

# Почему оксалаты «мокрые», а антипинит «сухой»?

Р.К.Расцветаева,

доктор геолого-минералогических наук

С.М.Аксенов,

кандидат геолого-минералогических наук

Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН

Москва

Мало кому известно, что существуют минералы, содержащие органические молекулы. Химически это соли органических кислот, формирование которых в природе требует высоких концентраций органических веществ в растворах. Такие условия встречаются редко, и потому подобные соединения составляют лишь 1% от общего числа (5 тыс.) минеральных видов. Очень часто их происхождение связано с гуано (основной частью экскрементов птиц и животных). О строении органических минералов биогенного и абиогенного происхождения мы уже писали на страницах «Природы»\*.

Среди 50 известных органических минералов наиболее представительную группу образуют оксалаты — широко распространенные в литосфере соли щавелевой кислоты. Оксалатные молекулы  $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$  плоские и относительно небольшие. Они состоят из двух атомов углерода и четырех — кислорода. Углероды соединяются друг с другом на расстоянии 1.55 Å, а расстояние между атомами углерода и кислорода в среднем составляет 1.25 Å. Оксалатные молекулы образуют анионную часть структуры, в то время как катионами могут быть щелочные и щелочноземельные элементы, а также переходные и редкоземельные.

Новый (19-й) оксалатный минерал — антипинит\*\*  $\text{KNa}_2\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$  — характеризуется присутствием одновалентных щелочных элементов Na и K и переходного металла Cu. Нашли антипинит в зоне контакта залежей пеликаньего гуано и содержащих халькопирит габбровых пород в пустыне Атакама (Австралия) и передали нам в Институт кристаллографии РАН для исследования.

Монокристалльный дифракционный эксперимент от образца был получен в Институте элементоорганических соединений им.А.Н.Несмея-

нова РАН на современном дифрактометре «Bruker SMART APEX2», оснащенном CCD-детектором. Триклинная ячейка оказалась довольно большой, а ее параметры составили:  $a = 7.1574(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7099(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.1320(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.093(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.294(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.335(1)^\circ$ , пространственная группа  $P\bar{1}$ . Мы нашли и уточнили структуру антипинита. Ее основу образуют медные октаэдры с ян-теллеровским искажением (это часто бывает для атомов меди [1]): четыре атома кислорода находятся на близком расстоянии (~2 Å) от меди, а два других удалены на 2.5 и 3 Å в одном октаэдре и еще больше (на 2.8 и 3.4 Å) — в другом. Наиболее крупные октаэдры соединяются друг с другом по ребру в ленты, идущие вдоль наименьшего  $a$ -параметра, а более компактные образуют парочки (также по ребру) и встраиваются между лентами, объединяя их своими вершинами в сетки с крупными петлями. В петлях располагаются по два атома калия.

Хотя октаэдры меди не совсем октаэдры, а скорее тетрагональные бипирамиды с координацией (4+2), построенные из них сетки вместе с атомами калия формируют плоские слои. Наряду со смешанным медно-калиевым слоем в структуре присутствует и другой — чисто щелочной, образуемый атомами натрия с двумя типами координаци-

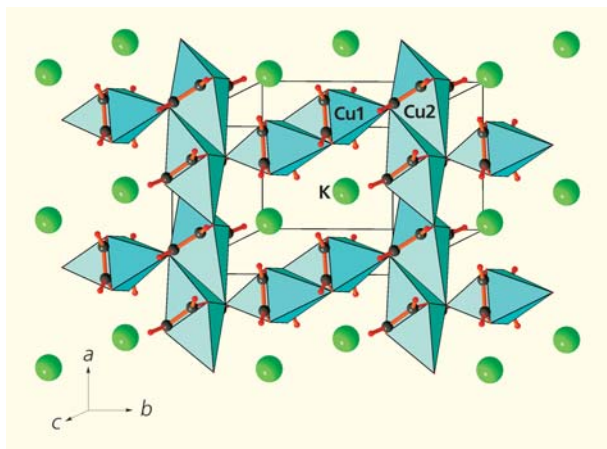


Друза кристаллов антипинита на галите.

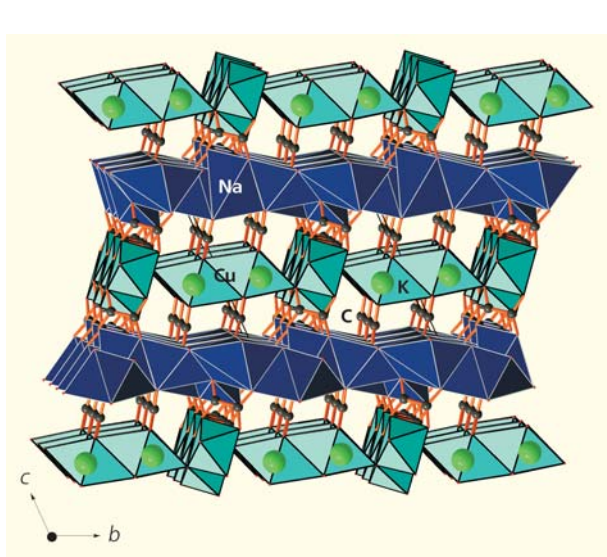
Фото М.Буркхардта

\* Расцветаева Р.К. Гуановая республика // Природа. 2015. №4. С.75—87.

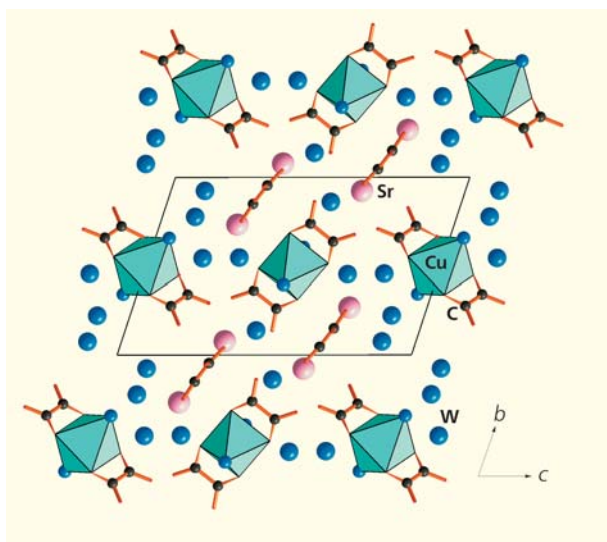
\*\* Назван в честь ученого в области химии и кристаллохимии металлорганических соединений М.Ю.Антипина (1951—2013).



Слой из Cu-октаэдров и атомов K в структуре антипинита.



Общий вид структуры антипинита.

 $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7$ 

онных полиэдров (искаженных октаэдров и пятивершинников). Натриевые октаэдры, соединяясь по ребрам, укладываются в широкие ленты, которые идут вдоль того же  $a$ -периода, в то время как примыкающие к ним  $\text{Na}_2$ -пятивершинники объединяют соседние ленты в гофрированные слои.

Слои двух типов параллельны друг другу и чередуются вдоль  $c$ -периода, образуя ажурную постройку с помощью оксалатных молекул, которые одной парой своих кислородов примыкают к ребрам Cu-октаэдров, а другой — к ребрам Na-полиэдров. Ориентация плоских молекул взаимно перпендикулярна — в соответствии с положением ребер полиэдров. Такая особенность антипинита уникальна. Во всех известных оксалатах молекулы, как правило, параллельны друг другу. Но это еще не все.

Главная интрига в том, что в составе антипинита нет воды. Это нехарактерно для оксалатных соединений и до сих пор не находит объяснения. Ведь оксалаты образуются из водных растворов и содержат молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Но так ли важно, чтобы в минерале была вода? Какую роль она играет в структуре? Рассмотрим эти вопросы на примерах медьсодержащих оксалатных минералов и синтетических соединений, приведенных в таблице. Кроме антипинита известны еще два подобных оксалатных минерала — мулуит  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_n$  и уитлейит  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ , кристаллы которых не пригодны для структурного анализа, поэтому ученые изучали их синтетические аналоги.

Соотношение атомов меди и оксалатных молекул в минералах и в синтетических соединениях (таблица) одинаково и равно 1:2. Но некоторые фрагменты из октаэдров меди и оксалатных молекул имеют разную конфигурацию. С чем это связано? Оксалатные молекулы неприспособлены в своих взаимоотношениях с катионными полиэдрами, и в частности с октаэдрами меди. Чаще всего они служат мостиками между ними, объединяя их в различные цепочки. Если длинная сторона оксалатной молекулы (вдоль связи C—C) параллельна ребрам соседних октаэдров, то цепочки выглядят компактными. Но бывает, что мостиками становятся две молекулы, развернутые длинными сторонами перпендикулярно ребрам октаэдров. Тогда цепочка имеет более рыхлую конструкцию. И совсем эфемерными становятся цепочки, когда октаэдры соединяются одним таким мостиком. Если оксалатная молекула служит мостиком между октаэдрами меди и другими (в том числе крупными) катионными полиэдрами, возникают конструкции смешанного типа, в укреплении которых участвуют и водородные связи, образуемые молекулами воды.

Все соединения в таблице синтезированы из водных растворов оксалатов меди и натрия (или калия, стронция, цезия, бария и рубидия) и содержат от двух до семи молекул воды, приходящихся на один атом меди. Но где же эти молекулы воды находятся в структуре? Они могут быть в вершинах Cu-октаэдров или крупных полиэдров, а могут ос-

Таблица

## Кристаллографические параметры природных и синтетических медных оксалатов

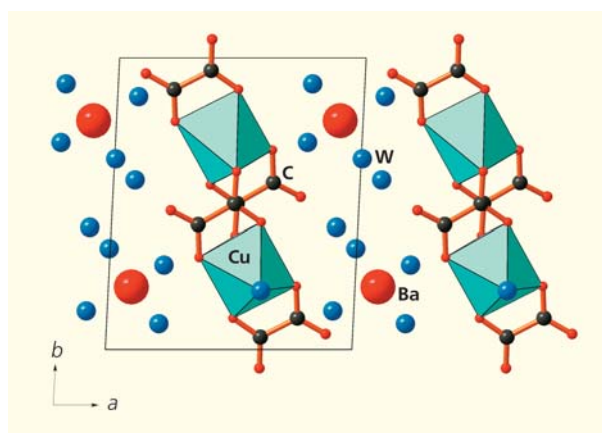
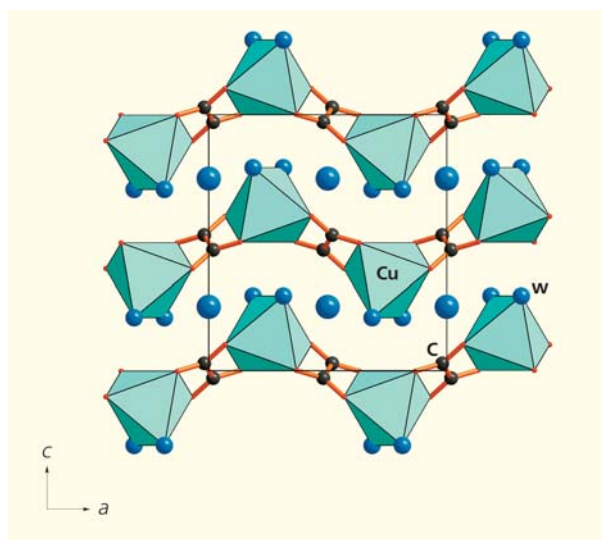
Минерал / синтетическое соединение	Пространственная группа	Параметры ячейки			Литература
		$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$	
Мулуит $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$	$Pnnt$	5.348–5.381	5.625–5.639	2.548–2.559	[2–4]
Уитлейит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	$P\bar{1}$	7.536 81.9	9.473 103.77	3.576 108.09	[5–6]
Антипинит $\text{KNa}_3\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$	$P\bar{1}$	7.157 113.093	10.710 101.294	11.132 90.335	[7]
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$P2_1/n$	3.777	14.819 93.18	10.756	[8]
$\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$P\bar{1}$	7.000 108.05	8.949 97.69	8.982 97.99	[9]
$\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7$	$P\bar{1}$	6.349 73.21	10.258 93.66	15.737 76.44	[10]
$\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$P\bar{1}$	9.298 97.524	9.117 97.410	7.132 107.522	[11]
$\text{BaCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	$P\bar{1}$	9.209 100.83	10.938 99.65	6.547 85.45	[12–13]

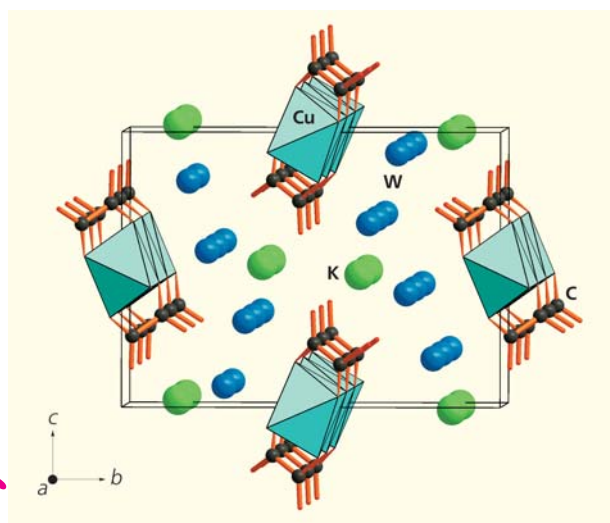
Лазурные соединения

таваться и свободными, не входя в чье-либо окружение. Везде их роль будет различна. Молекулы воды объединяют соседние октаэдры через их общую вершину в цепочки либо заполняют вершины октаэдров, не задействованных в связях с оксалатными молекулами. Но всегда (даже в виде свободных молекул) они формируют водородные связи, укрепляя кристаллическую постройку. Самое высокогидратированное соединение  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7$  синтезировано из водного раствора хлорида гексагидрата стронция при комнатной температуре. Его структура содержит искаженный октаэдр меди и тетрагональную антипризму вокруг стронция, которые при участии оксалатных молекул и молекул воды образуют два типа изолированных кластеров. Первый — медный  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  состоит из октаэдра меди, двух оксалатных молекул и двух молекул воды, второй стронциевый  $[\text{Sr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  — содержит два атома стронция, одну оксалатную молекулу и пять молекул воды. Все  $\text{H}_2\text{O}$  объединяют водородными связями изолированные кластеры в единую постройку.

Монокристаллы шестиводного соединения  $\text{BaCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  получены при  $60^\circ\text{C}$  из водного раствора с последующим его выпариванием. Вся вода, за исключением одной молекулы, входит в окружение крупного катиона  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Кластеры  $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  образуют парочки (димеры) из двух октаэдров меди, объединенных двумя оксалатными мостиками. Еще две оксалатные группы прикрепляются к октаэдрам с противоположных сторон и свободными кислородами замыкаются на ребра Ва-полиэдров. Димеры объединяются Н-связями всех шести молекул воды. В соединениях с меньшим количеством молекул (от двух до четырех) образуются цепочки разного типа.

В структуре мулуита  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ , найденного в Западной Австралии на контакте гуано

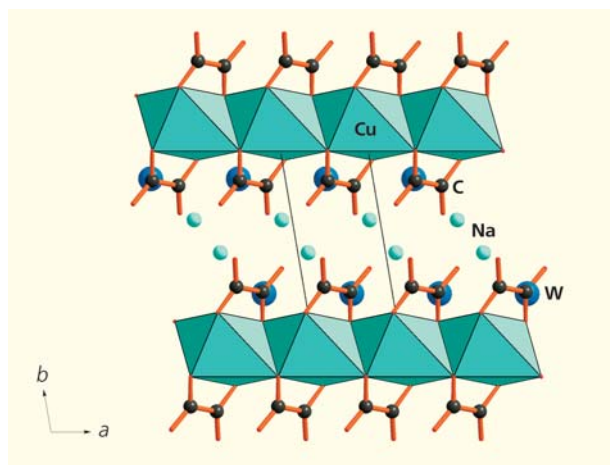
 $\text{BaCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Мулуит  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$


 $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 

с сульфидами меди, дискретные октаэдры меди объединяются оксалатными мостиками в зигзагообразные цепочки, между которыми располагается одна молекула воды. Еще две молекулы входят в медные октаэдры. Все три молекулы укрепляют постройку своими водородными связями.

Четырехводное соединение  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  содержит октаэдры, связанные ребрами в ленты. Все четыре молекулы воды располагаются вокруг лент и входят в окружение атомов калия, участвуя в образовании его тетрагональных антипризм. Безводные ленты  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  двух ориентаций объединены в структуру через атомы К и водородные связи.

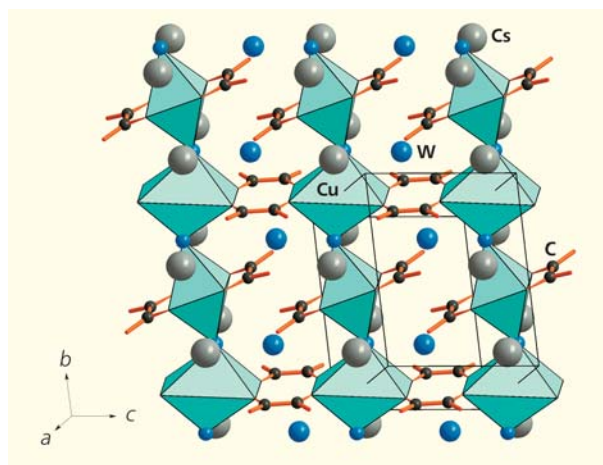
Такой же способ формирования цепочек реализован и в структуре двухводного уитлейита  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , которую изучили на кристаллах, синтезированных из водного раствора оксалата натрия и меди. Cu-октаэдры соединяются ребрами в ленты, идущие вдоль самого короткого


 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 

параметра  $a = 3.6 \text{ \AA}$ . Семивершинники натрия тоже объединяются ребрами в сильно гофрированные слои, перпендикулярные оси  $b = 9.5 \text{ \AA}$ . Кроме атомов кислорода оксалатных молекул они включают в себя и обе молекулы воды. Безводные ленты  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  и содержащие воду натриевые слои при участии водородных связей формируют единую постройку.

Столько же воды содержится и в соединении  $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , но ленты, идущие вдоль  $b$  направления, иного типа. Они состоят из Cu-октаэдров, связанных через вершины, которые заняты молекулами воды. Октаэдры двух ориентаций чередуются вдоль ленты. К одному октаэдру с боков примыкают две оксалатные молекулы. В них связь атомов углерода C–C параллельна ребру октаэдра. К другому октаэдру присоединены четыре (по две с каждой стороны) оксалатные молекулы со связью C–C, ориентированной перпендикулярно ребру октаэдра. С помощью молекул второго типа соседние ленты объединяются вдоль параметра  $c$  в слой с крупными петлями. В них располагаются две молекулы воды, входящие в окружение катионов  $\text{Cs}^+$ . Между слоями находятся крупные Cs-полиэдры, которые наряду с водородными связями объединяют слои в единую постройку.

Двухводное соединение  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  кристаллизуется из водного раствора, содержащего  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ , азотную и щавелевую кислоты. Эфемерные цепочки образуются из дискретных Cu-октаэдров двух типов  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  и  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ . Октаэдры с водой соединяются с соседними безводными октаэдрами оксалатными мостиками с участием трех атомов кислорода (четвертый кислород входит в полиэдр Rb). Оксалатные молекулы безводного октаэдра в объединении октаэдров не участвуют и свободной парой кислородов входят в окружение  $\text{RbO}_8$ -полиэдров, соединяя их с медными октаэдрами. Вся цепочечная структура укреплена водородными связями молекул воды обоих типов — двух входящих в медные октаэдры и двух

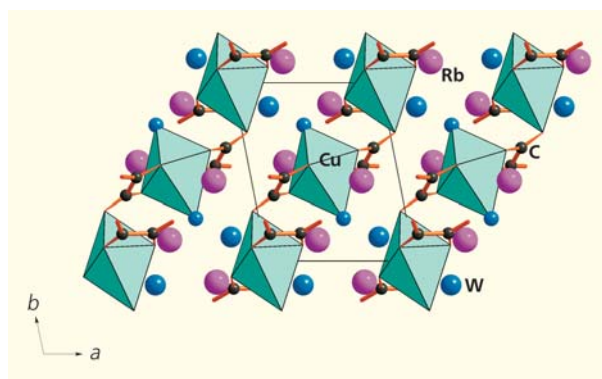

 $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

расположенных между цепочками. Структура не меняется при замене Rb на K или NH<sub>4</sub> [9].

Таким образом, из рассмотрения содержащих медь трех минералов и пяти синтетических соединений с разной степенью гидратации можно сделать вывод, что степень полимеризации полиэдров в их структурах коррелирует с количеством воды, приходящейся на один атом меди. Эти структуры при одном и том же содержании воды демонстрируют разнообразие цепочек из Cu-октаэдров. Безводный антипинит характеризуется наибольшей степенью полимеризации как Cu-, так и Na-полиэдров с образованием слоистой структуры.

Из 19 известных оксалатных минералов существует еще один (кроме антипинита) безводный минерал — **натроксалат** Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, найденный в ультращелочных пегматитах и гидротермалитах Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов). Ленты в его структуре построены из реберно связанных натриевых октаэдров. Соседние ленты, развернутые по отношению друг к другу, соединяются вершинами октаэдров и оксалатными молекулами в каркасную постройку. Натроксалат имеет abiогенное происхождение и кристаллизуется на гидротермальной стадии формирования пегматита из раствора, насыщенного флюидами и щелочными компонентами. Тем не менее он не содержит воду и строит структуру без ее участия.

Существование двух безводных минералов говорит о том, что слоистые и каркасные структуры ок-



Rb<sub>2</sub>Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

салатных соединений могут не содержать молекул воды. Но это не значит, что данные минералы изначально были безводными, тем более что их образование связано с водными растворами. Однако по-прежнему остается загадкой происхождение антипинита. Если образование натроксалата в пегматитах и гидротермалитах Кольского региона не вызывает удивления, то как мог вырасти антипинит в пустыне, где вода в большом дефиците? Можно лишь предполагать, что когда-то вода в пустыне Атакама все же была, но затем климат стал сухим и вода ушла из минерала, а его структура перестроилась. Во всяком случае ученые пока не смогли синтезировать антипинит. ■

## Литература

1. Burns P.C., Hawthorne F.C. Static and dynamic Jahn-Teller effects in Cu<sup>2+</sup> oxysalt minerals // The Canadian Mineralogist. 1996. V.34. P.1089—1105.
2. Clarke R.M., Williams I.R. Moolooite, a naturally occurring hydrated copper oxalate from Western Australia // Mineralogical Magazine. 1986. V.50. P.295—298.
3. Chisholm J.E., Jones G.C., Purvis O.W. Hydrated copper oxalate, moolooite, in lichens // Mineralogical Magazine. 1987. V.51. P.715—718.
4. Schmittler H. Structural principle of disordered copper(II) oxalate (CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O) // Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin. 1968. Bd.10. S.581—604.
5. Rouse R.C., Peacor D.R., Dunn P.J. et al. Wheatleyite, Na<sub>2</sub>Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, a natural sodium copper salt of oxalic acid // Amer. Mineral. 1986. V.71. P.1240—1242.
6. Gleizes A., Maury F., Galy J. Crystal structure and magnetism of sodium bis(oxalato)cuprate (II) dihydrate, Na<sub>2</sub>Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. A deductive proposal of the structure of copper oxalate, Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>·xH<sub>2</sub>O (0 < x < 1) // Inorganic Chemistry. 1980. V.19. P.2074—2078.
7. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. et al. Antipinite, KNa<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, a new mineral species from a guano deposit at Pabellyn de Pica, Chile // Min. Mag. 2015. In press.
8. Fan Jian, Sun Weiyin, Okamura T. et al. The X-ray crystal structural characterization of dipotassium bisoxalato copper(II) tetrahydrate, (K<sub>2</sub>Cu(Ox)<sub>2</sub>·4(H<sub>2</sub>O)) // Inorganica Chimica Acta. 2001. V.319. P.240—246.
9. Kolitsch U. RbCr(III)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2(H<sub>2</sub>O), Cs<sub>2</sub>Mg(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4(H<sub>2</sub>O) and Rb<sub>2</sub>Cu(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O // Acta Cryst. C. 2004. V.60. M.129—133.
10. Insausti M., Urriaga M.K., Cortes R. et al. Synthesis, crystal structure and properties of (Sr<sub>2</sub>Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>): precursor of Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> oxide // Journal of Materials Chemistry. 1994. V.4. P.1867—1870.
11. Pannhorst W., Loebn J. Die Kristallstruktur von Caesium-Kupfer(II)-oxalate dihydrat, Cs<sub>2</sub>Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2(H<sub>2</sub>O) // Zeit. Kristallogr. 1974. V.139. P.236—245.
12. Hallock R.B., Rbine W.E., Cima M.J. et al. Synthesis and X-ray crystal structure of BaCu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6(H<sub>2</sub>O), a mixed-metal oxalate of barium and copper // Ceramic Transactions. 1990. V.13. P.251—258.
13. Kasthuri V.B., Rao P.M., Nethaji M. The crystal structure of hydrated barium copper oxalate // Crystal Research and Technology. 1996. V.31. P.287—294.