

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Сийдра Олег Иоханнесович

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ И
СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ
ДВУХВАЛЕНТНОГО СВИНЦА**

25.00.05 - минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург
2007

Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель доктор геолого-минералогических наук
Сергей Владимирович Кривовичев

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
Ольга Всеволодовна Якубович

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент Михаил Владимирович Морозов

Ведущая организация: Геологический институт КНЦ РАН

Защита состоится “31” мая 2007 г. в ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, СПбГУ, геологический факультет, ауд. 52.

E-mail: m-char@yandex.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан « _____ апреля 2007 года»

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор геол. – мин. наук

М.В. Чарыкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Известно, что мобильность токсичных элементов и степень их воздействия на биосферу определяется структурно-химическими формами их существования, такими как степень окисления, координация, природа лигандов, комплексообразование и т.п. В зависимости от физико-химических условий, соединения свинца могут присутствовать в виде адсорбционных комплексов, образовывать твердые растворы или самостоятельные минеральные фазы. Устойчивость этих фаз и их способность к иммобилизации соединений свинца путем включения их в свою кристаллическую структуру оказывают решающее влияние на миграцию этих элементов в условиях окружающей среды. К определяющим кристаллохимическим факторам относится наличие неподеленной пары электронов у катиона Pb^{2+} .

Актуальность работы

Оксогалогениды двухвалентного свинца являются важным классом неорганических соединений и минералов. В природе оксогалогениды свинца, как правило, приурочены к зонам окисления рудных месторождений. Исследуемый класс соединений важен с экологической точки зрения (добавки в машинное топливо, применявшиеся на протяжении XX в; продукты окисления Pb-содержащих батарей и аккумуляторов; отвалы пород при разработке свинцовых месторождений). В результате отработки машинного топлива соединения свинца поступают непосредственно в атмосферу, воду и почву. Как установлено ранее (см. напр. Post, Buseck, 1986) преимущественно по составу это соединения свинца с кислородом и галогенами $[Pb(OH)Cl]$, $Pb(OH)Br$, Pb_2OBrCl , $Pb_2OBrCl \cdot H_2O$, $Pb_3O_2Cl_2$, $Pb_3O_2Br_2$, Pb_3O_2BrCl . Оксогалогениды двухвалентного свинца имеют также важное практическое применение. Так, твердофазные хлоридные ионные проводники используются как электролиты для гальванических хлорных сенсоров, а также для электрохимических реакторов при проведении хлорирующих и дехлорирующих реакций. На основе оксогалогенидов свинца недавно получены наноматериалы с интересными физическими свойствами (Sigman, Korgel, 2005). В ювелирной промышленности оксохлориды свинца из-за высокого показателя преломления и низкой температуры плавления играют важную роль, как

заполнители полых каналов в алмазах, получаемых при выжигании лазером включений, ухудшающих характеристики камней.

Целями настоящего исследования являлись:

Сравнительный кристаллохимический анализ известных оксогалогенидов двухвалентного свинца, выявление топологических связей между их структурами и их систематика в рамках единой классификационной схемы.

Синтез, структурное изучение и характеристика новых оксогалогенидов двухвалентного свинца. Выявление топологических особенностей их кристаллических структур.

Определение кристаллической структуры эксгалационного минерала ленинградита $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$.

Изучение кристаллохимических особенностей соединений изоморфного ряда $Pb_3O_2Cl_2$ (мендипит)- $Pb_3O_2Br_2$.

Научная новизна.

Синтезировано и структурно охарактеризовано 15 новых оксогалогенидов двухвалентного свинца. Среди них получено соединение $Pb_{31}O_{22}Br_{10}Cl_8$, структура которого является наиболее топологически сложным тетраэдрическим комплексом известным на сегодня. Впервые получены смешанные Pb-Ln (Ln = лантаноид) оксогалогениды.

Изучены топологические особенности и структурно-геометрические параметры оксогалогенидов двухвалентного свинца. Для описания сложных по строению тетраэдрических слоев, состоящих из OPb_4 тетраэдров предложен метод квадратных ячеек.

Определена структура природного минерала вулканических эксгалаций ленинградита $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$.

Проведено кристаллохимическое исследование для соединений изоморфного ряда $Pb_3O_2Cl_2$ - $Pb_3O_2Br_2$. Обнаружена нелинейность в изменении кристаллографических параметров, являющаяся следствием предпочтительного упорядоченного распределения атомов галогенов по двум неэквивалентным позициям в структуре соединений изоморфного ряда. В двойной цепочке $[O_2Pb_3]^{2+}$ зафиксирована конформация, вызванная тонкими особенностями взаимодействия цепочки и галогенов.

Практическое значение. Данные, полученные в ходе исследования кристаллических структур новых оксогалогенидов

свинца, включены в банк кристаллоструктурных данных Inorganic Crystal Structures Database (ICSD) и могут быть использованы для изучения корреляций типа состав – строение - свойства. Результаты исследования могут быть использованы при: а) изучении особенностей миграции кислородных соединений свинца в условиях окружающей среды; б) исследовании вторичных свинецсодержащих фаз, образующихся в зонах окисления рудных месторождений и влияющих на его мобильность; в) разработке методов иммобилизации соединений двухвалентного свинца на основе новых минералоподобных матриц, отличающихся повышенной устойчивостью в условиях земной поверхности. Результаты проведенных исследований могут быть использованы в лекционном курсе «Кристаллохимия».

Защищаемые положения.

1. Кристаллические структуры оксогалогенидов двухвалентного свинца, включая 17 соединений, изученных автором [$\text{Pb}_{2+x}\text{OCl}_{2+2x}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.19}\text{Br}_{1.81}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.46}\text{Br}_{1.54}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.52}\text{Br}_{1.48}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.81}\text{Br}_{1.19}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.03}\text{Br}_{0.97}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.09}\text{Br}_{0.91}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.41}\text{Br}_{0.59}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.61}\text{Br}_{0.39}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.84}\text{Br}_{0.16}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Br}_2$, $\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{Br}_{10}\text{Cl}_8$, $\text{Pb}_{13}\text{O}_{10}\text{Cl}_6$, $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Br}$, $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Cl}$] содержат комплексы оксоцентрированных тетраэдров OPb_4 различной топологии и размерности. Слоистый комплекс $[\text{O}_{22}\text{Pb}_{30}]$, обнаруженный в структуре $\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{Br}_{10}\text{Cl}_8$, содержит 22 топологически неэквивалентных тетраэдра OPb_4 и является наиболее топологически сложным тетраэдрическим комплексом, известным на сегодня.
2. Соединения $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Br}$ и $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Cl}$ являются первыми примерами смешанных Pb-Ln (Ln = лантаноид) оксогалогенидов. Структуры этих соединений содержат одномерные комплексы гетерометаллических тетраэдров OA_4 ($\text{A} = \text{Pb} - \text{La}$). При переходе от $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Br}$ к $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Cl}$ симметрия структуры понижается от ромбической до моноклинной.
3. Кристаллическая структура ленинградита $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ основана на трехмерном металлооксидном каркасе, состоящем из плоских квадратных групп CuO_4 и тетраэдров VO_4 . Каналы каркаса заняты группами PbCl_4 .
4. В изоморфном ряду мендипит $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 - \text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$ наблюдается нарушение правила Вегарда для параметров a и c , что связано с предпочтительным упорядоченным распределением Cl и Br по

двум кристаллографически неэквивалентным позициям. **Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов», Екатеринбург, 2007; III Ферсмановской научной сессии, посвящённой 50-летию Кольского отделения РМО «Минералогия во всем пространстве сего слова», Апатиты, 2006; 23 Европейском кристаллографическом совещании «ЕСМ23», Лувен, Бельгия 2006; Федоровской сессии, Санкт-Петербург, 2006; Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва 2006.

По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 4 статьи в журналах: “Inorganic Chemistry”, “Записки Российского минералогического общества” и “Вестник Санкт-Петербургского государственного Университета” и тезисы 6 докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Санкт-Петербурга (2004г., 2006г.), Министерства Образования Российской Федерации (грант # РНП 2.1.1.3077), НИИОРФФИ (№ 06-05-04000), Федерального агентства по образованию в рамках национального проекта «Образование» (Инновационный проект СПбГУ «Инновационная образовательная среда в классическом университете») и гранта DAAD (2005 - 2006).

Объем и структура работы.

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемых источников (169 наименований). Общий объем работы составляет 178 страниц, в том числе 48 рисунков и 36 таблиц.

Благодарности. Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ под руководством, доктора геол.-мин. наук С. В. Кривовичева, которому автор приносит глубокую благодарность за постоянную помощь на всех этапах проведения исследований. Автор выражает искреннюю благодарность доктору геол.-мин. наук В. Г. Кривовичеву. Также автор благодарит канд. геол.-мин. наук Е. В. Назарчука и С. Н. Бритвина, А. А. Золотарева мл., В. В. Гуржия за помощь на разных этапах исследования. Выполнение данной работы стало возможным при сотрудничестве с коллегами из Кильского университета им. Христиана Альбрехта (Германия), Бернского университета

(Швейцария) и Университета г. Нотр-Дам (США), которым автор выражает свою признательность.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кристаллические структуры оксогоалогенидов двухвалентного свинца, включая 17 соединений, изученных автором ($\text{Pb}_{2+x}\text{OCl}_{2+2x}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.19}\text{Br}_{1.81}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.46}\text{Br}_{1.54}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.52}\text{Br}_{1.48}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.81}\text{Br}_{1.19}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.03}\text{Br}_{0.97}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.09}\text{Br}_{0.91}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.41}\text{Br}_{0.59}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.61}\text{Br}_{0.39}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.84}\text{Br}_{0.16}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Br}_2$, $\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{Br}_{10}\text{Cl}_8$, $\text{Pb}_{13}\text{O}_{10}\text{Cl}_6$, $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Br}$, $\text{Pb}_6\text{LaO}_7\text{Cl}$) содержат комплексы оксоцентрированных тетраэдров OPb_4 различной топологии и размерности. Слоистый комплекс $[\text{O}_{22}\text{Pb}_{30}]$, обнаруженный в структуре $\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{Br}_{10}\text{Cl}_8$, содержит 22 топологически неэквивалентных тетраэдра OPb_4 и является наиболее топологически сложным тетраэдрическим комплексом, известным на сегодня.

Синтезировано и структурно охарактеризовано семнадцать новых оксогоалогенидов двухвалентного свинца. Синтезы проводились двумя основными методами: гидротермальный синтез при температурах 190–220 °С и твердофазный синтез при температурах 480–950 °С. Для каждой фазы структура была решена прямыми методами и уточнена до кристаллографически разумных факторов сходимости (табл. 1).

Таблица 1

Кристаллографические характеристики изученных соединений

№	Формула	$a, \text{Å} / b, \text{Å} / c, \text{Å}$	Пр.гр.	$R_1, \%$
I	$\text{Pb}_{2+x}\text{OCl}_{2+2x}$ ($x = 0.16$)	5.83/16.06/35.53	$Fd\bar{2}d$	0.062
II	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$	12.24/5.87/9.80	$Pnma$	0.056
III	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.19}\text{Br}_{1.81}$	12.19/5.87/9.79	$Pnma$	0.065
IV	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.46}\text{Br}_{1.54}$	12.10/5.86/9.76	$Pnma$	0.081
V	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.52}\text{Br}_{1.48}$	12.05/5.85/9.75	$Pnma$	0.025
VI	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{0.81}\text{Br}_{1.19}$	11.98/5.84/9.72	$Pnma$	0.047
VII	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.03}\text{Br}_{0.97}$	11.92/5.83/9.70	$Pnma$	0.083
VIII	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.09}\text{Br}_{0.91}$	11.92/5.81/9.66	$Pnma$	0.053
IX	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.41}\text{Br}_{0.59}$	11.89/5.82/9.64	$Pnma$	0.038

Таблица 2 (продолжение)

X	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.61}\text{Br}_{0.39}$	11.90/5.82/9.61	$Pnma$	0.051
XI	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_{1.84}\text{Br}_{0.16}$	11.89/5.81/9.57	$Pnma$	0.053
XII	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$	11.81/5.77/9.48	$Pnma$	0.040
XIII	$\text{Pb}[\text{Pb}_3\text{O}_2]_2(\text{OH})_4\text{Br}_2^*$	5.85/13.45/19.67	$C112_1$	0.114
XIV	$[\text{Pb}_{30}\text{O}_{22}]\text{PbBr}_{10}\text{Cl}_8^{**}$	12.12/16.25/18.30	$P\bar{1}$	0.066
XV	$[\text{Pb}_{13}\text{O}_{10}]\text{Cl}_6^{***}$	16.17/7.01/23.58	$C2/c$	0.051
XVI	$[\text{Pb}_6\text{LaO}_7]\text{Cl}^{****}$	18.50/8.09/9.49	$C2/m$	0.066
XVII	$[\text{Pb}_6\text{LaO}_7]\text{Br}$	9.59/16.15/8.15	$Cmcm$	0.04

* - $\gamma = 90.04^\circ$ ** - $\alpha = 93.10^\circ, \beta = 95.81^\circ, \gamma = 111.25^\circ$

*** - $\beta = 97.75^\circ$ **** - $\beta = 119.06^\circ$

Окончательные структурные модели включают координаты и анизотропные тепловые параметры атомов. Монокристалльные исследования проведены при помощи дифрактометров Bruker SMART CCD, Nonius Каппа CCD, mar345 Image Plate. Массивы структурных факторов были получены при помощи программ SAINT, DENZO и AutoMag после введения поправок.

$\text{Pb}_{2+x}\text{OCl}_{2+2x}$ ($x = 0.16$). Кристаллы $\text{Pb}_{2+x}\text{OCl}_{2+2x}$ ($x = 0.16$)

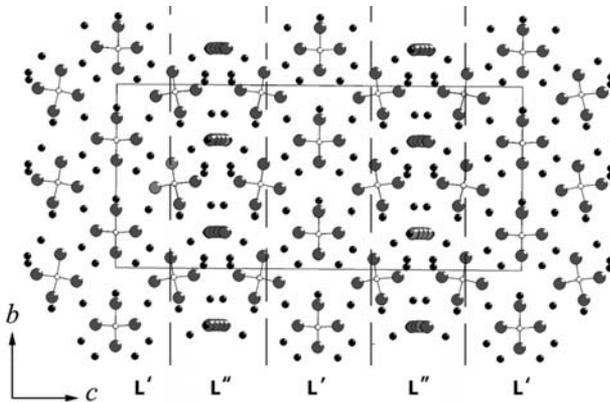


Рис. 1 Кристаллическая структура $\text{Pb}_{2+x}\text{OCl}_{2+2x}$ в проекции параллельной оси a . Показаны только связи Pb-O.

были получены методом твердофазных реакций. Проекция структуры вдоль оси a изображена на рис. 1. Цепочки из тетраэдров ORb_4 вытянуты вдоль $[100]$. В целом структуру $\text{Pb}_{2+x}\text{OCl}_{2+2x}$ можно представить, как

состоящую из двух структурно-различных типов двумерных (2-D) блоков, L' и L'' . Блок L' содержит полностью упорядоченные цепочки $[\text{O}_2\text{Pb}_4]^{4+}$ и Cl^- анионы, тогда как блок L'' содержит систему

малозаселенных позиций Pb и Cl. Определение кристаллической структуры $Pb_{2+x}OCl_{2+2x}$ позволяет понять механизм высокой ионной проводимости. Присутствие в структуре рядов катионных и анионных вакансий указывает на высокую подвижность ионов, за-

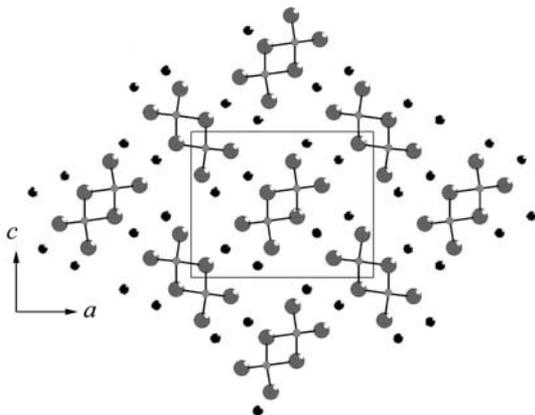


Рис. 2 Проекция кристаллической структуры менидипита вдоль оси b . Показаны только связи Pb-O. Темно-серым цветом обозначены анионы O^{2-} , черным - большего радиуса катионы Pb^{2+} , черным меньшего радиуса анионы Cl.

нимающих эти каналы, и намечает возможные направления переноса ионов в структуре. Так как структура может быть разделена на чередующиеся непроводящие (с полностью заселенными позициями) и проводящие (с малозаселенными позициями) 2D блоки, то представляется возможным рассматривать $Pb_{2+x}OCl_{2+2x}$ как дву-

мерный ионный проводник. Толщина непроводящего слоя составляет около 1.5 нм, что позволяет нам предварительно описать $Pb_{2+x}OCl_{2+2x}$ как наноконденсатор. В тоже время необходимо проведение дополнительных исследований, связанных с измерением анизотропии проводимости на монокристаллах соединения.

Изоморфный ряд $Pb_3O_2Cl_2$ - $Pb_3O_2Br_2$. Монокристаллы соединений менидипитового ряда были получены методом твердофазных реакций. Кристаллические структуры соединений изоморфного ряда $Pb_3O_2Cl_2$ - $Pb_3O_2Br_2$ состоят из двойных цепочек $[O_2Pb_3]^{2+}$, образованных оксоцентрированными тетраэдрами OPb_4 , объединенными по общим ребрам. Цепочки вытянуты вдоль оси b и их плоскости располагаются практически взаимноперпендикулярно (от 82.48° до 89.36°). Между собой цепочки связываются только через слабые связи Pb-X (рис. 2). Подробнее см. стр. 18.

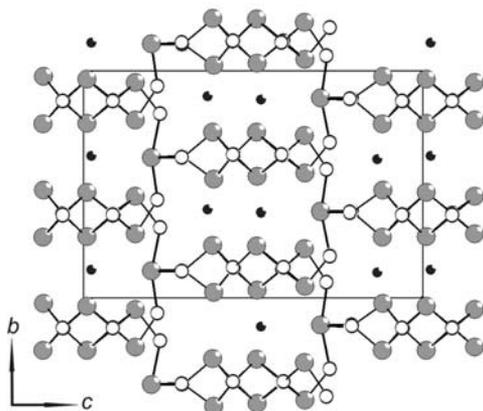


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Br}_2$ вдоль оси a . Показаны только связи Pb-O и Pb-OH. Белым цветом обозначены анионы O^{2-} , серым - большего радиуса катионы Pb^{2+} , черным - меньшего радиуса анионы Br^- .

$[\text{O}_2\text{Pb}_3]^{2+}$ в трехмерный каркас. Каналы в каркасе параллельны $[100]$ и заселены анионами Br^- .

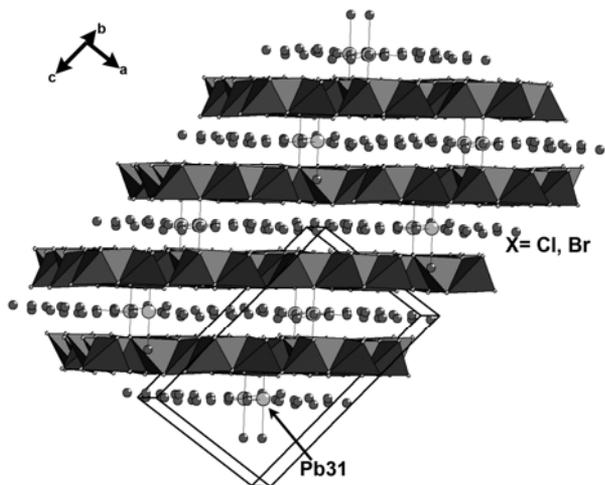


Рис. 4. Общий вид кристаллической структуры $[\text{Pb}_{30}\text{O}_{22}]\text{PbBr}_{10}\text{Cl}_8$

$\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Br}_2$.

В основе структуры лежат параллельные оси b двойные цепочки $[\text{O}_2\text{Pb}_3]^{2+}$ из тетраэдров OPb_4 (рис. 3), которые объединяются по общим ребрам.

Гидроксильные группы координируются двумя катионами Pb^{2+} , образуя димеры $(\text{OH})\text{Pb}_2$, и объединяют цепочки

$\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{Br}_{10}\text{Cl}_8$

. Соединение получено методом твердофазных реакций. Данное соединение является метастабильной высокотемпературной фазой, которая может быть получена исключительно путем быстрого охлаждения

свинец – галоидного расплава. Структура полученного оксогало-

генида $Pb_{31}O_{22}Br_{10}Cl_8$ (рис. 4) замечательна во многих отношениях. Она содержит 31 симметрично-независимый Pb^{2+} катион и 22 позиции кислорода. 18 позиций атомов галогенов статистически заселены анионами брома и хлора. Катионы Pb^{2+} [от Pb(1) до

15	7	16		13	22	21	1	14		9	4	12	20				
		20	12	4	9		14	1	21	22	13		16	7	15		
		10	6		17	3	5			8	8		5	3	17		
18	11	11	18	19	15	7	16			18	22	21	1	14	9		
6	10			2			20	12	4	9		14	1	21	22	13	
12	20			2			10	6		17	3	5			8	8	
	16	7	15	19	18	11	11	18	19	15	7	16			13	22	
	5	3	17		6	10			2			20	12	4	9		
1	14		9	4	12	20			2			10	6		17	3	
1	21	22	13			16	7	15	19	18	11	11	18	19	15	7	
		8	8			5	3	17		6	10				2		
		13	22	21	1	14		9	4	12	20				2		
12	4	9		14	1	21	22	13				16	7	15	19	18	11
6		17	3	5				8	8			5	3	17		6	10
18	19	15	7	16				13	22	21	1	14		9	4	12	20
	2			20	12	4	9		14	1	21	22	13			16	
	2			10	6		17	3	5			8	8			5	

а

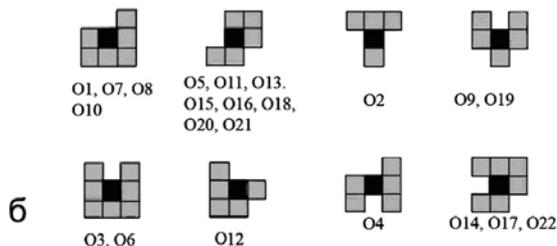


Рис 5. Топологическая структура 2D слоя $[O_{22}Pb_{30}]$ в структуре $Pb_{31}O_{22}Br_{10}Cl_8$ (а) и первые обкладки (локальные координации) OPb_4 тетраэдров (показаны как черные квадраты) (б).

описана как внедрение комплексов $[PbX_6]^{4-}$ в дефектную оксидную матрицу PbO . Последняя представляет собой двумерный катионный слой $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ из тетраэдров OPb_4 , который может быть получен из

$Pb(30)$ имеют смешанную оксогалоидную координацию с $mO + nX$ анионами ($X = Br, Cl$). Атом $Pb(31)$ является центральным атомом октаэдра $[PbX_6]^{4-}$ и координируется исключительно анионами X . 22 аниона O^{2-}

тетраэдрически и координируются катионами Pb^{2+} , формируя, таким образом, оксоцентрированные тетраэдры OPb_4 . Структура соединения будет

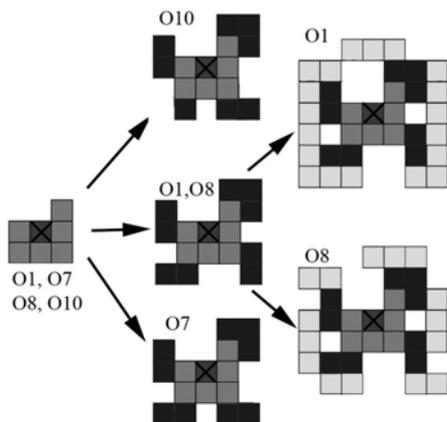


Рис. 6 Описание топологии $[O_{22}Pb_{30}]$ 2D слоя в структуре $Pb_{31}O_{22}Br_{10}Cl_8$. Тетраэдры OPb_4 центрированные атомами O1, O7, O8, и O10 имеют одинаковые первые обклейки (квадраты с перекрестьем). Вторые обклейки (показаны темно-серым) различны для тетраэдров центрированных O10 и O7; в то время как они одинаковы для O1Pb₄ and O8Pb₄ тетраэдров. Тетраэдры O1Pb₄ и O8Pb₄ имеют различные третьи обклейки (показаны светло-серым).

ниже этих октаэдров. Блок $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ состоит из 22 симметрично-независимых тетраэдров OPb_4 , которые играют различную роль в топологической организации слоя. Для описания сложных по строению тетраэдрических слоев, состоящих из OPb_4 тетраэдров, мы предлагаем использовать *метод квадратных ячеек*. Тетраэдр OPb_4 схематически обозначается как квадрат (рис. 5а). Цифра в квадрате отвечает номеру атома кислорода, располагающегося в центре тетраэдра. Таким образом, тетраэдрические слои в PbO-производных структурах соответствуют двумерным слоям из квадратов, которые заполняют плоскость без промежутков и наложений. Незаполненные квадраты символизируют полости и вакансии. Топологическая функция тетраэдра в пределах слоя может быть визуализирована исследованием локальной координации данного квадрата со смежными квадратами, т. е. со всеми квадратами, с которыми он имеет общие ребра или верши-

тетраэдрического слоя $[OPb]$, описанного ранее в тетрагональном PbO. Чтобы преобразовать слой $[OPb]$ в слой $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$, необходимо вырезать определенные блоки из OPb_4 тетраэдров. В структуре исследуемого соединения полости в 2D матрице PbO соответствуют или одному тетраэдру, или блокам размером 2×2 . Поликатионные слои $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ параллельны плоскости (102) и разделяются анионами X^- . $[PbX_6]^{4-}$ октаэдры расположены между слоями таким способом, что полости 2×2 в матрице PbO располагаются точно выше или

ны. Окружение темных квадратов вокруг центрального квадрата определяется как первая обклейка. В свою очередь, вторая обклейка определяется как множество квадратов, которые окружают первую обклейку, и т. д. На рис. 5б, изображены схемы первых обклеек для всех 22 тетраэдров, представленных в - блоке. Нетрудно заметить, что среди них есть обклейки, которые одинаковы для нескольких тетраэдров. Схема, приведенная на рис. 6, показывает, что хотя первые обклейки некоторых тетраэдров идентичны, их вторые обклейки разные. Более сложная ситуация наблюдается для тетраэдров $O(1)Pb_4$ и $O(8)Pb_4$, поскольку и первые, и вторые их обклейки идентичны. Однако их третьи обклейки отличаются, и поэтому их топологические функции в пределах слоя неэквивалентны. Топологическая сложность тетраэдрического комплекса в структуре $Pb_{31}O_{22}Br_{10}Cl_8$ исключительна и, насколько нам известно, не была отмечена до этого ни в одной из известных тетраэдрических структур. С химической точки зрения, такая сложность обусловлена вхождением октаэдрических галоидных кластеров в металлическую оксидную матрицу.

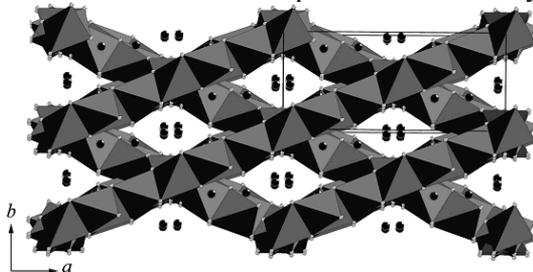


Рис. 7. Полиэдрическое изображение структуры $Pb_{13}O_{10}Cl_6$ вдоль оси c . Черным цветом обозначены анионы Cl^- .

В основе структуры $Pb_{13}O_{10}Cl_6$ лежит каркас из тетраэдров OPb_4 , которые объединяются по общим ребрам, образуя широкие ленты. Ленты перекрещиваются, образуя трехмерный каркас (рис. 7). Каналы в каркасе $[O_{10}Pb_{13}]^{6+}$ заселены анионами Cl^- . Отметим, что $Pb_{13}O_{10}Cl_6$ является редким примером каркасной структуры, построенной из тетраэдров OPb_4 .

2. Соединения Pb_6LaO_7Br и Pb_6LaO_7Cl являются первыми примерами смешанных Pb-Ln (Ln = лантаноид) оксогалогенидов. Структуры этих соединений содержат одномерные комплексы гетерометаллических тетраэдров OA_4 ($A = Pb - La$). При переходе от Pb_6LaO_7Br к Pb_6LaO_7Cl симметрия структуры понижается от ромбической к моноклинной.

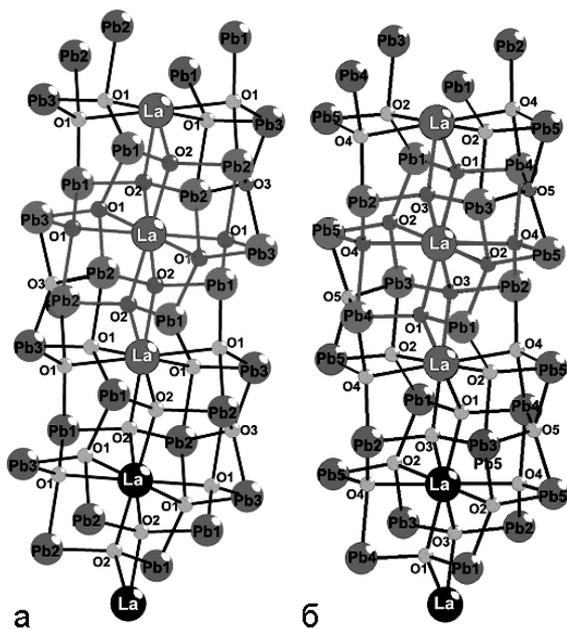


Рис. 8. Металлоксидные цепочки в структурах $\text{Pb}_6\text{LaBrO}_7$ (а) и $\text{Pb}_6\text{LaClO}_7$ (б).

металлоксидных комплексов, разделенных между собой атомами галогенов. Таким образом, каждый анион O^{2-} располагается в центре оксоцентрированного тетраэдра OA_4 ($A = \text{Pb}, \text{La}$). Тетраэдры OA_4 объединяются вместе, формируя одномерные поликатионные цепочки $[\text{O}_7\text{Pb}_6\text{La}]^+$ (рис. 8). Топология цепочек может быть описана через выделение комплексов из восьми OA_4 тетраэдров, сходящихся на центральном атоме La. Этот комплекс имеет состав $[\text{O}_8\text{Pb}_{10}\text{La}_3]^{13+}$ и представляет собой фрагмент структуры флюорита (CaF_2), где на каждом атоме Ca сходится восемь тетраэдров FCa_4 . Тетраэдры OPb_4 без атомов La не принимают участия в построении комплекса $[\text{O}_8\text{Pb}_{10}\text{La}_3]^{13+}$, но присоединяются к нему, формируя одномерные цепочки. Этот факт делает строение кристаллических структур соединений $\text{Pb}_6\text{LaBrO}_7$ и $\text{Pb}_6\text{LaClO}_7$ еще более сложным. Кроме числа симметрично-независимых атомов, металлоксидные цепочки соединений $\text{Pb}_6\text{LaBrO}_7$ и $\text{Pb}_6\text{LaClO}_7$ топологически и геометрически одинаковы. Атомы галогенов соединяют цепочки только через слабые связи Pb-X. Ин-

Ввиду сильно искаженного и разнообразного строения координационных полиэдров вокруг катионов и наличия более прочных металл-кислородных связей по сравнению со связями металл-галоген, представляется правильным рассмотреть кристаллическую структуру соединений $\text{Pb}_6\text{LaBrO}_7$ и $\text{Pb}_6\text{LaClO}_7$ как состоящую из метал-

тересно, что вхождение атомов Cl вместо Br вызывает понижение симметрии с $Cmcm$ до $C2/m$, что, по всей видимости, связано с эффектами упаковки. Для всех известных оксогалогенидов, имеющих Cl и Br аналоги, этот эффект ранее не наблюдался. Описанные структуры являются первыми смешанными оксогалогенидами Pb - Ln.

3. Кристаллическая структура ленинградита $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ основана на трехмерном металлооксидном каркасе, состоящем из плоских квадратных групп CuO_4 и тетраэдров VO_4 . Каналы каркаса заняты группами $PbCl_4$.

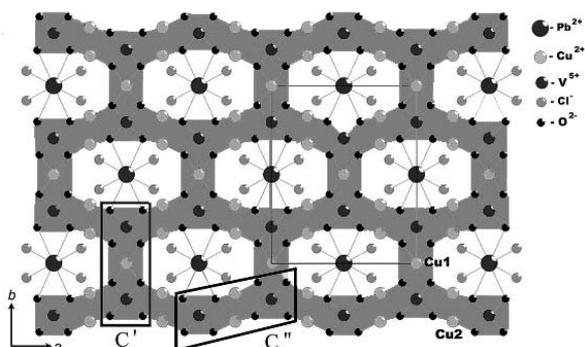


Рис. 9. Кристаллическая структура, спроектированная вдоль оси c . Трехмерный металлооксидный каркас, состоящий из CuO_4 квадратов и VO_4 тетраэдров выделен светло-серым цветом; выделены фрагменты цепочек C' и C''

Ленинградит $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ является редким хлоридом меди и свинца, впервые описанным Вергасовой и др. из fumarol Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатский полуостров, Россия).

Координация катиона Pb^{2+} является симметричной, что не типично для оксохлоридов свинца. Атомы Cu(1) и Cu(2) координируются четырьмя анионами O^{2-} , расположенными в вершинах плоских квадратов и двумя апикальными анионами Cl^- . Таким образом формируются вытянутые октаэдры $[CuO_4Cl_2]$. Октаэдрическая координация $[CuO_4Cl_2]$ искажена вследствие эффекта Яна-Теллера. Структура ленинградита ($Ibam$, $a = 9.005(7)$, $b = 11.046(9)$, $c = 9.349(7)$ Å, $R_I = 0.025$) (рис. 9) может быть описана в терминах фундаментальных цепочек, состоящих из квадратов $Cu^{2+}O_4$ и $V^{5+}O_4$ тетраэдров. Цепочки параллельны оси c и их можно подразделить на два типа. Первый тип, C' , формируется квадратами $Cu(1)O_4$, тогда как второй, C'' , состоит из квадратов $Cu(2)O_4$. Объединяясь через ванадатные группы, цепочки C' и C''

образуют трехмерный Cu-V каркас. В больших полостях каркаса располагаются катионы Pb^{2+} и Cl анионы. Таким образом, ленинградит представляет собой пример эксгальционного минерала, структура, которого основана на трехмерном металлооксидном каркасе с каналами, занятыми группами $PbCl_4$. Такой принцип организации структуры («гость-хозяин») характерен для многих эксгальционных минералов и может являться результатом их образования из газовой фазы.

4.В изоморфном ряду менипит $Pb_3O_2Cl_2$ - $Pb_3O_2Br_2$ наблюдается нарушение правила Вегарда для параметров a и c , что связано с предпочтительным упорядоченным распределением Cl и Br по двум кристаллографически неэквивалентным позициям.

Монокристаллы соединений менипитового ряда были получены стандартным методом твердофазных реакций. Синтезы ставились с шагом в 10% соотношения Cl : Br (Табл. 2). Продукты синтеза состояли из удлинённых прозрачных желтоватых кристаллов размерами до 10 мм в длину. Всего выполнено 11 синтезов. Для установления химического состава полученных соединений был проведен микронзондовый анализ. Как видно на приведенных графиках, параметры элементарной ячейки меняются нелинейно, что является отклонением от правила Вегарда. На графиках зависимости (рис. 10) излом кривых наблюдается при значениях $n=2$, $n=6$ и $n=9$. При этом объем элементарной ячейки в кристаллических структурах в ряду менипит $Pb_3O_2Cl_2$ - $Pb_3O_2Br_2$ меняется линейно.

Таблица 2

Химические формулы и кристаллографические параметры соединений изоморфного ряда $Pb_3O_2Cl_2$ - $Pb_3O_2Br_2$

Cl:Br*	Формула**	a , Å	b , Å	c , Å	R_1
0:1	$Pb_3O_2Br_2$	12.244(5)	5.872(2)	9.799(4)	0.06
1:9	$Pb_3O_2Cl_{0.19}Br_{1.81}$	12.1949(7)	5.8705(5)	9.7968(9)	0.06
2:8	$Pb_3O_2Cl_{0.46}Br_{1.54}$	12.100(9)	5.855(5)	9.755(2)	0.08
3:7	$Pb_3O_2Cl_{0.52}Br_{1.48}$	12.0518(11)	5.8556(5)	9.7526(9)	0.03
4:6	$Pb_3O_2Cl_{0.81}Br_{1.19}$	11.9818(19)	5.8485(9)	9.7273(15)	0.05
5:5	$Pb_3O_2Cl_{1.03}Br_{0.97}$	11.922(5)	5.835(2)	9.701(4)	0.08
6:4	$Pb_3O_2Cl_{1.09}Br_{0.91}$	11.917(9)	5.819(5)	9.663(8)	0.05

Таблица 2 (продолжение)

7:3	Pb ₃ O ₂ Cl _{1.41} Br _{0.59}	11.8957(28)	5.8244(14)	9.6441(23)	0.04
8:2	Pb ₃ O ₂ Cl _{1.61} Br _{0.39}	11.9077(17)	5.8264(8)	9.6117(13)	0.05
9:1	Pb ₃ O ₂ Cl _{1.84} Br _{0.16}	11.8928(17)	5.8163(9)	9.5653(14)	0.05
1:0	Pb ₃ O ₂ Cl ₂	11.808(8)	5.7790(41)	9.4784(68)	0.04

* - соотношение Cl : Br, заданное при синтезе.

** - полученное по результатам рентгеноструктурного анализа.

Нелинейность в изменении параметров является следствием упо-

Таблица 3
Заселенность позиций X1 и X2
атомами галогенов

Cl:Br	X1	X2
0:1		
1:9	Br _{0.815(18)} Cl _{0.185(18)}	
2:8	Br _{0.54(4)} Cl _{0.46(4)}	
3:7	Br _{0.450(9)} Cl _{0.550(9)}	Br _{0.934(9)} Cl _{0.066(9)}
4:6	Br _{0.289(14)} Cl _{0.711(14)}	Br _{0.907(13)} Cl _{0.093(13)}
5:5	Br _{0.15(3)} Cl _{0.85(3)}	Br _{0.81(3)} Cl _{0.19(3)}
6:4	Br _{0.14(2)} Cl _{0.86(2)}	Br _{0.77(2)} Cl _{0.23(2)}
7:3	Br _{0.043(12)} Cl _{0.957(12)}	Br _{0.553(13)} Cl _{0.447(13)}
8:2	Br _{0.020(16)} Cl _{0.980(16)}	Br _{0.369(16)} Cl _{0.631(16)}
9:1		Br _{0.186(19)} Cl _{0.814(19)}
1:0		

рядоченного предпочтительного распределения атомов галогенов по двум неэквивалентным позициям X1 и X2 (рис. 11) в структуре соединений ряда Pb₃O₂Cl₂-Pb₃O₂Br₂. Атомы Br преимущественно предпочитают позицию X2 (табл. 3). Позиция X1 на-

оборот предпочтительна для атомов Cl. Наибольшим изменениям в зависимости от заселенности позиции X подвергаются длины связей Pb1-X2 и Pb2-X2, что согласуется с интенсивностью изменения параметров *a* и *c* (рис.10). Длины связей, ориентированные вдоль оси *b* изменяются весьма слабо. Средние значения всех углов <Pb-O-Pb> в OPb₄ тетраэдрах составляют от 109.41° (Cl:Br 4:6) до 109.48° (Cl:Br 0:1), что близко к идеальной величине (109.5°), реализующейся в правильном тетраэдре. Было рассмотрено влияние атомов галогенов на особенности структуры цепочки [O₂Pb₃]²⁺, для чего были измерены углы между гранями смежных тетраэдров OPb₄. Оказалось, что различная заселенность атомами Cl и Br позиции X1 приводит к наибольшим изменениям углов φ₁ и φ₂ (рис. 12). Наибольшим деформациям подвергается «выемка», образованная четырьмя смежными тетраэдрами OPb₄ в цепочке [O₂Pb₃]²⁺, в то

время как позиция X2 не оказывает сколь-либо существенного влияния на структуру цепочки. От синтеза M1 (Cl:Br 0:1) к синте-

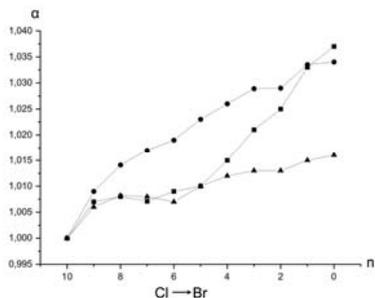


Рис. 10 График зависимости нормированных параметров ($\alpha = a/a_{Cl}$ - ■, b/b_{Cl} - ▲, c/c_{Cl} - ●) элементарной ячейки от соотношения Cl:Br в структуре соединений ряда $Pb_3O_2Cl_2 - Pb_3O_2Br_2$.

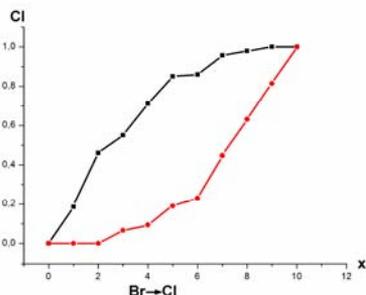


Рис. 11 График зависимости заселенности позиций X1(■) и X2(●) атомами Cl от соотношения Cl : Br в структуре соединений ряда $Pb_3O_2Cl_2 - Pb_3O_2Br_2$.

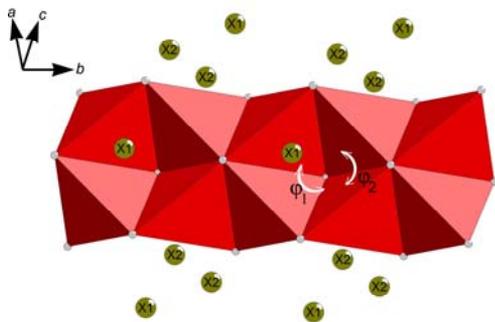


Рис. 12 Полиэдрическое представление цепочки $[O_2Pb_3]^{2+}$ (ϕ_1 и ϕ_2 – углы между гранями тетраэдров OPb_4)

державшем в качестве галогенов, только атомы Cl. Таким образом в кристаллических структурах ряда $Pb_3O_2Cl_2 - Pb_3O_2Br_2$ в двойных цепочках $[O_2Pb_3]^{2+}$ наблюдается явление конформации (приспособляемость цепочки $[O_2Pb_3]^{2+}$ к типу атома галогена). Ионы Br⁻ или Cl⁻ в позиции X1 прикрепляются к «выемке» в двойной цепочке и растягивают или, наоборот, стягивают ее, соответственно.

зу M7 (Cl:Br 6:4) с уменьшением заселенности позиции X1 атомами Br угол ϕ_1 уменьшается (рис. 13), «закрывая» или «стягивая» тем самым выемку в цепочке $[O_2Pb_3]^{2+}$. С синтеза M8 (Cl:Br 7:3) (значение угла ϕ_1 снова возрастает, достигая значения 76.366° в образце M11 (Cl:Br 1:0), со-

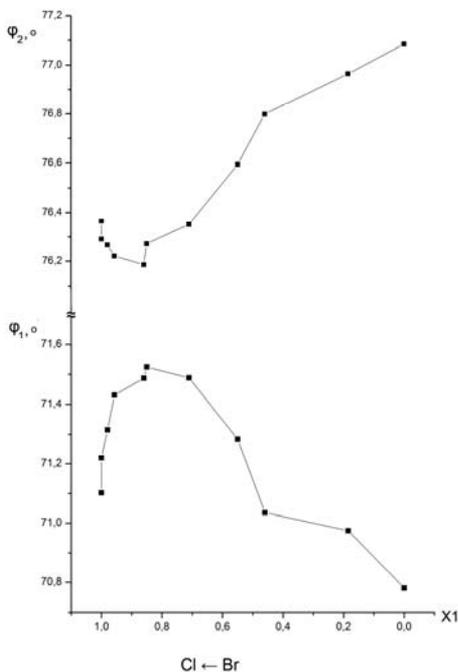


Рис. 13 График зависимости углов ϕ_1 и ϕ_2 от заселенности позиции X1 в структуре соединений ряда $Pb_3O_2Cl_2 - Pb_3O_2Br_2$.

«Раскрытие выемки», начиная с синтеза М8 (Cl:Br 7:3), по всей видимости, связано с тем, что именно с этого синтеза, позиция X1 достаточно резко (табл. 3) становится существенно хлоридной. Таким образом, начиная с синтеза М8 (Cl:Br 7:3) кристаллическая структура становится менее «напряженной», что приводит к увеличению угла ϕ_1 и «раскрытию выемки».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Krivovichev S.V., Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Burns P.C., Depmeier W. Particular topological complexity of lead oxide blocks in $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) // *Inorg. Chem.* **2006**. Vol. 45. P.3846 – 3848.
2. Siidra O.I., Krivovichev S.V., Armbruster Th., Depmeier W. Lead rare-earth oxyhalides: syntheses and characterization of Pb_6LaO_7X ($X = Cl, Br$) // *Inorg. Chem.* **2007**. Vol. 46. P.1523 – 1525.
3. Сийдра О.И., Кривовичев С.В., Деммайер В. Метод квадратных ячеек как способ описания топологии структур минералов и неорганических соединений, производных от тетрагонального

- PbO (литаргит) // Вестн. С.-Петербур. ун-та. **2006**. Сер. 7. Вып. 3. С. 18-26.
4. Сийдра О.И., Кривовичев С.В., Депмайер В. Кристаллохимия природных и синтетических оксогалогенидов свинца. I. Кристаллическая структура $Pb_{13}O_{10}Cl_6$. // ЗВМО. **2007**. Т.136. С. 115-125.
 5. Сийдра О.И., Кривовичев С.В. Новый тип цепочек оксоцентрированных тетраэдров в структурах смешанных оксогалогенидов двухвалентного свинца Pb_6LaO_7X ($X = Cl, Br$) // Конференция «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Екатеринбург. **2007**. Книга тезисов. С. 95-97.
 6. Сийдра О.И., Кривовичев С.В. Кристаллохимическое исследование соединений ряда $Pb_3O_2Cl_2-Pb_3O_2Br_2$ // Конференция «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Екатеринбург. **2007**. Книга тезисов. С. 97-98.
 7. Сийдра О.И., Кривовичев С.В., Кривовичев В.Г., Депмайер В. Метод квадратных ячеек как способ описания топологии структур минералов и неорганических соединений, производных от тетрагонального PbO (литаргит) // «Минералогия во всем пространстве сего слова». Труды III Ферсмановской научной сессии, посвящённой 50-летию Кольского отделения РМО. Апатиты. **2006**. С. 87-88.
 8. Siidra O.I., Krivovichev S.V., Nazarchuk E.V., Burns P.C., Depmeier W. $Pb_{31}O_{22}Br_{10}Cl_8$ - the new lead-oxyhalide compound with the most complex tetrahedral structure // «23rd European Crystallographic Meeting, ECM23, Leuven, 2006» Acta Cryst. **2006**. A62. S. 204.
 9. Сийдра О.И., Кривовичев С.В., Армбрюстер Т., Филатов С.К., Пеков И.В. Кристаллическая структура ленинградита $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ // «Федоровская сессия». Санкт - Петербург. **2006**. С. 204 – 206.
 10. Сийдра О.И., Кривовичев С.В. $Pb_{13}O_{10}Cl_6$, новый каркасный оксогалогенид двухвалентного свинца (Pb^{2+}) // «Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии». Москва. **2006**. Книга тезисов С. 48.