



Влияние неподеленной пары
электронов на геометрию и
размерность кристаллических
структур кислородсодержащих
соединений Рb и Тl.

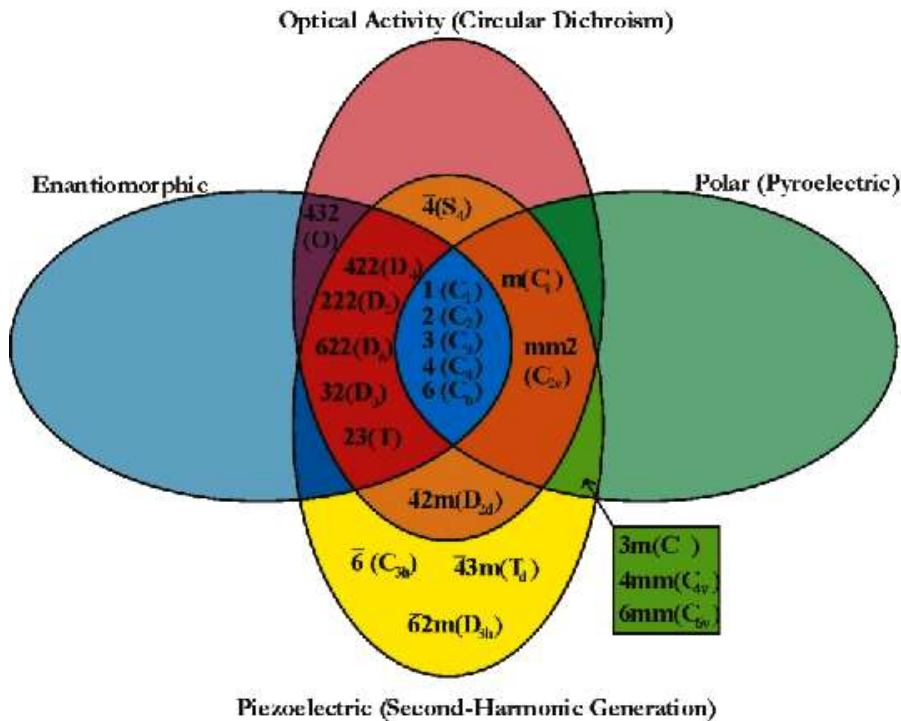
Кристаллохимия неполновалентных катионов Tl^+ и Pb^{2+}

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																	
	A	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII								B
1	(H)																	
2	Li Литий	Be Бериллий	B Бор	C Углерод	N Азот	O Кислород	F Фтор	Ne Неон										
3	Na Натрий	Mg Магний	Al Алюминий	Si Кремний	P Фосфор	S Сера	Cl Хлор	Ar Аргон										
4	K Калий	Ca Кальций	Sc Скандий	Ti Титан	V Ванадий	Cr Хром	Mn Марганец	Fe Железо	Co Кобальт	Ni Никель								
5	Rb Рубидий	Sr Стронций	Y Иттрий	Zr Цирконий	Nb Ниобий	Mo Молибден	Tc Технеций	Ru Рутений	Rh Родий	Pd Палладий								
6	Cs Цезий	Ba Барий	La* Лантан	Hf Гафний	Ta Тантал	W Вольфрам	Re Рений	Os Осмий	Ir Иридий	Pt Платина								
7	Fr Франций	Ra Радий	Ac Актиний	Rf Резерфордий	Db Дубний	Sg Сибгорий	Bh Борний	Hs Хассий	Mt Мейтнерий									
	R ₂ O		RO	R ₂ O ₃		RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄								
				RH ₄		RH ₃	RH ₂	RH										
ЛАНТАНОИДЫ*	Ce Церий	Pr Прометий	Nd Неодим	Pm Прометий	Sm Самарий	Eu Европий	Gd Гадолий	Tb Тербий	Dy Диспрозий	Ho Гольмий	Er Ербий	Tm Туллий	Yb Иттербий	Lu Лютеций				
АКТИНОИДЫ**	Th Торий	Pa Протактиний	U Уран	Np Нептуний	Pu Плутоний	Am Америций	Cm Кюрий	Bk Беркелий	Cf Калифорний	Es Эйнштейний	Fm Фермиум	Md Менделеев	No Нобелий	Lr Лоренций				



Материалы

Non-Centrosymmetric Crystal Classes



Chem. Mater. 1998, 10, 2753–2769

Noncentrosymmetric Oxides

P. Shiv Halasyamani[†] and Kenneth R. Poeppelmeier^{*}

Экология



Angewandte Chemie

Saturnism

DOI: 10.1002/ange.200603017

Is an Electronic Shield at the Molecular Origin of Lead Poisoning? A Computational Modeling Experiment^{**}

Christophe Gourlaouen and Olivier Parisel^{*}

nature
geoscience

LETTERS

PUBLISHED ONLINE 19 APRIL 2006 | DOI: 10.1038/NATURE04490

Inadvertent climate modification due to anthropogenic lead

Daniel J. Cziczo^{1,2*}, Olaf Stetzer¹, Annette Worringer¹, Martin Ebert¹, Stephan Weinbruch³,

Монокристалльные исследования кислородных соединений Pb^{2+} и Tl^+ .

- Высокое поглощение тяжелыми катионами свинца и таллия

- Слабые сверхструктурные рефлексы

- Двойникование



Tl	81	3
Thallium	204.38	18
Таллий		32
		18
		8
		2

Pb	82	4
Plumbum	207.19	18
Свинец		32
		18
		6
		2



**Выбор
монокристалла !!!**

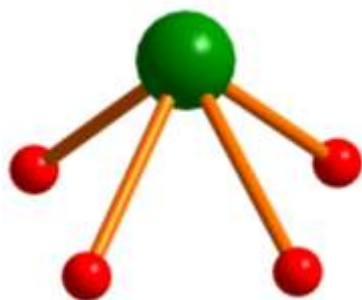
Типы координации Tl^+ и Pb^{2+} .



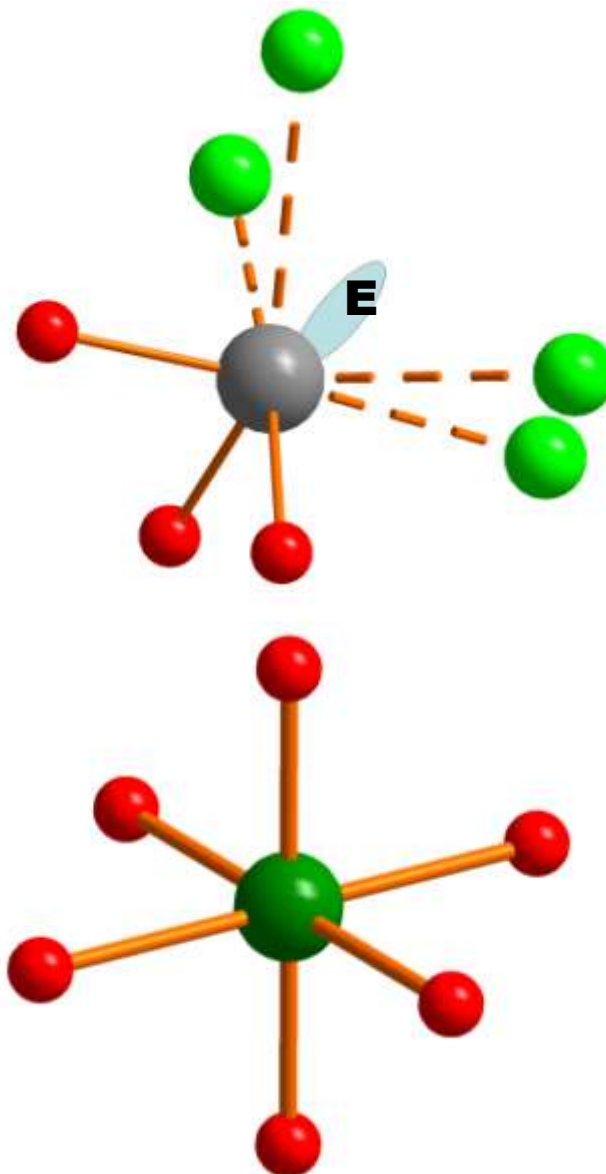
[2n]



[3n]



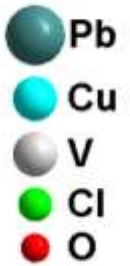
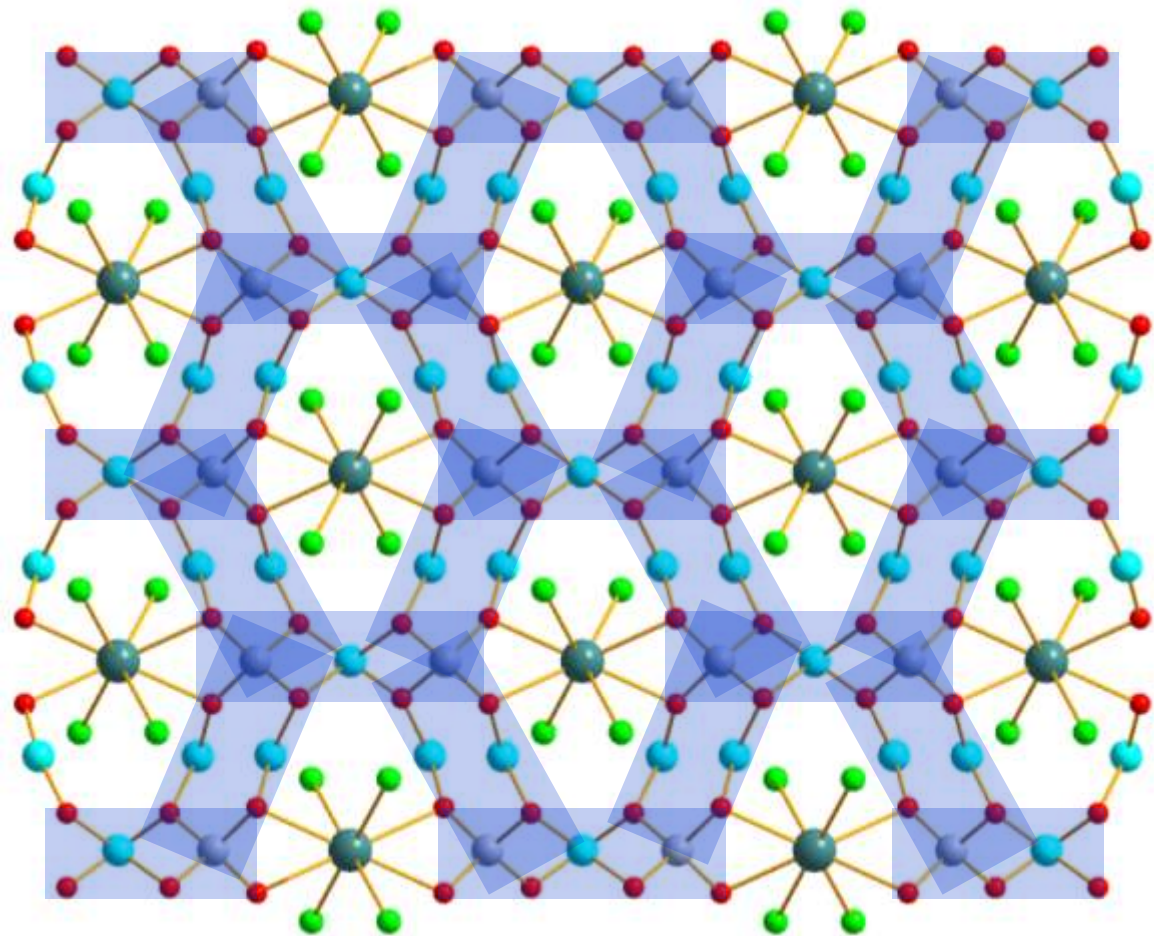
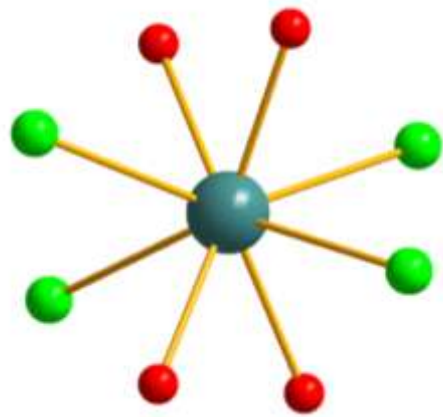
[4n]



Неподеленная пара
электронов
стереохимически
активна

Неподеленная пара
электронов
стереохимически
неактивна

Кристаллическая структура ленинградита $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$



The Canadian Mineralogist
Vol. 45, pp. 445-449 (2007)
DOI: 10.2113/gscanmin.45.3.445

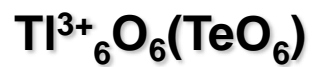
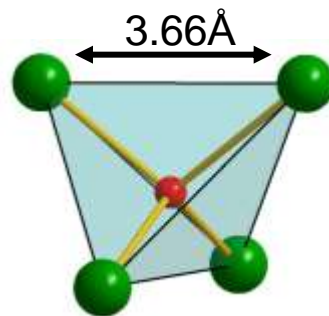
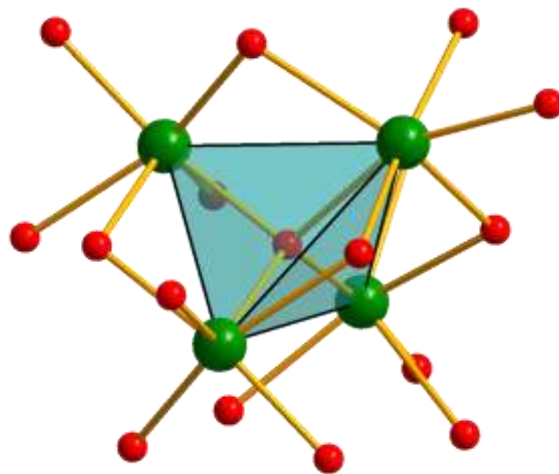
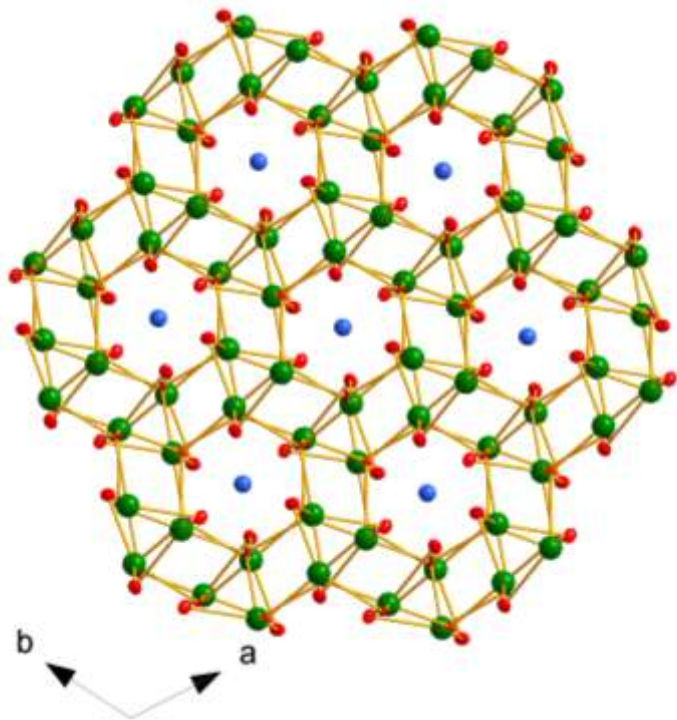
THE CRYSTAL STRUCTURE OF LENINGRADITE, $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$

OLEG I. SHIDRA AND SERGEY V. KRIVOVICHEV[§]

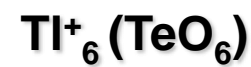
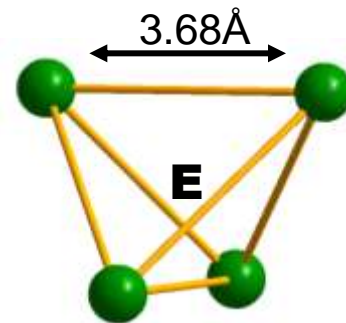
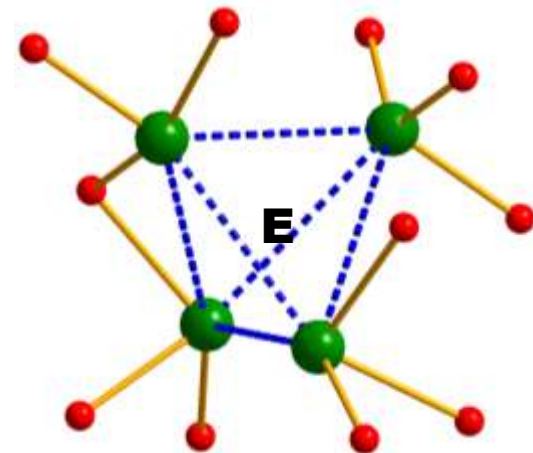
Department of Crystallography, St. Petersburg State University, University Emb. 7/9, St. Petersburg, 199034, Russia

THOMAS ARMBRUSTER

$Tl^{3+}_6O_6(TeO_6)$ и $Tl^+_6(TeO_6)$

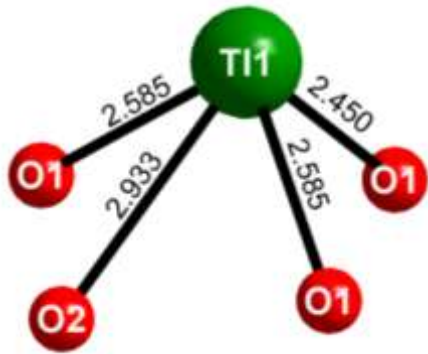


$V = 741.8 \text{ \AA}^3$

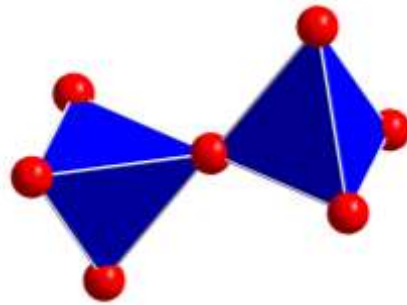


$V = 758.8 \text{ \AA}^3$

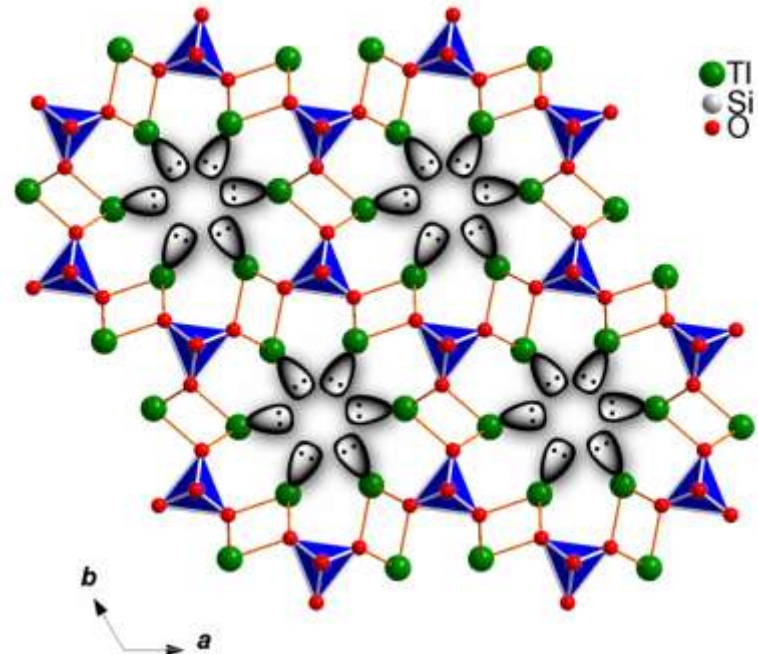
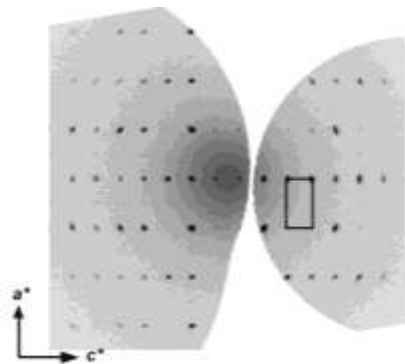
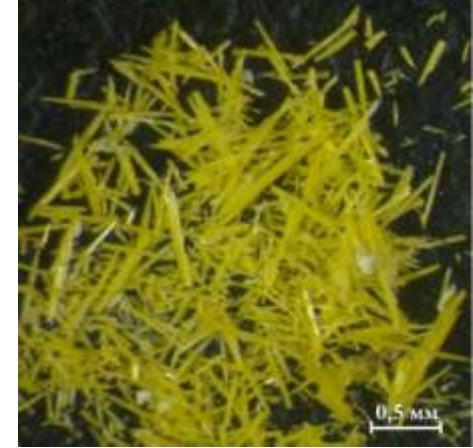
α - $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ и β - $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{O}_7$



TiO_4



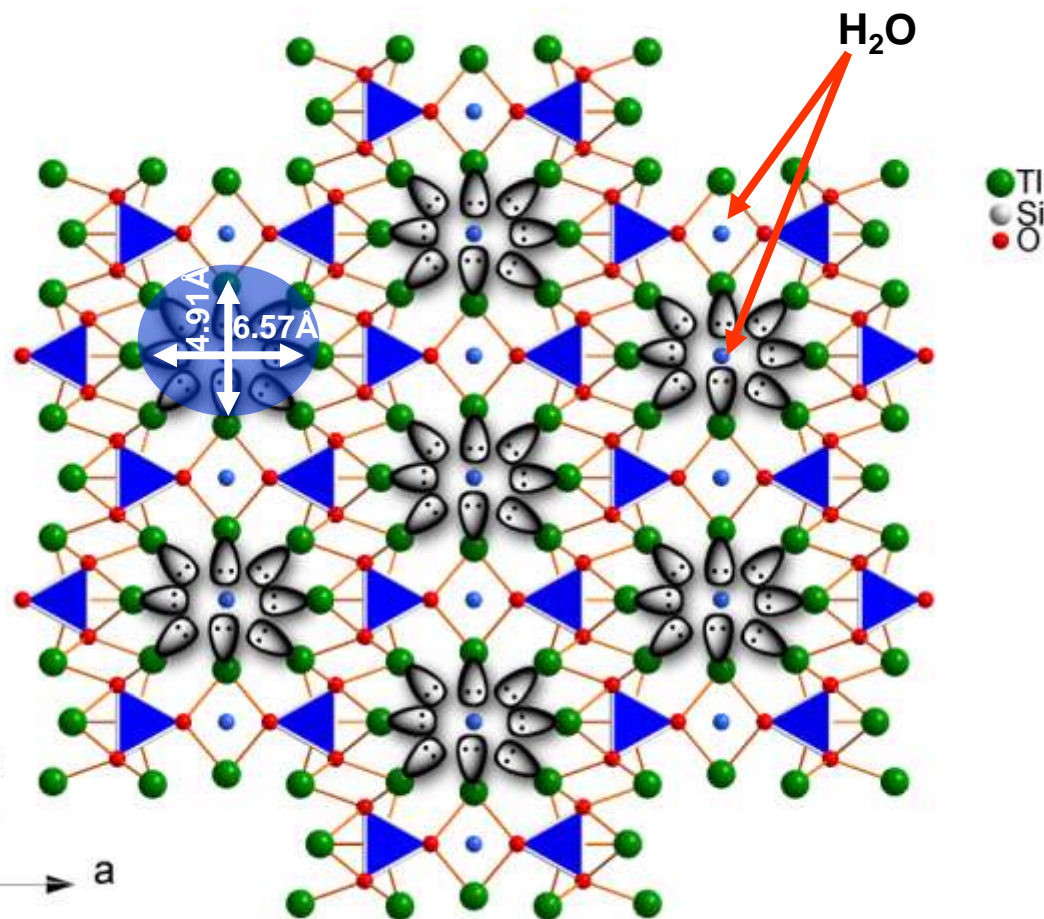
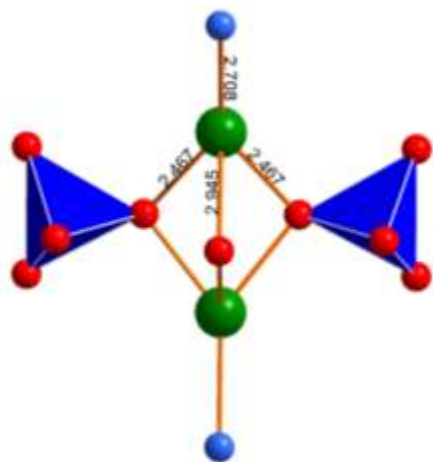
Si_2O_7



- Сийдра О.И., Бритвин С.Н., Кривовичев С.В., Климов Д.В., Деммайер В. Синтез и кристаллическая структура неупорядоченной модификации $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2011, в печати.
- Piffard, Y., Marchand, R., Tournoux, M. Structure et filiation structurale des phases $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ et Ti_3BO_3 // *Revue de Chimie Minerale* 1975, Vol. 12, p. 210-217.

$\text{Tl}_4\text{SiO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

a (Å)	17.382(5)
b (Å)	8.580(5)
c (Å)	5.275(5)
V (Å ³)	786.7(9)
GooF	1.063
Space group	<i>Imm2</i>
μ , cm ⁻¹	81.790
R_1	0.050



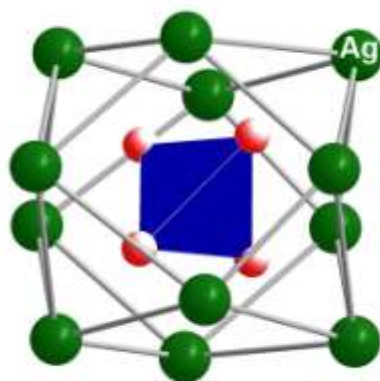
ARTICLE

DOI: 10.1002/znac.200801311

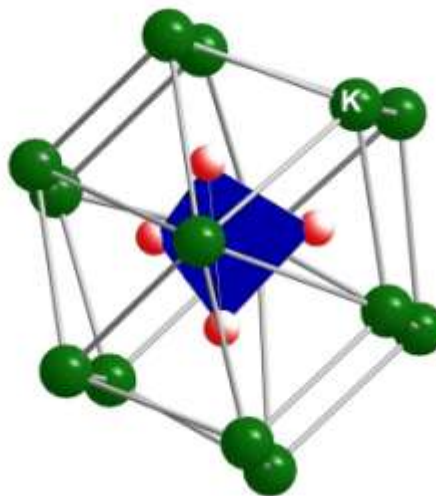
Synthesis and Crystal Structure of the First Thallium Hydrated Nesosilicate
 $\text{Tl}_4\text{SiO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Sergey N. Britvin,^[a] Oleg I. Siidra,^{*,[a]} Sergey V. Krivovichev,^[a] and Wulf Depmeier^[b]

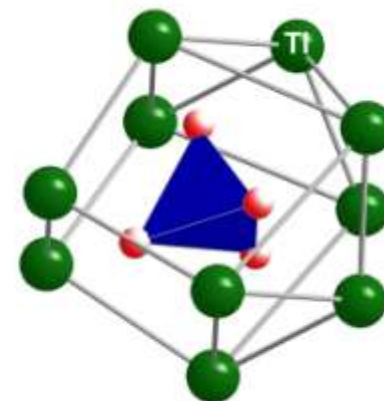
Кристаллохимия ортосиликатов щелочных металлов.



Ag_4SiO_4



K_4SiO_4



$\text{Tl}_4\text{SiO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

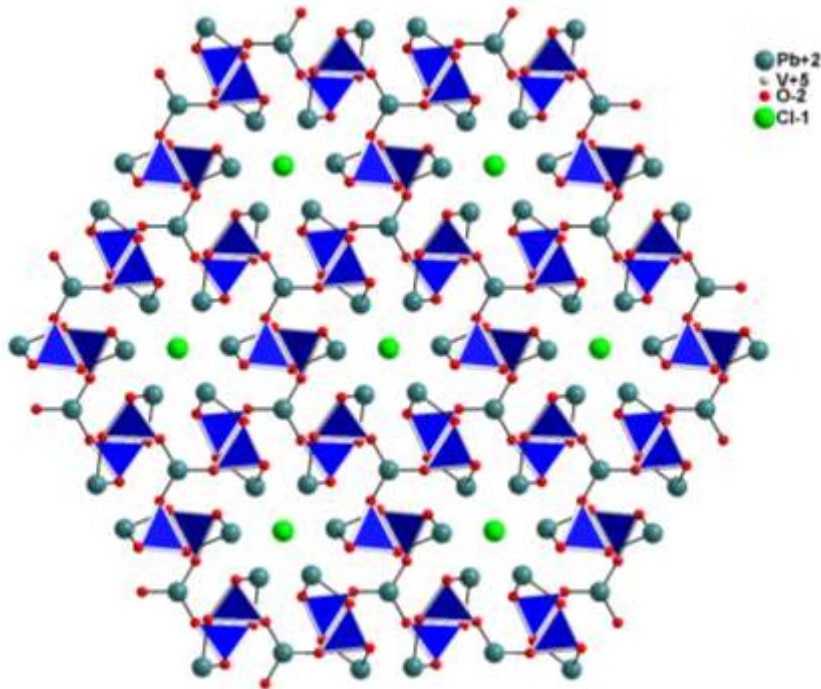
ARTICLE _____

DOI: 10.1002/znac.200801311

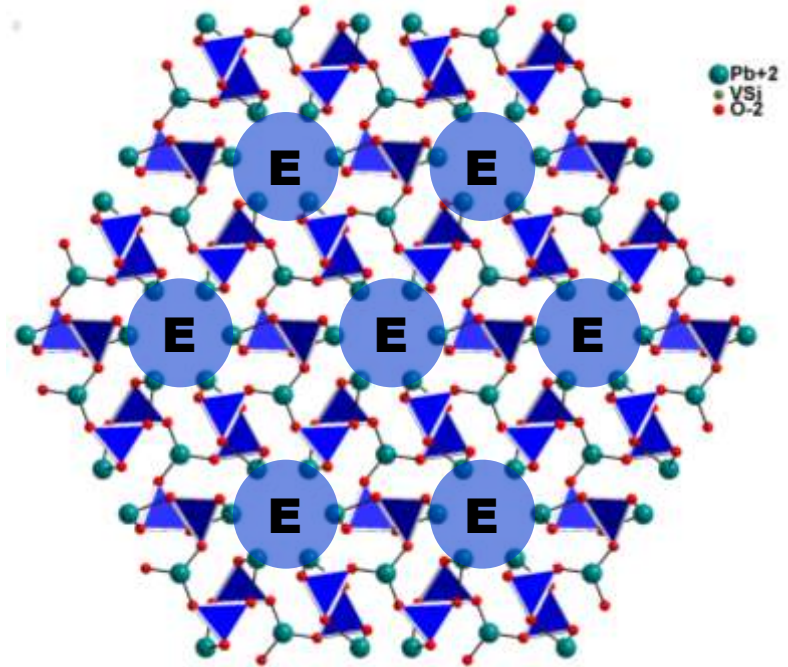
Synthesis and Crystal Structure of the First Thallium Hydrous Nesosilicate
 $\text{Tl}_4\text{SiO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Sergey N. Britvin,^[a] Oleg I. Siidra,^{*,[a]} Sergey V. Krivovichev,^[a] and Wulf Depmeier^[b]

Ванадинит, миметит и $Pb_5(SiO_4)(VO_4)_2$

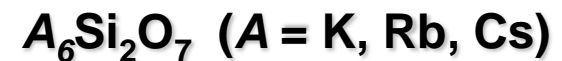
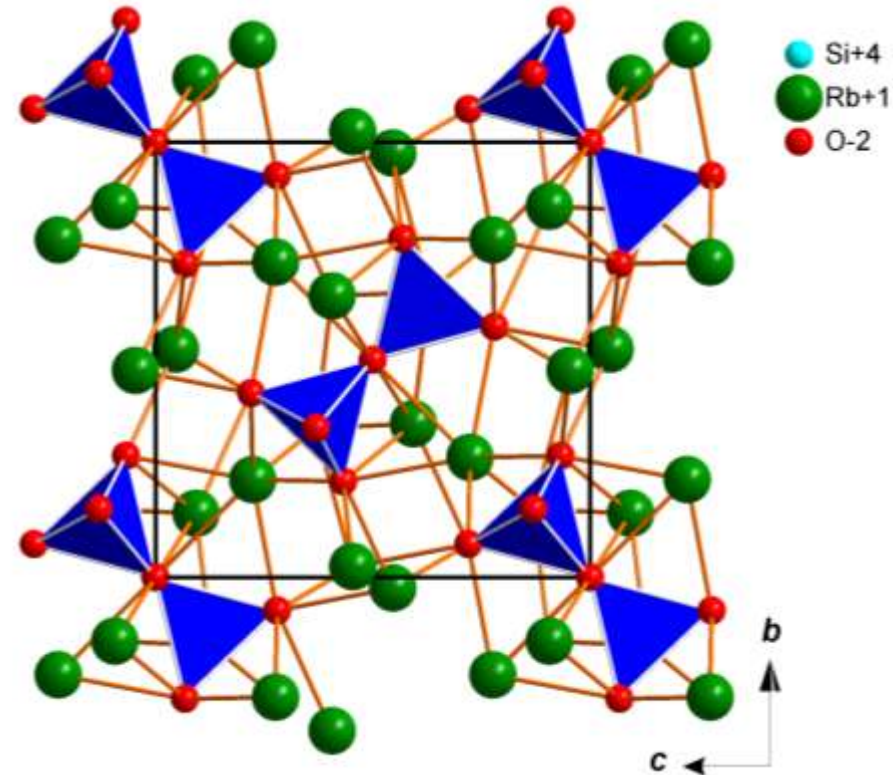
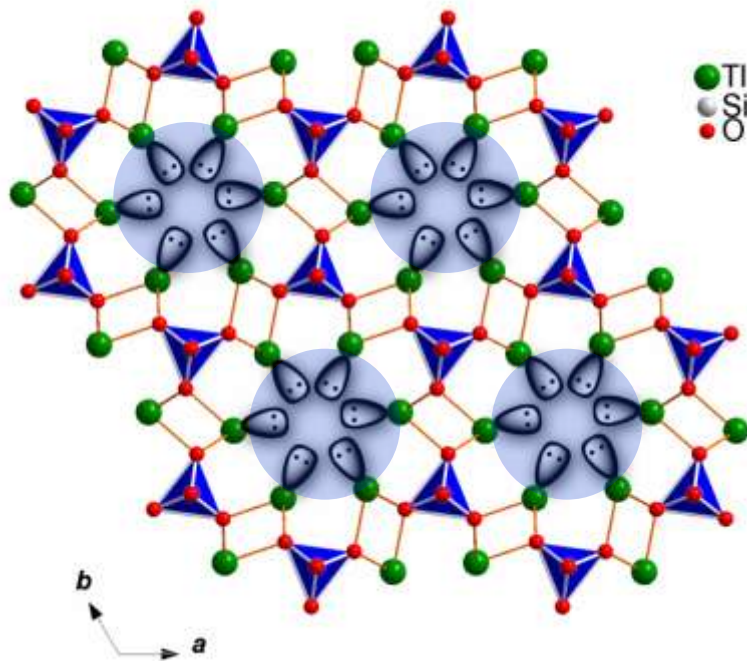


Ванадинит, миметит

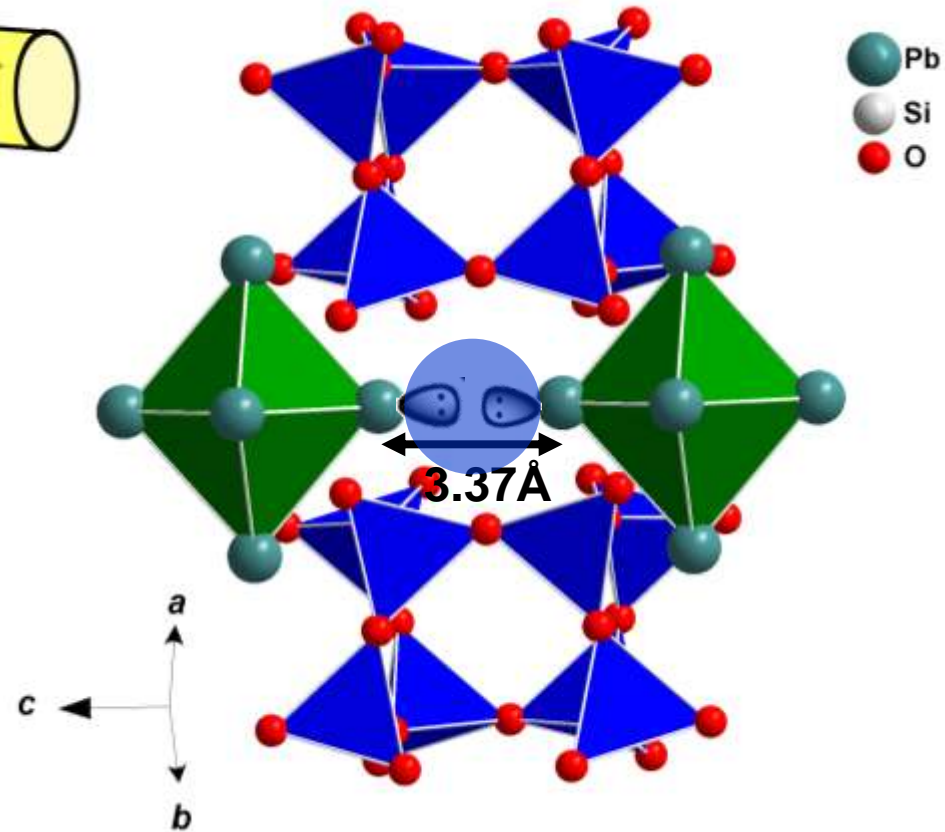
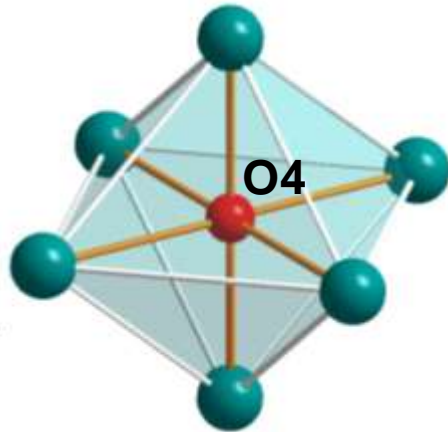
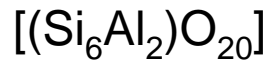
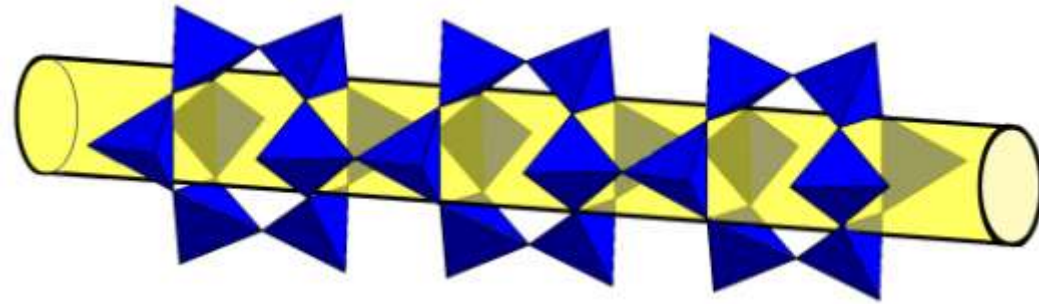


$Pb_5(SiO_4)(VO_4)_2$

- *Dai Y.-S., Hughes J.M. Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite // Canadian Mineralogist 1989. V. 27. P. 189-192.*
- *Dai Y.-S., Hughes J.M., Moore P.B. The crystal structures of mimetite and clinomimetite, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ // Canadian Mineralogist 1991. V. 29. P. 369-376.*
- *Сийдра О.И., Кривовичев С.В., Депмайер В. Кристаллохимия природных и синтетических оксогалогенидов свинца. I. Кристаллическая структура $Pb_{13}O_{10}Cl_6$ // Записки Российского Минералогического Общества 2007, 2, 79-89.*
- *Krivovichev S.V., Armbruster T., Depmeier W. One-dimensional lone electron pair micelles in the crystal structure of $Pb_5(SiO_4)(VO_4)_2$ // Materials Research Bulletin 2004. V. 39. P. 1717-1722.*



- Jansen M. Zur Kristallstruktur von Kaliumdisilicat // *Zeitschrift für Kristallographie* 1982, V.160. P. 127-133.
- Hoch C., Roehr C. Alkalimetall-Oxosilicate $A_6(Si_3O_9)$ und $A_6(Si_2O_7)$ (A= Rb, Cs): Darstellung und Kristallstruktur // *Zeitschrift für Naturforschung* 2001. V. B56, P. 423-430.



2009

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА

Том 35, № 4

© Сийдра О. И.*, Кривовичев С. В.***, Денмайер В.***

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Pb}_6\text{O}[(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}]$

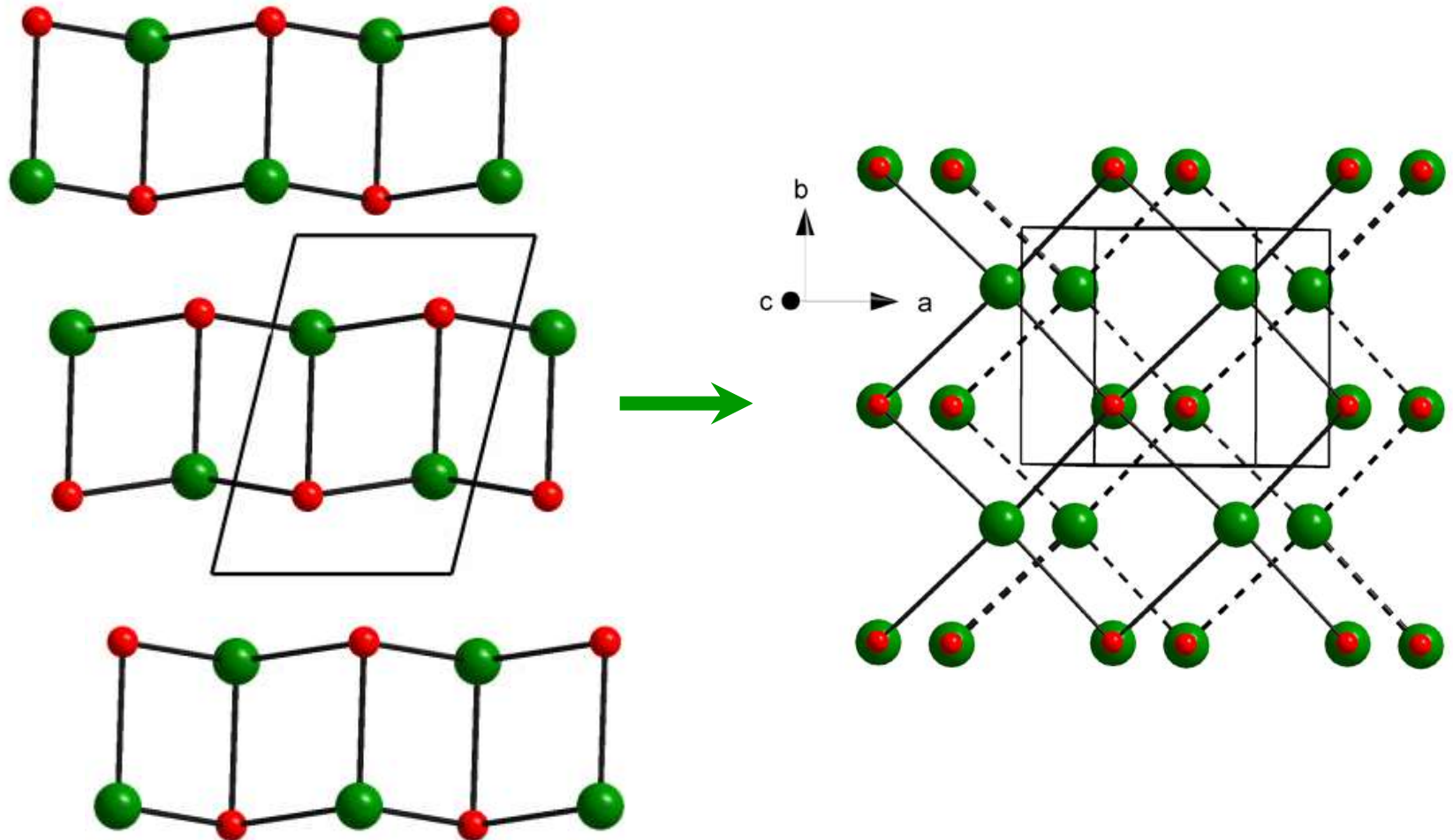
* Санкт-Петербургский государственный Университет, геологический факультет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,
e-mail: siidra@mail.ru

Кристаллохимия слоистых гидроксидов щелочных металлов

Кристаллографические данные по гидроксидам щелочных металлов.

Compound	Space group	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$	Reference
NaOH	$Cmcm$	3.401	11.378	3.398	Jacobs et al., 1985
KOH	$P2_1/m$	3.957	3.995 104.93	5.742	Jacobs et al., 1985
RbOH	$P2_1/m$	4.141	4.221 105.52	5.985	Jacobs et al., 1985
CsOH	$Cmcm$	4.350	11.99	4.516	Jacobs and Harbrecht, 1981

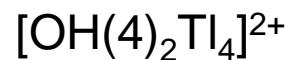
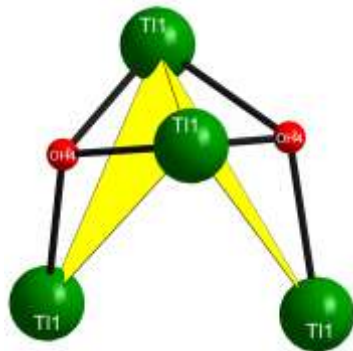
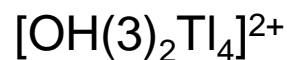
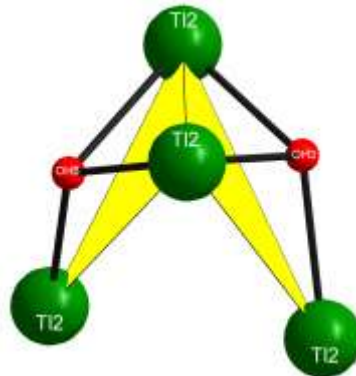
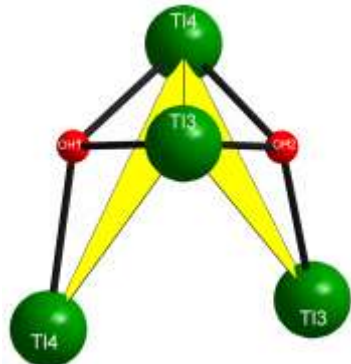
Кристаллохимия слоистых гидроксидов щелочных металлов



Crystal structure of KOH $P2_1/m$ $a = 3.957$ $b = 3.995$ $c = 5.742$ $\beta = 104.93$

Jacobs et al., 1985

Кристаллическая структура TiOH



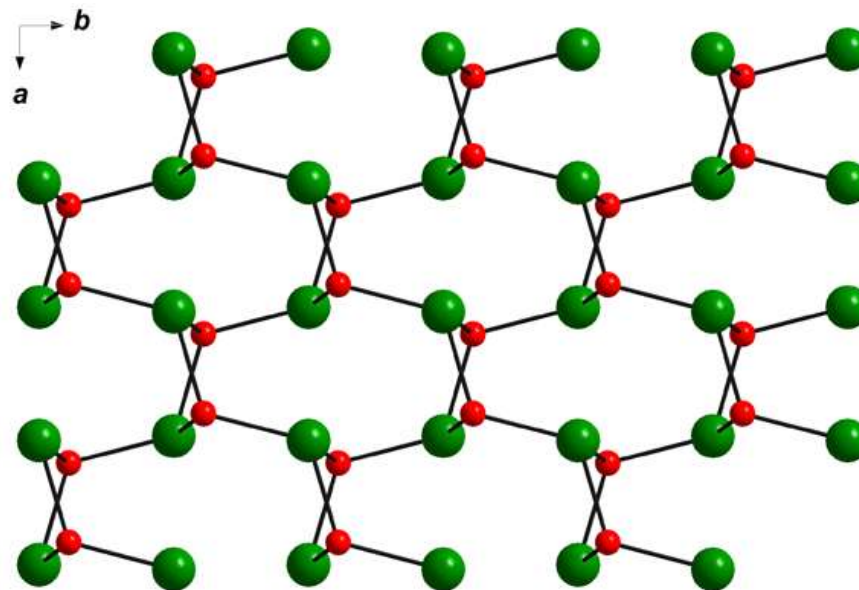
$$\langle \text{Ti-OH} \rangle = 2.45 \text{ \AA}$$

a (Å)	5.949(2)
b (Å)	6.220(2)
c (Å)	21.232(6)
β (°)	91.590(5)
V (Å ³)	785.3(4)
Space group	C121
Crystal size (mm)	0.11 × 0.07 × 0.06
μ cm ⁻¹	81.763
$GooF$	0.994
R_1	0.075

ARTICLE

DOI: 10.1002/zaac.200900367

Кристаллическая структура TiOH



Проекция слоя в кристаллической структуре TiOH.

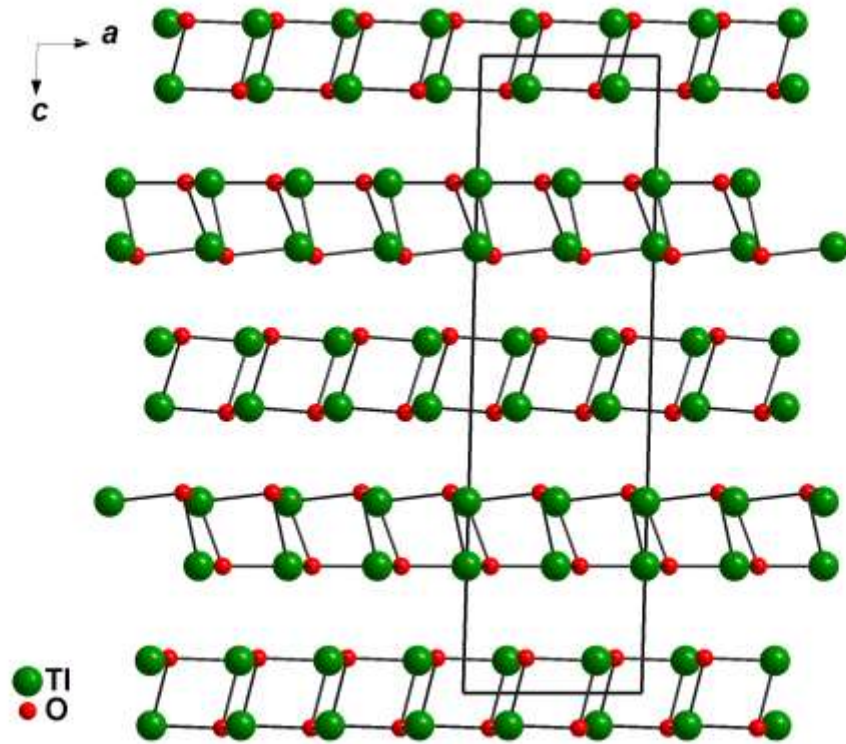
ARTICLE

DOI: 10.1002/zanc.200900367

Polytypism of Layered Alkaline Hydroxides: Crystal Structure of TiOH

Oleg I. Siidra,^{*,[a]} Sergey N. Britvin,^[b] Sergey V. Krivovichev,^[a] and Wulf Depmeier^[b]

Кристаллическая структура TiOH – интересный пример политипии



...BAB'C...

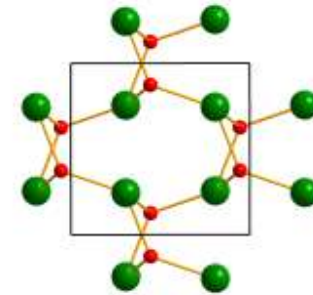
B

A

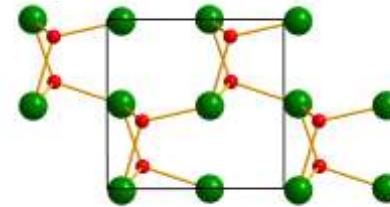
B'

C

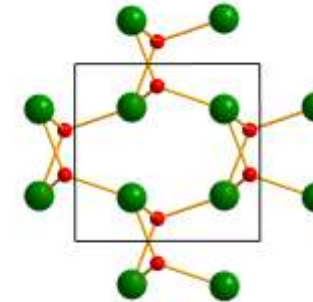
B



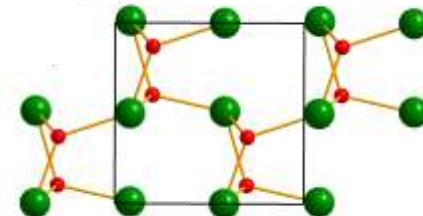
Образован
 $[\text{OH}_4\text{Ti}_4]^{2+}$



Образован
 $[\text{OH}_2\text{OH}_1\text{Ti}_4]^{2+}$

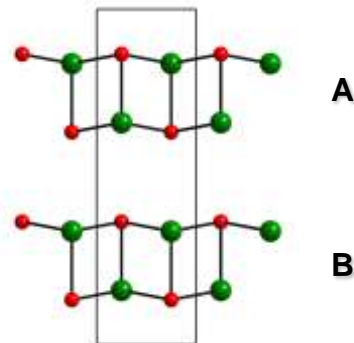
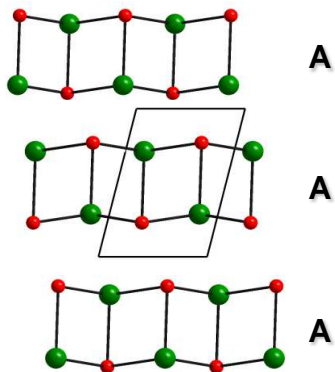


Образован
 $[\text{OH}_3\text{Ti}_4]^{2+}$



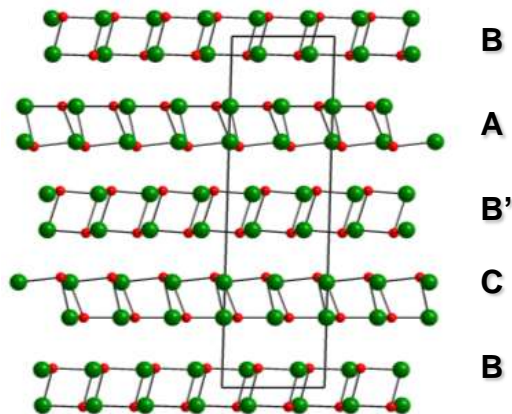
Образован
 $[\text{OH}_2\text{OH}_1\text{Ti}_4]^{2+}$

Кристаллохимия слоистых гидроксидов щелочных металлов



KOH, RbOH – 1M политип

NaOH, CsOH - 2O политип



TiOH – 4M политип

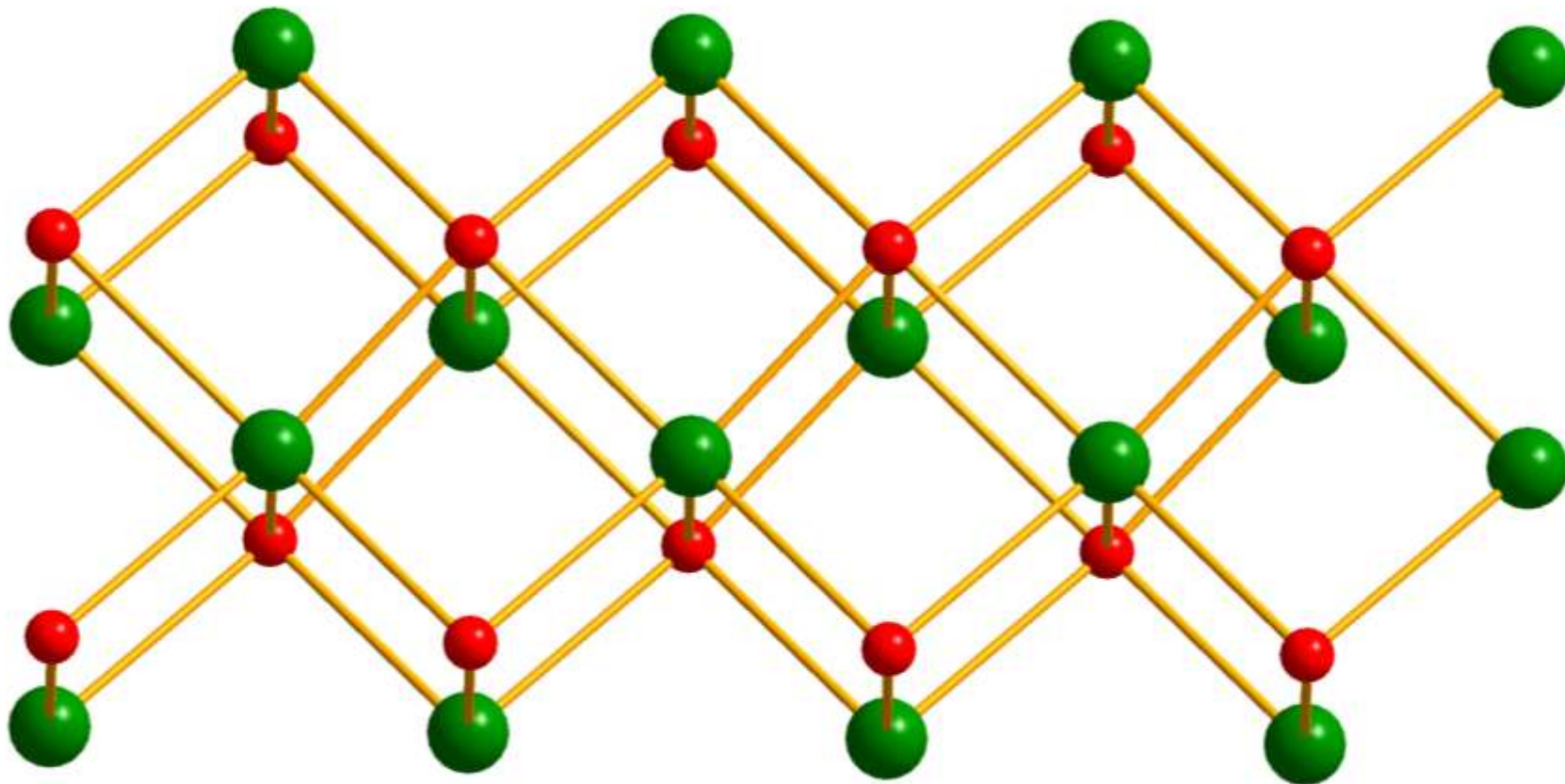
Acta Cryst. (1984). **A40**, 399–404

Nomenclature of Polytype Structures

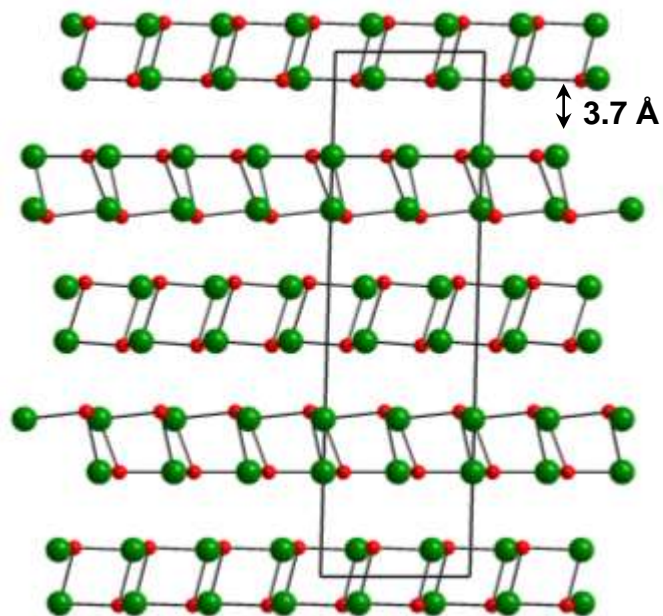
Report of the International Union of Crystallography *Ad-Hoc* Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures*

BY A. GUINIER (Chairman), *Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, Laboratoire de Physique des Solides,*

Кристаллохимия слоистых гидроксидов щелочных металлов



Кристаллическая структура TiOH



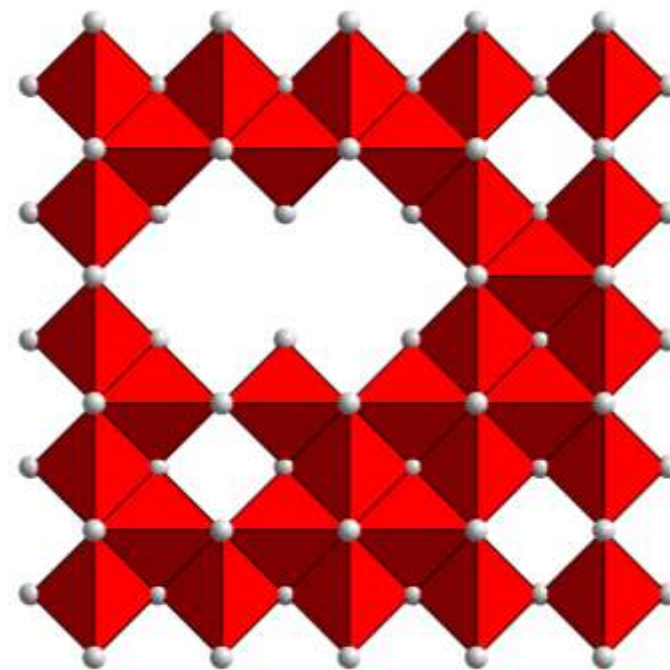
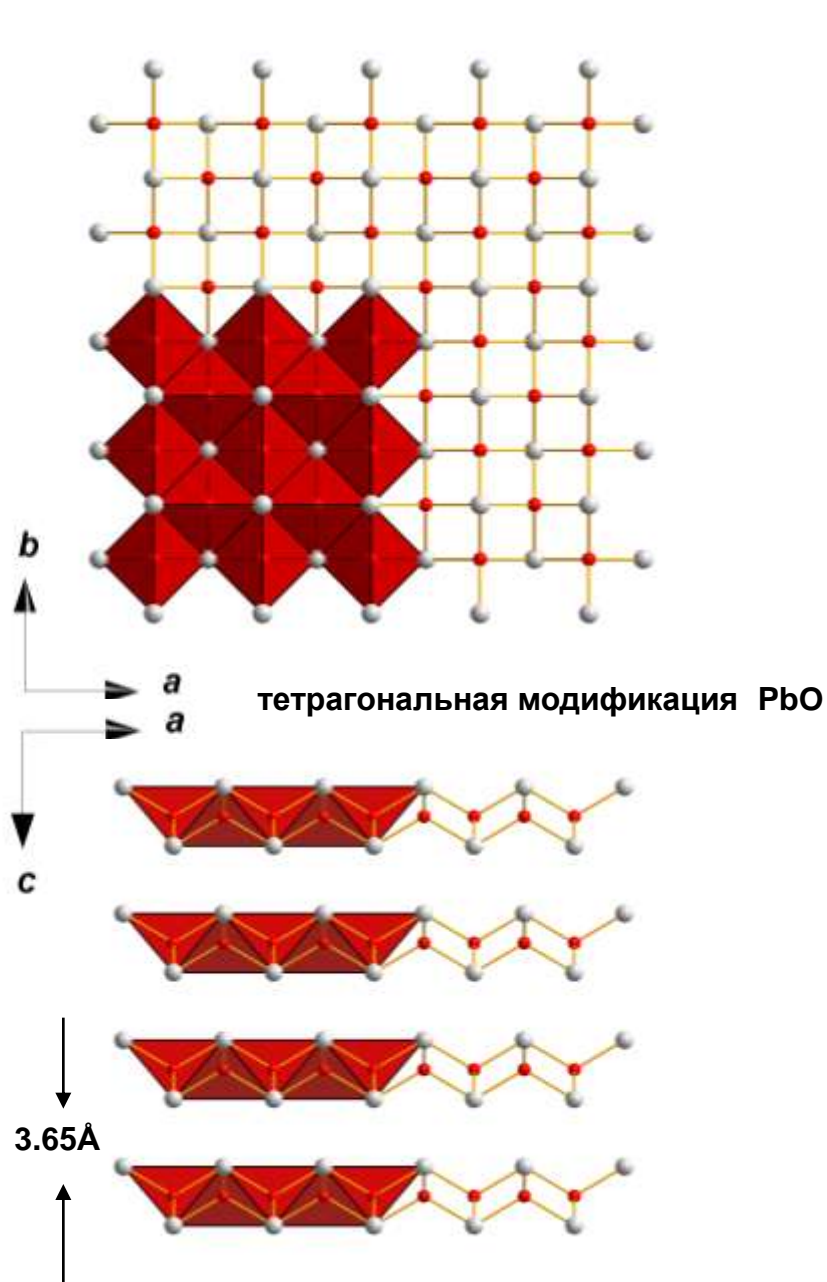
Chem. Rev. 1997, 97, 597–636

Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry

Pekka Pyykkö

Department of Chemistry, University of Helsinki, P.O.B. 55 (A.I. Virtasen aukio 1), FIN-00014 Helsinki, Finland

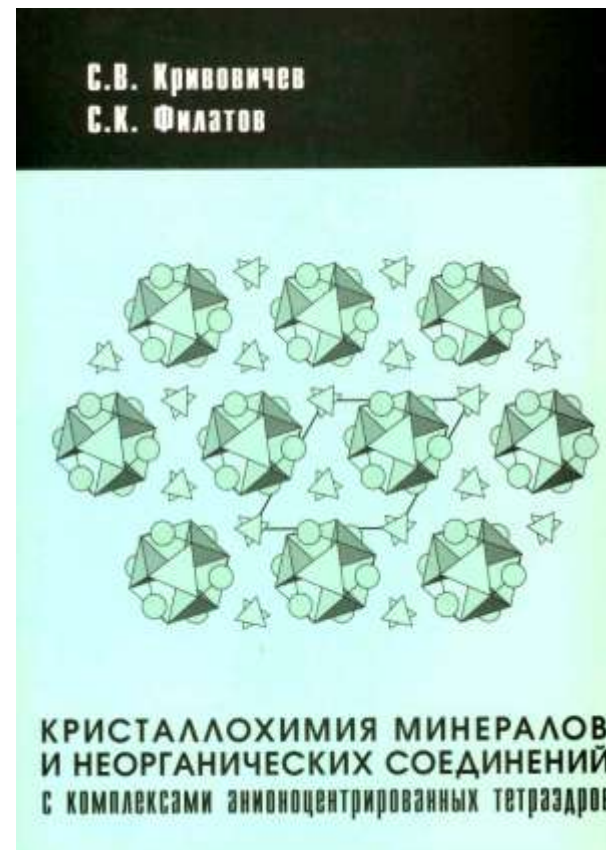
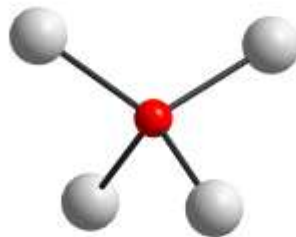
Слоистые оксогалогениды двухвалентного свинца с кристаллическими структурами производными от PbO



Boher P., Garnier P., Gavarrri J.R., Hewat A.W. Monoxyde quadratique PbO: Description de la transition structurale ferroelastique // *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 343-350.

Minerals and synthetic Pb(II) compounds with oxocentered tetrahedra: review and classification

Oleg I. Siidra, Sergey V. Krivovichev* and Stanislav K. Filatov



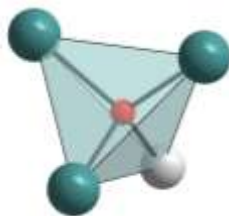
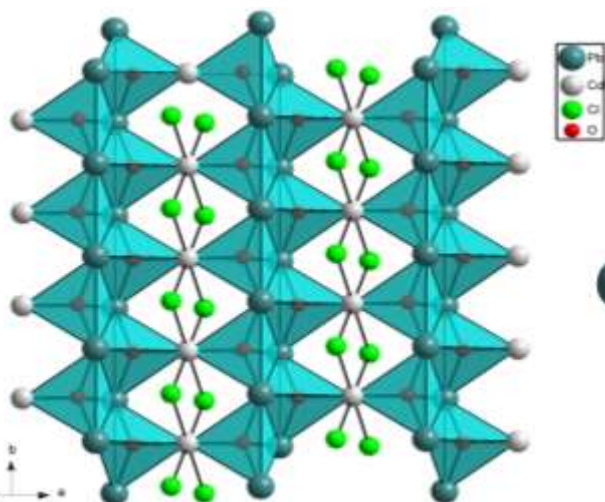
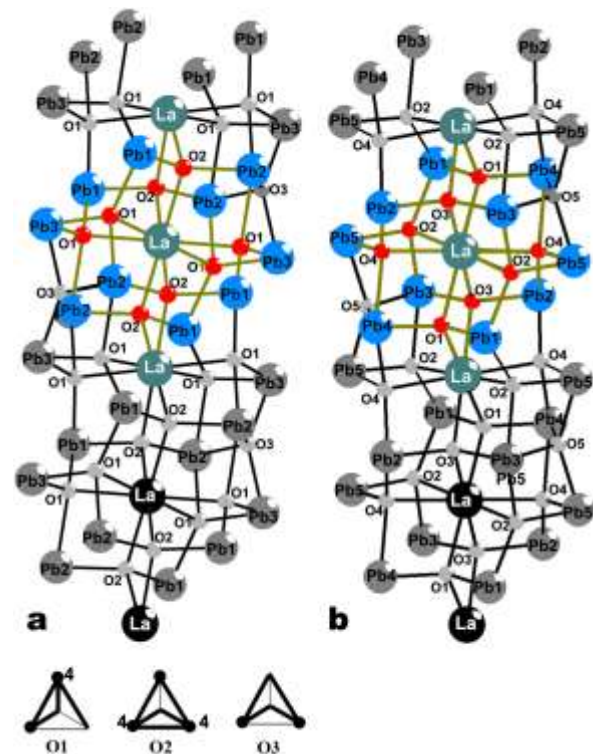
Гетерометаллические оксоцентрированные тетраэдры

Inorg. Chem. 2007, 46, 1523–1525

Inorganic Chemistry
: Communication

Lead Rare-Earth Oxyhalides: Syntheses and Characterization of Pb_6LaO_7X ($X = Cl, Br$)

Oleg I. Siidra,[†] Sergey V. Krivovichev,^{*,†} Thomas Armbruster,[‡] and Wulf Depmeier[§]



OPb_3Cd

2009

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА

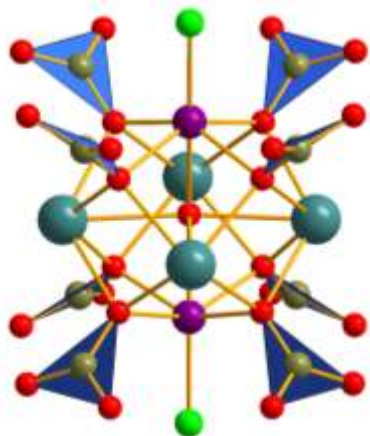
Том 35, № 4

© Сийдра О. И. *, Кривовичев С. В. **, Тэске К.***, Денмайер В.****

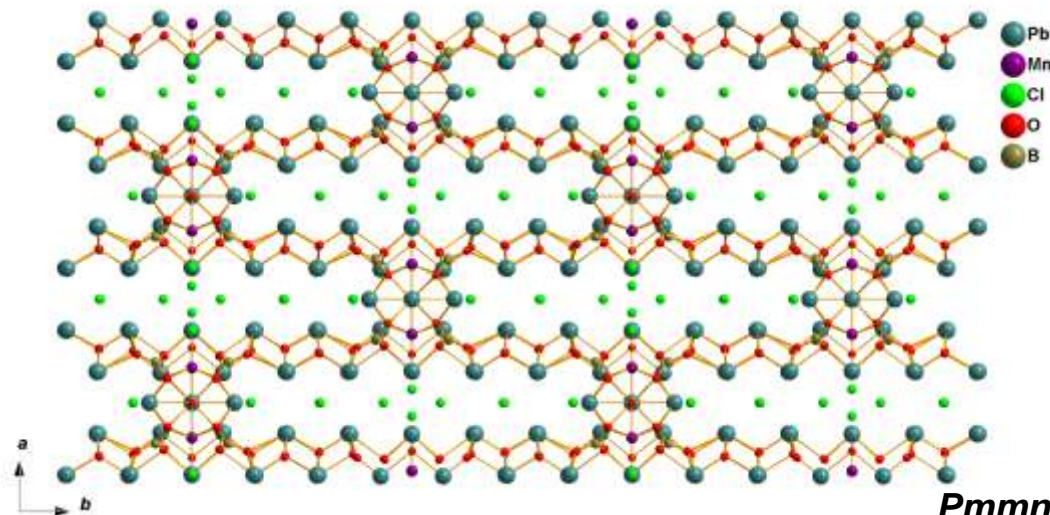
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ОКСОГАЛОГЕНИДА $CdPb_2O_2Cl_2$

* Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9,
e-mail: siidra@mail.ru

Владкривовичевит (IMA 2011-020) $[\text{Pb}_{32}\text{O}_{18}][\text{Pb}_4\text{Mn}_2\text{O}]\text{Cl}_{14}(\text{BO}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$\{[\text{Pb}_4\text{Mn}_2\text{O}](\text{BO}_3)_8\text{Cl}_2\}$
оксоцентрированный
кластер



PbO:X тип 1:1

Pmmn

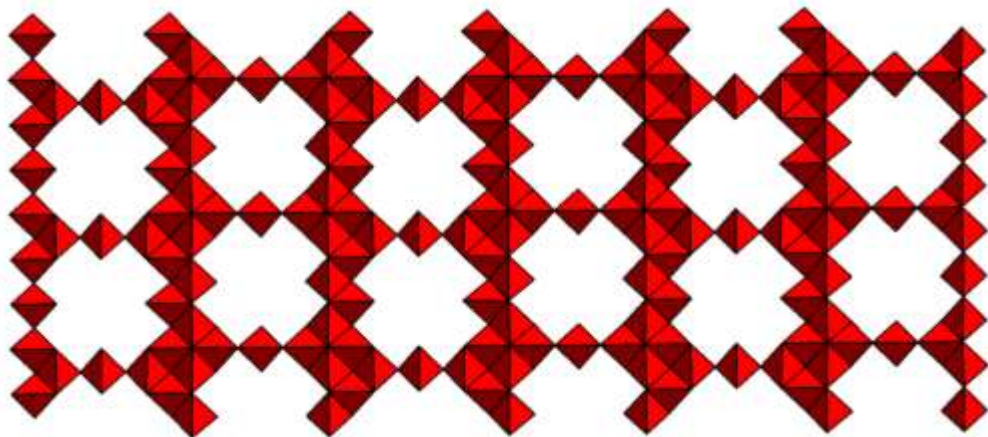
$a = 12.759(1)\text{Å}$

$b = 27.169(4)\text{Å}$

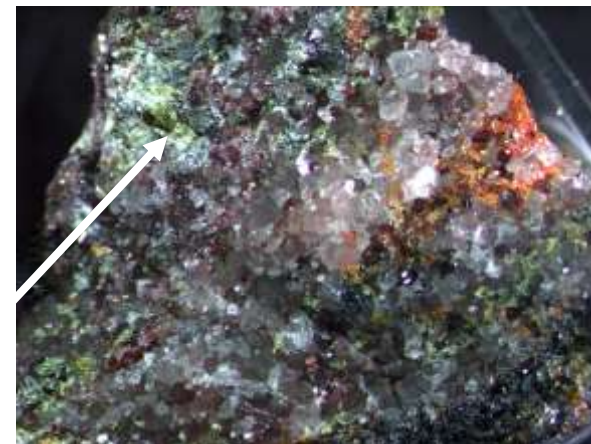
$c = 11.515(1)\text{Å}$

$V = 3992.01(9)\text{Å}^3$

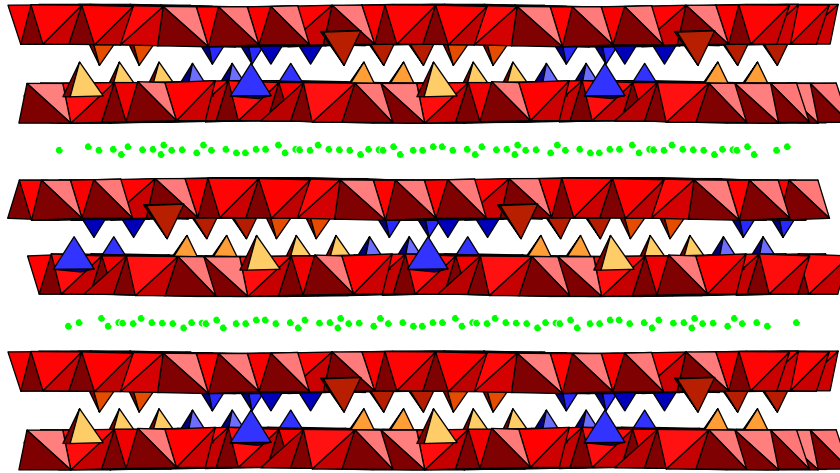
$R_1 = 0.048$



$[\text{O}_{18}\text{Pb}_{32}]$ слой



Герероит (IMA 2011-027) $[\text{Pb}_{32}(\text{O}, \square)_{21}](\text{AsO}_4)_2[(\text{Si}, \text{As}, \text{V}, \text{Mo})\text{O}_4]_2\text{Cl}_{10}$



C2/c

$a = 23.139(3) \text{ \AA}$

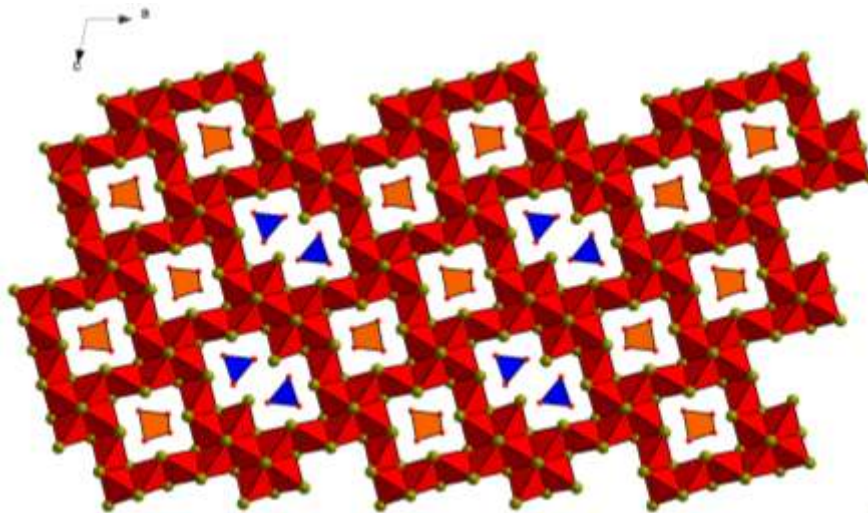
$b = 22.683(3) \text{ \AA}$

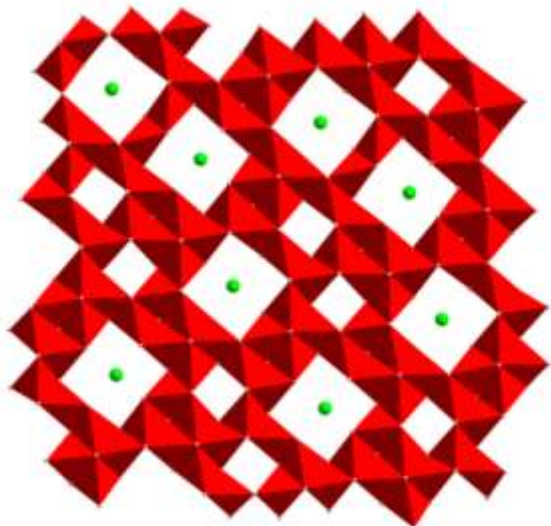
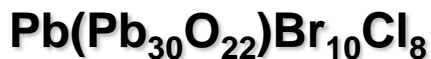
$c = 12.389(2) \text{ \AA}$

$\beta = 102.090(3)^\circ$

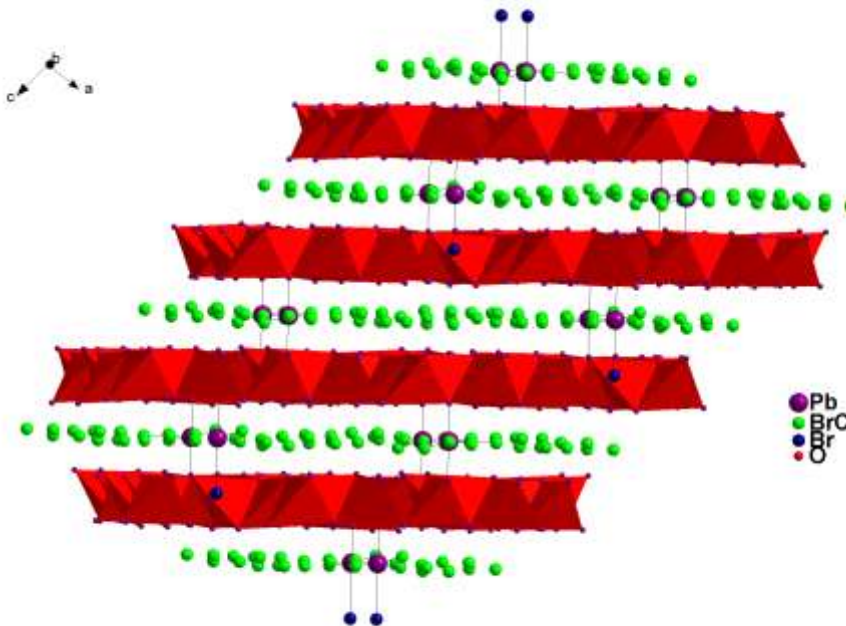
$V = 6358.7(4) \text{ \AA}^3$

$R_1 = 0.053$





$[\text{O}_{22}\text{Pb}_{30}]^{16+}$ слой



$P\bar{1}$
 $a = 12.1192(7) \text{ \AA}$
 $b = 16.248(1) \text{ \AA}$
 $c = 18.300(1) \text{ \AA}$
 $\alpha = 93.104(2)^\circ$
 $\beta = 95.809(2)^\circ$
 $\gamma = 111.252(1)^\circ$
 $V = 3325.4(3) \text{ \AA}^3$
 $R_1 = 0.066$

Inorg. Chem. 2006, 45, 3846–3848

Inorganic Chemistry
 : Communication

Particular Topological Complexity of Lead Oxide Blocks in $\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{X}_{18}$
 (X = Br, Cl)

Sergey V. Krivovichev,^{*,†} Oleg I. Siidra,[†] Evgenii V. Nazarchuk,[†] Peter C. Burns,[‡] and Wulf Depmeier[§]

УДК 549.472.2 + 548.735.4 + 548.736.64

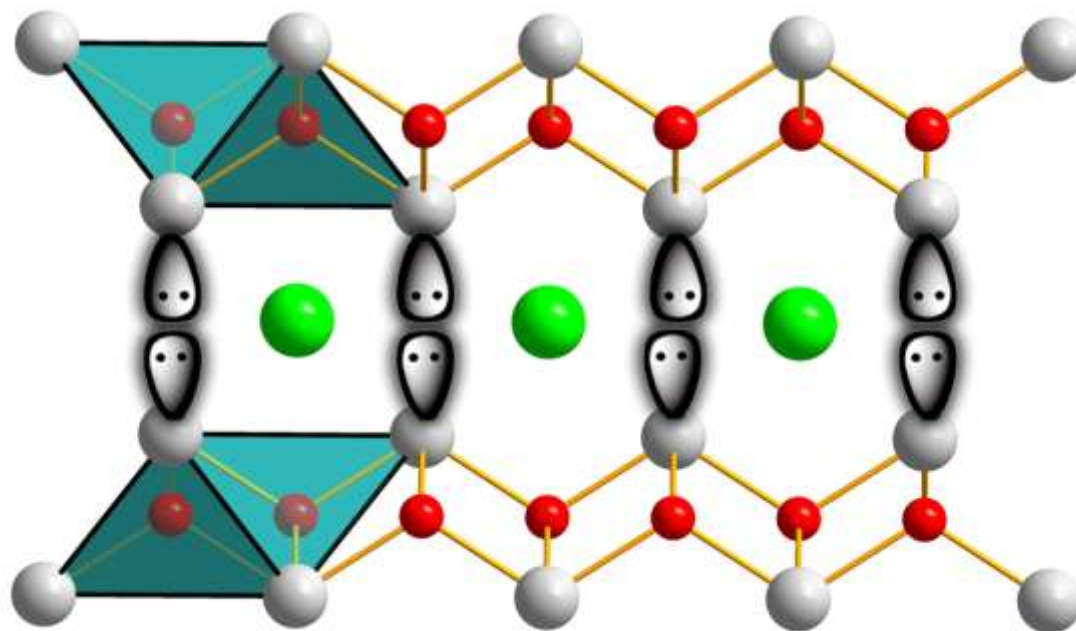
Вестник СПбГУ. Сер. 7, 2006, вып. 3

*О. И. Сийдра, С. В. Кривовичев, В. Деммайер*¹

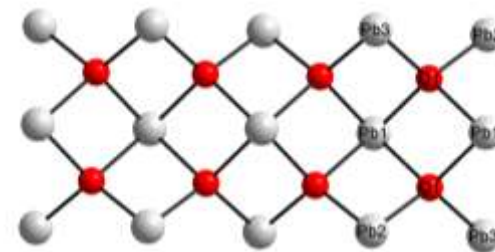
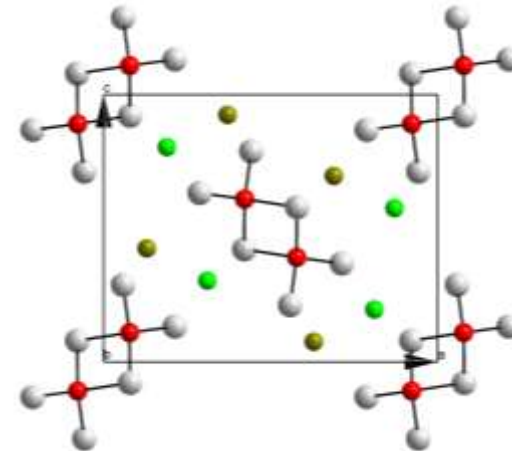
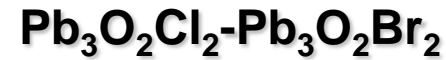
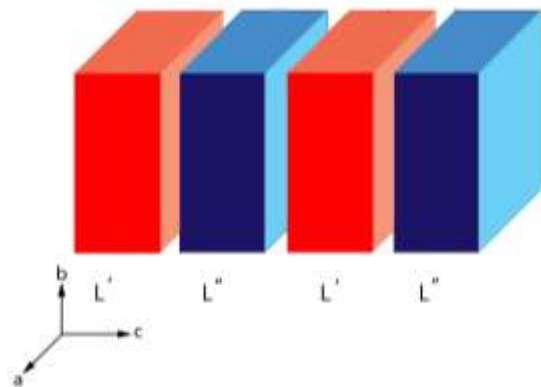
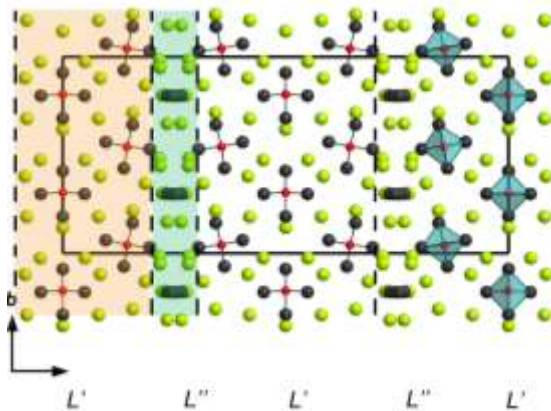
**МЕТОД КВАДРАТНЫХ ЯЧЕЕК
 КАК СПОСОБ ОПИСАНИЯ ТОПОЛОГИИ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ
 И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
 ПРОИЗВОДНЫХ ОТ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО РЬО (литаргит)²**

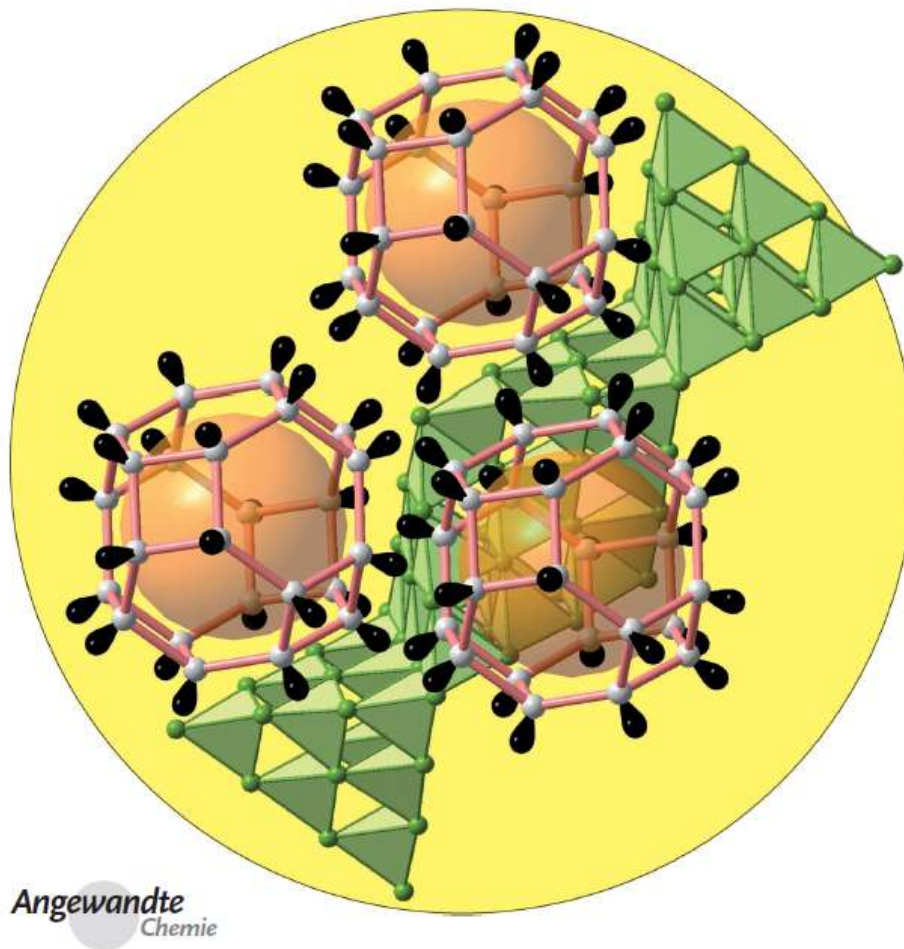
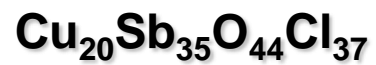
15	7	16		13	22	21	1	14		9	4	12	20			
		20	12	4	9		14	1	21	22	13		16	7	15	
		10	6		17	3	5			8	8		5	3	17	
18	11	11	18	19	15	7	16			18	22	21	1	14	9	
6	10			2			20	12	4	9		14	1	21	22	13
12	20			2			10	6		17	3	5			8	8
	16	7	15	19	18	11	11	18	19	15	7	16			13	22
	5	3	17		6	10			2			20	12	4	9	
1	14		9	4	12	20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

Галофильность неподеленных электронных пар



Оксогалогениды Pb с 1D комплексами

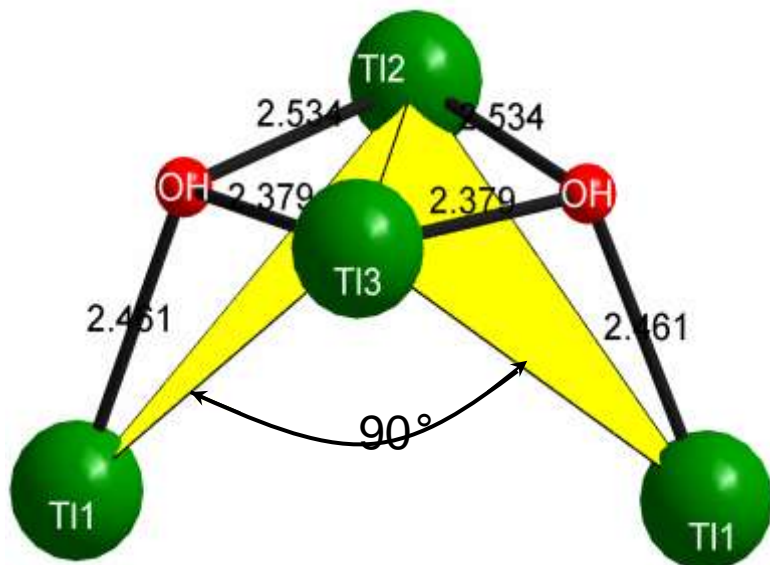




Mayerov Z., Johnsson M., Lidin S. Lone-pair interfaces that divide inorganic materials into ionic and covalent parts //

Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 5602 –5606

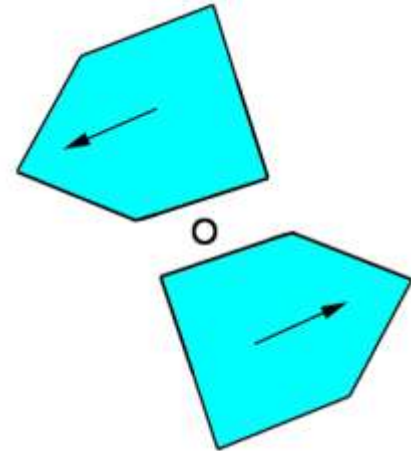
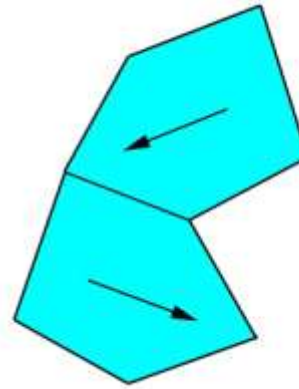
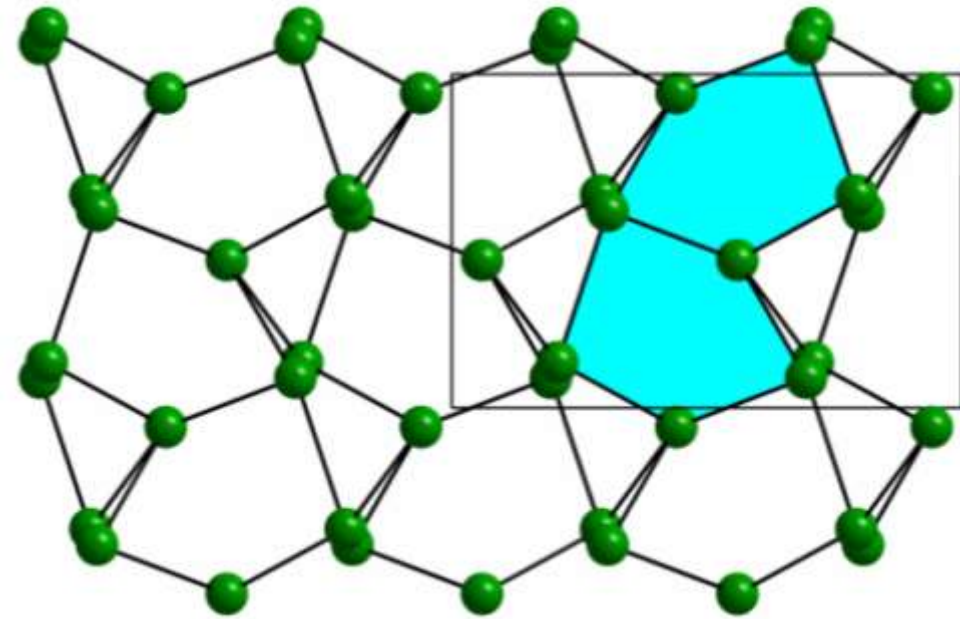
Кристаллическая структура $Tl_4(OH)_2CO_3$



a (Å)	8.9963(18)
b (Å)	12.1500(30)
c (Å)	7.9542(15)
V (Å ³)	869.43(3)
Space group	$Cmc2_1$
Crystal size (mm)	$0.14 \times 0.06 \times 0.04$
μ cm ⁻¹	73.875
GooF	1.114
Flack parameter	0.02(5)
R_1	0.056

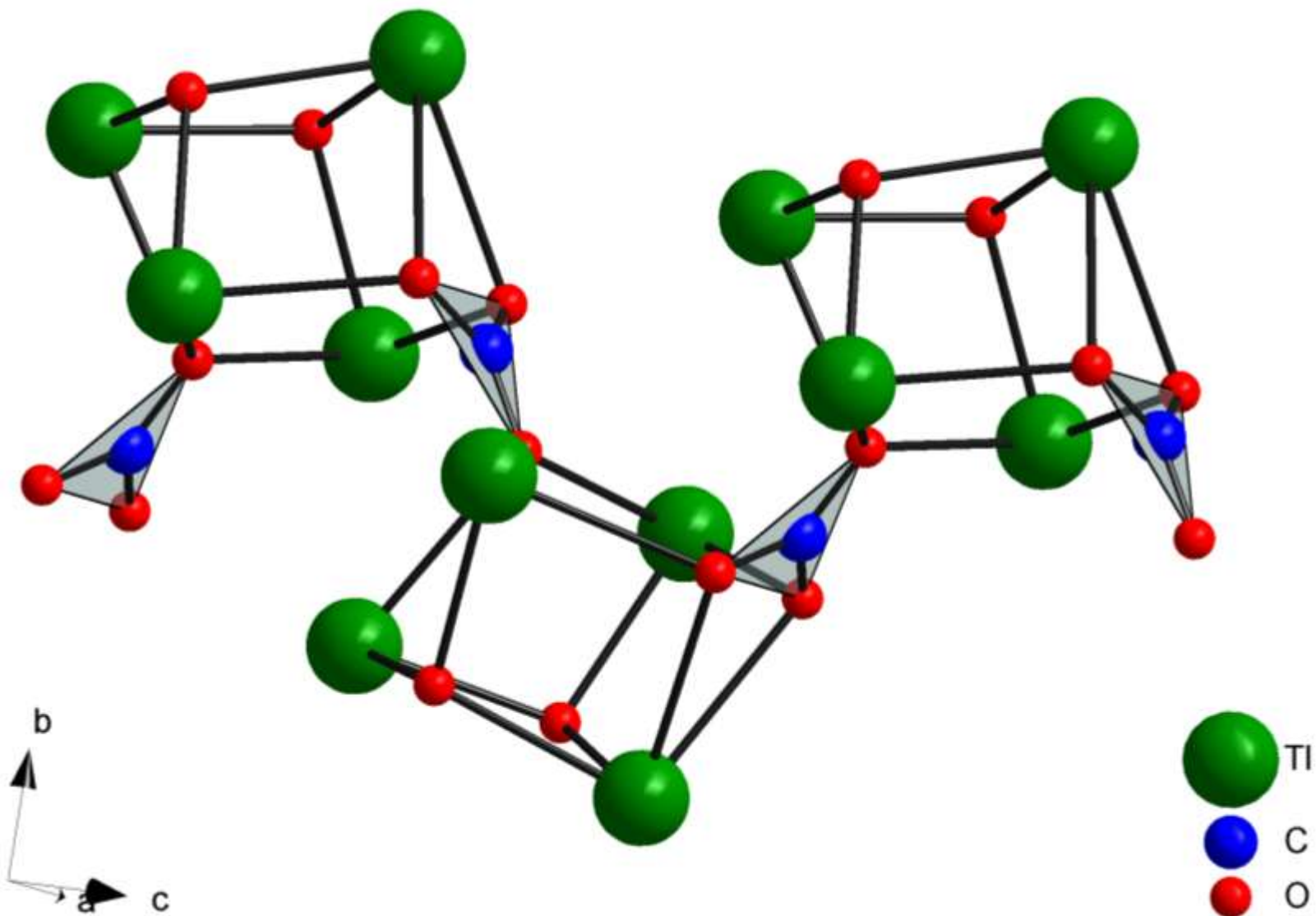
Hydroxocentered $[(OH)Tl_3]^{2+}$ triangle as a building unit in thallium compounds: synthesis and crystal structure of $Tl_4(OH)_2CO_3$

Кристаллическая структура $Tl_4(OH)_2CO_3$

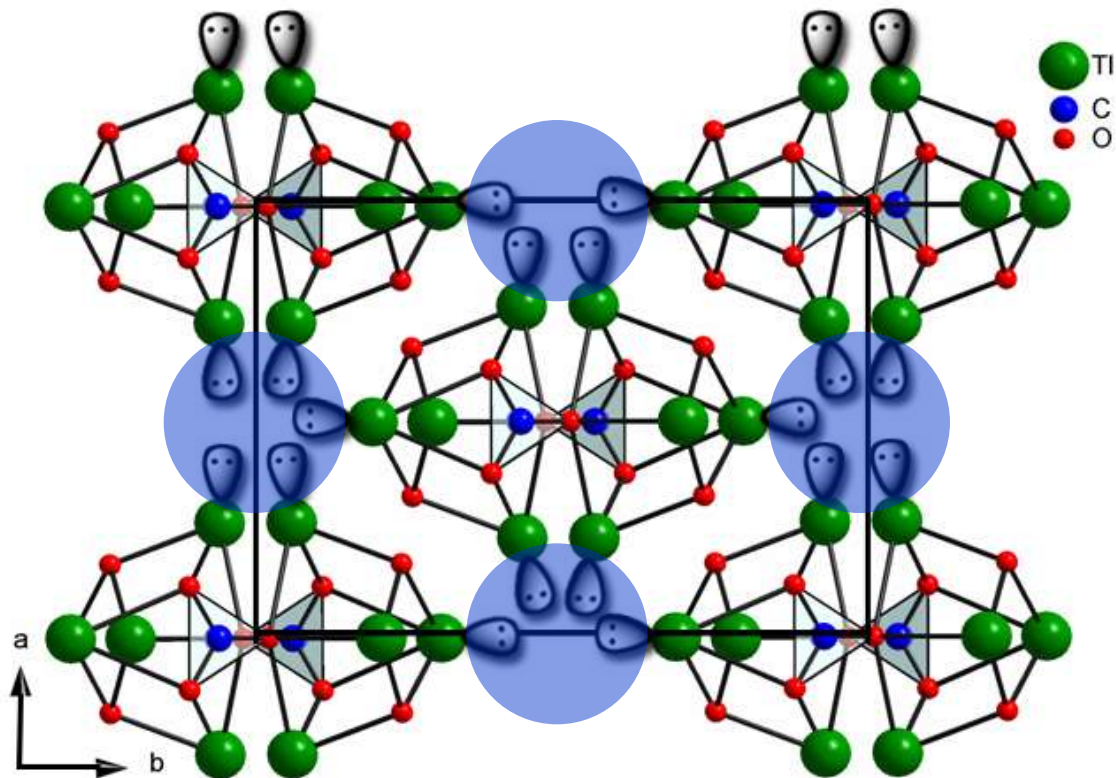


$Cmc2_1$

Кристаллическая структура $\text{Ti}_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$



Кристаллическая структура $Tl_4(OH)_2CO_3$



Hydroxocentered $[(OH)Tl_3]^{2+}$ triangle as a building unit in thallium compounds: synthesis and crystal structure of $Tl_4(OH)_2CO_3$

Гидроксоцентрированные OHM_3 (M=металл) треугольники

Chains of OH^- -centered $[\text{Pb}^{2+}]_3$ Triangles in the Crystal Structure of $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_4$

Mathias S. Wickleder*

Oldenburg, Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität

Received April 11th, 2005.

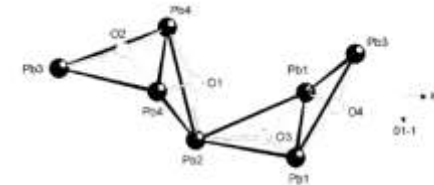


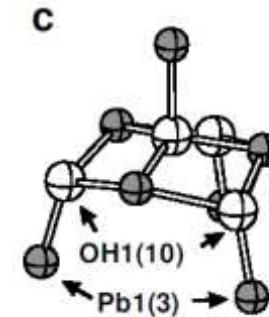
Fig. 1 Part of the $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2]^{2+}$ chain in the crystal structure of $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_4$. Each $[\text{Pb}_3]$ triangle is centered by an OH^- ion. The connection of the triangles occurs via edges (2x Pb1 and 2x Pb4, respectively), and corners (Pb2 and Pb3).

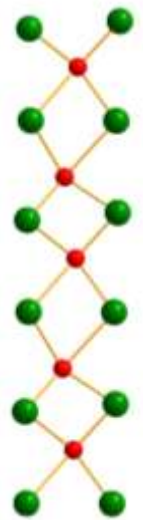
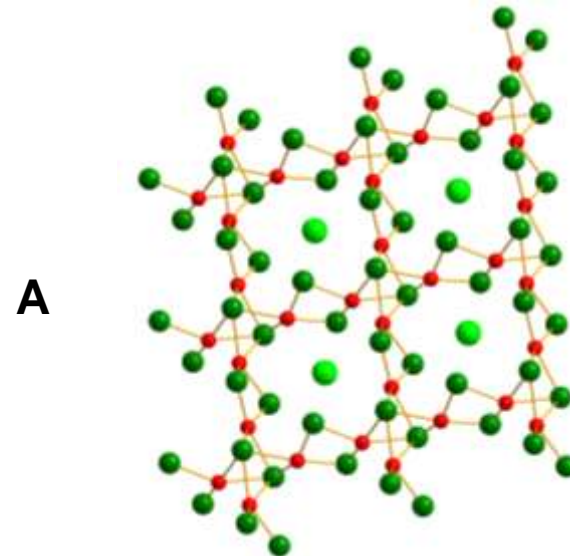
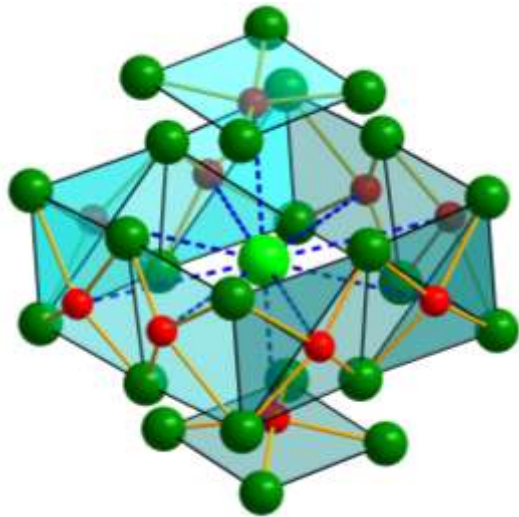
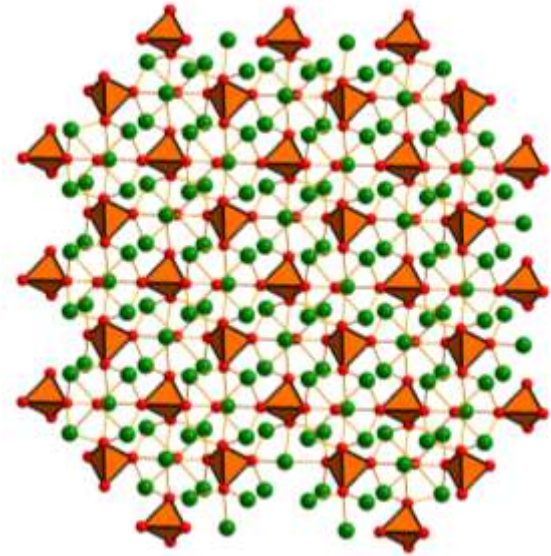
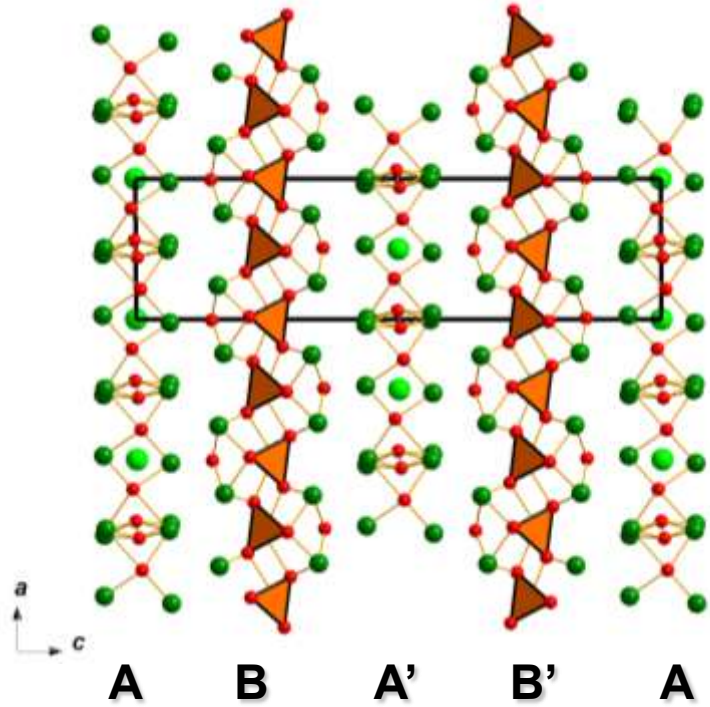
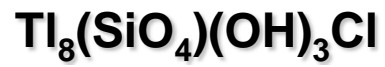
Mineralogical Magazine, December 2000, Vol. 64(6), pp. 1069–1075

Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic 'plumbonacrite'

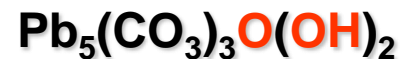
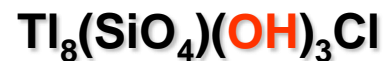
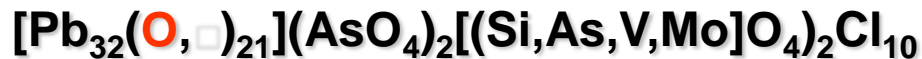
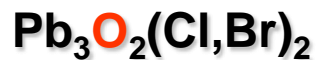
S. V. KRIVOVICHEV¹ AND P. C. BURNS

Department of Civil Engineering and Geological Sciences, 156 Fitzpatrick, University of Notre Dame, Notre Dame IN 46556-0767, USA

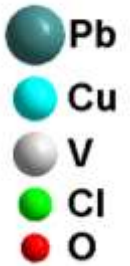
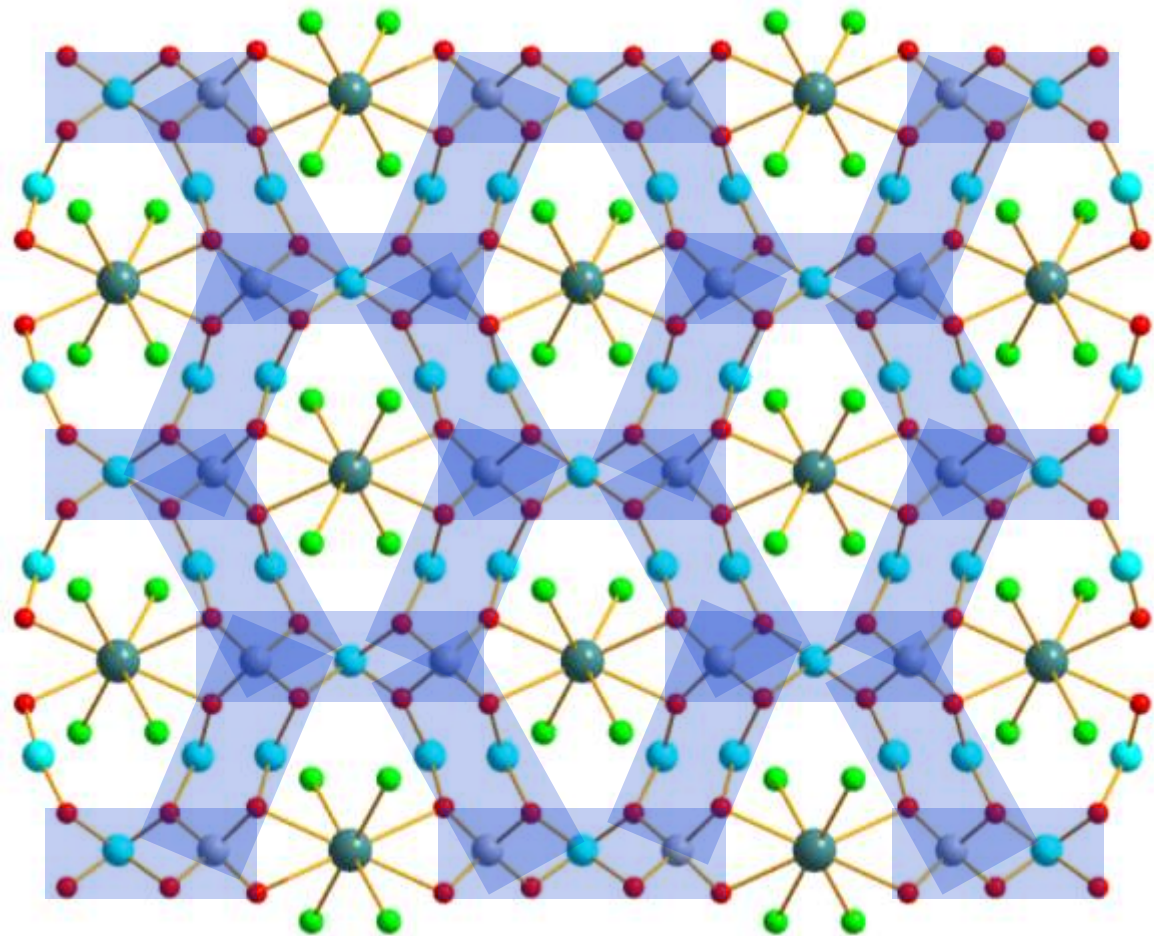
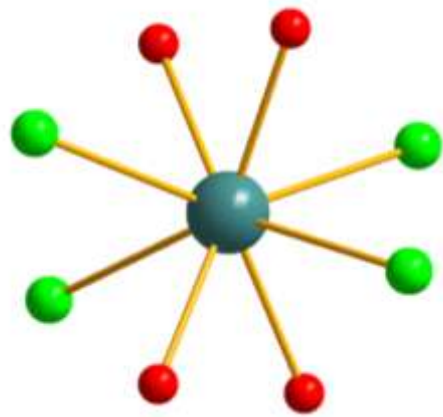




Дополнительные атомы кислорода O_a



Кристаллическая структура ленинградита $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$



The Canadian Mineralogist
Vol. 45, pp. 445-449 (2007)
DOI: 10.2113/gscanmin.45.3.445

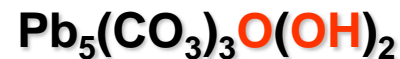
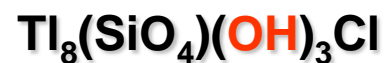
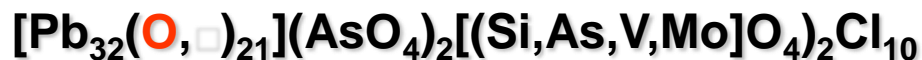
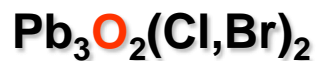
THE CRYSTAL STRUCTURE OF LENINGRADITE, $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$

OLEG I. SHIDRA AND SERGEY V. KRIVOVICHEV[§]

Department of Crystallography, St. Petersburg State University, University Emb. 7/9, St. Petersburg, 199034, Russia

THOMAS ARMBRUSTER

Дополнительные атомы кислорода O_a



Финансовая поддержка:

1. Грант президента РФ (МК-5074.2011.5)
2. DFG (DE 412/45-1)
3. Программа «Научные кадры для инновационной России» (# 02.740.11.0326)

Спасибо за внимание!