

Кристаллохимия оксоний-содержащего фосфата кальция и меди – нового синтетического представителя группы лавендулана**Научный руководитель – Шванская Лариса Викторовна****Кузьмичев Илья Андреевич***Студент (бакалавр)*

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

E-mail: bravo567@yandex.ru

Группа лавендулана включает фосфаты и арсенаты, структурной особенностью которых являются псевдотетрагональные слои, образованные CuX_5 -пирамидами и PO_4 -тетраэдрами, формирующими четырехчленные кластеры. К этой группе относятся минералы: лавендулан $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, самплеит $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, зденекит $\text{NaPbCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и шубниковит $\text{Ca}_2\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (?) [1]. В последнее время получены синтетические аналоги, являющиеся прототипами минералов группы лавендулана [2]. Повышенный интерес к ним связан с наличием магнитных свойств, обусловленных двумерной подсистемой из ионов двухвалентной меди со спином $\frac{1}{2}$.

С целью получения безнатриевого аналога самплеита/фосфатного аналога шубниковита был осуществлен поисковый синтез в гидротермальной системе Ca-Cu-P-O при варьировании минерализаторов и pH среды. В системе со стехиометрическими соотношениями компонентов: CaCO_3 , $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{CsCl}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ в качестве минерализаторов при температуре 210 °C, получены голубые пластинчатые кристаллы нового фосфата кальция и меди. По данным монокристаллической рентгеновской дифракции соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Pnma*, с параметрами элементарной ячейки: $a = 19.6265(11)$ Å, $b = 9.7527(5)$ Å, $c = 9.7228(4)$ Å, $V = 1861.05(16)$ Å³, $Z = 4$. Кристаллическая структура была решена и уточнена с помощью программы SHELX в анизотропном приближении для всех атомов до $R_1 = 0.0731$. Атомы водорода не были локализованы. Количество молекул воды задавали с учетом расчета баланса валентных усилий и электронейтральности химической формулы. Схему водородных связей установить сложно, так как самплеит практически не образует качественных кристаллов [1]. Для подтверждения присутствия молекул воды получен ИК спектр кристаллов с помощью спектрометра ATR8900 plus (Optosky Optical Ltd, Китай) в диапазоне 500-4000 см⁻¹ (рис. 1). На нём присутствует явный пик на 1448 см⁻¹, что однозначно указывает на присутствие иона гидроксония [3]. Эти данные, наряду с результатами электронной микроскопии и монокристаллической рентгеновской дифракции позволили записать следующую химическую формулу для полученного соединения $(\text{H}_3\text{O})\text{CaCu}_5(\text{PO}_4)_4\cdot 3.76\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

Источники и литература

- 1) Gerald G., Kolitsch U., Leverett, P. et al. The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite. // European Journal of Mineralogy. – 2007. – Vol. 19, No. 1. – P. 75-93.
- 2) Kiriukhina, G., Yakubovich, O., Shvanskaya, L. et al. A Novel Mineral-like Copper Phosphate Chloride with a Disordered Guest Structure: Crystal Chemistry and Magnetic Properties. // Materials. – 2022. – Vol. 15, No. 4.

- 3) Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Chukanov, N.V. et al. New Data on Mineralogy and Crystal Chemistry of the Lovozerite Group: Unusual Varieties of Kazakovite and Litvinskite. // Geology of Ore Deposits. – 2022. – Vol. 64, No. 8. – P. 657-669.

Иллюстрации

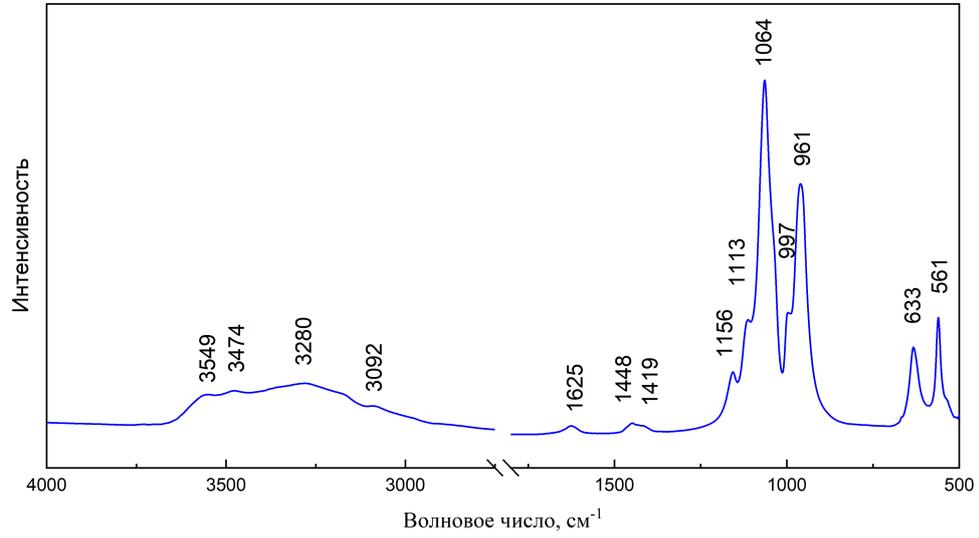


Рис. : ИК спектр исследуемого образца