# Синтез и кристаллическая структура $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$ – нового медного оксосульфата цезия

Николаевич Г.В.[1], Чаркин Д.О.[1, 2], Киреев В.Е.[2,3], Сийдра О.И.[4], Назарчук Е.В.[4], Аксёнов С.М.[2]

*[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

*[2]ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия,*

*[3]Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

*[4]Кафедра кристаллографии, ИНоЗ СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Россия.*

*gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru*

Несмотря на то, что сульфатные анионы чаще всего представлены изолированными $[SO_4]$-тетраэдрами, кристаллические структуры сульфатов очень разнообразны по своему строению [1], а наличие дополнительных анионов может обеспечивать образование сложных анионоцентрированных полиэдрических комплексов [2]. Природные и синтетические сульфаты переходных металлов и, в частности, меди также привлекают интерес благодаря своим низкоразмерным магнитным свойствам [3]. В этой связи актуальным является синтез новых сульфатов меди, характеризующихся минералоподобными структурными типами. В настоящей работе получены кристаллы и уточнена структура нового медного оксосульфата цезия $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$.

Кристаллы нового соединения получены в результате двух высокотемпературных процессов (рис. 1):

- при отжиге стехиометрической смеси $Cs_2SO_4$, $CuSO_4$ и CuO в мольном соотношении 1 : 4 : 1 в запаянных ампулах;

- при нагревании смеси тех же реагентов в мольном соотношении 2 : 4 : 3 в потоке воздуха, пропускаемого через концентрированную соляную кислоту (имитация фумарольного газового транспорта).

**Рис. 1.** Лодочка с продуктами синтеза, в том числе кристаллами нового оксосульфата (слева) и кварцевая ампула после первого отжига (справа)

Кристаллическая структура нового соединения изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy S (HyPix детектор; Mo$K_\alpha$-излучение). Параметры триклинной элементарной ячейки: $a$ = 16.1537(2) Å, $b$ = 16.2175(2) Å, $c$ = 16.7644(3) Å, α = 116.5445(2)°, β = 98.5945(1)°, γ = 98.7695(1)°; $V$ = 3763.52(1) Å$^3$; пр. гр.: $P$-1. Кристаллическая структура определена и уточнена в анизотропном приближении атомных смещений до итогового значения $R_1$ = 4.14% с использованием 16618 $I > 3\sigma(I)$.

Кристаллическая структура нового оксосульфата меди и цезия представляет собой новый структурный тип, основу которого составляет сложный гетерополиэдрический каркас, образованный изолированными $[SO_4]$-тетраэдрами и $[CuO_n]$-полиэдрами ($n$ = 5 (тетрагональная пирамида), 6 (октаэдр)), крупные пустоты которого заполнены катионами цезия (рис. 2).

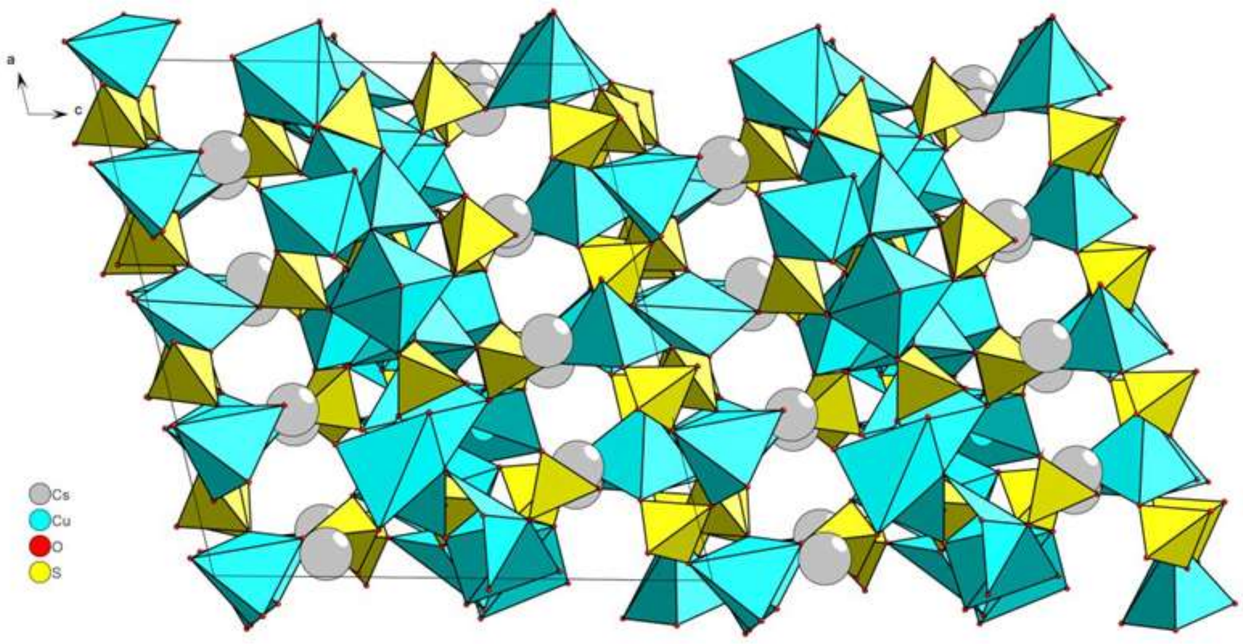


**Рис. 2.** Общий вид кристаллической структуры $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$.

Гетерополиэдрический каркас нового соединения можно представить, как образованный двумя типами слоев, чередующихся вдоль направления [001]. Так, первый $A$-слой имеет состав $\{Cu_8(SO_4)_8\}$ и располагается на высоте $z$ = 0, в то время как второй $B$-слой имеет состав $\{Cu_{13}(SO_4)_{12}O_5\}$ и находится на высоте $z$ = ½. Наличие дополнительных атомов кислорода во втором слое приводит к формированию двух типов 0D-комплексов реберносвязанных анионоцентрированных тетраэдров: $[O_2Cu_6]$-димеров и $[O_4Cu_{10}]$-тетрамеров, которые подчеркивают слоистый и модулярных характер кристаллической структуры. Таким образом, детальную кристаллохимическую формулу, отражающую все особенности строения, можно записать в виде ($Z$ = 1): $^A\{Cu_{16}(SO_4)_{16}\}^B\{[O_4Cu_{10}]_2[O_2Cu_6](SO_4)_{24}\}$.

Интересно также отметить, что по химическому составу $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$ (который можно переписать в виде $4Cs_2Cu_5O(SO_4)_5 \cdot CuO$), новое соединение близко к сульфатным минералам криптохальциту $K_2Cu_5O(SO_4)_5$ и цезиодимиту $CsKCu_5O(SO_4)_5$ [4], а также синтетическому соединению $Rb_2Cu_5O(SO_4)_5$ [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №20-77-10065.

Используемая литература:

[1] Расцветаева Р.К., Пущаровский Д.Ю. *Кристаллохимия сульфатов*. ВИНИТИ, Итоги науки и техники (1989), Т.14, 172 с.

[2] Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O.I. et al. *Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds*. Chemical Reviews (2013), 113 (8): 6459–6535. doi: 10.1021/cr3004696

[3] Inosov D.S. *Quantum magnetism in minerals*. Advances in Physics (2018), 67 (3): 149–252 doi: 10.1080/00018732.2018.1571986

[4] Pekov I.V., Zubkova N.V, Agakhanov A.A. et al. *Cryptochalcite, $K_2Cu_5O(SO_4)_5$, and cesiodymite, $CsKCu_5O(SO_4)_5$, two new isotypic minerals and the K–Cs isomorphism in this solid-solution series.* European Journal of Mineralogy (2018), 30(3), 593–607. doi: 10.1127/ejm/2018/0030-2725

[5] Siidra O.I., Nekrasova D.O., Charkin D.O. et al. *Anhydrous alkali copper sulfates – a promising playground for new $Cu^{2+}$ oxide complexes: new Rb-analogues of fumarolic minerals.* Mineralogical Magazine (2021), 85 (6): 831–845. doi: 10.1180/mgm.2021.73