

Синтез и кристаллическая структура нового сульфата $\text{KBiO}_4\text{Cu}_7(\text{SO}_4)_5$ с медной подсистемой типа квадратного кагоме

Научный руководитель – Шванская Лариса Викторовна

Бушнева Татьяна Дмитриевна

Студент (магистр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

E-mail: tanya.bushneva@inbox.ru

Минералы: атласовит, $\text{K}(\text{BiO})\text{Cu}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_5\text{O}_3\text{Cl}$, набокоит, $\text{KCu}_7(\text{SO}_4)_5(\text{TeO}_3)\text{OCl}$, эласмохлоит, $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$, являются фумарольными минералами, впервые обнаруженными на Камчатке во втором шлаковом конусе вулкана Большой Толбачик [1]. Структурной особенностью этих тетрагональных и псевдотетрагональных минералов является медь-висмут-кислородная подсистема из анион-центрированных кластеров $[\text{O}_4\text{Cu}_8\text{Bi}]$, связанных вершинами. Каждый кластер состоит из четырех тетраэдров $[\text{OCu}_3\text{Bi}]$, делящих общие ребра, причем атом висмута принадлежит всем тетраэдрам кластера. В итоге атомы меди образуют мотив

из трех-, четырех- и восьмиугольников, который называют квадратной решеткой кагоме. Интерес к соединениям с подобным устройством магнитной подсистемы связан с реализацией для них редких квантовых состояний. И, поскольку сами минералы являются достаточно редкими, получают их синтетические аналоги. Так в последнее время синтезирована и изучена серия сульфатов $\text{ACu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), изотипных набокоиту [2].

Кристаллы нового соединения, $\text{KBiO}_4\text{Cu}_7(\text{SO}_4)_5$, с медь-кислородной подсистемой типа квадратного кагоме были получены в системе K-Cu-Bi-S-O при попытке синтеза калиевого аналога эласмохлоита. Синтез проводили методом газотранспортной реакции. Использовали следующие химические реактивы K_2SO_4 , CuSO_4 , CuO , Bi_2O_3 , взятые в стехиометрическом соотношении 3–7–5–1 моль соответственно. В качестве транспортного агента применяли I_2 и NH_4Cl . Синтез осуществляли в градиенте температур 640/580°C в течение 30 суток. Химический состав пластинчатых зеленых кристаллов новой фазы анализировали на электронной микроскопе. По данным микрозондового анализа кристаллы содержат атомы K , Cu , Bi , S и O в атомных соотношениях 1 : 7 : 1 : 5 : 24. $\text{KBiO}_4\text{Cu}_7(\text{SO}_4)_5$ кристаллизуется в пространственной группе $P 4/ncc$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9,77 (10) \text{ \AA}$, $c = 20,41 (6) \text{ \AA}$, $V = 1949,37 (7) \text{ \AA}^3$, $Z = 5$. Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получен на дифрактометре Xcalibur-S-CCD (MoK $[\text{U}+1\text{D}6\text{FC}]$ излучение,

$[\text{U}+1\text{D}706] = 0.71073$). Кристаллическая структура решена и уточнена с помощью программного комплекса SHELX в анизотропном приближении для всех атомов до $R_1 = 0.032\%$. Основное отличие кристаллических структур $\text{KBiO}_4\text{Cu}_7(\text{SO}_4)_5$ и $\text{KCu}_7(\text{SO}_4)_5(\text{TeO}_4)\text{Cl}$ заключается в способе сочленения медь-центрированных полиэдров при формировании слоя с топологией квадратного кагоме.

Источники и литература

- 1) Набокоит, $\text{KCu}_7(\text{SO}_4)_5(\text{TeO}_3)\text{OCl}$, и атласовит, $\text{K}(\text{BiO})\text{Cu}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_5\text{O}_3\text{Cl}$, – новые минералы вулканических эксгаляций / В.И. Попова, В.А. Попов et al. // Записки всесоюзного минералогического общества. —1987.

- 2) New nabokoite-like phases $\text{acu}_7\text{teo}_4(\text{so}_4)_5\text{cl}$ ($a = \text{na, k, rb, cs}$) with decorated and distorted square kagome lattices / A. F. Murtazoev, K. A. Lyssenko, M. M. Markina et al. // Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry. — 2023. — P. e202300111