

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ Rb- И Ag-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ
ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА АМИЧИТА© 2021 г. О. Н. Кажева^{1,*}, Н. В. Чуканов^{1,2}, Н. А. Червонная¹, Д. А. Варламов^{1,3},
В. Н. Ермолаева³, Г. В. Шилов¹¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: koh@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 08.06.2020 г.

Принята к публикации 29.06.2020 г.

Изучены кристаллические структуры продуктов ионного обмена цеолита амичита из Хибинского щелочного массива с растворами солей серебра и рубидия. Изученные образцы моноклинные, пр. гр. $P2_1$ и $I2/a$, их кристаллохимические формулы ($Z = 1$) – $\text{Ag}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10.6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.7}\text{Rb}_{6.9}(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$; параметры элементарных ячеек: $a = 9.272(2)$ и $10.043(2)$, $b = 9.997(2)$ и $9.748(2)$, $c = 10.380(3)$ и $10.265(2)$ Å, $\beta = 90.821(8)^\circ$ и $90.09(3)^\circ$, $V = 962.0(4)$ и $1005.0(3)$ Å³ соответственно. В структуре Ag-амичита локализованы 22 частично заселенные позиции внекаркасных компонентов (Ag, H₂O). В структуре Rb-амичита большая часть рубидия находится в двух позициях с заселенностями 0.414(6) и 0.389(5). Размеры поперечных сечений цеолитных каналов составляют 3.5×4.5 и 2.3×6.3 Å для Ag-амичита, 3.0×4.3 и 3.0×3.9 Å для Rb-амичита.

DOI: 10.31857/S0023476121010100

ВВЕДЕНИЕ

Среди цеолитов подгруппы жисмондина, объединяющей топологически идентичные минералы гарронит $\text{NaCa}_{2.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [1], гоббинсит $\text{Na}_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2], жисмондин $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [3] и амичит $\text{K}_4\text{Na}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [1], последний наиболее редок. Впервые он был описан на материале из постмагматических гидротермалитов палеовулкана Хевенегг (Höwenegg paleovolcano, Hegau) в Германии [4]. Впоследствии амичит был найден в более значительных количествах в нескольких щелочных пегматитах Хибинского массива на Кольском полуострове [5, 6].

В тетраэдрических алюмосиликатных каркасах всех этих минералов можно выделить двойные волнообразно изогнутые цепочки (Al, Si)-тетраэдров (конфигурация типа коленчатого вала). Аналогично образованы структуры Ag- и Rb-замещенного амичита. В кристаллических структурах амичита и жисмондина Si и Al упорядочены, тогда как в тетраэдрических каркасах гарронита и гоббинсита эти атомы разупорядочены. Другие различия между минералами подгруппы жисмондина заключаются в содержании и распределении внекаркасных компонентов (круп-

ных катионов и молекул воды). Эти особенности кристаллических структур могут приводить к понижению симметрии от ромбической или тетрагональной (гоббинсит – пр. гр. $Pmn2_1$, параметры элементарной ячейки $a = 10.108(1)$, $b = 9.766(1)$, $c = 10.171(1)$ Å [2]; гарронит – пр. гр. $\bar{1}4m2$, $a = 9.9266(2)$, $c = 10.3031(3)$ Å [1]) до моноклинной (амичит – пр. гр. $I2$, параметры элементарной ячейки $a = 10.226(1)$, $b = 10.422(1)$, $c = 9.884(1)$ Å, $\beta = 88.19(1)^\circ$ [7]).

Ионообменные свойства жисмондина изучены для реакций с водными растворами солей Ag, Cs, Ba, Li, Na, K и Rb при температуре 368 К [8]. Однако попытки получить ионозамещенные формы жисмондина в виде монокристаллов, пригодных для структурных исследований, оказались неудачными: во всех экспериментах происходило диспергирование кристаллов вследствие механических напряжений на границах зон разного состава. Поэтому кристаллические структуры продуктов ионного обмена изучали по порошковому рентгенографическим данным методом Ритвельда. Также изучены ионообменные свойства цеолита MAP (синтетического чисто натриевого аналога амичита) и показано, что этот материал проявляет высокую селективность по отношению к

катионам ряда щелочных и щелочноземельных элементов [9, 10].

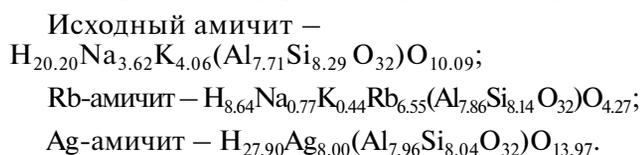
Ионообменные свойства амичита ранее не изучались. Имеются данные монокристалльного рентгеноструктурного исследования амичита с Кольского полуострова, проведенного в широком диапазоне температур для исходного цеолита $K_4Na_4(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 11H_2O$, частично дегидратированных производных — $K_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 4H_2O$ и $Na_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 2H_2O$, а также полностью дегидратированных фаз. Так, обнаружено, что выше $75^\circ C$ амичит частично дегидратируется в две индивидуальные, но сросшиеся фазы $K_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 4H_2O$ и $Na_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 2H_2O$, обе кристаллизуются в пр. гр. $I2/a$. При дальнейшем нагревании обе фазы теряют оставшуюся воду и становятся полностью безводными при 175 и $375^\circ C$ соответственно, не разлагаясь до $425^\circ C$ [11]. Также известны данные по дегидратации амичита из Хевенегга (Германия), свидетельствующие о высокой степени эластичности его каркаса [12]. В настоящей работе методами локального рентгеноспектрального анализа и рентгеноструктурного анализа монокристаллов впервые изучены продукты ионного обмена природного амичита с растворами солей серебра и рубидия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по ионному обмену использованы изометричные фрагменты кристаллов амичита из Хибинского массива размером $0.7-0.9$ мм. Реакции проводили с растворами $AgNO_3$ и $RbNO_3$ концентрацией 0.1 М при 363 К в течение 24 ч. Затем продукты ионного обмена промывали дистиллированной водой и высушивали при 333 К.

Химический состав исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и с использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил $157-180$ нм. Время накопления сигнала 100 с. Рабочее расстояние от образца до детектора — 25 мм. В качестве стандартов использовали: альбит для Na, санидин для K, Al_2O_3 для Al, SiO_2 для Si, металлическое серебро для Ag, Rb_2ReCl_6 для Rb. Содержание воды определяли по потере массы в результате прокалывания образцов до температуры 1070 К.

Эмпирические формулы изученных образцов:



Рентгеноструктурное исследование фрагментов кристаллов Ag-замещенного амичита (**1**) размером $0.24 \times 0.20 \times 0.18$ мм и Rb-замещенного амичита (**2**) размером $0.19 \times 0.17 \times 0.15$ мм проведено при 100 К на дифрактометре Xcalibur с использованием MoK_α -излучения. Экспериментальный набор для определения структуры получен в области, превышающей половину сферы обратного пространства. Обработка данных выполнена с использованием программы CrysAlis [13]. Кристаллические структуры **1** и **2** определены на основе прямых методов и уточнены с использованием комплекса программ SHELXT [14, 15]. Координаты атомов водорода не локализованы. К сожалению, недостаточно удовлетворительное качество кристалла Ag-амичита (микроблочное строение с незначительной разориентировкой блоков) не позволило прийти к низкому фактору расходимости: заключительная величина R составила 9.2% для 5380 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Удовлетворительные значения параметров тепловых смещений атомов и межатомных расстояний свидетельствуют об общей корректности структурной модели. Заключительным координатам атомов Ag-амичита соответствует кристаллохимическая формула соединения $Ag_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 10.6H_2O$, Rb-амичита — $K_{0.4}Na_{0.7}Rb_{6.9}(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 4.5H_2O$. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур Ag-амичита и Rb-амичита приведены в табл. 1. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений, коэффициенты заселенности позиций и состав позиций в структуре Ag-амичита приведены в табл. 2, в структуре Rb-амичита — в табл. 3. Полные кристаллографические данные для структур **1** и **2** депонированы в банк данных неорганических структур ICSD (депоненты № 2006215, 2006216).

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура Ag-амичита. Атомы Si и Al упорядочены и занимают общие тетраэдрические позиции. В кремнекислородных тетраэдрах межатомные расстояния Si—O находятся в пределах $1.61(1)-1.64(1)$ Å для Si1, $1.61(2)-1.64(1)$ Å для Si2, $1.55(2)-1.67(2)$ Å для Si3 и $1.59(1)-1.66(1)$ Å для Si4; межатомные расстояния Al—O находятся в диапазонах $1.71(1)-1.76(1)$ Å для Al1, $1.73(1)-1.75(1)$ Å для Al2, $1.73(2)-1.77(2)$ Å для Al3 и $1.71(2)-1.78(2)$ Å для Al4 (табл. 4).

Внекаркасные катионы Ag^+ занимают общие позиции и обладают высокой степенью разупорядоченности: локализовано 13 позиций, характеризующихся частичной заселенностью и находящихся на близких расстояниях друг от друга. Позиции Ag1 и Ag2 имеют наибольшую степень

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур Ag-амичита и Rb-амичита

| Минерал | Ag-амичит | Rb-амичит |
|--|--|---|
| Формула | $\text{Ag}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10.6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.7}\text{Rb}_{6.9}(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ |
| Сингония, пр. гр., Z | Моноклинный, $P2_1, 1$ | Моноклинный, $I2/a, 1$ |
| $a, b, c, \text{Å}$ | 9.272(2), 9.997(2), 10.380(3) | 10.043(2), 9.748(2), 10.265(2) |
| β , град | 90.821(8) | 90.09(3) |
| $V, \text{Å}^3$ | 962.0(4) | 1005.0(3) |
| Излучение; $\lambda, \text{Å}$ | MoK α ; 0.71073 | |
| D_x , г/см 3 | 3.454 | 2.735 |
| μ , мм $^{-1}$ | 4.551 | 8.907 |
| T , К | 100 | |
| Дифрактометр | Xcalibur EoS (CCD) | |
| Тип сканирования | ω | |
| Способ коррекции поглощения | Multi-scan (эмпирический метод, основанный на использовании сферических гармоник и алгоритма SCALE3 ABSPACK) | |
| θ_{max} , град | 34.06 | 29.06 |
| Пределы h, k, l | $-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$ | $-13 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 13$ $-11 \leq l \leq 14$ |
| Число отражений: | | |
| измеренных | 13108 | 4153 |
| независимых (N_1) | 7142 | 1343 |
| $S \ I > 2\sigma(I)$ (N_2) | 5380 | 860 |
| R_{int} | 0.0494 | 0.1165 |
| Метод уточнения | МНК по F^2 | |
| Число уточняемых параметров | 423 | 117 |
| Весовая схема | $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0820P)^2 + 28.9787P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ | $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0805P)^2 + 7.6858P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |
| Факторы достоверности: | | |
| R_1, wR_2 по N_1 | 0.1228, 0.2399 | 0.1291, 0.1946 |
| R_1, wR_2 по N_2 | 0.0917, 0.2156 | 0.0775, 0.1716 |
| S | 1.061 | 1.068 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e}/\text{Å}^3$ | -3.111/2.299 | -0.653/0.806 |
| Программа | SHELXL-2018/3 | |

заселенности, 0.60(3) и 0.68(1) соответственно. Заселенности позиций близко расположенных атомов Ag4 и Ag5 (расстояние между ними составляет 0.549(6) Å), определенные на начальной стадии уточнения, в дальнейшем были зафиксированы как 0.52 и 0.48 соответственно, во избежание отрицательных значений тепловых колебаний, а также превышения их суммарной заселенности единица, что наблюдалось при уточнении без фиксации.

Учитывая данные о химическом составе, можно предположить, что в позициях Ag3, Ag8, Ag12 и Ag13 содержится также некоторое количество воды, вероятно, в преобладающем количестве. За-

селенность каждой из этих смешанных позиций получена путем пошагового варьирования составов с учетом минимального фактора расходимости и корректности тепловых поправок. Кроме смешанных локализовано еще девять позиций, находящихся на близких расстояниях друг от друга, заселенных молекулами воды с вероятностью от 20 до 60%.

Учитывая, что по данным рентгеноструктурного анализа выявлено почти на четыре молекулы воды меньше, чем найдено при гравиметрических измерениях, можно предположить, что нелокализованные молекулы воды частично рассеяны и по другим позициям Ag, а также по вне-

Таблица 2. Координаты атомов (x, y, z), эквивалентные параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$), кратность (Q), коэффициенты заселенности позиций (s.o.f.) и состав позиций в структуре Ag-амичита

| Позиция | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$ | s.o.f., состав позиции | Q |
|-------------------------|------------|------------|-------------|--------------------------------|--|-----|
| Внекаркасные компоненты | | | | | | |
| Ag1 | 0.7895(9) | 0.4422(7) | -0.0700(6) | 0.026(2) | 0.60(3) | 2 |
| Ag2 | 0.7160(2) | 0.7222(3) | 0.0668(2) | 0.0212(7) | 0.68(1) | 2 |
| Ag3 | 0.7853(6) | 0.4327(7) | 0.5697(5) | 0.0165(8) | Ag _{0.49} OW3* _{0.38} | 2 |
| Ag4 | 0.7244(4) | 0.7160(4) | 0.4468(3) | 0.0170(6) | 0.52* | 2 |
| Ag5 | 0.7102(6) | 0.7561(5) | 0.4129(5) | 0.034(1) | 0.48* | 2 |
| Ag6 | 0.7818(9) | 0.5283(8) | 0.017(1) | 0.023(3) | 0.172(9) | 2 |
| Ag7 | 0.6583(9) | 0.7851(7) | 0.1046(8) | 0.014(2) | 0.169(8) | 2 |
| Ag8 | 0.792(1) | 0.437(1) | 0.6018(6) | 0.016(1) | Ag _{0.3} OW8* _{0.25} | 2 |
| Ag9 | 0.717(1) | 0.6801(7) | -0.012(1) | 0.028(3) | 0.19(1) | 2 |
| Ag10 | 0.834(2) | 0.4221(8) | -0.102(2) | 0.023(3) | 0.22(3) | 2 |
| Ag11 | 0.775(1) | 0.489(2) | 0.531(1) | 0.019(4) | 0.12(1) | 2 |
| Ag12 | 0.796(2) | 0.582(2) | 0.259(2) | 0.036(4) | Ag _{0.04} OW12* _{0.68} | 2 |
| Ag13 | 0.713(2) | 0.594(2) | -0.249(2) | 0.029(4) | Ag _{0.01} OW13* _{0.75} | 2 |
| OW1 | 0.747(3) | 0.887(2) | 0.248(2) | 0.025(7) | 0.61(7) | 2 |
| OW2 | 0.780(3) | 0.263(3) | 0.757(3) | 0.022(8) | 0.52(7) | 2 |
| OW4 | 0.467(4) | 0.867(4) | 0.245(4) | 0.04(1) | 0.51(8) | 2 |
| OW5 | 0.536(6) | 0.919(6) | 0.286(6) | 0.03(2) | 0.30(8) | 2 |
| OW6 | 0.644(5) | 0.351(5) | 0.768(5) | 0.03(1) | 0.31(6) | 2 |
| OW7 | 0.624(7) | 0.922(6) | 0.222(5) | 0.03(2) | 0.27(7) | 2 |
| OW9 | 0.781(5) | 0.445(5) | 0.200(4) | 0.02(1) | 0.28* | 2 |
| OW10 | 1.120(9) | 0.357(10) | -0.284(9) | 0.03(2) | 0.20* | 2 |
| OW11 | 0.703(4) | 0.741(4) | -0.291(4) | 0.01(1) | 0.24* | 2 |
| Тетраэдрический каркас | | | | | | |
| Si1 | 0.8866(6) | 0.9361(5) | 0.5952(5) | 0.0159(9) | 1 | 2 |
| Si2 | 1.0519(6) | 0.6638(6) | -0.0960(6) | 0.0198(10) | 1 | 2 |
| Si3 | 0.6118(6) | 0.2500(5) | 0.4030(5) | 0.0171(10) | 1 | 2 |
| Si4 | 0.4499(5) | 0.5234(5) | 0.0960(5) | 0.0139(9) | 1 | 2 |
| Al1 | 0.4442(6) | 0.5257(5) | 0.3986(5) | 0.0129(9) | 1 | 2 |
| Al2 | 0.8814(6) | 0.9393(6) | -0.1029(5) | 0.0150(10) | 1 | 2 |
| Al3 | 1.0566(7) | 0.6601(6) | 0.6017(6) | 0.0188(11) | 1 | 2 |
| Al4 | 0.6185(7) | 0.2465(6) | 0.1018(6) | 0.0176(11) | 1 | 2 |
| O1 | 0.4418(17) | 0.5846(12) | 0.2392(14) | 0.018(3) | 1 | 2 |
| O2 | 0.6988(13) | 0.9510(15) | -0.0652(13) | 0.018(3) | 1 | 2 |
| O3 | 0.9222(15) | 0.9898(14) | 0.7413(13) | 0.018(2) | 1 | 2 |
| O4 | 0.4895(17) | 0.6478(13) | -0.0027(15) | 0.017(2) | 1 | 2 |
| O5 | 0.9196(14) | 0.7708(14) | -0.0811(15) | 0.021(3) | 1 | 2 |
| O6 | 0.9176(16) | 0.7782(14) | 0.5826(14) | 0.020(3) | 1 | 2 |
| O7 | 0.5819(16) | 0.4156(12) | 0.0790(14) | 0.019(3) | 1 | 2 |
| O8 | 0.7161(13) | 0.9519(12) | 0.5625(13) | 0.014(2) | 1 | 2 |
| O9 | 0.7744(17) | 0.2316(16) | 0.4337(17) | 0.028(4) | 1 | 2 |
| O10 | 1.2043(16) | 0.7335(16) | -0.0597(14) | 0.023(3) | 1 | 2 |
| O11 | 1.0160(16) | 0.5414(16) | 0.0012(15) | 0.022(3) | 1 | 2 |
| O12 | 1.0518(19) | 0.605(2) | -0.2402(16) | 0.030(4) | 1 | 2 |
| O13 | 1.0163(16) | 0.5236(14) | 0.5017(15) | 0.020(3) | 1 | 2 |
| O14 | 0.4860(16) | 0.6625(14) | 0.4919(15) | 0.018(2) | 1 | 2 |
| O15 | 0.5781(15) | 0.4098(14) | 0.4196(14) | 0.019(3) | 1 | 2 |
| O16 | 0.5744(17) | 0.1940(18) | 0.2599(14) | 0.027(3) | 1 | 2 |

* Зафиксировано в процессе уточнения.

Таблица 3. Координаты атомов (x, y, z), эквивалентные параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$), кратность (Q), коэффициенты заселенности позиций (s.o.f.) и состав позиций в структуре Rb-амичита

| Позиция | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$ | s.o.f., состав позиции | Q |
|-------------------------|------------|------------|-------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----|
| Внекаркасные компоненты | | | | | | |
| Rb1 | 0.9158(4) | 0.0177(2) | 0.0498(2) | 0.045(1) | 0.414(6) | 8 |
| Rb2 | 0.7930(3) | -0.2686(3) | -0.1623(4) | 0.056(1) | 0.389(5) | 8 |
| K1(Rb3) | 0.75 | -0.25 | -0.25 | 0.030(3) | $\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.04}^*$ | 4 |
| Rb4 | 0.783(2) | -0.281(2) | -0.077(2) | 0.035(5) | 0.04* | 8 |
| Na1 | 1 | 0 | 0 | 0.024(5) | $\text{Na}_{0.1}\text{OW}_{0.125}^*$ | 4 |
| Na2 | 0.834(2) | 0.039(2) | 0.051(2) | 0.026(4) | $\text{Na}_{0.035}\text{OW}_{0.25}^*$ | 8 |
| OW7 | 0.648(5) | -0.032(5) | -0.109(6) | 0.06(1) | 0.15* | 8 |
| OW8 | 0.75 | -0.269(7) | 0 | 0.07(2) | 0.2* | 4 |
| Тетраэдрический каркас | | | | | | |
| Si1 | 0.92696(2) | 0.15669(2) | 0.3683(2) | 0.0167(5) | 1 | 8 |
| Al1 | 0.8808(2) | 0.0994(2) | 0.66702(19) | 0.0170(5) | 1 | 8 |
| O1 | 0.9328(5) | 0.1829(5) | 0.5250(5) | 0.0228(11) | 1 | 8 |
| O2 | 0.7926(5) | 0.0777(5) | 0.3255(5) | 0.0215(11) | 1 | 8 |
| O3 | 0.9403(5) | 0.3070(5) | 0.2988(5) | 0.0219(11) | 1 | 8 |
| O4 | 1.0534(5) | 0.0654(5) | 0.3212(5) | 0.0206(11) | 1 | 8 |

* Зафиксировано в процессе уточнения.

каркасным позициям с низкой степенью заселенности.

Координационный полиэдр (КП) Ag1 представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (расстояния Ag—O варьируются от 2.34(5) до 2.54(3) Å), в одной из апикальных вершин которой находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW2 и OW6 с суммарной заселенностью 0.85. Степень заполнения этих позиций такова, что приходящееся на элементарную ячейку максимальное суммарное число молекул воды, координирующих Ag1, равно 4.6. Аналогичный КП образует позиция атома Ag8 (расстояния Ag—O варьируются от 2.33(2) до 2.74(2) Å). Максимальное суммарное число молекул воды, координирующих Ag8, равно 4.6.

Координационный полиэдр Ag2 представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду, в вершине которой находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW1 и OW7 с суммарной степенью заселенности 0.86. Общее число молекул воды, координирующих Ag2, максимально равно 4.54. Расстояния Ag—O изменяются в пределах от 2.33(1) до 2.70(8) Å.

Координационный полиэдр Ag3 является искаженной тетрагональной пирамидой с расстояниями Ag—O от 2.44(2) до 2.59(5) Å, в вершине которой находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW2 и OW6 с суммарной заселенностью 0.85. Максимальное суммарное коли-

чество молекул воды, координирующих Ag3, равно 4.6.

Координационный полиэдр Ag4 — искаженная тетрагональная пирамида (с расстояниями Ag—O в пределах 2.33(2)—2.68(2) Å), апикальная вершина которой содержит взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW1 и OW10, суммарная заселенность которых равна 0.8. Суммарное количество молекул воды, координирующих Ag4, равно 4.48. Аналогичный КП образует позиция Ag7. В нем одна из вершин основания образована парой взаимоисключающих позиций атомов OW4 и OW5 с суммарной заселенностью 0.79, что соответствует максимальному количеству молекул воды, координирующих Ag7, равному 4.07. Расстояния Ag7—O варьируются от 1.97(2) до 2.87(2) Å.

Координационный полиэдр Ag5 — искаженная тетрагональная бипирамида, в которой две экваториальные вершины заняты парами взаимоисключающих позиций атомов OW5 и OW7, OW1 и OW10, суммарные заселенности которых равны 0.52 и 0.8 соответственно. Общее максимальное количество молекул воды, координирующих Ag5, равно 5.02. Расстояния Ag—O лежат в пределах 2.17(2)—2.70(8) Å.

Координационный полиэдр Ag6 представляет собой искаженную одношапочную тригональную призму ($KЧ = 7$) с расстояниями Ag6—O от 2.04(5) до 2.97(2) Å. Суммарное максимальное число молекул воды, координирующих Ag6, равно 5.71.

Таблица 4. Основные межатомные расстояния в структурах Ag-амичита и Rb-амичита (Å)

| Ag-амичит | | | | | | | |
|---------------------|--------------|---------------------|--------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| <i>T</i> -тетраэдры | <i>d</i> , Å | <i>T</i> -тетраэдры | <i>d</i> , Å | Ag-полиэдры | <i>d</i> , Å | Ag-полиэдры | <i>d</i> , Å |
| Si1–O3 | 1.64(1) | Al3–O6 | 1.76(1) | –Ag13 | 2.58(2) | Ag7–O4 | 2.35(1) |
| –O6 | 1.61(1) | –O9 | 1.77(2) | –OW2 | 2.58(3) | –OW4 | 2.45(4) |
| –O8 | 1.61(1) | –O12 | 1.73(2) | –OW6 | 2.59(5) | –O2 | 2.45(1) |
| –O13 | 1.61(1) | –O13 | 1.75(1) | Ag4–O14 | 2.33(2) | –OW5 | 2.59(5) |
| Si2–O5 | 1.64(1) | Al4–O7 | 1.74(1) | –O6 | 2.35(1) | –Ag12 | 2.87(2) |
| –O10 | 1.61(2) | –O4 | 1.73(1) | –O8 | 2.65(1) | Ag8–Ag13 | 2.33(2) |
| –O11 | 1.62(2) | –O10 | 1.71(2) | –Ag12 | 2.46(2) | –OW2 | 2.37(3) |
| –O12 | 1.61(2) | –O16 | 1.78(2) | –OW1 | 2.68(2) | –OW6 | 2.38(5) |
| Si3–O9 | 1.55(2) | Ag-полиэдры | <i>d</i> , Å | –OW10 | 2.64(9) | –O13 | 2.49(2) |
| –O14 | 1.67(2) | Ag1–O11 | 2.43(2) | Ag5–OW1 | 2.17(2) | –O9 | 2.69(2) |
| –O15 | 1.64(2) | –O10 | 2.48(2) | –OW10 | 2.31(5) | –O15 | 2.74(2) |
| –O16 | 1.62(2) | –Ag13 | 2.49(2) | –O14 | 2.43(2) | Ag9–O2 | 2.76(2) |
| Si4–O2 | 1.59(1) | –O7 | 2.50(2) | –Ag12 | 2.49(2) | –O4 | 2.14(2) |
| –O1 | 1.61(1) | –OW2 | 2.54(3) | –O8 | 2.50(1) | –O5 | 2.21(2) |
| –O4 | 1.66(1) | –OW6 | 2.34(5) | –O6 | 2.60(1) | –Ag13 | 2.60(2) |
| –O7 | 1.64(1) | Ag2–O4 | 2.33(1) | –OW5 | 2.64(5) | Ag10–OW2 | 2.21(3) |
| Al1–O1 | 1.76(1) | –O2 | 2.67(1) | –OW7 | 2.70(8) | –OW6 | 2.32(5) |
| –O8 | 1.71(1) | –O5 | 2.50(2) | Ag6–OW9 | 2.04(5) | –O11 | 2.32(2) |
| –O14 | 1.71(1) | –OW1 | 2.51(3) | –O11 | 2.18(2) | –Ag13 | 2.54(2) |
| –O15 | 1.71(1) | –OW7 | 2.70(8) | –O4 | 2.97(2) | –O10 | 2.56(2) |
| Al2–O2 | 1.75(1) | –Ag12 | 2.54(2) | –O5 | 2.93(2) | Ag11–O9 | 2.77(2) |
| –O3 | 1.74(1) | Ag3–O13 | 2.44(2) | –O7 | 2.27(2) | –O13 | 2.28(2) |
| –O5 | 1.73(1) | –O9 | 2.46(2) | –Ag12 | 2.58(2) | –O15 | 2.29(2) |
| –O11 | 1.74(1) | –O15 | 2.47(1) | –Ag13 | 2.90(2) | –Ag13 | 2.58(2) |
| | | | | Ag7–OW1 | 1.97(2) | –Ag12 | 2.98(3) |
| Rb-амичит | | | | | | | |
| <i>T</i> -тетраэдры | <i>d</i> , Å | Rb-полиэдры | <i>d</i> , Å | Rb-полиэдры | <i>d</i> , Å | K,Rb-полиэдры | <i>d</i> , Å |
| Si1–O2 | 1.614(5) | Rb1–O1 | 2.935(5) | Rb2–O4 | 2.905(5) | K1–O4 | 2.771(5) × 2 |
| –O4 | 1.625(5) | –O3 | 2.953(5) | –O4 | 2.996(6) | –O3 | 3.200(5) × 2 |
| –O1 | 1.629(5) | –O3 | 3.103(5) | –O2 | 3.016(6) | –O2 | 3.315(5) × 2 |
| –O7 | 1.635(5) | –O4 | 3.142(5) | –O1 | 3.128(6) | Rb4–O1 | 2.92(2) |
| Al1–O3 | 1.737(5) | –O2 | 3.145(5) | –O3 | 3.048(6) | –O4 | 2.94(2) |
| –O4 | 1.741(5) | –O1 | 3.682(5) | –O3 | 3.639(6) | –O2 | 3.06(2) |
| –O1 | 1.750(5) | –Ow7 | 3.18(6) | –Ow7 | 2.78(6) | –O4 | 3.43(2) |
| –O2 | 1.757(5) | –Ow7 | 2.85(6) | –Ow7 | 3.10(6) | –O3 | 3.60(2) |
| | | –Ow8 | 3.29(6) | –Ow8 | 3.51(6) | –O4 | 3.67(2) |
| | | –Ow6 | 2.72(2) | –Ow6 | 3.46(3) | –O1 | 3.68(2) |
| | | –Ow6 | 2.78(3) | –Ow6 | 3.74(3) | –O3 | 3.77(2) |
| | | | | –Ow5 | 3.73(3) | | |

Примечание. Позиции Ag3, Ag8, Ag12, Ag13 включены в координационную сферу остальных позиций Ag ввиду предположения, что в этих позициях содержится значительное количество молекул H₂O. Для малозаселенных позиций K1 и Rb4 приведены только расстояния с атомами O, образующими каркас.

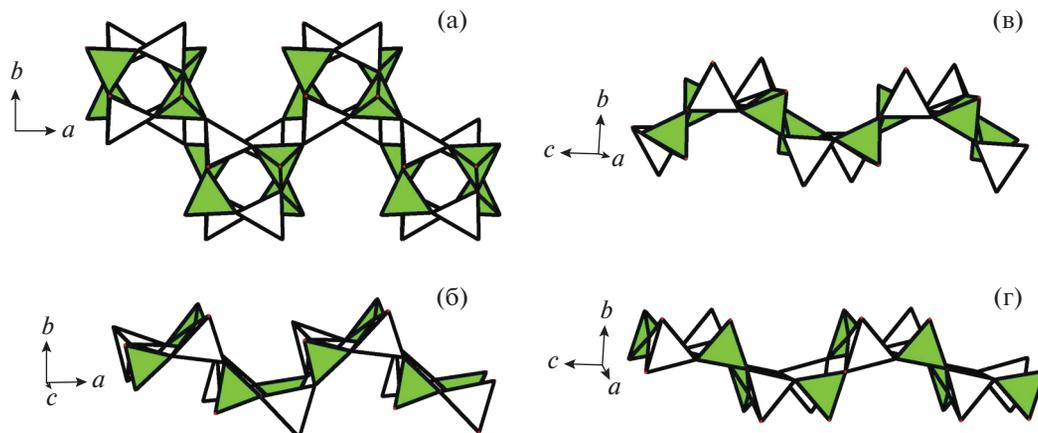


Рис. 1. Двойные цепочки (Al, Si)-тетраэдров: а, б – вдоль оси a в структурах Rb-амичита и Ag-амичита соответственно, в, г – вдоль оси c в тех же структурах. Залитые тетраэдры – SiO_4 , незалитые тетраэдры – AlO_4 .

Координационный полиэдр $\text{Ag}9$ – уплощенный тетраэдр (расстояния $\text{Ag}9\text{—O}$ варьируют от 2.14(2) до 2.76(2) Å); КП $\text{Ag}10$ – искаженный квадрат (с расстояниями $\text{Ag}10\text{—O}$ в диапазоне 2.21(3)–2.56(2)), в одной из вершин которого находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов $\text{OW}2$ и $\text{OW}6$, суммирование заселенностей которых дает 0.85. Общее максимальное количество молекул воды, координирующих катионы $\text{Ag}9$ и $\text{Ag}10$, равно 3.75 и 3.6 соответственно.

Координационный полиэдр $\text{Ag}11$ представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду с расстояниями $\text{Ag}11\text{—O}$ от 2.28(2) до 2.98(3) Å. Максимальное количество молекул воды, координирующих $\text{Ag}11$, равно 4.43.

Структура Rb-амичита. В структуре Rb-замещенного амичита атомы Si и Al полиэдрического каркаса упорядочены и занимают общие тетраэдрические позиции. В кремнекислородных тетраэдрах межатомные расстояния находятся в пределах от 1.614(5) до 1.635(5) Å; межатомные расстояния Al–O-каркаса находятся в диапазоне от 1.737(5) до 1.757(5) Å (табл. 4).

Внекаркасные катионы Rb^+ разупорядочены по двум основным общим позициям $\text{Rb}1$ и $\text{Rb}2$ с заселенностями 0.414(6) и 0.390(5) соответственно. Центр симметрии связывает эти позиции таким образом, что расстояния между ними равны $\text{Rb}1\text{—Rb}1' = 2.008(7)$ и $\text{Rb}2\text{—Rb}2' = 2.027(8)$ Å.

В результате уточнения выявлены две слабозаселенные позиции – частная centrosymmetric позиция $\text{K}1$ с координационным числом 6 и заселенностью $\text{K}_{0.10}\text{Rb}_{0.04}$ и общая позиция $\text{Rb}4$ с заселенностью $\text{Rb}_{0.04}$. Нахождение калия в позиции $\text{Rb}3$ согласуется с низким координационным числом этой позиции и расстояниями $\text{K}1\text{—O}$.

В структуре Rb-амичита локализованы четыре позиции (три общие и одна частная centrosymmetric), содержащие молекулы воды, с заселенностями от 0.125 до 0.25. С учетом данных о химическом составе две из этих позиций уточнены как смешанные с катионами Na^+ в соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}$, равных 0.25 : 0.035 (позиция $\text{Na}2\text{OW}6$) и 0.125:0.1 (частная позиция $\text{Na}1\text{OW}5$). На совместное заселение катионами Na^+ и молекулами воды этих двух позиций указывали заниженные значения их тепловых параметров. Заселенность каждой из этих смешанных позиций получена путем пошагового варьирования составов с учетом минимального фактора расходимости и корректности тепловых параметров.

Катионы $\text{Rb}1$ и $\text{Rb}2$ характеризуются КЧ 11 и 12 соответственно. Позиция $\text{Rb}1$ связана с шестью атомами O на расстояниях в диапазоне от 2.935(5) до 3.682(5) Å и с пятью молекулами воды на расстояниях от 2.72(2) до 3.29(6) Å. Степень заполнения этих позиций такова, что суммарное число молекул воды, координирующих $\text{Rb}1$, равно 7. Позиция $\text{Rb}2$ связана с шестью атомами O на расстояниях в диапазоне от 2.905(5) до 3.639(6) Å и с шестью молекулами воды на расстояниях от 2.78(6) до 3.74(3) Å. Суммарное число молекул воды, координирующих $\text{Rb}2$, равно 7.125.

Структуры Ag- и Rb-замещенных амичита в целом аналогичны структурам Ag- и Rb-жисмондина [8]: цепочки четырехчленных колец, развивающиеся вдоль осей a и c , образуют двумерную систему изогнутых цеолитных каналов (рис. 1).

В структуре Rb-замещенного амичита размеры поперечных сечений каналов, образованных восьмичленными кольцами, составляют 3.0×4.3 Å в проекции вдоль оси a и 3.0×3.9 Å в проекции вдоль оси c (измерения проведены через центр канала с учетом ионного радиуса кислорода, равного 1.35 Å) (рис. 2а, 2б).

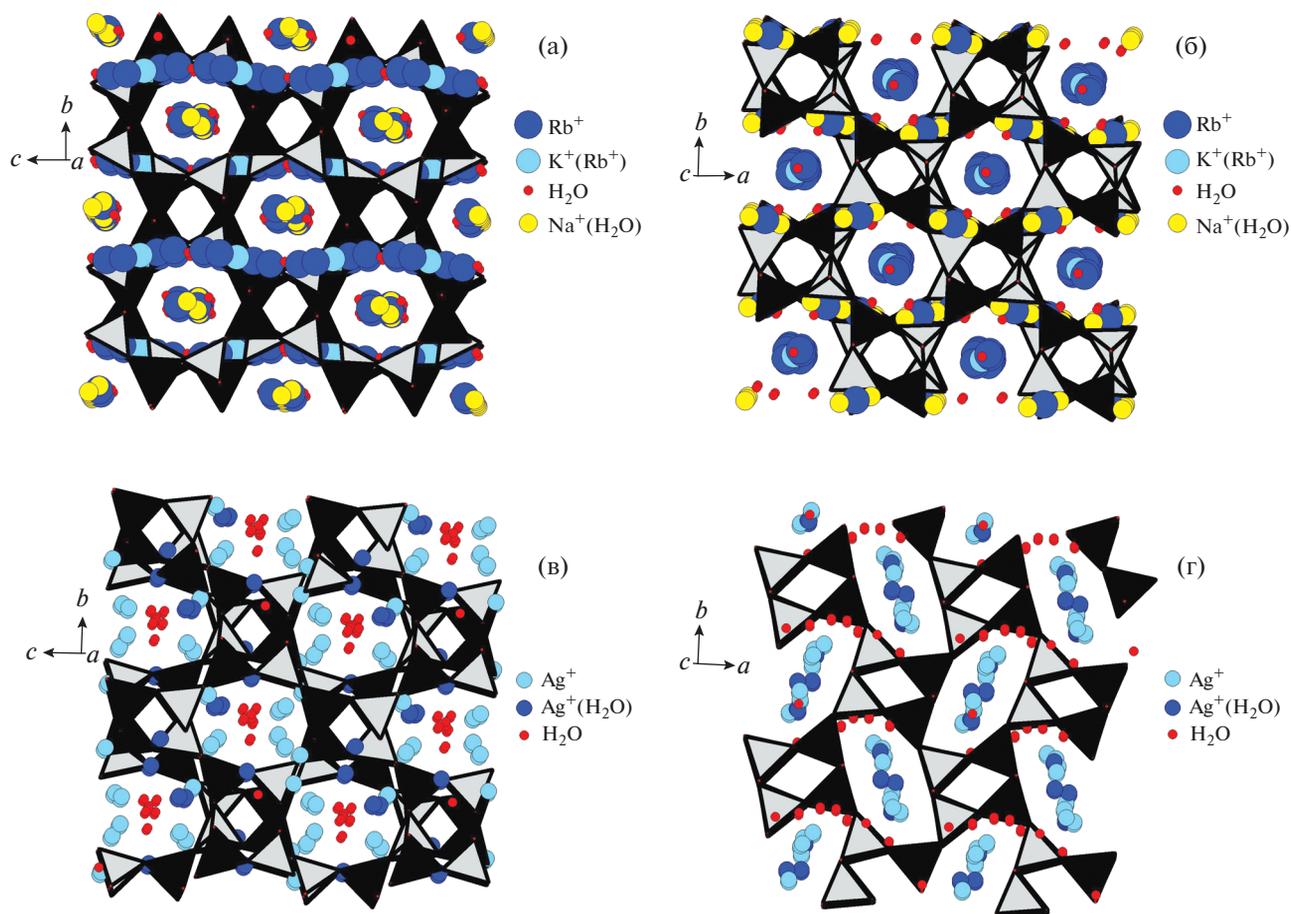


Рис. 2. Кристаллические структуры Rb-амичита (а, б) и Ag-амичита (в, г): а, в – в проекции вдоль [100] (а); б, г – в проекции вдоль [001] (с). Серые тетраэдры – SiO₄, черные тетраэдры – AlO₄.

В структуре Ag-замещенного амичита размеры поперечных сечений каналов, образованных восьмичленными кольцами, составляют $3.5 \times 4.5 \text{ \AA}$ в проекции вдоль оси a и $2.3 \times 6.3 \text{ \AA}$ в проекции вдоль оси c (рис. 2в, 2г). Среди исследованных производных амичита (К-, Cs- [16], Rb-, Ag-замещенных) форма каналов Ag-замещенного амичита характеризуется наибольшим соотношением большого и малого радиусов эллипсов, аппроксимирующих их просветы в проекции вдоль оси c . Аналогичная особенность наблюдалась в случае производных жисмондина [8].

ВЫВОДЫ

Исследование строения продуктов ионного обмена цеолита амичита из Хибинского щелочного массива с растворами солей серебра и рубидия показало, что их кристаллические структуры образованы подобно аналогичным производным жисмондина: тетраэдрические алюмосиликатные каркасы характеризуются наличием двойных волнообразно изогнутых цепочек (Al, Si)-тетра-

эдров. В тетраэдрах атомы Si и Al упорядочены, тогда как внекаркасные компоненты характеризуются значительной степенью разупорядочения: в структуре Ag-замещенного амичита локализованы 22, а в структуре Rb-замещенного амичита – восемь частично заселенных позиций катионов и молекул H₂O. Существенные вариации размеров поперечных сечений цеолитных каналов в зависимости от используемых при ионном обмене металлов свидетельствуют о высокой степени эластичности каркаса.

Работа в части рентгеноструктурного анализа выполнена по теме Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. Определение химического состава и эксперименты по ионному обмену выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Artioli G. // Am. Mineral. 1992. V. 77. P. 189. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article->

- abstract/77/1-2/189/42585/The-crystal-structure-of-garronite?redirectedFrom=fulltext.
2. *McCusker L.B., Baerlocher C., Nawaz R.* // *Z. Kristallogr.* 1985. В. 171. С. 281.
https://rruff.info/doclib/zk/vol171/ZK171_281.pdf.
 3. *Fischer K., Schramm V.* // *Adv. Chem. Ser. In: Molecular Sieve Zeolites.* 1970. V. 101. P. 250.
 4. *Alberti A., Hentschel G., Vezzalini G.* // *Neues Jb. Mineral., Monatshefte.* 1979. P. 481.
 5. *Хомяков А.П., Черепивская Г.Е., Курова Т.А. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1982. Т. 263. С. 978.
 6. *Pekov I.V., Podlesnyi A.S.* *Kukisvumchorr Deposit: Mineralogy of Alkaline Pegmatites and Hydrothermalites.* *Mineralogical Almanac: Ocean Pictures Ltd., Littleton,* 2004. V. 7. 140 p.
 7. *Alberti A., Vezzalini G.* // *Acta Cryst. B.* 1979. V. 35. P. 2866.
<https://doi.org/10.1107/S0567740879010852>
 8. *Bauer T., Baur W.* // *Eur. J. Mineral.* 1998. V. 10. P. 133.
<https://doi.org/10.1127/ejm/10/1/0133>
 9. *Adams C.J., Araya A., Carr S.W. et al.* // *Recent Progress and Discussions Studies in Surface Science and Catalysis / Eds. Karge H.G., Weitkamp J.* Elsevier sci., 1995. V. 98. P. 206.
 10. *Allen S., Carr S., Chapple A. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 2409.
<https://doi.org/10.1039/b111490p>
 11. *Pakhomova A.S., Danisi R.M., Armbruster T. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 182. P. 207.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.036>
 12. *Vezzalini G., Alberti A., Sani A., Triscari M.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. V. 31. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00076-1)
 13. *Agilent Technologies.* *CrysAlisPro Software system, version 1.171.36.20,* Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK. 2012.
 14. *Sheldrick G.M.* // *Acta. Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
 15. *Sheldrick G.M.* // *Acta. Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
 16. *Chukanov N.V., Kazheva O.N., Chervonnaya N.A. et al.* // *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 2020. V. 39 (2).
<https://doi.org/10.20450/mjccce.2020.1984>