_4] = -1.0069 \sum s_{ij} + 8.6563 \quad (4)$$

(коэффициент корреляции 0.73), а при расчете по модернизированному уравнению [23]:

$$V[OPb_4] = -1.5898 \sum s_{ij} + 9.4029 \quad (5)$$

(коэффициент корреляции 0.76).

Достаточно иллюстративным оказалось распределение валентностей связей на всех ионах кислорода в изучаемых соединениях. Если при расчете по формуле из [23] (рис. 8, внизу) они находятся в пределах допустимого 1.65–2.25 e, по формуле из [24] значения составляют 1.64–2.55 e, то при расчете по стандартной формуле из [15] (рис. 8, вверху) суммы валентностей отклоняются существенно – от 1.6 до 2.9 e. На рис. 8 отчетливо видно разделение атомов кислорода на две группы: для атомов оксоцентрированных тетраэдров суммы валентностей связей больше 2.2 e, а для атомов кислорода катионных построек – от 1.6 до 2.2 e. Это позволяет использовать уравнение (3) со стандартными параметрами из [15] в качестве

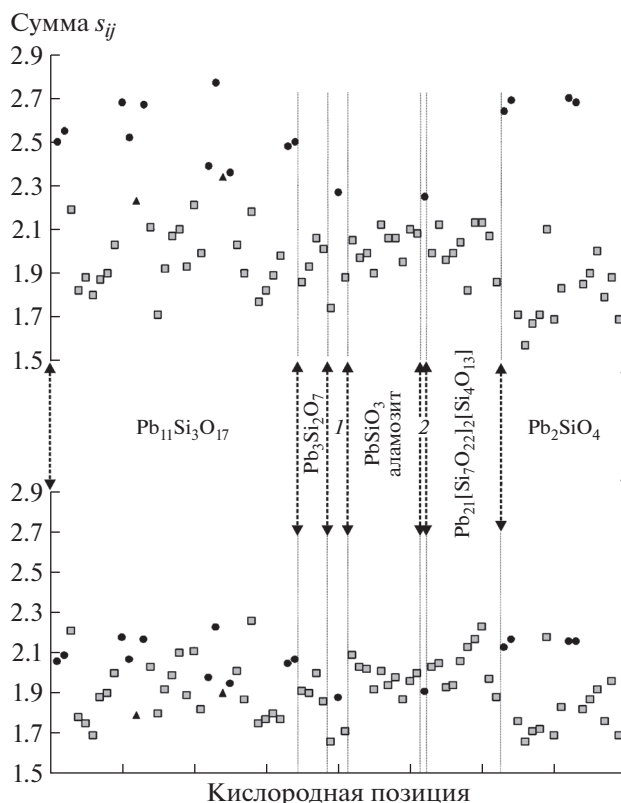


Рис. 8. Суммы валентностей связи s_{ij} на ионах кислорода в силикатах свинца: вверху – расчет по стандартной формуле [15]; внизу – расчет с параметрами [24].

экспресс-способа выделения атомов кислорода, относящихся к анион-центрированным постройкам (по крайней мере, внутри этого класса соединений).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа межатомных расстояний, объемов координационных полиэдров $V_{(ПВД)}$, телесных углов Ω контактов Pb—O семи синтетических и природных представителей группы силикатов свинца установлено, что для ионов кислорода, не задействованных в анион-центрированных постройках, значения валентностей связей, рассчитанные с помощью различных параметров уравнения (3), находятся в пределах 1.6–2.2 *e*. Использование стандартного уравнения валентностей связей с универсальным множителем из [15] в силикатах свинца приводит к завышенным значениям сумм валентностей (2.2–2.9 *e*) исключительно на атомах кислорода, принадлежащих оксоцентрированным тетраэдрам. В этой связи можно рекомендовать уравнение с параметрами из [15] для экспресс-диагностики наличия анион-центрированных комплексов OPb_4 -тетраэдров в структурах. Использование других параметров уравнения (3) не позволяет сделать такой вывод. Величина $V_{(ПВД)}$ для кислородных позиций в этих структурах может меняться от 13 до 19.5 Å³ и не является характеристическим параметром для выделения оксоцентрированных OPb_4 -тетраэдров. Телесный угол Ω менее 10–12% для контактов Pb—O — геометрический критерий того, что выделение оксоцентрированного тетраэдра кристаллохимически не оправдано. Для $[OPb_4]$ -тетраэдров объемы находятся в диапазоне 5.8–6.5 Å³, обнаружена слабая отрицательная линейная зависимость от суммы валентностей на атоме кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bergerhoff G., Paeslack J. // Z. Kristallogr. 1968. В. 126. S. 112.
- Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
- Brown I.D. // Acta Cryst. В. 1992. V. 48. P. 553.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576. <http://topospro.com>
- Burns P.O., Finch R.J. // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 1456.
- Brown I.D. // Acta Cryst. В. 1988. V. 44. P. 545.
- Hawthorne F.C. // Z. Kristallogr. 1992. В. 201. S. 183.
- Burdett J.K., Hawthorne F.C. // Am. Mineral. 1993. V. 78. P. 884.
- Urusov V.S. // Acta Cryst. В. 1995. V. 51. P. 641.
- Gibbs G.V., Hill F.C., Boisen M.B. et al. // Phys. Chem. Minerals. 1998. V. 25. P. 585.
- Donnay G., Allman R. // Miner. 1970. V. 55. P. 1003.
- Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. P. 1010.
- Пятенко Ю.А. // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 773.
- Brown I.D., Shannon R.D. // Acta Cryst. А. 1973. V. 29. P. 266.
- Brown I.D., Altermatt D. // Acta Cryst. В. 1985. V. 41. P. 244.
- O'Keefe M., Breese N.E. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3226.
- O'Keefe M., Breese N.E. // Acta Cryst. В. 1992. V. 48. P. 152.
- Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 2002.
- Brown I.D. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 6858.
- Brown I.D. <http://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>; posted 16 October 2013.
- Krivovichev S.V. // Z. Kristallogr. 1999. В. 214. S. 371.
- Burns P.O., Ewing R.C., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1997. V. 35. P. 1551.
- Krivovichev S.V., Brown I.D. // Z. Kristallogr. 2001. В. 216. S. 245.
- Gagne O.C., Hawthorne F.C. // Acta Cryst. В. 2015. V. 71. P. 562.
- Dent Glasser L.S., Howie R.A., Smart R.M. // Acta Cryst. В. 1981. V. 37. P. 303.
- Kato K. // Acta Cryst. В. 1983. V. 38. P. 57.
- Petter W., Harnik A.B., Keppler U. // Z. Kristallogr. 1971. В. 133. S. 445.
- Еремина Т.А., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 375.
- Boucher M.L., Peacor D.R. // Z. Kristallogr. 1968. В. 126. S. 98.
- Кривовичев С.В., Бернс П.К. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2004. № 5. С. 70.
- Rouse R.C., Peacor D.R., Dunn P.J. et al. // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 643.
- Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 817.