

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ТОПОЛОГИИ ЦЕОЛИТОВ И ИХ АНАЛОГОВ СО СМЕШАННЫМИ БЕРИЛЛОФОСФАТНЫМИ ТТ-КАРКАСАМИ

Кобелева Е.А.¹, Аксенов С.М.², Банару А.М.^{2,3}, Чернятьева А.П.^{2,4}, Кривовичев С.В.^{2,4}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия

²ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия, aks.crys@gmail.com

³МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

⁴СПбГУ, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

Неорганические цеолиты и цеолитоподобные соединения обладают большим числом топологически различных типов тетраэдрических каркасов, для которых, за редким исключением, непременно должно выполняться два условия [Smith, 1988; Baerlocher et al., 2007]:

1. Все Т-катионы, формирующие каркас, должны иметь координационное число 4 (т.е. находиться в центре $T\text{O}_4$ -тетраэдра);
2. Все анионные О-лиганды должны быть «мостиковыми», т.е. иметь координационное число 2.

Таким образом, соотношение Т:О должно быть 1:2, а общую формулу каркаса, состоящего из разно-сортных TO_4 -тетраэдров (при $\text{O}=\text{O}^{2-}$), можно записать в виде [Аксенов и др., 2020]:

$$m_1[T_1\text{O}_{4/2}]m_2[T_2\text{O}_{4/2}]\dots m_n[T_n\text{O}_{4/2}] \quad (1^a)$$

или

$$\left[(T_1)_{m_1}(T_2)_{m_2}\dots(T_n)_{m_n}\text{O}_{2\sum_{i=1}^n m_i} \right]^{(m_1V_{T_1}+m_2V_{T_2}+\dots+m_nV_{T_n})-4\sum_{i=1}^n m_i}, \quad (1^b)$$

где Т – сорт тетраэдрического катиона; V_T – заряд катиона; m – формульный коэффициент.

В настоящее время Атлас неорганических цеолитных каркасов содержит информацию о 242 типах, которые были найдены в природных или синтетических соединениях [Baerlocher et al., 2007]. Кроме того, существуют также базы данных гипотетических цеолитных каркасов, в которых содержится информация суммарно более чем о 5 миллионах возможных топологических типах.

Благодаря современным компьютерным программам (в частности, ToposPro [Blatov et al., 2014]), которые базируются на автоматическом анализе топологических особенностей кристаллических структур, появилась возможность выявлять новые типы в уже известных соединениях, депонированных в банк данных неорганических структур ICSD. В этой связи нами были проанализированы структуры природных и синтетических бериллофосфатов, в которых присутствуют смешанные тетраэдрические ТТ-каркасы, образованные за счет конденсации BeO_4 - и PO_4 -тетраэдров [Hawthorne, Huminicki, 2002]. Для них формулу (1^a) можно переписать в виде:

$$x[\text{BeO}_{4/2}]y[\text{PO}_{4/2}] = [\text{Be}_x\text{P}_y\text{O}_{2(x+y)}]^{-2x+y}. \quad (2)$$

Исходя из заряда очевидно, что каркас будет нейтральным или отрицательно заряженным при отношении $x:y \geq 1:2$.

Поскольку объединение PO_4 -тетраэдров напрямую через общий мостиковый кислород происходит крайне редко (в силу избытка на нем положительного заряда >2.5 в.е.), то в большинстве бериллофосфатов число VO_4 -тетраэдров равно числу PO_4 -тетраэдров ($x=y$):

$$[\text{Be}_x\text{P}_x\text{O}_{4x}]^{-x}. \quad (3)$$

Соединения с таким соотношением Be:P=1:1 характеризуются преимущественно известными топологическими типами каркасов [Baerlocher et al., 2007]. К ним относятся, в частности: $[\text{A}^+_4(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Be}_4\text{P}_4\text{O}_{16}]$ -ABW ($\text{A} = \text{H}, \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ti}, \text{NH}_4$), $[\text{K}_{5.49}\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{28.5}][\text{Be}_{14}\text{P}_{14}\text{O}_{56}]$ -AFS, $[\text{K}_7\text{Na}_7(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Be}_{14}\text{P}_{14}\text{O}_{56}]$ -BPH, $[\text{Na}_{96-2x}\text{Mg}_x][\text{Be}_{96}\text{P}_{96}\text{O}_{384}]$ -FAU, $[\text{Li}_{16}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Be}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ -LOS, $[(\text{NH}_4)_{16}(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{Be}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{64})]$ -MER, $[\text{Li}_8\text{X}_2][\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24}]$ -SOD ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $[\text{A}^{+24-2x}\text{B}^{2+}_x(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Be}_{24}\text{P}_{24}\text{O}_{96}]$ -RHO ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ti}; \text{B} = \text{Ca}$), а также минералы типопит-CAN и пахасапайт-RHO. Кроме того, подобное соотношение числа VO_4 -тетраэдров к числу PO_4 -тетраэдров ($x=y$) также отмечается в соединениях с общей формулой $[\text{M}^{2+}[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_8]]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), которые характеризуются каркасом парацельзианового pcl типа. Структура минерала бериллонита $[\text{Na}_{12}][\text{Be}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ [Giuseppetti, Tadini, 1973] и его синтетического аналога $[\text{Ag}_{12}][\text{Be}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ [Hammond et al., 1998] характеризуется смешанным ТТ-каркасом (рис. 1), а топологические особенности отражены в следующем наборе натуральных тайлингов: $[6^3][6^5][4^2.6^8]$.

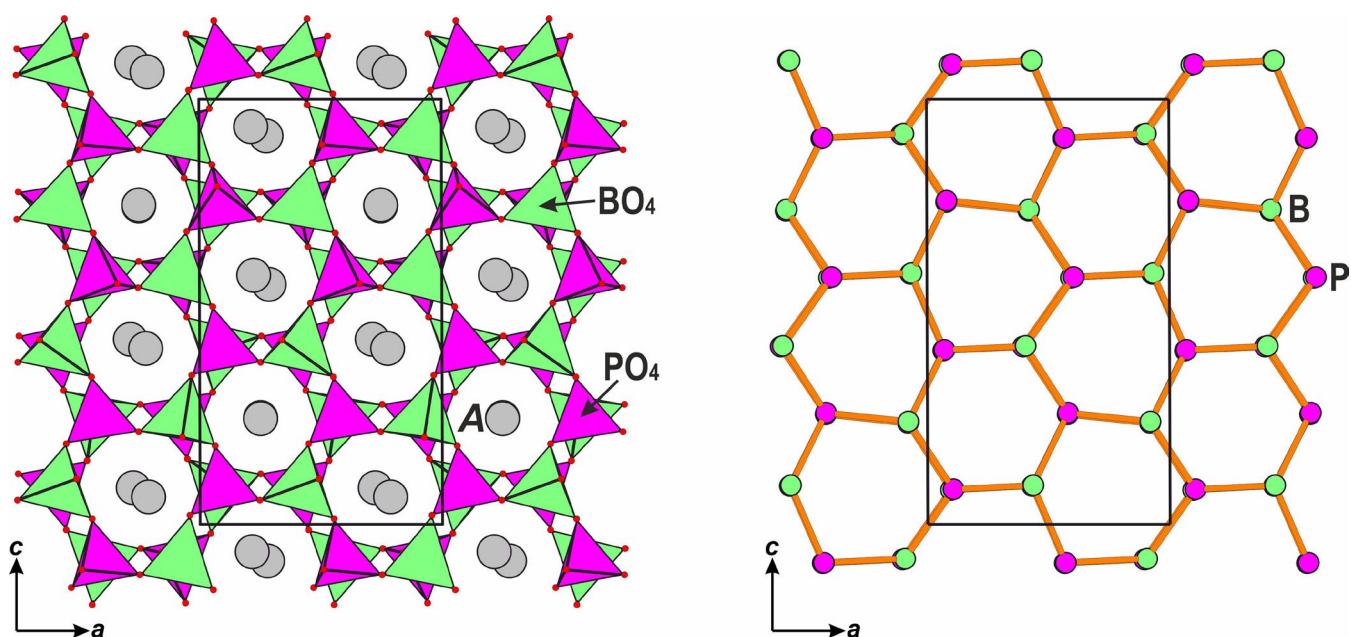


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры соединений с общей формулой $[A^+][Be_{12}P_{12}O_{48}]$ ($A = Na, Ag$), характеризующихся бериллонитовым типом смешанного TT -каркаса (слева) и соответствующая катионная сетка (справа)

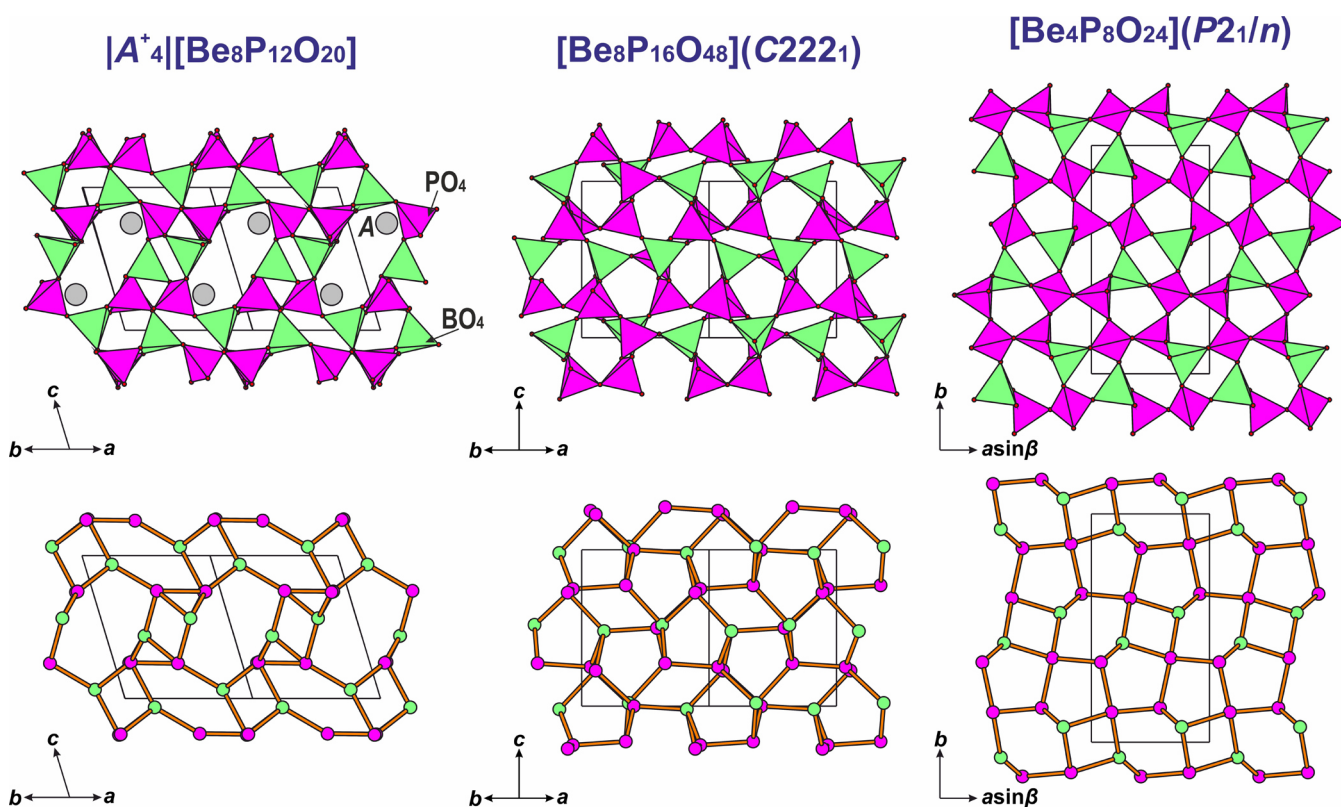


Рис. 2. Общий вид кристаллических структур и топологические особенности бериллофосфатов, содержащих PO_4 -тетраэдры, объединенные через общую кислородную вершину

В бериллофосфатах с отношением $y > x$ реализуется соединение PO_4 -тетраэдров через общую кислородную вершину. Используя (2), число таких «мостиковых» кислорода можно найти следующим образом:

$$[Be_xP_yO_{2(x+y)}]^{-2x+y} = [Be_xP_xO_{4x}^{Be-}][P_{y-x}O_{2(y-x)}^{P-P}] = [Be_xP_yO_{4x}^{Be-P}O_{2(y-x)}^{P-P}]^{-2x+y} \quad (4)$$

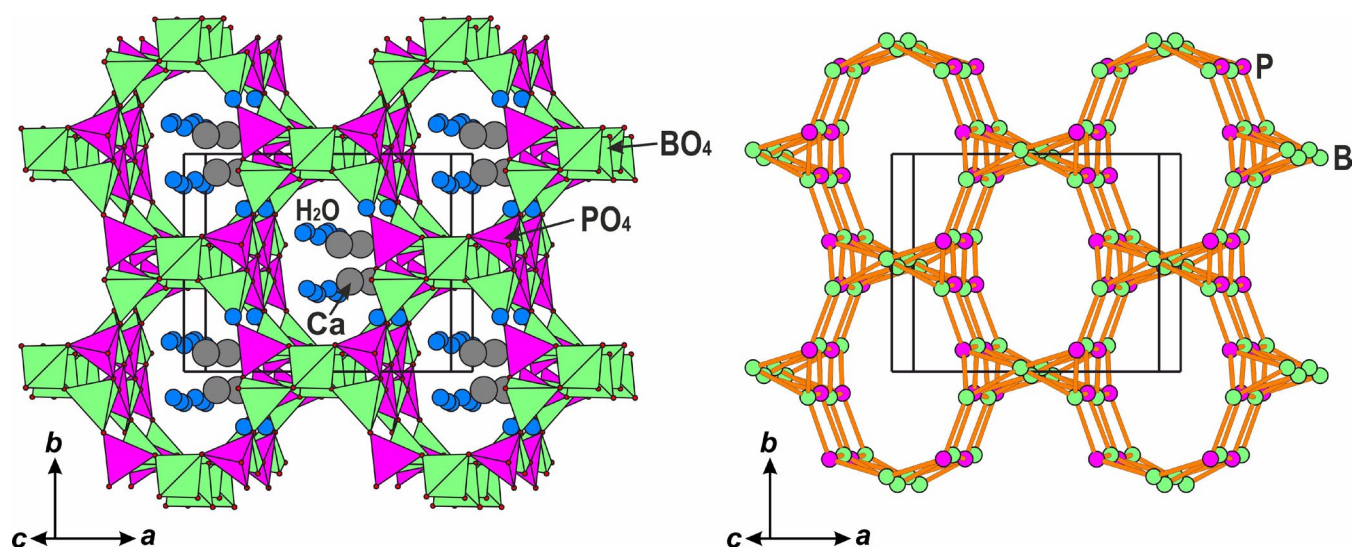


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры вейнебенеита (слева) и соответствующая катионная сетка (справа)

Примеры таких каркасов встречены в структурах представителей семейства с общей формулой $[A^+_4][Be_8P_{12}O_{20}]$ ($A = Rb, NH_4$) [Averbuch-Pouchot et al., 1977; Averbuch-Pouchot, Durif, 1993], а также $[Be_4P_8O_{24}]$ ($P2_1/n$) [Averbuch-Pouchot et al., 1977] и $[Be_8P_{16}O_{48}](C222_1)$ [Schultz, Liebau, 1981] (рис. 2).

В случае, если ($x > y$), т.е. число PO_4 -тетраэдров меньше числа BeO_4 -тетраэдров, тогда происходит конденсация последних через общие вершины. При этом, в отличие от $P-O-P$ связи, где «мостиковый» кислород характеризуется избытком заряда, в случае $Be-O-Be$ «мостиковый» кислород характеризуется дефицитом заряда и должен быть дополнительно протонирован с образованием гидроксильной группы (или же представлен другим анионом по аналогии, например, со структурами каркасных бериллоборатов, где BeF_4 -тетраэдры объединяются через общие атомы фтора). Тогда (2) следует записать в виде:

$$[Be_xP_yO_{2(x+y)}]^{-2x+y} = [Be_yP_yO_{4y}^{Be-}] [Be_{x-y}O_{2(x-y)}^{Be-Be}] = [Be_xP_yO_{4y}^{Be-P} O_{2(x-y)}^{Be-Be}]^{2x-3y+2V_O(x-y)}. \quad (5)$$

Если O – монозарядный лиганд (например, OH^-), тогда (5) можно упростить:

$$[Be_xP_yO_{4y}^{Be-} (OH)_{2(x-y)}^{Be-Be}]^{-y}, \quad (6)$$

что отчетливо демонстрирует, что заряд смешанного каркаса не зависит от количества атомов бериллия. Примером соединения с таким типом каркаса служит минерал вейнебенеит $[Ca_4(H_2O)_{16}][Be_{12}P_8O_{32}(OH)_8] \cdot 8H_2O$ [Walter, 1992] (рис. 3).

Таким образом, нами были проанализированы структуры бериллофосфатов и охарактеризованы их топологические особенности, что позволит дополнить атлас цеолитных каркасов новыми типами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-77-10065.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю., Стефанович С.Ю., Дейнеко Д.В., Димитрова О.В., Гурбанова О.А., Хиксон А.Е., Кривовичев С.В. Топологические особенности борофосфатов со смешанными каркасами: синтез, кристаллическая структура первого борофосфата алюминия и лития $Li_3\{Al_2[BP_4O_{16}]\} \cdot 2H_2O$ и сравнительная кристаллохимия // ЖСХ. 2020. Т. 62. С. 1856–1881.
2. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. Preparation chimique et etude structurale d'un nouveau triphosphate: $Be_2RbP_3O_{10}$ // C. r. Acad. Sci. Ser. II. 1993. V. 316. P. 609–614.
3. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A., Coing-Boyat J., Guitel J.C. Phosphoberyllate d'ammonium // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 203–205.
4. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A., Tordjman I. Structure cristalline du polyphosphate de beryllium: $Be(PO_3)_2$ (II) // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 3462–3463.
5. Baerlocher Ch., McCusker L.B. Database of Zeolite Structures. www.iza-structure.org/databases/

6. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576–3586.
7. Giuseppetti G., Tadini C. Refinement of the crystal structure of beryllonite, NaBePO_4 // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1973. V. 20. P. 1–12.
8. Hammond R.P., Barbier J., Gallardo C. Crystal structures and crystal chemistry of AgXPO_4 ($X = \text{Be}, \text{Zn}$) // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 141. P. 177–185.
9. Hawthorne F.C., Huminicki D.M.C. The crystal chemistry of beryllium // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 50. P. 333–403.
10. Schultz E., Liebau F. Crystal structure of beryllium phosphate BeP_2O_6 III – a derivate of silica K (Keatite) // *Z. Krist.* 1981. V. 154. P. 115–126.
11. Smith J.V. Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 149–182.
12. Walter F. Weinebeneite, $\text{CaBe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, a new mineral species: mineral data and crystal structure // *Eur. J. Mineral.* 1992. V. 4. P. 1275–1283.