

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Спиридонова Дарья Валерьевна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ИОНООБМЕННЫЕ
СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ
ГРУПП ЗОРИТА И ИВАНЮКИТА И ИХ
СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург
2010

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес к микропористым материалам со структурами, обладающими тетраэдрически-октаэдрическими каркасами, связан с целым рядом проблем современной технологической цивилизации. Одной из таких проблем является проблема очистки и захоронения радиоактивных отходов. Микропористые соединения, обладающие ионообменными свойствами, на данный момент широко используются в промышленности, в связи с чем, ведутся активные исследования по разработке новых материалов, обладающих высокой термической и радиационной стабильностью, а также ионообменными свойствами. Примерами подобных материалов являются синтетические аналоги минералов групп зорита $\text{Na}_6\text{Ti}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 10-11$) и иванюкита $(\text{Na}_2\text{K})[\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{O},\text{OH})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые могут быть использованы в таких областях, как катализ, разделение газов, хранение и аккумуляция энергии, оптоэлектроника, очистка воды от загрязняющих веществ, очистка и захоронение радиоактивных отходов и т.п. Понимание принципов и механизмов протекания ионообменных реакций, подбор условий обмена, а также изучение кристаллохимических свойств материалов позволяет находить новые возможности их использования.

Цель и задачи работы. Цель данной работы - развитие кристаллохимии минералов групп зорита и иванюкита, а также их синтетических аналогов.

Для достижения главной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) исследование состава и кристаллических структур минералов групп зорита, иванюкита и их синтетических аналогов; изучение структурно-геометрических характеристик окта-тетраэдрического каркаса;
- 2) изучение процессов ионного обмена в минералах групп зорита и иванюкита, а также в их синтетических аналогах;
- 3) изучение ионообменных форм минералов групп зорита, иванюкита и их синтетических аналогов, исследование их структурных и химических характеристик.

Научная новизна работы. В работе приведены результаты структурных исследований 8 образцов минералов групп зорита и иванюкита, а также их ион-замещенных форм. Проведена серия ионообменных экспериментов с катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Rb^+ , Tl^+ , Ag^+ . Выявлено различное поведение катионов Cs^+ , Sr^{2+} , Rb^+ , Tl^+ , Ag^+ при ионном обмене. Изучена кристаллическая структура нового минерала

иванюкита. Проведенная расшифровка структуры является одним из первых исследований структуры фармакосидеритоподобных титаносиликатов с использованием монокристаллов. Получен первый германат гидразина, обладающий фармакосидеритоподобной структурой с ионами Ge^{4+} в тетраэдрической и октаэдрической координации. Показано, что полученное соединение обладает ярко выраженными восстановительными свойствами.

Практическое значение. Полученные в работе данные могут оказаться полезными для определения новых возможностей использования синтетических аналогов минералов групп зорита и иванюкита в различных областях промышленности. Результаты проведенных исследований могут быть использованы в лекционных курсах «Кристаллохимия» и «Минералы как перспективные материалы».

Защищаемые положения

1. Согласно результатам структурных исследований пяти ион-замещенных форм зорита, позиции внекаркасных катионов могут быть разделены на три группы (AI, AII, AIII), имеющие принципиально различное положение относительно полостей каркаса. Позиции группы AIII выделены впервые на примере TI-замещенной формы, полученной в щелочной среде. Для структуры TI-замещенной формы, полученной в кислой среде, выявлено образование сверхструктуры, связанное с упорядочением катионов Ti^+ в каналах титаносиликатного каркаса.

2. Изоморфная емкость зорита в отношении катионов металла определяется рН среды катионного обмена, что связано с процессами протонирования/депротонирования титаносиликатного каркаса. Изоморфная емкость зорита в щелочной среде, как правило, выше изоморфной емкости зорита в кислой среде.

3. Согласно структурным исследованиям минералов группы иванюкита, их ион-замещенных форм и германатных аналогов, гибкость смешанного окта-тетраэдрического каркаса фармакосидеритового типа определяет химическое разнообразие каркасообразующих катионов и появление геометрических искажений, вызывающих понижение симметрии и связанных с упорядочением внекаркасных катионов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Международной конференции Minerals as Advanced Materials I (Апатиты, 2007), Молодежной конференции «Ломоносов-2008» (Москва, 2008), V Всероссийской (с международным участием)

Ферсмановской научной сессии (Апатиты, 2008), Ежегодном Семинаре по Экспериментальной Минералогии, Петрологии и Геохимии (Москва, ЕСЭМПГ - 2008), VI Международном Симпозиуме «Минералогические музеи» (Санкт-Петербург, 2008), III Международной конференции «Inorganic Materials 2008» (Дрезден, 2008), Международной конференции Minerals as Advanced Materials II (Кировск, 2010), Федоровской сессии (Санкт-Петербург, 2010).

По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 4 статьи в журналах Вестник СПбГУ, Записки Российского минералогического общества, American Mineralogist, Microporous and Mesoporous Materials, две главы в монографии Minerals as Advanced Materials I (Springer, 2008), а также в виде тезисов 9 докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Санкт-Петербурга (2008 г., 2009 г.), Министерства науки и образования Российской Федерации (грант РНП 2.1.1.3077), Федерального агентства по образованию в рамках национального проекта «Образование» (Инновационный проект СПбГУ «Инновационная образовательная среда в классическом университете»), программы «Научные и научно-педагогические кадры России» (гос. контракт 02.740.11.0326), программы SCOPES Швейцарского национального научного фонда (IB 7320-110675), гранта Немецкого научно-исследовательского общества DE 412/39-1 "Nanocrystalline Titanates, Niobates and Tantalates".

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемых источников (102 наименования). Общий объем работы составляет 222 страницы, в том числе 45 рисунков и 32 таблицы.

Благодарности. Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ под руководством доктора геол.-мин. наук С.В. Кривовичева, которому автор выражает искреннюю благодарность за постоянную помощь на всех этапах проведения исследований. Автор также благодарен и признателен за консультации, помощь и поддержку С.Н. Бритвину, Е.Ю. Авдонцевой, В.В. Гуржию, А.А. Золотареву мл., О.И. Сийдре, А.Р. Изатулиной, М.Г. Кржижановской, А.П. Чернятьевой, а также всем сотрудникам кафедры кристаллографии и рентгеновской лаборатории. Выполнение данной работы стало возможным при сотрудничестве с коллегами Геологического института КНЦ РАН и особенно В.Н. Яковенчуком. Свою признательность автор выражает профессору Бернского университета Т. Армбрустеру и профессору Кильского университета В.

Депмайеру. Также я хотела бы поблагодарить свою семью за участие и поддержку при подготовке диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Согласно результатам структурных исследований пяти ион-замещенных форм зорита, позиции внекаркасных катионов могут быть разделены на три группы (АI, АII, АIII), имеющие принципиально различное положение относительно полостей каркаса. Позиции группы АIII выделены впервые на примере TI-замещенной формы, полученной в щелочной среде. Для структуры TI-замещенной формы, полученной в кислой среде, выявлено образование сверхструктуры, связанное с упорядочением катионов TI⁺ в каналах титаносиликатного каркаса.

Структурные эффекты ионного обмена в структурах зорита и его аналога ETS-4 уже были объектом внимания исследователей (Braunbarth et al., 2000; Nair et al., 2001; Зубкова и др., 2005, 2006).

В ходе проделанной работы нами были структурно охарактеризованы две TI-замещенные формы, полученные в ходе ионного обмена в кислой и щелочной среде, а также Cs-, Ag-, Rb-замещенные формы зорита.

Исследуемые кристаллы зорита были отобраны из образцов жилы “Юбилейная” Ловозерского щелочного массива, Кольского полуострова (Россия). Химический состав изученных кристаллов соответствует эмпирической формуле $(\text{Na}_{6.71} \text{K}_{0.28} \text{Ca}_{0.07} \text{Sr}_{0.05} \text{Mn}_{0.03} \text{Ce}_{0.02} \text{Mg}_{0.01})_{7.17} \cdot (\text{Ti}_{4.05} \text{Nb}_{0.45} \text{Fe}^{3+}_{0.11} \text{Al}_{0.02})_{4.63} [\text{Si}_{12}\text{O}_{34} | (\text{OH}_{3.79} \text{O}_{1.21})] \cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$.

Ионообменные эксперименты проводились следующим образом: 50 мг кристаллов зорита помещались в 5 мл насыщенного раствора сульфата таллия Ti_2SO_4 , разбавленного раствора жидкости Клеричи (раствор формиата HCOOTi и малоната таллия $\text{CH}_2(\text{COOTi})_2$), 1M CsBr, 1M AgNO_3 , 1M RbI для получения TI-замещенных форм, полученных в кислой и щелочной средах, и Cs-, Ag-, Rb-замещенных форм зорита, соответственно. Обмен проводился в течение 5 дней. Реакционная смесь каждый день слегка перемешивалась, после чего кристаллы промывались дистиллированной водой, этанолом и высушивались при комнатной температуре на открытом воздухе.

Структурные исследования проводились на дифрактометрах STOE IPDS II (СПбГУ) и SMART 1K CCD (Бернский университет). Для расшифровки и уточнения структур использовался программный

комплекс SHELX (Sheldrick, 1997). Кристаллографические данные для структур полученных ион-замещенных форм зорита (1-5) приведены в табл. 1.

Основой кристаллической структуры зорита является смешанный каркас (Сандомирский, Белов, 1979), включающий две позиции Ti: Ti1 и Ti2. Позиция Ti1 имеет октаэдрическую координацию (Ti1-O = 1.92-1.97 Å), тогда как позиция Ti2 имеет координацию тетрагональной пирамиды и разупорядочена на две позиции, которые являются симметрично-эквивалентными относительно зеркальной плоскости симметрии, параллельной (001). Октаэдры Ti1O₆ образуют цепочки, вытянутые вдоль оси *a*. Тетраэдры SiO₄ образуют двойные цепочки параллельные оси *c*, соединяющиеся тетрагональными пирамидами Ti2O₅. Структура представляет собой пористый каркас, внутри которого располагаются катионы натрия и молекулы воды. Атомы Na занимают две неэквивалентные позиции: Na1 и Na2. В структурах полученных Ti-, Cs-, Ag-, Rb- замещенных форм в каналах каркаса катионы соответствующих металлов имеют различное распределение.

Ti_{3,82}H_{0,45}Ti_{4,22}Nb_{0,57}[(Si₆O₁₇)₂(OH)₄]-3.97H₂O. Наиболее интересным и важным результатом исследования кристаллической структуры Ti-замещенной формы является определение 1×3×2 сверхструктуры, являющейся результатом упорядочения катионов Ti⁺ в каналах каркаса.

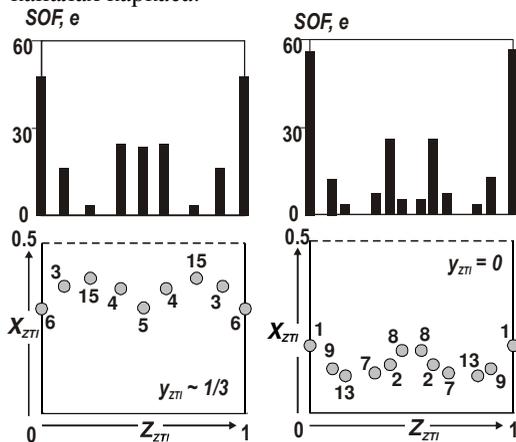


Рис. 1. Расположение позиций Ti в каналах каркаса на уровнях $y \sim 1/3$, $y = 0$ и гистограмма заселенностей позиций.

По сравнению с зоритом, в котором имеют место только две внекаркасные позиции катионов (Сандомирский, Белов, 1979), структура Ti-зорита содержит 15 разупорядоченных позиций Ti с различным координационным окружением (КЧ = 4-8). Расположение позиций Ti в каналах каркаса на уровнях $y \sim 1/3$, $y = 0$ и гистограмма заселенностей данных позиций приведены на рис. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики изученных соединений

№	Формула соединения	Пр.гр.
1	$Ti_{3.82}Nb_{0.45}Ti_{4.22}Nb_{0.57}[(Si_6O_{17})_2(OH)_4] \cdot 3.97H_2O$	<i>Immm</i>
2	$Ti_{7.58}Na_{1.43}[Ti_{4.12}Nb_{0.82}][Si_{12}O_{34}][O_{4.59}(OH)_{0.41}] \cdot 5.85H_2O$	<i>Cmmm</i>
3	$Cs_{3.61}Na_{3.49}[Ti_{4.41}Nb_{0.54}][Si_{12}O_{34}][(OH)_{2.56}O_{2.44}] \cdot 10.43H_2O$	<i>Cmmm</i>
4	$Ag_{7.89}[Ti_{4.01}Nb_{0.69}][Si_{12}O_{34}][(OH)_{2.62}O_{2.38}] \cdot H_2O$	<i>Cmmm</i>
5	$Rb_{3.69}Na_{3.67}[Ti_{4.43}Nb_{0.57}][Si_{12}O_{34}][(OH)_{2.07}O_{2.93}] \cdot 10.08H_2O$	<i>Cmmm</i>

Причиной образования сверхструктуры является различная заселенность позиций Ti вдоль осей *b* и *c*.

Другой интересной особенностью структуры Ti-замещенной “кислой” формы зорита является координация позиции Ti2, которая является предметом дискуссии в литературе. Ее заселенность в структуре зорита составляет 25 % (рис. 2а). Ряд исследований подтвердил предложенную Н.В. Беловым и П.А. Сандомирским (Сандомирский, Белов, 1979) координацию тетрагональной пирамиды (Braunbarth et al., 2000; Nair et al., 2001; Men’shikov et al., 2006). Однако, Дж. Крушиани с соавторами (Cruciani et al., 1998) высказали предположение об октаэдрической координации позиции Ti2. В сверхструктуре 1×3×2 плоскость симметрии, относящаяся к позиции Ti2, отсутствует, и позиция разделяется на две симметрично-независимые позиции Ti3 и Ti4 (рис. 2б), имеющие октаэдрическую координацию.

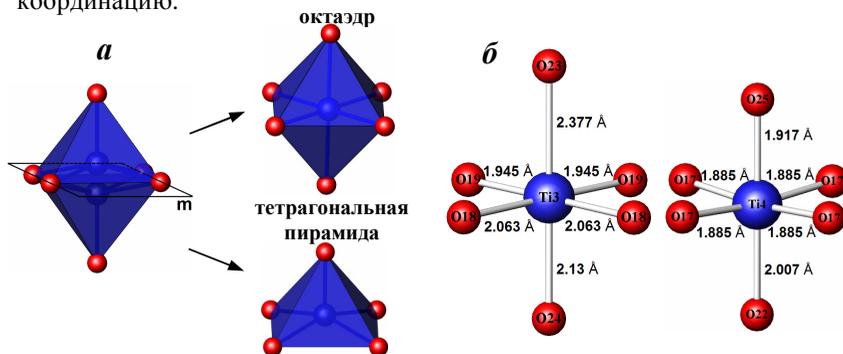


Рис. 2. Возможные координации позиций Ti2 в зорите, Sr-ETS-4, чивруайте, аноните (а) и в сверхструктуре 1×3×2 (б).

Остается неясным, изменяется координация в процессе ионного обмена, или наблюдаемый эффект является результатом релаксации обычной структуры, вызванной образованием сверхструктуры.

Таблица 1 (продолжение)

<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>R_f</i>	№
23.188(5)	21.573(5)	13.803(3)	6905(3)	0.077	1
7.250(3)	23.406(12)	7.035(3)	1193.8(9)	0.128	2
7.229(5)	23.277(5)	6.969(5)	1172.7(12)	0.061	3
7.239(1)	23.249(5)	6.921(1)	1164.9(4)	0.070	4
7.221(2)	23.251(7)	6.963(2)	1169.1(6)	0.058	5

Tl_{7.58}Na_{1.43}[Ti_{4.12}Nb_{0.82}][Si₁₂O₃₄][O_{4.59}(OH)_{0.41}]·5.85H₂O. Структура Tl-замещенной формы зорита, полученной в щелочной среде, сильно разупорядочена. Атомы Tl занимают восемь позиций с различной заселенностью и координацией (0.05-0.49, КЧ = 5-9). Позиция Na1, характерная для зорита и ETS-4, при ионном обмене остается незатронутой. Примечательным является вхождение таллия в крупные каналы структуры, ограниченные 8-членными кольцами кремнекислородных тетраэдров.

Cs_{3.61}Na_{3.49}[Ti_{4.41}Nb_{0.54}][Si₁₂O₃₄][(OH)_{2.56}O_{2.44}]·10.43H₂O. В отличие от кристаллической структуры Cs-замещенной формы, полученной в работе Н.В. Зубковой с соавторами (Зубкова и др., 2005), в исследованной нами структуре катионы Na⁺ замещены неполностью: сохраняются позиции Na1 и Na2 с заселенностями 0.37 и 0.25, соответственно, а катионы Cs⁺ занимают четыре кристаллографически независимые позиции с различной степенью заселенности (Cs1: 0.28, Cs2: 0.45, Cs3: 0.04, Cs4: 0.16) и координацией (Cs1 - КЧ = 9, Cs2 - КЧ = 12, Cs3 - КЧ = 8, Cs4 - КЧ = 9). Возможно, неполное замещение катионов Na⁺ на катионы Cs⁺ может быть объяснено коротким временем проведения ионообменного эксперимента (5 дней).

Ag_{7.89}[Ti_{4.01}Nb_{0.69}][Si₁₂O₃₄][(OH)_{2.62}O_{2.38}]·H₂O. Подобно кристаллической структуре Tl-замещенной формы зорита (**1**), в структуре Ag-замещенной формы катионы Ag⁺ занимают большое число позиций Ag (12 позиций) с различным координационным окружением (КЧ = 3-8). Наиболее заселенными являются позиции Ag1, Ag2, Ag3 (0.33, 0.29, 0.14, соответственно). Значения заселенности позиций Ag4-Ag12 лежат в интервале 0.01-0.05.

Rb_{3.69}Na_{3.67}[Ti_{4.43}Nb_{0.57}][Si₁₂O₃₄][(OH)_{2.07}O_{2.93}]·10.08H₂O. В кристаллической структуре Rb-замещенной формы, как и в случае большинства изученных ион-замещенных форм зорита, катионы Na⁺ неполностью замещены катионами Rb⁺. В данной структуре катионы Na⁺ и Rb⁺ занимают по две позиции Na1, Na2 и Rb1, Rb2,

соответственно. Катионы Na^+ в позиции Na2 изоморфно замещены катионами Rb^+ с коэффициентами заселенности 0.23 (Na), 0.05 (Rb).

Согласно работам (Braunbarth et al., 2000; Nair et al., 2001; Зубкова и др., 2005; Зубкова и др., 2006), практически во всех ранее изученных замещенных формах зорита и ETS-4 ионный обмен проходил неполностью, с одной из двух позиций Na полностью замещенной (Cs-, K-, Pb-зориты, Sr-ETS-4). При изучении структур Tl- (1,2), Cs-, Ag-, Rb-замещенных форм зорита было выявлено, что только для Tl-замещенной (1) и Ag-замещенной форм характерно полное замещение катионов Na^+ на катионы Tl^+ и Ag^+ , соответственно. Для более четкого понимания расположения катионов в каналах каркаса нами была предложена классификация внекаркасных позиций катионов в структурах известных форм зорита, а также чивруайита, аноита и Sr-ETS-4.

Положения позиций внутри титаносиликатного каркаса могут быть разделены на три группы, обозначаемые как AI, AII, AIII (рис. 3).

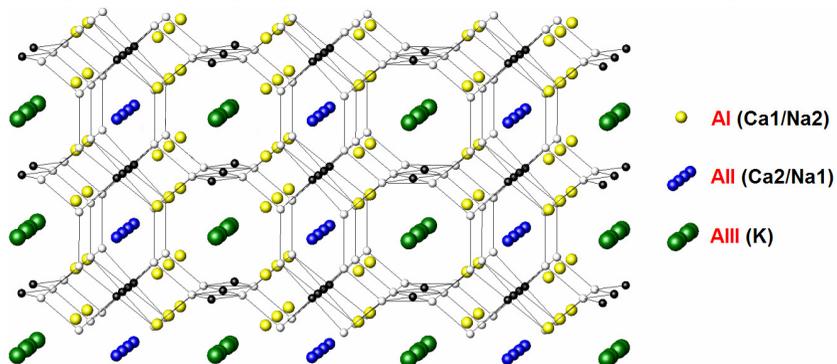


Рис. 3. Топологическое представление структуры зорита. Разделение позиций внекаркасных катионов на три группы (AI, AII, AIII).

На рис. 3 изображена кристаллическая структура зорита, для которой титаносиликатный каркас представлен с использованием теории графов. При этом черные и белые вершины символизируют координационные полиэдры титана и кремния, соответственно, а присутствие ребра между вершинами указывает на то, что соответствующие координационные полиэдры имеют общие атомы кислорода. Позиция AI расположена в полости каркаса между двумя кремнекислородными цепочками и соответствует позициям Ca1 и Na2 в чивруайите и зорите,

соответственно. Позиция АII центрирует гексагональное кольцо в каркасе и соответствует позициям Ca2 в чивруайите или Na1 в зорите. Позиция АIII находится в центре полого канала структуры. В зорите она заселена молекулами воды, для чивруайита была предложена частичная заселенность ее катионами K⁺. При ионном обмене наблюдается разупорядочение входящих катионов вокруг позиций AI, AII и AIII, в связи с чем, данным позициям нельзя приписать точных фиксированных координат (табл. 2). Наличие позиции АIII и ее возможная заселенность катионами некоторое время дебатировалась в научной литературе. Однако, проведенная нами расшифровка структур пяти ион-замещенных форм (1-5) подтвердила доступность этой позиции для входящих катионов.

Таблица 2. Классификация позиций внекаркасных катионов в структурах ион-замещенных форм зорита, Sr-ETS-4, аноита

Образец	Позиции внекаркасных катионов (по группам)		
	AI	AII	AIII
Cs-зорит	Cs4	Na1,Na2,Cs1	Cs2,Cs3
Ag-зорит	Ag1,Ag3,Ag6,Ag7,Ag8, Ag10,Ag12	Ag2	Ag4,Ag5,Ag9, Ag11
Rb-зорит	Na2, Rb2	Na1	Rb1
Tl-зорит (pH > 7)	Tl1, Tl2, Tl2A, Tl5, Tl6	Na	Tl3, Tl3A, Tl4
Tl-зорит (pH < 7)	Tl2, Tl3, Tl4, Tl7, Tl9, Tl13, Tl15	Tl1, Tl5, Tl6, Tl8, Tl14	Tl10, Tl11, Tl12
Cs-зорит [1]	Cs7, Cs8	Cs1, Cs2, Cs6	Cs3, Cs4, Cs5
K-зорит [1]	K	Na	-
Pb-зорит [2]	Pb	Ca	-
Sr-ETS-4 [3]	Sr	Na	-
Аноит [4]	Na	Ca	-

Ссылки: [1] Зубкова и др., 2005; [2] Зубкова и др., 2006; [3] Braunbarth et al., 2000; [4] McDonald, Chao, 2004

Полная классификация позиций внекаркасных ионов с разделением их на три группы AI, AII, AIII в известных ион-замещенных формах зорита, Sr-ETS-4 и аноите представлена в табл. 2.

2. Изоморфная емкость зорита в отношении катионов металла определяется pH среды катионного обмена, что связано с процессами протонирования/депротонирования титаносиликатного каркаса. Изоморфная емкость зорита в щелочной среде, как правило, выше изоморфной емкости зорита в кислой среде.

Интересным аспектом поведения зорита при ионном обмене является обнаружение зависимости изоморфной емкости зорита от pH обменной среды. Согласно данным структурного и химического анализа, обмен катионов Na^+ в структуре зорита на катионы Tl^+ , Cs^+ , Ag^+ , Rb^+ более глубоко проходит в нейтральной и щелочной среде. Согласно данным микронзондового анализа Tl-, Cs-, Ag- и Rb-замещенных форм зорита, в нейтральной и щелочной средах обмен протекает более полно, чем в кислой, величина изоморфной емкости в Tl-, Cs-, Ag-, Rb-замещенных формах зорита, полученных в щелочной и нейтральной среде (2-5), значительно больше, чем в Tl- (1), Cs-, Ag-, Rb-замещенных формах, полученных в кислой (рис. 4а). Выявленная зависимость изоморфной емкости от pH обменного раствора обусловлена процессами протонирования/депротонирования титаносиликатного каркаса. Процесс протонирования может проходить по двум позициям атомов кислорода: по мостиковому атому кислорода, соединяющему октаэдры TiO_6 , и по атому кислорода, расположенному в вершине тетрагональной пирамиды Ti_2O_5 (рис. 4б).

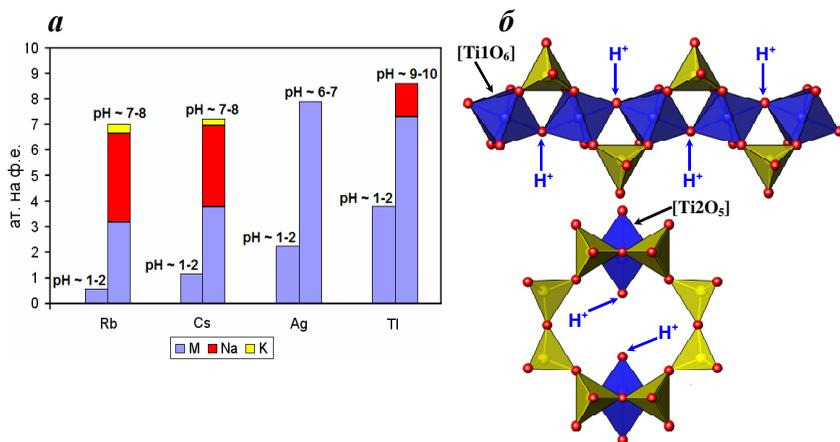


Рис.4. Зависимость величины изоморфной емкости от pH обменной среды (а) и процесс протонирования по двум возможным позициям (б).

В кислой среде протонирование титаносиликатного каркаса препятствует катионному обмену, что обуславливает низкую изоморфную емкость структуры. В щелочной среде депротонирование повышает отрицательный заряд каркаса, который компенсируется за счет вхождения в полости дополнительных катионов металлов.

Интересно, что в Tl-, Cs-, Ag-, Rb-замещенных формах зорита, полученных в кислых растворах, в каналах каркаса полностью отсутствуют катионы Na⁺.

3. Согласно структурным исследованиям минералов группы иванюкита, их ион-замещенных форм и германатных аналогов, гибкость смешанного окта-тетраэдрического каркаса фармакосидеритового типа определяет химическое разнообразие каркасообразующих катионов и появление геометрических искажений, вызывающих понижение симметрии и связанных с упорядочением внекаркасных катионов.

В настоящее время известно большое количество соединений с фармакосидеритоподобной структурой M₄(AO)₄(BO₄)₃·xH₂O, где M = H, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄; A = Ti, Ge, Nb, Mo, Al; B = Si, Ge, P; x = 4-8 (Sturua et al., 1978; Haushalter, 1987; King et al., 1991; Feng, Greenblatt, 1992; Nenoff et al., 1994; Harrison et al., 1995; Behrens et al., 1996; Behrens, Clearfield, 1997; Dadachov, Harrison, 1997; Roberts, Fitch, 2001; Tripathi et al., 2004; Якубович и др., 2008).

В данной работе структурно изучены четыре соединения фармакосидеритового типа - иванюкит-Na-T, являющийся одним из трех известных на сегодняшний день минералов группы иванюкита (Yakovenchuk et al., 2009), его Rb- и Sr-замещенные формы, а также новый германат гидразина.

Na_{1.44}K_{0.52}[Ti₄(OH)_{2.04}O_{1.96}(SiO₄)₃]·6H₂O. Основной кристаллической структуры минералов группы иванюкита является трехмерный каркас фармакосидеритового типа, состоящий из октаэдров титана, соединенных по ребрам в тетрамеры [Ti₄O₁₆], которые в свою очередь объединяются через тетраэдры SiO₄. Пористый каркас (рис. 5а) обладает трехмерной системой каналов диаметра 3.5 Å. Каналы заселены катионами Na⁺, K⁺ и молекулами воды.

Катионы K⁺ координированы семью анионами с расстояниями K⁺-O 2.69-3.15 Å (рис. 5б). Катионы Na⁺ примыкают к краям восьмичленного кольца и имеют пятерную координацию (Na⁺-O = 2.27-2.46 Å) (рис. 5в). Отметим, что позиции Na и K в природном материале существенно отличаются от таковых в синтетических соединениях, что может быть объяснено на основе кинетики диффузии катионов в каналах каркаса. В природных образцах из-за более длительного времени их образования внекаркасные катионы находятся в позициях с более характерными координациями, тогда как в синтетических образцах внекаркасные катионы могут обладать более высокой

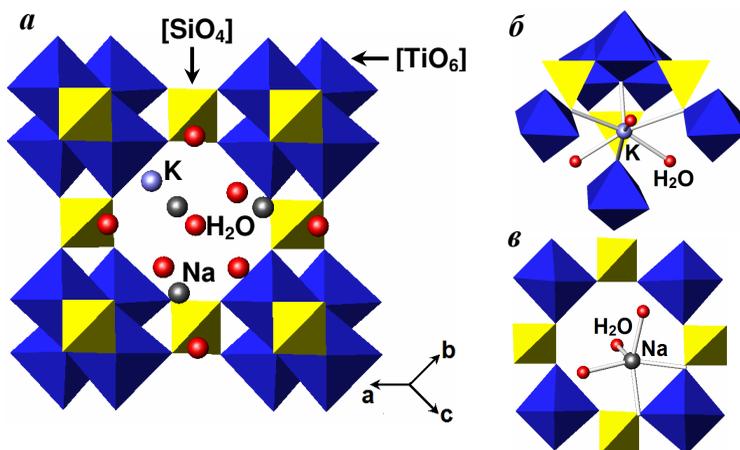


Рис. 5. Кристаллическая структура иванюкита-Na-T (*a*) и координация позиций катионов K⁺ (*б*) и Na⁺ (*в*) в данной структуре.

подвижностью из-за относительно короткого интервала времени между синтезами и исследованиями кристаллических структур.

Rb_{2.16}[Ti₄O_{2.16}(OH)_{1.84}(SiO₄)₃]·5.50H₂O. В структуре Rb-замещенной формы катионы Rb⁺ находятся в центре восьмичленных колец. Достаточно высокие параметры смещений атомов указывают на возможную разупорядоченность позиций, которую, однако, смоделировать не удалось. Таким образом, катионы Rb⁺ занимают в структуре лишь одну позицию Rb. Атомы кислорода молекул воды, как и катионы Rb⁺, расположены в полостях каркаса и занимают позиции Ow1, Ow2, Ow3 с заселенностями 0.23, 0.60, 0.45, соответственно.

Катионы Rb⁺ координированы 12 атомами кислорода (рис. 6*a*) с расстояниями Rb⁺-O, лежащими в интервале от 3.190(3) до 3.227(11) Å. Такая координация является характерной для крупных катионов, расположенных в центре каналов соединений фармакосидеритового типа. Так, в Rb-замещенной форме алюмофосфата фармакосидеритового типа (Якубович и др., 2008) катионы Rb⁺ располагаются в центре восьмичленного кольца и имеют координацию 12 с расстояниями Rb⁺-O = 2.710(3) - 3.232(6) Å.

Sr_{0.87}[Ti₄O_{1.74}(OH)_{2.26}(SiO₄)₃]·4.36H₂O. В отличие от Rb-замещенной формы, в кристаллической структуре Sr-замещенной формы иванюкита катионы Sr²⁺ занимают две позиции: Sr1 и Sr2. Позиция Sr1 с заселенностью 0.11 расположена в углу восьмичленного

кольца титаносиликатного каркаса и окружена молекулами H_2O (позиции Ow1 и Ow2). Координационное число этой позиции равно 9 (рис. 6б), с расстояниями Sr1–O от 2.34(4) до 2.73(2) Å. Позиция Sr2 расположена в центре восьмичленного кольца и координирована 7 атомами кислорода (рис. 6в). Расстояния Sr2–O составляют 2.38(9) - 3.15(2) Å. Молекулы воды занимают две позиции Ow1, Ow2.

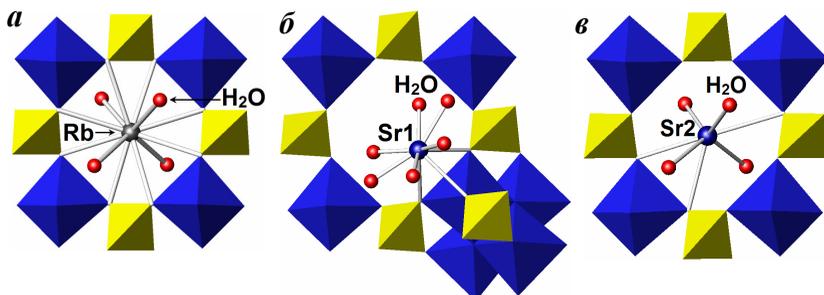


Рис. 6. Координация катионов Rb^+ (а), Sr^{2+} : Sr1 (б) и Sr2 (в) в кристаллических структурах Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита.

В отличие от иванюкита-Na-*T*, который кристаллизуется в пространственной группе $R3m$, его Rb- и Sr-замещенные формы, как и большинство замещенных форм титаносиликатов фармакосидеритового типа, обладают кубической симметрией и имеют пространственную группу $P43m$. Согласно анализу литературных данных, понижение симметрии каркаса обусловлено в основном размерами катионов (Dadachov, Harrison, 1997; Xu et al., 2004), занимающих внекаркасные позиции, изоморфным замещением катионов Ti^{4+} и Si^{4+} катионами Ge^{4+} (Behrens et al., 1998), а также отсутствием водородных связей между молекулами воды, заполняющими каналы, и атомами кислорода каркаса (Roberts, Fitch, 1991).

Обмен катионов Na^+ и K^+ на Rb^+ и Sr^{2+} сопровождается изменением пространственной группы с $R3m$ на $P43m$. Отклонение симметрии в иванюките-Na-*T* от кубической связано с присутствием в минерале калия, занимающего отдельную позицию и ответственного за искажение каркаса. Катион K^+ взаимодействует с атомом кислорода кубанитового комплекса каркаса (рис. 7), что сопровождается уменьшением

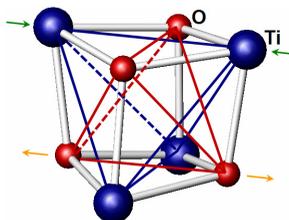


Рис.7. Кубанитовый комплекс $[Ti_4O_{16}]$

Таблица 3. Геометрические параметры кубанитового комплекса титаносиликатного каркаса

соединение	длина связи, Å		величина угла, °	
	O/OH-O/OH	Ti-Ti	α	β
иванюкит-Na-T	2.532 (2.515)	3.064 (3.044)	98.32	78.80
Rb-иванюкит	2.480	3.136	102.36	76.07
Sr-иванюкит	2.460	3.146	102.91	75.38

угла Ti-O/OH-Ti (α) и расстояния Ti-Ti, увеличением угла O/OH-Ti-O/OH (β) и расстояния O/OH-O/OH по сравнению с соответствующими параметрами в структурах Rb- и Sr-замещенных форм (табл. 3).

Зависимость величины параметра элементарной ячейки титаносиликатов фармакосидеритового типа от структурно-геометрических параметров титаносиликатного каркаса была изучена методом математической статистики. Для анализа были использованы данные по кристаллическим структурам 8 титаносиликатов фармакосидеритового типа (база данных ICSD), а также по структурам Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита. Между углами и расстояниями O/OH-Ti-O/OH, O/OH-O/OH, а также Ti-O/OH-Ti, Ti-Ti существуют положительные парные корреляции - ($r = 0.98, P=1$) и ($r = 0.77, P = 0.99$), соответственно. В свою очередь, изменение структурно-геометрических параметров (углов Ti-O/OH-Ti, Ti-O-Si, O-Si-O и расстояний O/OH-O/OH, Ti-O) оказывает непосредственное влияние на величину параметров элементарной ячейки, что подтверждается существованием сильной достоверной множественной корреляции между величиной параметра элементарной ячейки и указанными структурно-геометрическими параметрами ($R=0.999, P = 1$). Расчет параметров элементарных ячеек титаносиликатов фармакосидеритового типа по уравнению регрессии $a = B + r_1X_1 + r_2X_2 + \dots + r_5X_5$ (где X_1, X_2, \dots, X_5 - величины углов Ti-O-Si, O-Si-O, Ti-O/OH-Ti, расстояния O/OH-O/OH, Ti-O) позволил подобрать такой минимальный набор структурно-геометрических параметров, которые в большей степени влияют на изменение величины параметра элементарной ячейки титаносиликатов фармакосидеритового типа.

(N₂H₅)₃Ge₇O₁₅(OH)·2.5H₂O. Германаты фармакосидеритового типа обладают особой гибкостью каркаса, что обуславливает возможность вхождения в полости каркаса не только катионов (Li⁺, NH₄⁺, Na⁺, Na/Rb⁺, Na/ND₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺), но и анионов (H₂PO₄⁻, NO₃⁻) (Nenoff et al., 1994).

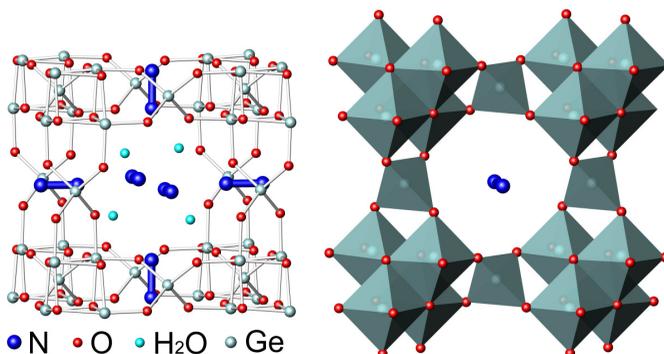


Рис.8. Кристаллическая структура германата гидразина $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}_7\text{O}_{15}(\text{OH})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

В данной работе был получен германат гидразина $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}_7\text{O}_{15}(\text{OH})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ с фармакосидеритовым каркасом. Основой его кристаллической структуры является каркас, в котором атомы германия занимают слегка искаженные тетраэдры GeO_4 [$\text{Ge}1-\text{O}1 = 1.744(3) \text{ \AA}$] и октаэдры GeO_6 [$3 \times \text{Ge}2-\text{O}1 1.788(3)$; $3 \times \text{Ge}2-\text{O}2 1.960(3) \text{ \AA}$]. Атомы азота иона гидразиния расположены таким образом, что центры связи $\text{N}-\text{N}$ лежат в центрах восьмичленного кольца каркаса (рис. 8).

Полученное соединение обладает ярко-выраженными восстановительными свойствами и может быть использовано как источник химически связанного гидразина.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Спиридонова Д.В., Бритвин С.Н., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Кристаллическая структура TI-замещенной щелочной формы зорита. Вестник СПбГУ. Сер. 7. 2008. № 3. С. 41-46.
2. Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Кристаллические структуры Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T. Записки РМО. 2010. Т. 139. № 5. С. 79-88.
3. Spiridonova D.V., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T. TI-exchange in zorite and ETS-4. В кн.: Krivovichev S.V. (ed.). Minerals as Advanced Materials I. Springer. 2008. P. 65-69.
4. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A., Krivovichev S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu:

- New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // *Am. Mineral.* 2009. Vol. 94. P. 1450-1458.
5. Britvin S.N., Spiridonova D.V., Siidra O.I., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W. Synthesis, structure and properties of hydrazinium germanate pharmacosiderite, $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}_7\text{O}_{15}(\text{OH}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2010. Vol. 131. P. 282-288.
 6. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Krivovichev S.V. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties. В кн.: Krivovichev S.V. (ed.). *Minerals as Advanced Materials I*. Springer. 2008. P. 27-35.
 7. Спиридонова Д.В., Бритвин С.Н., Кривовичев С.В. Общая характеристика зорита и его синтетического аналога (ETS-4). Исследование ионного обмена в зорите и ETS-4 // Тез. докл. конф. «Ломоносов-2008». 8-11 апреля. С. 4.
 8. Спиридонова Д.В., Бритвин С.Н., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Ионный обмен в зорите: кристаллохимия Tl-, Cs-, Ag-, Rb-замещенных форм // Тез. докл. V Ферсмановской сессии. 14-15 апреля 2008. Апатиты. С. 281-283.
 9. Спиридонова Д.В., Бритвин С.Н., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Кристаллические структуры Tl-, Cs-, Ag-, Rb-замещенных форм зорита. Классификация позиций внутрикаркасных катионов // Тез. сем. эксп. минер. петр. геох. (ЕСЭМПГ-2008). 22-23 апреля 2008 года. Москва. С.72.
 10. Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Кристаллическая структура иванюкита - Na - T // Межд. симп. «Минералогические музеи-2008». 17-20 июня 2008 г. Санкт-Петербург. С. 144-146.
 11. Spiridonova D.V., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N. Ion-exchange properties of zorite, a natural analogue of the ETS-4 material // *Int. conf. «Inorganic Materials»*. 28-30 September 2008. Dresden. Germany. P3-134.
 12. Кривовичев С.В., Золотарев А.А. мл., Спиридонова Д.В., Яковенчук В.Н. Кристаллохимия и типоморфизм микропористых титаносиликатов // Тез. докл. год. собр. РМО "Типоморфные минералы и минеральные ассоциации – индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд". Екатеринбург. 16-18 октября 2008. С. 52-55.

13. Spiridonova D.V., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Yakovenchuk V.N. Crystal chemistry of ion-exchanged forms of zorite, a natural analogue of the ETS-4 material // Minerals as Advanced Materials II. 19-25 July 2010. Kirovsk. P. 23-24.
14. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G.Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties // Minerals as Advanced Materials II. 19-25 July 2010. Kirovsk. P. 44-45.
15. Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Сравнение кристаллических структур иванюкита-Na-T и его Rb- и Sr-замещенных форм. Понижение симметрии в иванюките-Na-T // Тез. докл. Фед. сессии 2010. 12-15 октября 2010. Санкт-Петербург. С. 149-151.