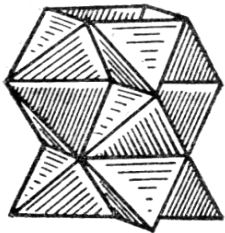
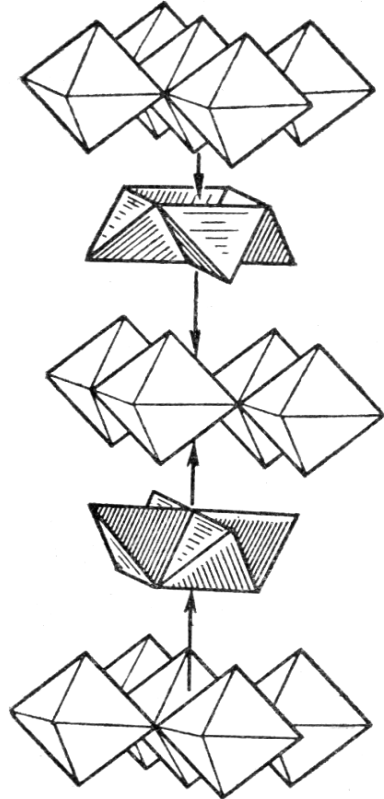


Лекция 14

(заключительная)

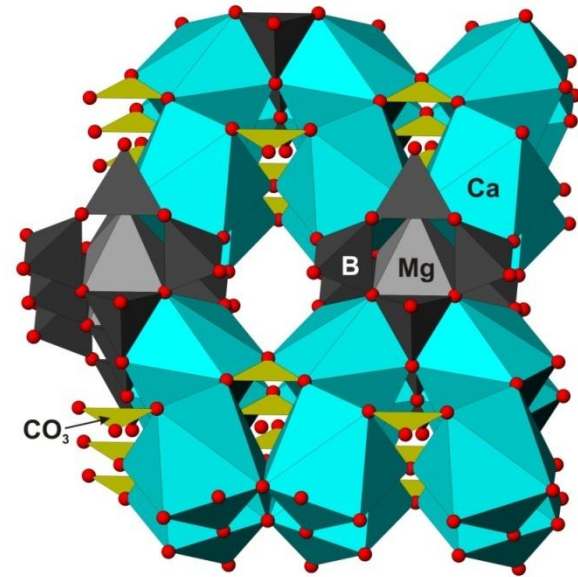
**Кристаллохимия
неорганических
соединений и минералов с
анионцентрированными
комплексами**

Полиэдрический метод Полинга



Структура Li_2O

Метод Полинга-Белова



Структура боркарита
 $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$.

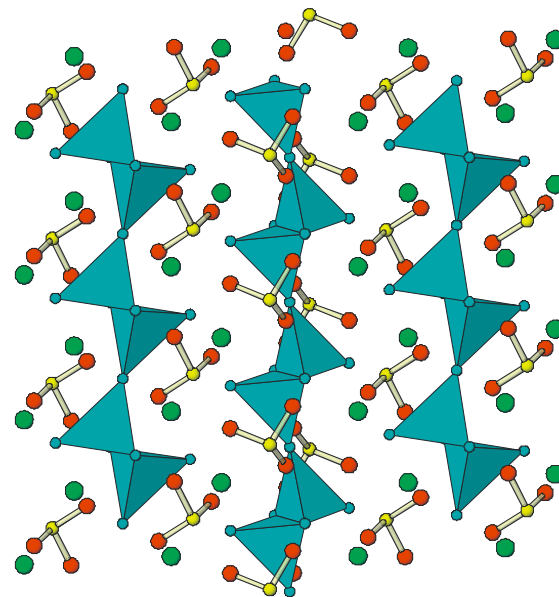
Краткая история развития представлений анионоцентрированной кристаллохимии

Года	Авторы	Новаторские идеи	Структуры
1968	Г.Бергерхофф Ж. Пэслак	«Кислород как координационный центр в структурах»	Альтернативный способ описания кристаллических структур оксосолей Слои тетраэдров CuO_4 в долерафаните $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ Цепочки тетраэдров OAl_4 в кианите $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$
1968	П. Каро	Тетраэдрическая координация кислорода объясняется sp^3 -гибридизацией его атомных орбиталей. Отмечается способность оксоцентрированных тетраэдров объединяться по ребрам	Структуры оксидов редкоземельных металлов MO_2 , M_2O_3 , M_7O_{12} Слои MO^+ из тетраэдров OM_4 в структурах оксосолей $(\text{MO})_n\text{X}$
1968-1975	А.Слейт и др.		Выделение купритоподобных каркасов из тетраэдров (OHg_4) Каркас $[\text{O}_2\text{Vi}_3]$ из тетраэдров (OVi_4) в структуре $\text{Vi}_3\text{O}_2\text{GaSb}_2\text{O}_9$
1982-1994	Х.-Л. Келлер и др.	Синтез и кристаллохимия оксогалогенидов свинца	Крупный поликатион $(\text{O}_4\text{Pb}_8)^{8+}$, состоящий из 4-ех тетраэдров (OPb_4) в структуре $\text{TiPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$.
1983-1985	Ментзен и др	Изучение структур, тепловых расширений, полиморфизм	Цепочки из тетраэтров (OPb_4) в структуре оксосульфатов свинца $\text{Pb}_{n+1}\text{O}_n(\text{SO}_4)$
1981-1985	Палази и др.	Детальный анализ структуры	Цепочки тетраэдров (OLa_4) в структурах оксосульфидов лантана
1985	Г. Эффенбергер	Уточнение структуры долерафанита Cu_2OSO_4	Основные геометрические характеристики тетраэдров CuO_4 в долерафаните

Краткая история развития представлений анионоцентрированной кристаллохимии

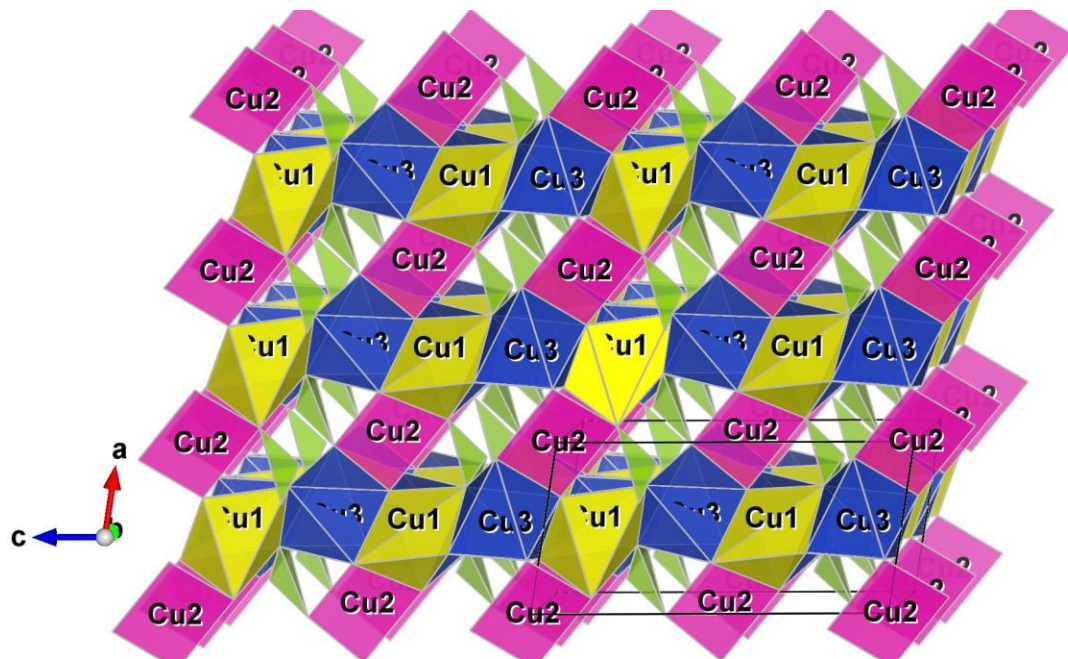
1987- н.в.	Т. Шлейд	Важнейшая веха в развитии кристаллохимии с анионоцентрированными комплексами	Полный список комплексов анионоцентрированных тетраэдров в структурах оксогалогенидов и оксохалькогенидов редких земель.
1989- 1995	Бенгстон, Хольмберг и др.	Обзор соединений с оксоцентрированными комплексами типа A_2X . Выявление роли взаимодействий Pb-Pb в стабилизации полиядерных оксо- и гидрокомплексов Pb	Характеристика тетраэдров PbO_4 в структурах оксо- и гидрокомплексах свинца
1995- 2000, н.в.	Луле, Корбе	Связь структур с тетраэдрическими кластерами из атомов металла и структурами с анионоцентрированными тетраэдрами	Анионоцентрированные кластеры как промежуточные между солями и кластерными соединениями
1975- нв	Филатов С.К. КривовичевС.В. и др	Пополнение реестра анионоцентрированных структур новыми минералами.	Большой отдельный список далее
1996- 1999	Харрисон и др.	Теоретический и обобщающий аспект проблемы Использование оксоцентрированных тетраэдров в качестве строительных блоков при целенаправленном конструировании структур с широкими порами	Тетраэдры (ZnO_4) в синтезированном металлорганическом соединении $A_3Zn_4O(BO_4)_3 \cdot nH_2O$, в котором $A = Na, K, Rb$, а $B = P, As$
2000- Н.в.	Магарилл С.А.	Систематика ртутных оксоцентрированных комплексов	Тетраэдры (OHg_4) в природных и искусственных оксоосолях ртути
1999- Н.в.	Ли, и др. (Заворотко)	Открытые неорганические каркасы	Тетраэдры (ZnO_4) в синтезированном металлорганическом соединении $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$
2000- н.в.	Кахлебберг и др. ,Жиру, Ирран, Етшко, Фигурра-Крошел, Юбера и др		

Георгбоксит

$$\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$$


Этот минерал демонстрируют общую кристаллохимическую ценность как наиболее удачная иллюстрация к описанию кристаллического строения и свойств оксосолей и оксидов с использованием представлений классической кристаллохимии, с одной стороны, и кристаллохимии оксоцентрированных комплексов – с другой

В катионоцентрированном аспекте:



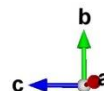
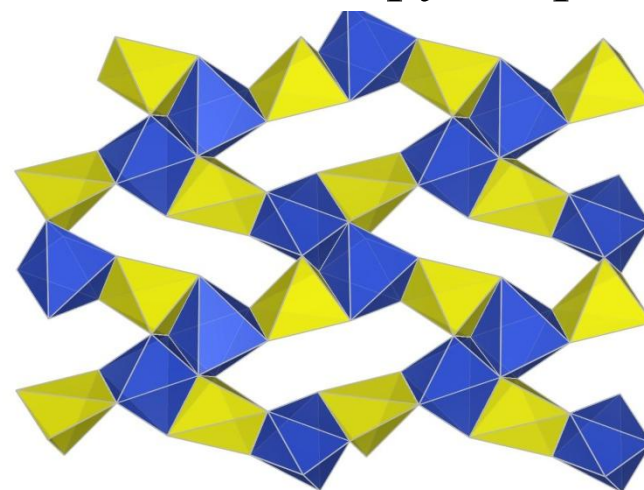
Cu1 тригональная бипирамида
(Cu1)O₃Cl₂

Cu2 – октаэдр
(Cu2)O₄Cl₂

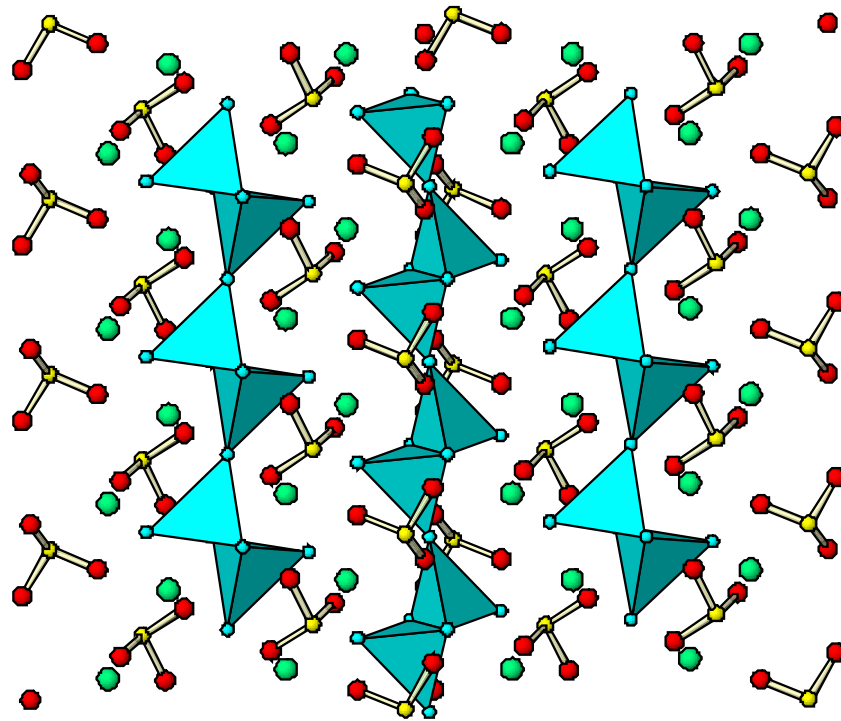
Cu3 – октаэдр
(Cu3)O₅Cl

SeO₃ изолированные зонтичные группировки

Катионные комплексы объединяются в трехмерный каркас, наиболее плотно построенный в направлении оси *c*. Однако, направлением наименьшего термического расширения является ось *a*, что необъяснимо с позиций катионоцентрированных полиэдров.



В анионоцентрированном аспекте:



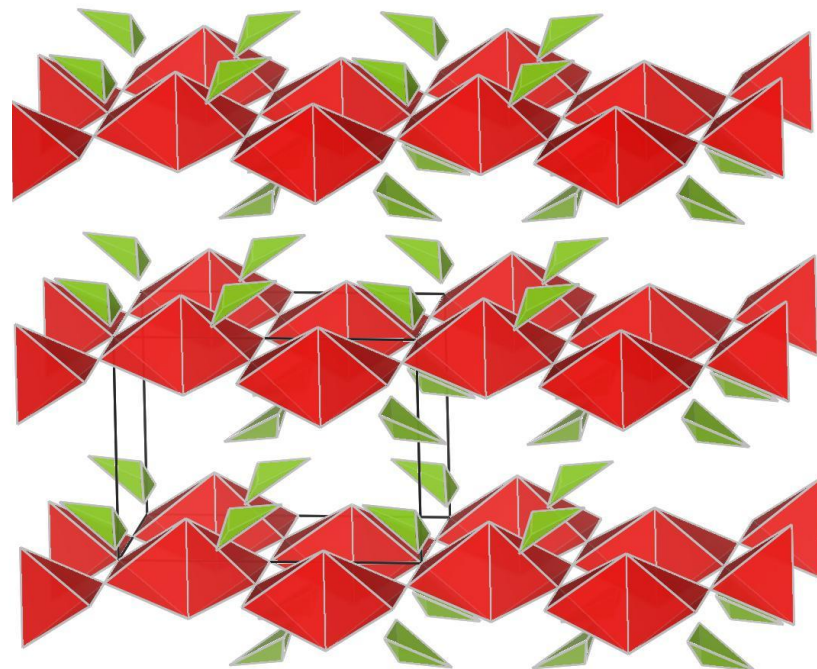
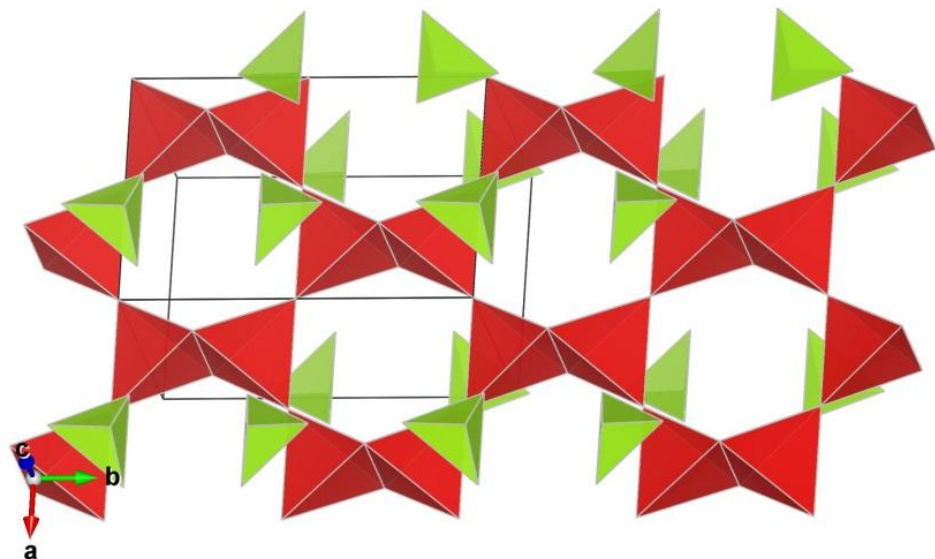
O -	Cu1	1.92316
	Cu2	1.97133
	Cu3	1.95637
	Cu3	1.95215
	Volume =	3.507

Шикарный тетраэдр с сильными связями!

Использование идей кристаллохимии соединений с анионоцентрированными полиэдрами позволило предложить более эффективное объяснение анизотропии теплового расширения для георгбокиита.

Цепочка, построенная из тетраэдров $[O\text{Cu}_4]$ вытянута вдоль оси a , что совпадает с направлением наименьшего теплового расширения, так как вдоль нее идут наиболее прочные связи

Анионоцентрированный слой в структуре францисита $\text{Cu}_3\text{BiO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$



Тепловое расширение структуры вдоль оси c в 2 раза больше, чем вдоль оси a и в 3 раза больше, чем вдоль оси b

Сравнительные характеристики анионо- и катионоцентрированных полиэдров

	$\text{BiMg}_2\text{O}_2\text{VO}_4$	Браунит $\text{Mn}_7\text{O}_8\text{SiO}_4$	Кианит Al_2OSiO_4
α_V ($1/\text{C}^\circ$)	MgO_5 67×10^{-6} VO_4 28×10^{-6} OBi_2Mg_2 19×10^{-6}		SiO_4 10×10^{-6} OAl_4 $27, 28 \times 10^{-6}$ AlO_6 $25, 32 \times 10^{-6}$
β_V (бар^{-1})		SiO_4 ~ 0 OMn_4 $4.3, 4,5 \times 10^{-6}$ MnO_8 6.5×10^{-6}	
	Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OBi}_2\text{Mg}_2]$ – наиболее прочные фрагменты структуры	Тетраэдры $[\text{OMn}_4]$ – средние по прочности	Примерное равенство тетраэдров $[\text{OAl}_4]$ и октаэдров $[\text{AlO}_6]$
Анионо-центрированный подход	Кристаллохимически оправдан	Кристаллохимически оправдан	Геометрически-формальный

Для сопоставления прочности различных химических связей в структуре используются интегральные параметры: коэффициент объемного теплового расширения полиэдра α_V и сжимаемость полиэдра β_V

Большой толчок развитию этого направления дали
результаты исследований продуктов БТТИ
Большого трещинного Толбачинского извержения
1975-76 годов (п-ов Камчатка)



Минералогическая специфика. Хроноксены.

В природных условиях отсутствуют многие элементы в валентном состоянии, редко встречающимся в природе: V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{5+} и др. Иногда в ходе природных реакций подобные соединения все-таки могут образоваться. Тем не менее, в силу своей неустойчивости на Земной поверхности они будут недолговечны. Такие минералы Ферсман предложил назвать *хроноксенами* (**враждебными времени**). Современные хроноксены – это многие минералы, образующиеся при вулканических извержениях, например, сидеразот Fe_5N_2 . Само появление этих необычных минералов обязано уникальным условиям (химическому составу, температуре и давлению среды).

Минералогическая специфика. Хроноксены.



С вулканом Кудрявым на острове Итуруп (Курилы) связано открытие чуть ли не единственного минерала рения - **ренита** ReS_2 . Самостоятельная кристаллизация этого вещества с отделением его от молибденита MoS_2 требуют очень узкого интервала температур и давлений.

Минералы, открытые на фумаролах БТТИ

Меланоталлит(1982)	Cu_2OCl_2	Толбачит1983	CuCl_2
Пийпит (1984)	$\text{R}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4*\text{MX}$	Софиит 1989	$\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$
Камчаткит (1988)	$\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$	Ленинграндит1990	$\text{PbCu}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$
Федотовит (1988)	$\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$	Аларсит1994	AlAsO_4
Пономаревит(1988)	$\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$	Влодавецит1995	$\text{AlCa}_2(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}*4\text{H}_2\text{O}$
Ключевскит (1989)	$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	Лесюкит1997	$\text{Al}(\text{OH})_5\text{Cl}*2\text{H}_2\text{O}$
Алюмоключевскит 1995	$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	Хлорартинит1998	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_2\text{ClOH}*3\text{H}_2\text{O}$
Ильинскит 1997	$\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$	Урусовит 2000	CuAlAsO_5
Аверьевит1998	$\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2*\text{MX}$	Брадачекит 2001	$\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$
Георгбокиит1999	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$		
Хлороменит1999	$\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$		
Копарсит1999	$\text{Cu}_4\text{O}_2((\text{As},\text{V})\text{O}_4)_2\text{Cl}$		
Бернсит2001	$\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$		
Атласовит 1987	$\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5*\text{KCl}$		
Набокит 1987	$\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5*\text{KCl}$		
Вергасовит 1998	$\text{Cu}_3\text{O}((\text{Mo},\text{S})\text{O}_4\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$		



Кристаллохимически значимые постройки могут образовывать такие анионы, сила связи которых с катионами составляет значимую величину, способную конкурировать по величине с силой связи в классическом катионном полиэдре. Только в этом случае анионоцентрированные тетраэдры могут определять характер направленных свойств (таких как твердость, электропроводность, термическое расширение и т. д.), которые характеризуются силами связей в кристалле и, конечно, зависят от направления.

Характеристики связи зависят от характеристик образующих ее атомов (ионов).

- Электроотрицательность.
- Жесткость
- Размерные характеристики атомов.

Электроотрицательность

Л. Полинга и Р. Малликена

$$\chi_M(1) = (1/2)(I + F)$$

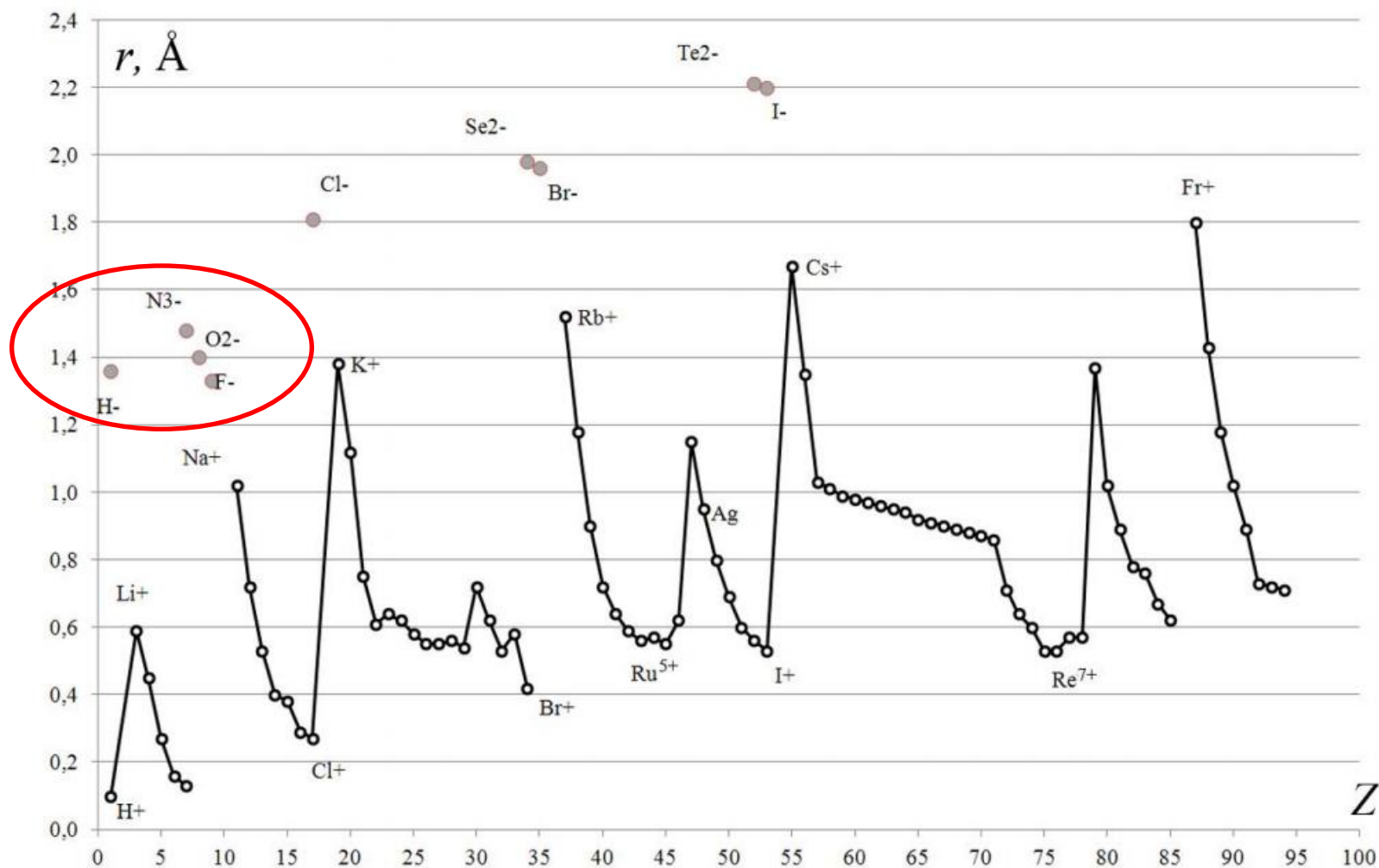
(полусумма сродства к электрону и первого потенциала ионизации)

$$\chi_{\text{Полинг}} = \chi_{\text{Малликен}} \cdot 2,8 \text{ (эВ!!)}$$

Шкала ЭО Полинга – эмпирическая и безразмерная
(ЭО F=4; ЭО Li=1)

Атом(ион)	Электроотрицательность (по Полингу)	Электроотрицательность (по Алону)	Жесткость (по Пирсону)
O	3,5	3,50	6,08
N	3,0	3,07	7,23
F	4,0	4,10	6,08
Cl	3,0	2,83	4,68
Br	2,8	2,74	4,22
I	2,4	2,21	3,69
S	2,5	2,44	4,14
Na ⁺	0,9	1,01	21,08
K ⁺	0,8	0,91	13,64
Cu ⁺	-	1,75	6,28
Ag ⁺	-	1,42	6,96
Tl ⁺	-	1,44	7,16
Be ²⁺	1,5	1,47	67,84
Mg ²⁺	1,2	1,23	32,55
Ca ²⁺	1,0	1,04	19,52
Sr ²⁺	1,0	0,99	16,3
Mn ²⁺	-	1,6	9,02
Fe ²⁺	-	1,64	7,24
Ni ²⁺	-	1,75	8,50
Cu ²⁺	-	1,75	8,27
Zn ²⁺	-	1,66	10,88
Sn ²⁺	1,7	1,72	7,94
Hg ²⁺	-	1,44	7,7
Pb ²⁺	-	1,55	8,46
B ³⁺	2,0	2,01	110,72
Al ³⁺	1,5	1,47	45,77
Sc ³⁺	1,3	1,20	24,36
Y ³⁺	1,3	1,11	20,6
La ³⁺	-	1,08	15,39
Lu ³⁺	-	1,14	12,12

Периодическая зависимость ионных радиусов положительно заряженных ионов (КЧ=6, максимальная степень окисления – белые кружки) и отрицательно заряженных ионов (серые кружки).



ИТОГО:

- наиболее электроотрицательными являются F, O, N, Cl

- наиболее жесткими являются F, O, N

- наиболее заряженными анионами являются O, N

- наиболее мелкие – F⁻ и O²⁻

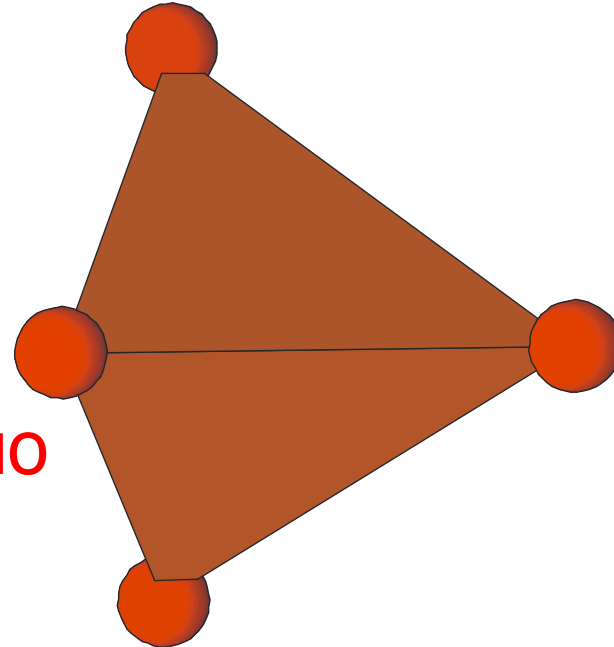
По совокупности признаков лидирует кислород

O²⁻



Не более,
чем
тетраэдр!

Преимущественно
кислород
внутри!



F⁻



N³⁻



Cl⁻

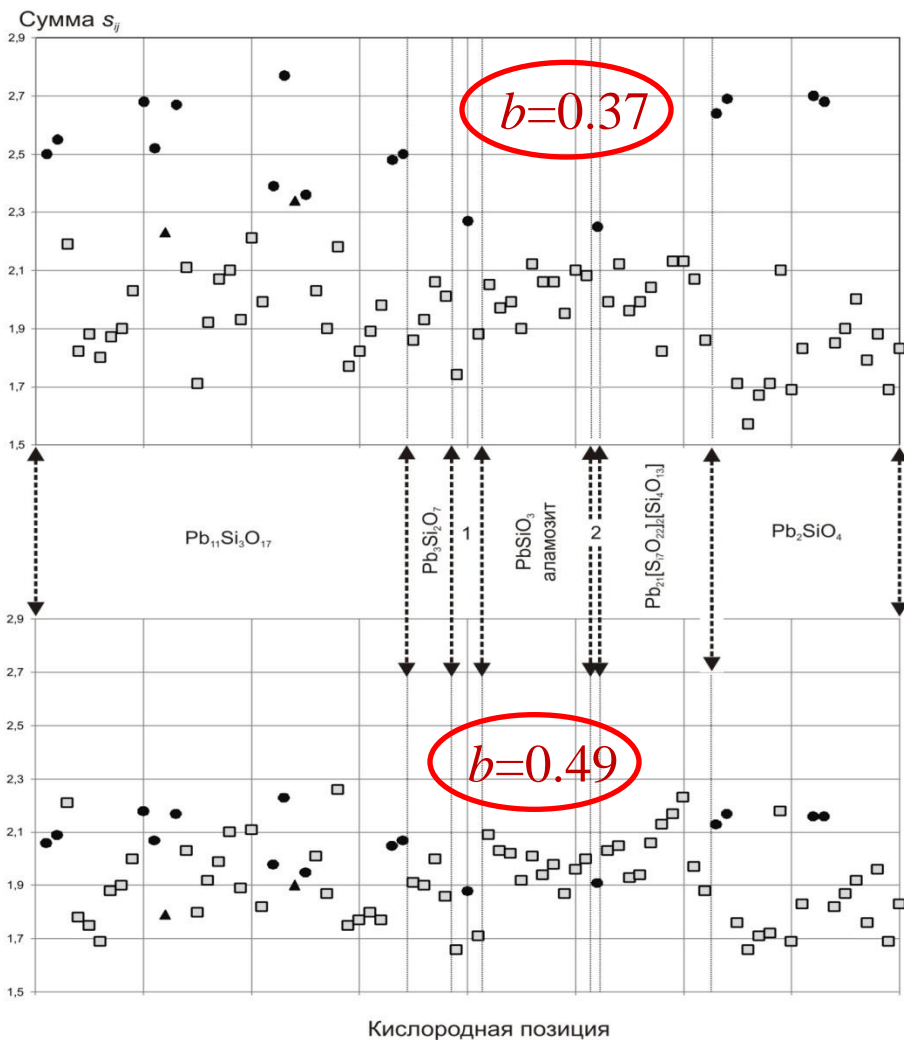


Какими свойствами должны обладать катионы для образования анионоцентрированных полиэдров?

Существование тетраэдра (XA_4) определяется возможностью катиона образовывать связь А-Х с валентным усилием $V_x/4$. Для симметричных полиэдров - это формальная валентность, нормированная на его координационное число.

Для низкосимметричных полиэдров необходимо отдельно рассчитывать валентное усилие для каждой связи в полиэдре (модифицированное 2-ое правило Полинга)

Суммы s_{ij} на ионах кислорода в силикатах свинца: сверху - расчет по стандартной формуле [Brown and Altermatt, 1985]; снизу - расчет с параметрами из [Gagne and Hawthorne, 2015].



Эмпирическая формула зависимости валентного усилия связи от ее длины

$$s_{ij} = \exp\left[\frac{(R_1 - R_{ij})}{b}\right]$$

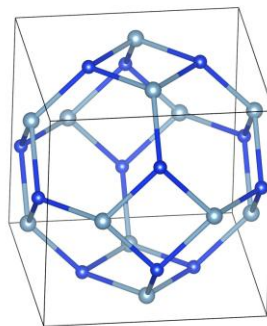
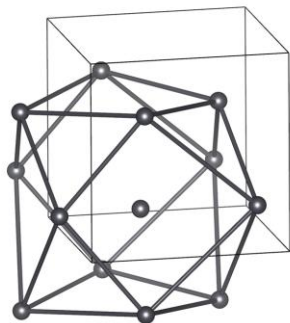
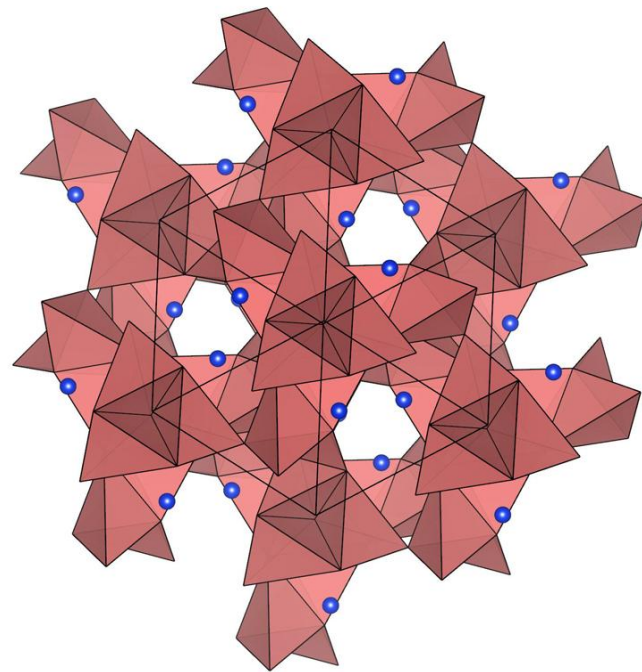
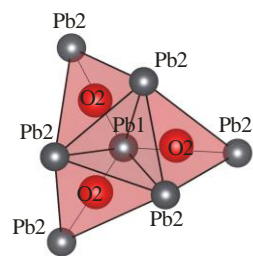
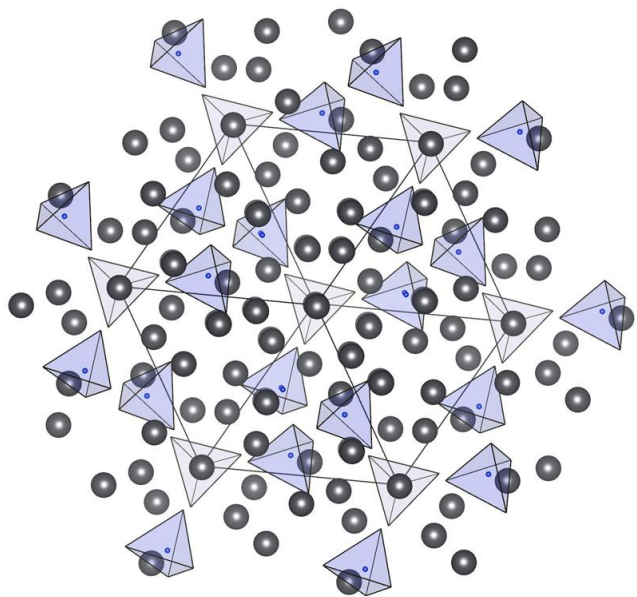
R_1 - длина связи, при которой $s_{ij}=1$

R_{ij} - длина конкретной связи

b - эмпирический коэффициент 0,37 валентного усилия связи от ее длины

Расчет по стандартной формуле
Показывает какой ион кислорода является центром анионоцентрированной группировки, а какой - лигандом классического катионного полиэдра

Новый ортосиликат свинца $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}[\text{SiO}_4]$ с анионцентрированными Pb-тетраэдрами, родственный содалиту



Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

Группа	Химический элемент	Электронная конфигурация Характ. ион	Типичная координация	Валентное усиление связи	Особенности	Примеры
I группа	Li	$1s^1$ Li^+	4, тетраэдр	$1/4=0.25$	Не встречаются	-
	Na	$2s^1$ Na^+ ,	6 и более	$1/6=0,33$	Может дополнять координацию O^{2-} до тетраэдрической	$NaBi_3O_2[VO_4]_2$
	K, Rb,Cs	ns^1 K^+, Rb^+, Cs^+	>6	<0,33		Маловероятны
IV группа	Cu	Cu^+ ($3d^{10}$) Cu^{2+} ($3d^9$)	2 4, 6(3+3) 6(4+2) 5(4+1)	$1/2=0.5$ $4/2=0.5$	Очень гибкая координация Cu^{2+} дает большое разнообразие комплексов на основе OCu_4	Куприт Cu_2O
	Ag	Ag^+ ($4d^{10}$)	2	$2/4=0.5$	Отсутствие соединений с тетраэдрами OAg_4 (понижение средней валентности связи)	Ag_2O
	Au	Au^{3+}	4	$3/4=0.75$	-	-

Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

Группа Химический элемент	Электронная конфигурация	Характ. ион	Типичная координация	Валентное усилие связи	Особенности	Примеры
IIA группа Be, Mg, Ca, Sr, Ba	Be ²⁺		4, тетраэдр	2/4=0.5	Широко распространены	Be ₄ O(CH ₃ COOH) ₆ , сведенборгит Na(Be ₄ O)(SbO ₆) Be ₄ O(NO ₃) ₆
	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺		6, октаэдр (4) 6 и более. >6		Искажение полиэдров из-за нежесткости иона особенно в присутствии мягких ионов галогенов (вплоть до образования коротких связей ~0.5 eВ). Дополнение координации O ²⁻ в смешанных висмутсодержащих тетраэдрах	Хильгенстокит Ca ₄ O(PO ₄) ₂ , Me ₄ OCl ₆ , MeBiO ₂ Cl (Me=Ca, Sr, Ba)
IIB группа Zn, Cd, Hg	Zn ²⁺		4, тетраэдр 6, октаэдр	2/4=0.5	Возможны каркасы из оксоцентрированных тетраэдров	Цинкит ZnO ₂
	Cd ²⁺		6, октаэдр	2/6=0.33	Возможно формирование OCd ₄ из-за перераспределения валентности в смешанных координационных полиэдрах Cd Тетраэдры CdF ₄ (экзотика)	Cd ₃ O ₂ Cl ₂ Cd ₂ PO ₄ F (Y ₂ OSiO ₄)
	Hg ⁺ Hg ²⁺				Широко распространены искаженные тетраэдры OHg ₄ ртути (0.68 eВ)	Кислородные соединения ртути

Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

Группа	Химический элемент	Электронная конфигурация Характ. ион	Типичная координация	Валентное усиление связи	Особенности	Примеры
IIIA группа	Al Ga	Al ³⁺ Ga ³⁺	4, тетраэдр 5 6, октаэдр	3/6=0,5	Треугольная координация для O ²⁻ характерна так же как и тетрагональная	Треугольники OAl ₃ в андалузите Корунд Al ₂ O ₃ Цепочка OAl ₄ в кианите AlOSiO ₄ ,
	In	In ³⁺	6, октаэдр	3/6=0,5		In ₂ O ₃ (корунд, биксбиит) InOX (X=F, Br, Cl) In ₂ O[MeO ₅] (Me=Ti,V) In ₆ O ₆ (WO ₆)
	Tl				Возможность формирования ассиметричных полиэдров	
IIIB группа	ns²(n-1)d¹ Y, La, Sc, Lu	Y ³⁺ , La ³⁺ , Sc ³⁺ , Lu ³⁺	6, октаэдр и более	3/6=0,5	Перераспределение валентностей связей из-за легкости искажения нежестких координационных полиэдров приводит к образованию связей ~0,5 еВ даже при КЧ >6	Sc ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₂ S, Sc ₂ O(GeO ₄)
	ns²(n-1)d¹ Eu, Ce, Tb, Yb, Sm	Eu ²⁺ , Eu ³⁺ , Ce ²⁺ , Ce ³⁺ , Tb ²⁺ , Tb ³⁺ , Yb ²⁺ , Yb³⁺ Sm ²⁺ , Sm³⁺	6, октаэдр и более	2	В 2-ух валентном состоянии сходны с щелочноземельными металлами	Eu ₄ OCl ₆ , Yb ₄ OCl ₆ , Sm ₄ OCl ₆
	Ce, Pr, Tb	Ce ³⁺ , Pr ⁴³⁺ , Tb ³⁺ , Ce⁴⁺, Pr⁴⁺, Tb⁴⁺			>6	В 4-ех валентном состоянии образуют ряд смешанных оксидов «Пустой» тетраэдр

Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

Группа	Химический элемент	Электронная конфигурация	Характерный ион	Типичная координация	Валентное усиление связи	Особенности	Примеры
	Th U	Th^{4+} , U^{4+}		8, куб, томпсоновский куб	4/8=0.5	Азотоцентрированные тетраэдры	Уранинит UO_2 , торинит ThO_2 . $[\text{UO}]_4\text{Te}_3$, $[\text{UO}_4]\text{S}_4\text{LuS}$, $\text{UOUCu}_2\text{As}_3$, $\text{U}_4\text{O}_4\text{Te}_3$, UOCuP ThOX (X=S,Se,Te) $[\text{UN}]X$ (X=Cl,Br,I), $[\text{U}_2\text{N}_2]X$ (X=P, S, As, Se, Sb, Te, Bi) $[\text{Th}_2\text{N}_2]X$ (X= Sb, Te, Bi) $[\text{Th}_2(\text{N},\text{O})_2]X$ (X= P, S, As, Se)
	Ac, Pa, Np, Pu, Am, Cf, Bk	Ac^{3+} , Pa^{4+} , Np^{3+} , Np^{4+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} , Am^{3+} Cf^{3+} , Bk^{3+}				Образование оксоцентрированных тетраэдров – обычное дело, но экспериментальные данные малочисленны ввиду труднодоступности этих элементов для глубоких исследований. Соединения мало изучены	$[\text{MeO}]F$ (Me=Ac, Cf) $[\text{NpO}]X$ (X=S,I) $[\text{Me}_2\text{O}_2]S$ (Me=Pu,Cf) PuO_2 PaOCl_2 Bk_2O_3
		U^{5+} , U^{6+} , Np^{5+} , Pu^{5+} , Am^{5+}		2, линейная	>1.8 eV	Невозможны	-

Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

Группа	Химический элемент	Электронная конфигурация	Типичная координация	Валентное число	Особенности	Примеры
VIА группа	Ge, Sn, Pb					
IV B группа	Zr, Hf		6, 7, 8, 9	4/8=0.5	Тетраэдры OZr_4 и HfO_4 .только в оксидах. Образуют совместные оксоцентрированные тетраэдры со скандием и REE Оксоцентрированные тетраэдры не характерны для оксосолей	Полиморфные модификации ZrO_2 , HfO_2 $Zr_5Cs_2O_{13}$, $Me_4Zr_3O_{13}$, $Me_4 Hf_3O_{13}$ (Me=REE) $Ca_2Hf_7O_{16}$, $Mg_2Zr_5O_{12}$
	Ti	Ti^{4+}	6, октаэдр	4/6=0,67	Экзотические соединения с сильной металлической связью между лигандами тетраэдра, в котором - «закапсулированный» кислород	$(Ti_4O)(Te_2)_4Te_4$ $Ti_4O(S_2)_4X_6$ (X=Cl,Br)
VB группа	Nb, Ta	Nb^{5+} Ta^{5+}	6, октаэдр	5/6=0.83		$(Ta_4O)(Te_2)_4Te_4$ $(Nb_4O)(Te_2)_4Te_4$
	V	V^{4+} , V^{5+}	8, тетраэдр +тететр. скаленоэдр	1.43-1.78 0.56-0.79 0.25-0.34	Обазование тетраэдров OV_4 невозможно, т.к. связи с дополнительными атомами O образуют ванадильные связи.	-
VA группа	Bi				Чрезвычайно склонен к образованию анионоцентрированных комплексов	Смирнит

Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

Группа	Химический элемент	Электронная конфигурация	Характер. ион	Типичная координация	Валентное усилие связи	Особенности	Примеры
VI группа	Mo, W	Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺ W ⁵⁺ W ⁶⁺		4, тетраэдр 6, октаэдр	1.5-0.8	Сильно искаженные октаэдры допускают связи 0,5 эВ, но они не характерны и тетраэдры MoO ₄ , WO ₄ не найдены	-
	Cr	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ (Cr ²⁺)		6, октаэдр	3/6=0.5 2/4=0.5	Гетерометаллические оксотетраэдры Возможны тетраэдры OCr ²⁺ ₄ , хотя и редко	Эсколаит Cr ₂ O ₃ CrOCl OCrMe ₃ (Me=Ce, La, Nd) MeCrOS ₂
VIIВ группа	Tc, Re	4 ⁺ -7 ⁺		6, октаэдр	0.67-1.17	-	-
	Mn	Mn ²⁺ Mn ³⁺ Mn ⁴⁺		6, октаэдр (<>)	2/4=0.5 3/6=0.5 Ср. - 0,67	Характерны треугольники OMn ⁴⁺ ₃	Акатореит Mn ²⁺ ₉ Al ₂ Si ₈ O ₂₄ (OH) ₈ Браунит Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₆ O ₈ (SiO ₄) Биксбиит Mn ³⁺ ₂ O ₃ Рамсдейлит пиролюзит MnO ₂
VIII группа	Fe	Fe ³⁺		6, октаэдр	3/6=0.5	Треугольная конфигурация для ионов кислорода характерна так же как и тетраэдрическая	Гематит Fe ₂ O ₃ FeO(OH), FeOCl, Fe ₄ O(PO) ₄ Соли Мауса Me ₅ [Fe ₃ O(SO ₄) ₆](H ₂ O) _n (Me=Na, K, Rb)
	Co, Ni	Co ²⁺ Ni ²⁺		6, октаэдр	2/6=0.33	Тетраэдры OCo ₄ и ONi ₄ не встречены, возможно только участие в гетерометаллических тетраэдрах.	
	Ru, Rh, Os, Ir	4+ - 7+		6, октаэдр	0.67-1.17	-	-

Таблица 1.3. Средние длины связи А–О (\bar{d}), коэффициенты k^* , средние валентности связи (V_A/φ) и параметры кривой валентности А–О

А	(AO _n)					(eOA _m)					b	r ₀
	N ₁ **	N ₂ **	\bar{d}	k	V _A /φ	N ₁ **	N ₂ **	\bar{d}	k	V _O /φ		
Cu ^{II}	118	55	2,013	-0,934	0,393	26	20	1,926	-0,691	0,501	0,36	1,679
Pb ^{II}	319	140	2,554	-1,207	0,299	102	33	2,293	-0,673	0,510	0,49	1,963
Hg ^{II}	21	14	2,353	-1,117	0,327	12	7	2,115	-0,497	0,608	0,38	1,924
Bi ^{III}	103	29	2,365	-0,782	0,457	85	50	2,238	-0,517	0,596	0,48	1,990
Sb ^{III}	56	20	2,158	-0,514	0,598	50	14	2,076	-0,360	0,698	0,53	1,885
Y ^{III}	87	60	2,335	-0,875	0,417	27	18	2,271	-0,695	0,499	0,35	2,028
La ^{III}	74	43	2,545	-1,017	0,362	41	27	2,397	-0,685	0,504	0,45	2,086
Nd ^{III}	134	91	2,458	-0,949	0,387	39	23	2,336	-0,686	0,504	0,46	2,021

* $r_0 = \bar{d} + kb$.

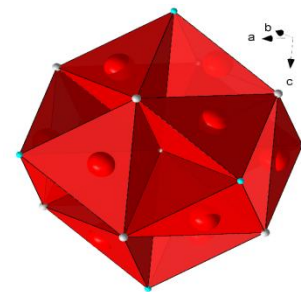
** N₁, N₂ — использованные в расчетах числа координационных полиэдров и число структур соответственно.

В каких же ситуациях чаще всего представление структуры в анионноцентрированном аспекте является кристаллохимически оправданным и именно анионноцентрированный мотив будет играть ведущую роль в определении свойств:

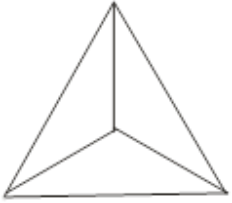
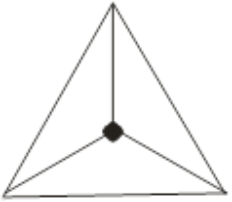
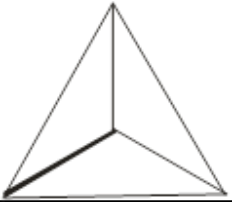
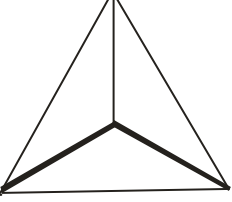


- Существование в структуре «особого» аниона, сила связи с которым у катиона наиболее высока. Это происходит в том случае, если в составе соединения участвуют анионы, резко различающиеся по своей химической природе. Такой вариант реализуется, например, в оксогалогенидах.
- Катион допускает искажение своего полиэдра, т.е. способен образовывать связи различной длины с одинаковыми анионами, либо с анионами близкой химической природы. В этом случае среди всех участвующих в соединении анионов выделяется один, сила связи с которым существенно превышает таковую со всеми остальными. В качестве примеров таких катионов можно привести ионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , а так же лантаноиды, актиноиды.

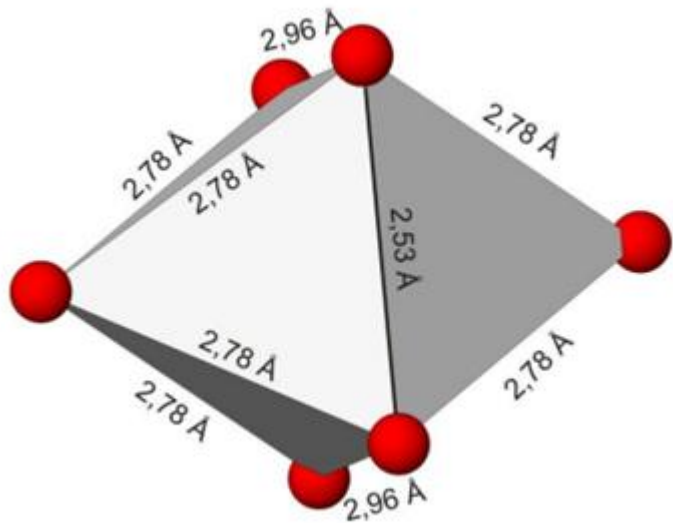
Правила объединения анионоцентрированных тетраэдров

- 1. Тетраэдры могут объединяться по вершинам, ребрам и (в редких случаях) по граням. Такая возможность predetermined как геометрически, так и электростатически
- 2. Одна вершина может быть поделена между 2, 3....., но не более чем между 8 тетраэдрами! (по Кривовичеву С.В.) не более чем между 12 тетраэдрами!
- 3. Одно ребро может быть поделено между двумя или тремя тетраэдрами.



Значения длин связей O-Cu для вершин различной степени обобществления

Степень обобществления вершин и граней	Количество тетраэдров, сходящихся в вершине	Средняя длина связи анион-катион в тетраэдре	Пределы вариаций
	1	2,26	2,18-2,32
	2	2,25	2,20-2,34
	2	2,27	2,23-2.32
	3	2,27	2,19-2,34
	3	2,35	2,34-2,37
	4	2,40	2,39-2,41



Конформация Ti-октаэдра в
рутиле: укорочение общего ребра

Возможности для подобной
конформации для
анионоцентрированных
комплексов еще более широки

Несвязывающие, атомные и металлические радиусы в оксоцентрированных тетраэдрах

Элемент	Несвязывающий металлический радиус, Å	Атомный радиус, Å (Слейтер)	Металлический радиус, Å (Бокий)
Cu	1,57	1,35	1,28
Pb	1,87	1,80	1,75
Bi	1,92	1,60	1,82
Y	1,81	1,80	1,80
La	1,95	1,95	1,87
Ce	1,92	1,85	1,82
Pr	1,91	1,85	1,82
Nd	1,91	1,85	1,82
Sm	1,89	1,85	1,80
Eu	1,88	1,85	2,04
Gd	1,86	1,80	1,79
Tb	1,85	1,75	1,78
Yb	1,84	1,75	1,93

Системма классификации анионоцентрированных комплексов использует следующие классификационные параметры:

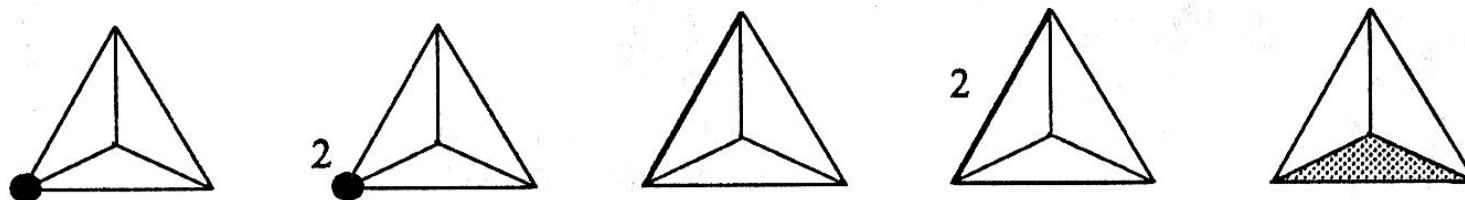
- 1. Размерность комплекса D**
- 2. Тип объединения тетраэдров в комплексе ML**
- 3. Число сочленений s .**
- 4. Кратность комплекса M**
- 5. Периодичность P .**
- 6. Тип объединения тетраэдров L**
- 7. Отношение $X:A$**
- 8. Число классов топологической эквивалентности e^t**
- 9. Число классов конфигурационной эквивалентности e^c**
- 10. Соотношение мощностей классов конфигурационной эквивалентности $A:B:C$**

Размерность комплекса **D**.

По аналогии с классификацией силикатов, этот параметр характеризует число измерений, в направлении которых комплекс имеет бесконечное протяжение

- **D=0**. Изолированные комплексы, **I** (islands).
- **D=1**. Комплексы, имеющие бесконечную протяженность в одном направлении (цепи, ленты), **C** (chains).
- **D=2**. Слоистые комплексы, имеющие бесконечную протяженность в двух направлениях, **L** (layers).
- **D=3**. Каркасные комплексы, имеющие максимально возможное количество направлений бесконечной протяженности, **F** (frameworks).

Формула связности и диаграмма связности

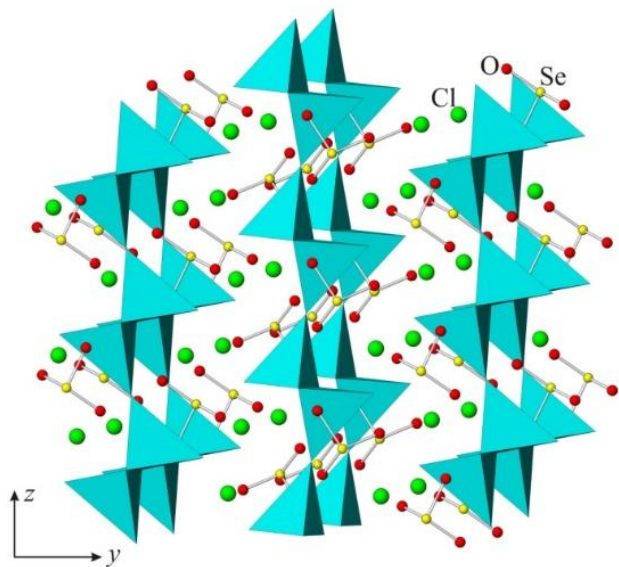


$$(s: L_1 - s_1; L_2 - s_2; L_3 - s_3)$$

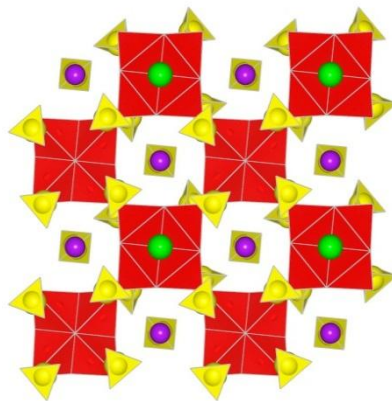
L – тип объединения тетраэдров
 s – число сочленений тетраэдров

Тип объединения тетраэдров в комплексе ML.

- Данный параметр характеризует наиболее оптимальный способ построения данного комплекса из одиночных тетраэдров.

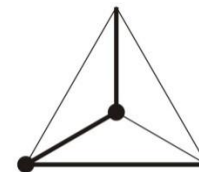
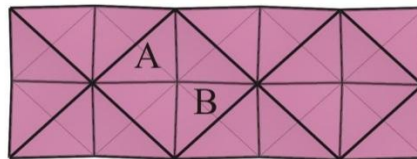


Структура георгбокиита
 $ML=1,2$



Структура набокоита
($Cu[Cu_6TeO_4(SO_4)_5 \cdot KCl]$)

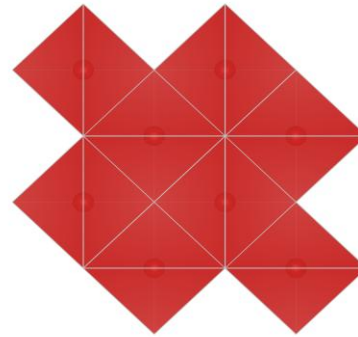
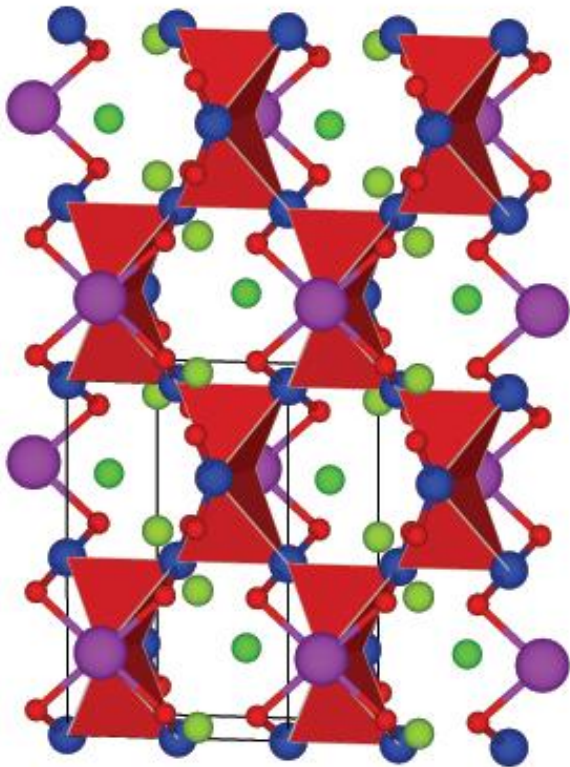
$$ML = 1,2, s=4$$



Структура мандипита $Pb_3O_2Cl_2$
 $ML=2, s=5$

Число сочленений s .

Параметр отражает количество тетраэдров-соседей вне зависимости от типа соединения и количества общих элементов



Структура литаргита

PbO , $s=8$

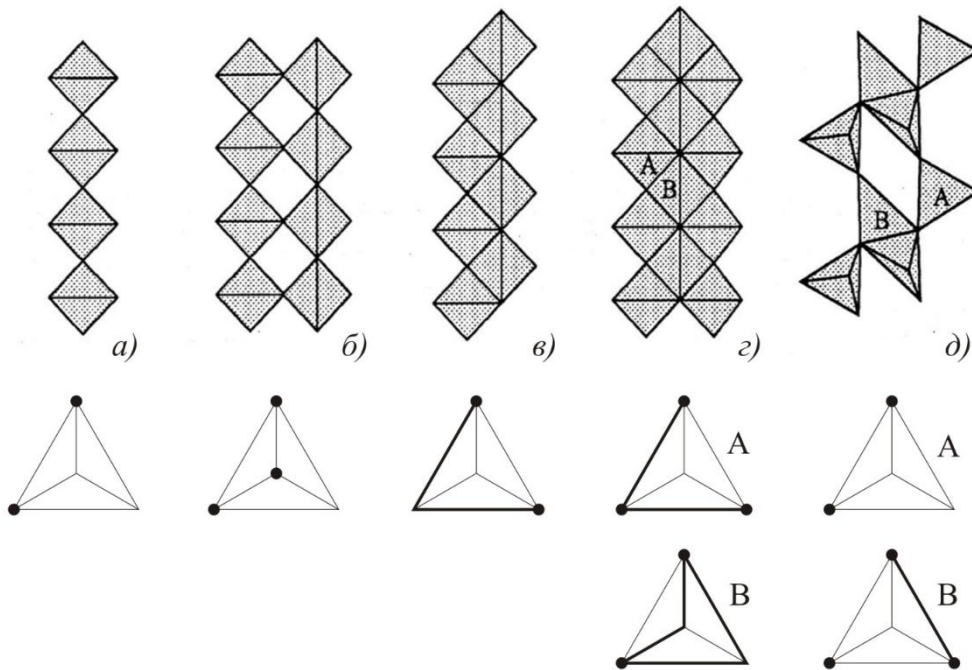
Структура францисита

$\text{Cu}_3\text{BiO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, $s=3$

Кратность комплекса M

- Отражает количество повторяющихся одинаковых составных элементов той же размерности, что и весь комплекс.

Анионноцентрированные цепочки в структурах:



a) синтетической фазы
 $\text{Cu}_2\text{ZnO}]\text{B}_2\text{O}_5$,

б) людвигита
 $(\text{Mg,Fe})[(\text{Mg,Fe})_5\text{O}_2]\text{O}_2\text{BO}_3$

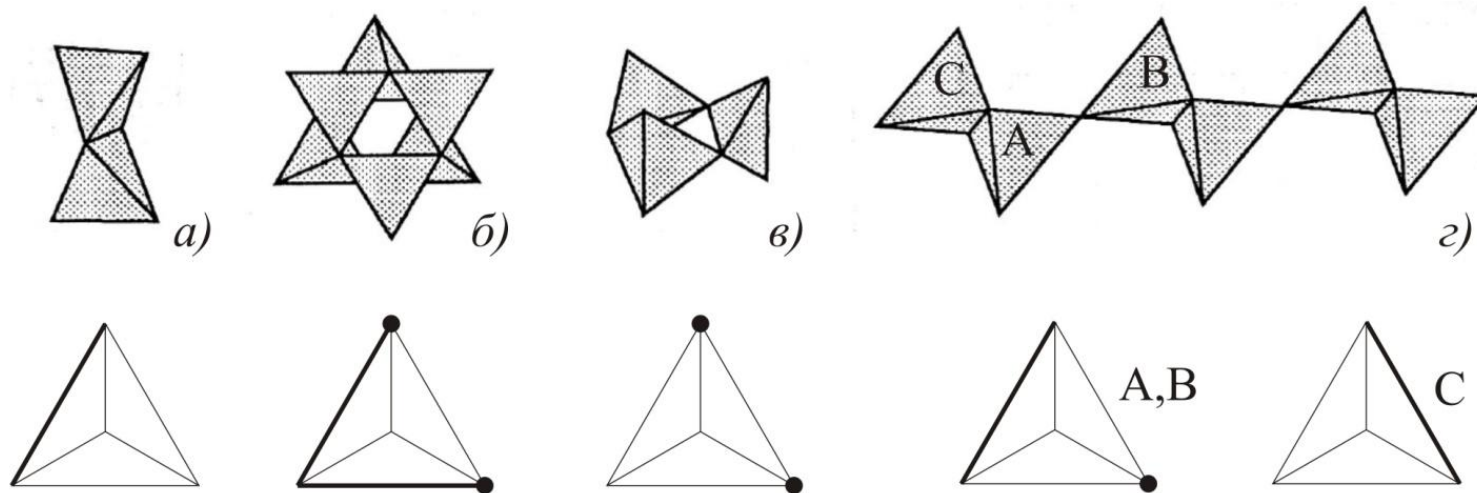
в) варвикита
 $[\text{Mg}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}]\text{BO}_3$,

г) синтетической фазы
 $[\text{La}_5\text{O}_3]_2\text{In}_6\text{S}_{17}$,

д) стойберита
 $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$.

Периодичность P.

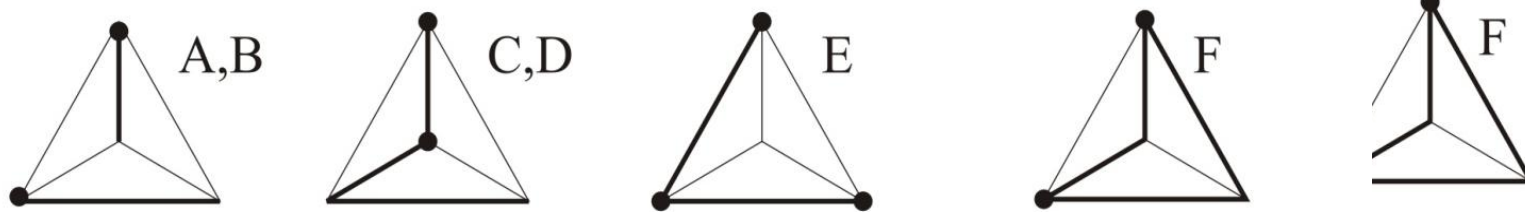
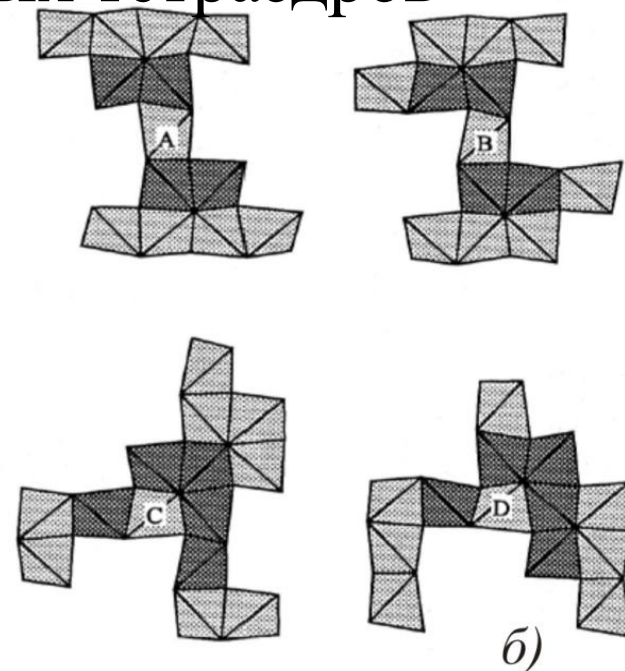
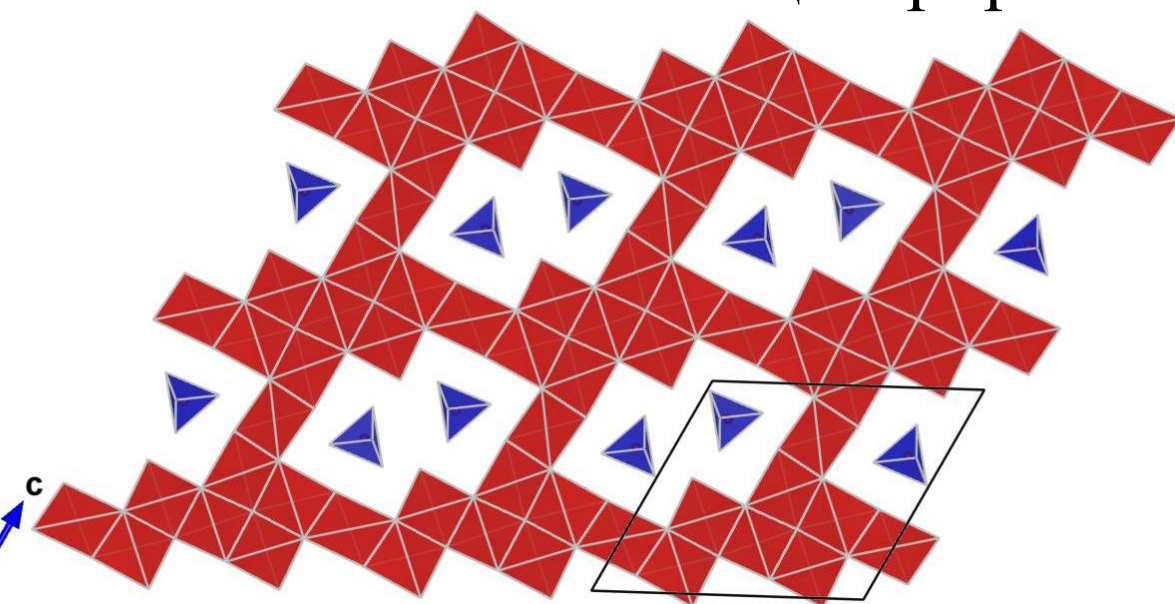
равна количеству тетраэдров в периоде идентичности цепочки, а периодичность колец – количеству тетраэдров, его слагающих (используется только для цепочек и колец).



Островные анионноцентрированные комплексы в структурах:

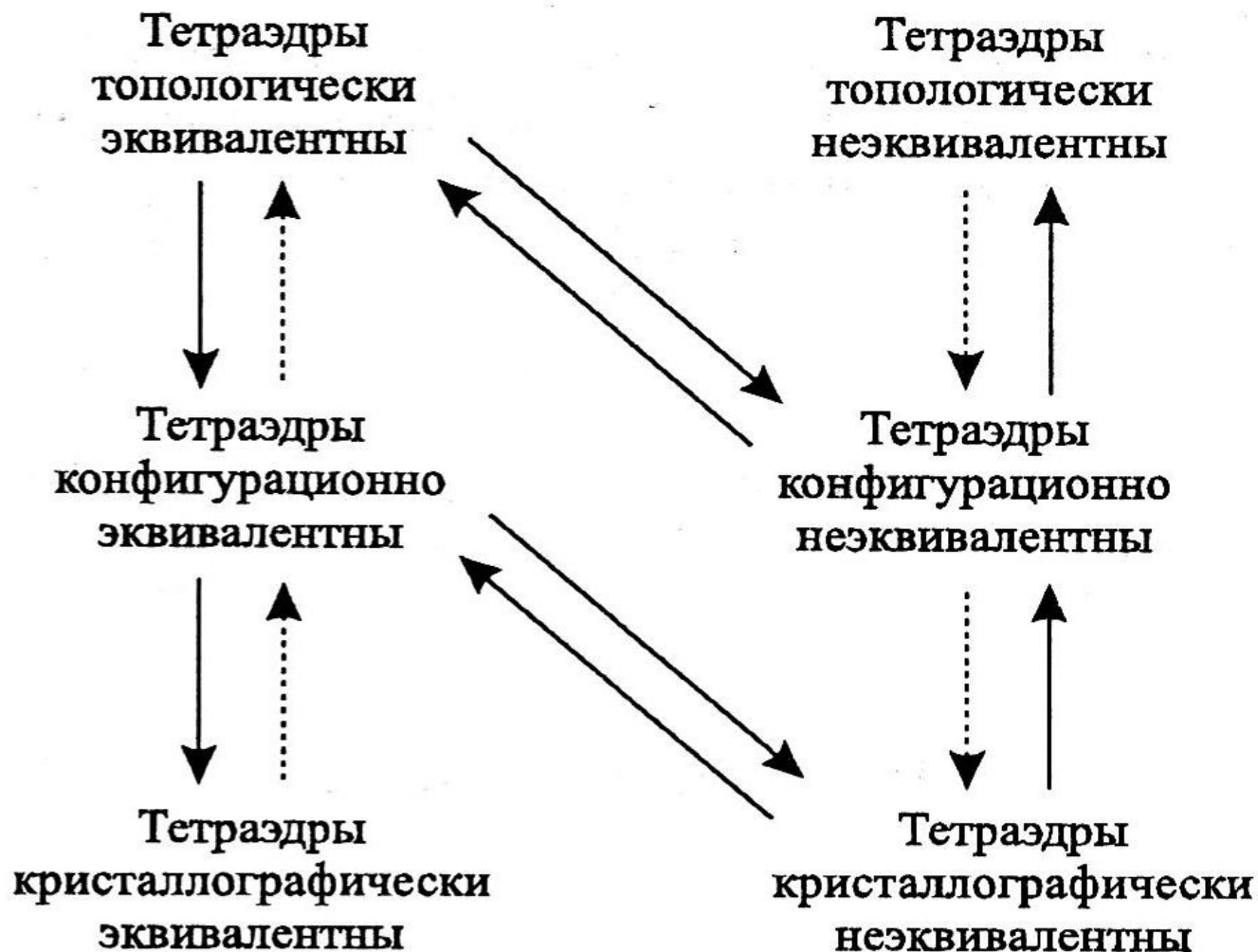
- а) федотовита $K_2[Cu_3O](SO_4)_3$,
- б) синтетической фазы $Li[Th_{12}N_6]Br_{29}$,
- в) синтетической фазы $[Eu_6Ca_3O_3](BO_3)_6$,
- г) синтетической фазы $[Gd_6ON_5]Se_{14}Cl_3$.

Топологическая, конфигурационная и кристаллографическая эквивалентность анионоцентрированных тетраэдров

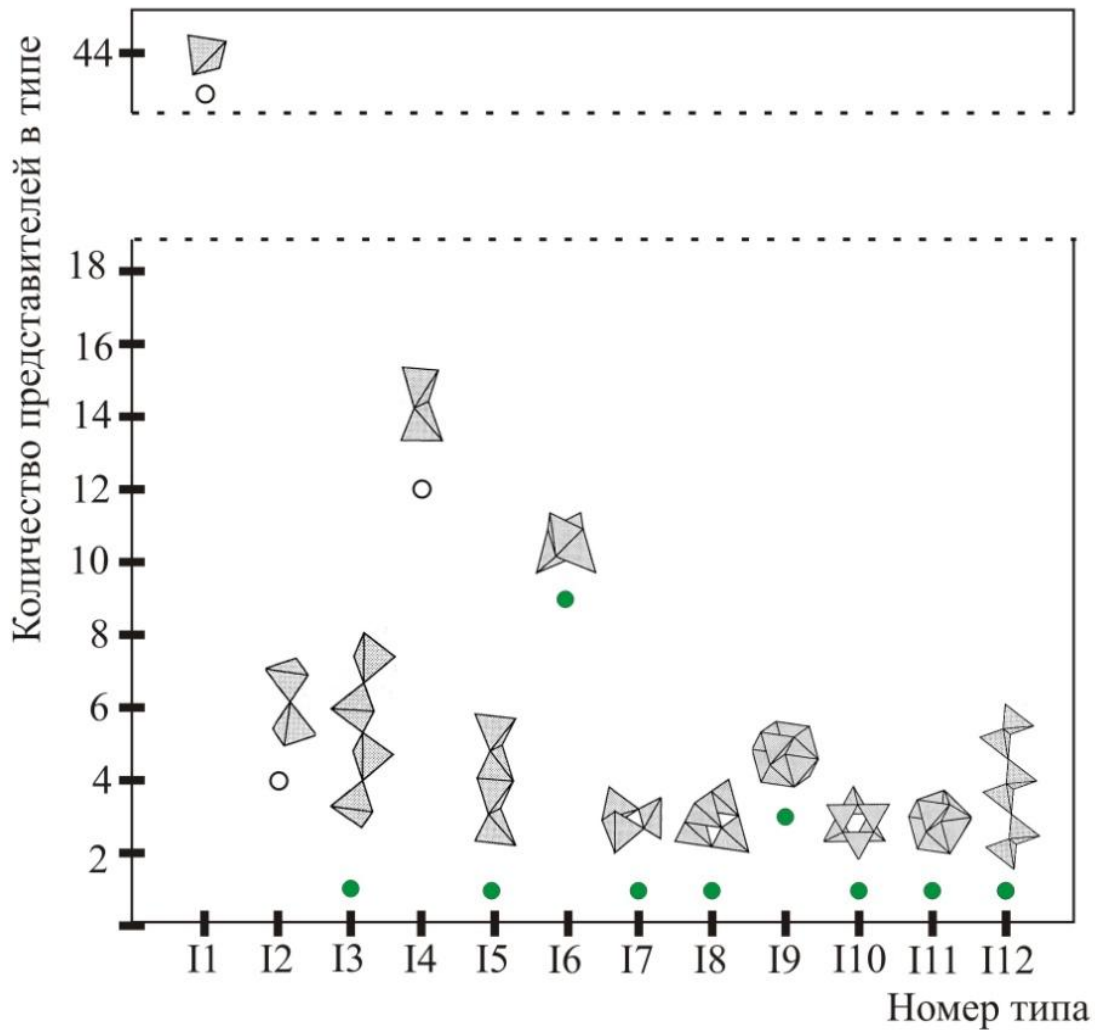


Тетраэдрический слой $[O_9Pb_{14}]$ в структуре комбатита $[Pb_{14}O_9](VO_4)_2Cl_4$ (a), окружение различных тетраэдров в структуре (б).

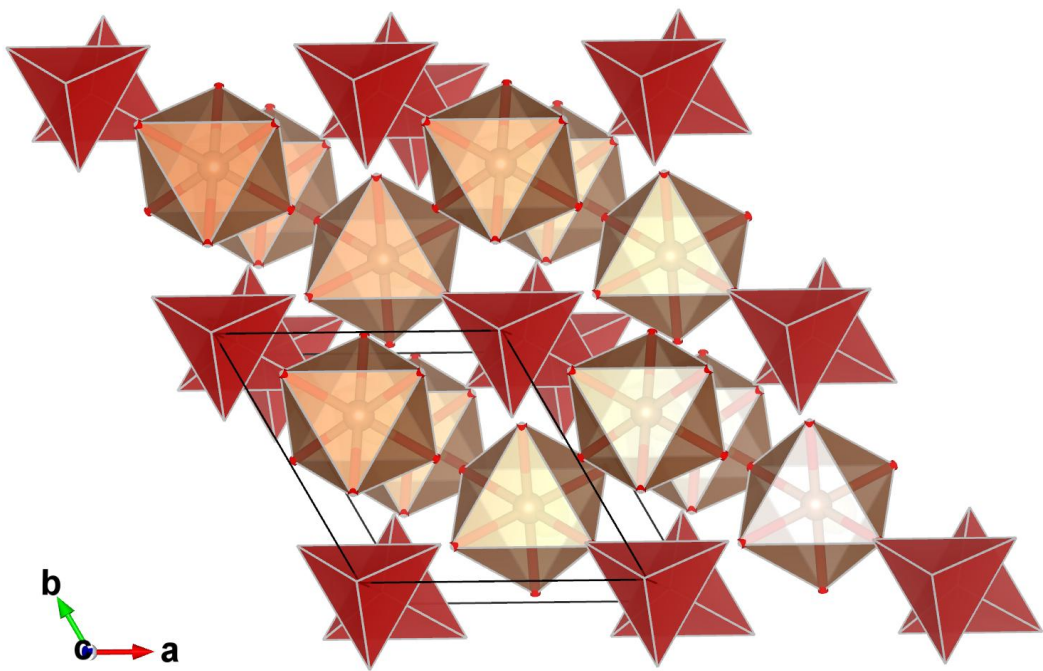
Взаимосвязь комплексов различной эквивалентности



Типы и распространенности изолированных анионноцентрированных комплексов.

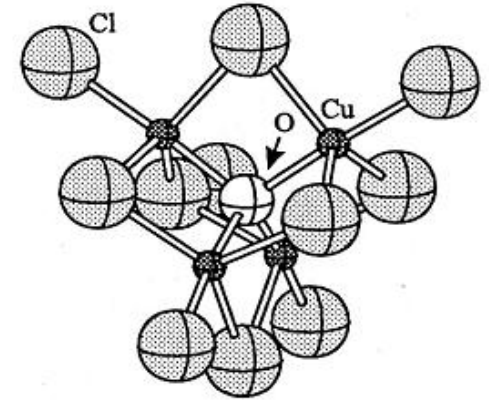
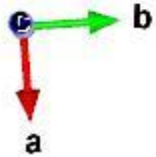
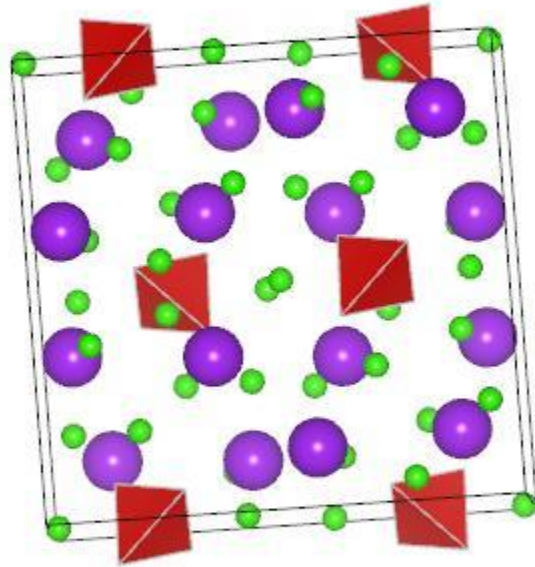


Сведенборгит $\text{NaBe}_4\text{OSbO}_7$



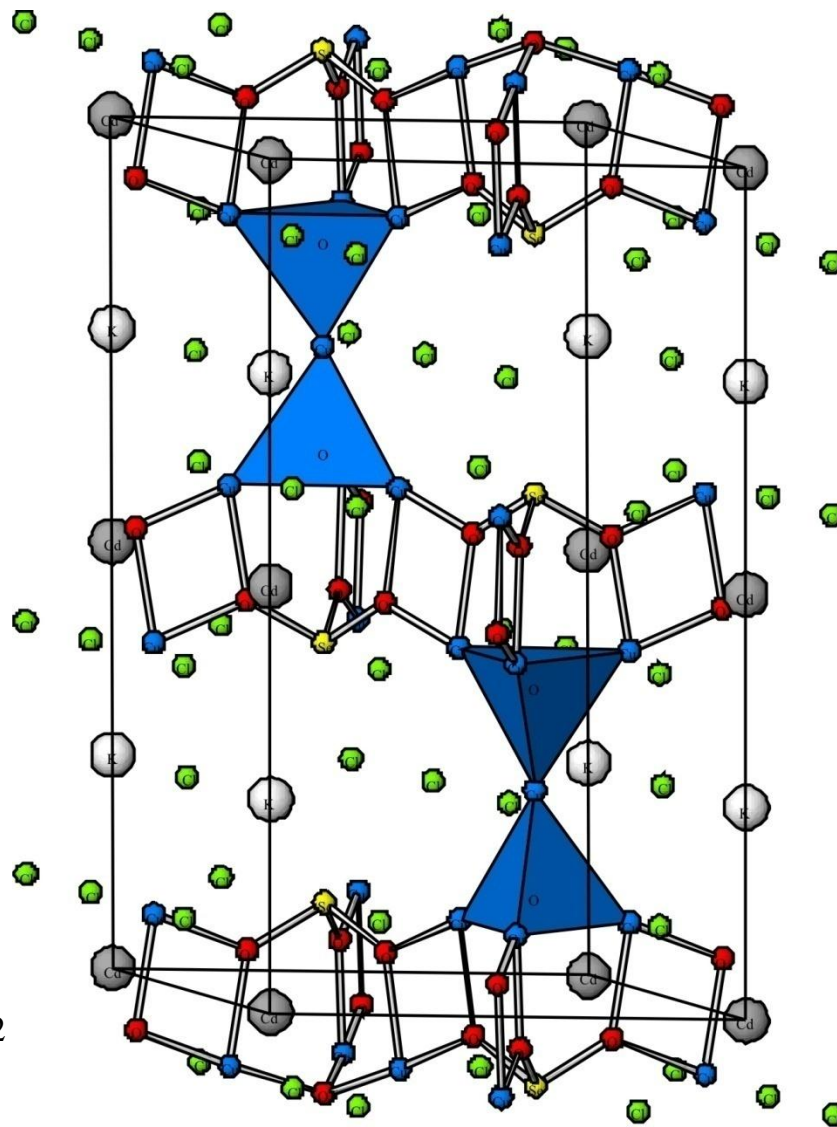
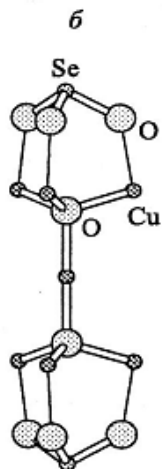
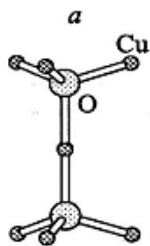
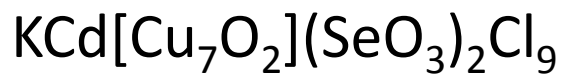
Структура содержит
изолированные $[\text{OBe}_4]$ -
тетраэдры. Аналог
ортосиликатов.

Структура пономаревита $K_4 [(Cu_4O)Cl_{10}]$



Комплексный анион из
кристаллической структуры
пономаревита $[(Cu_4O)Cl_{10}]^{4-}$

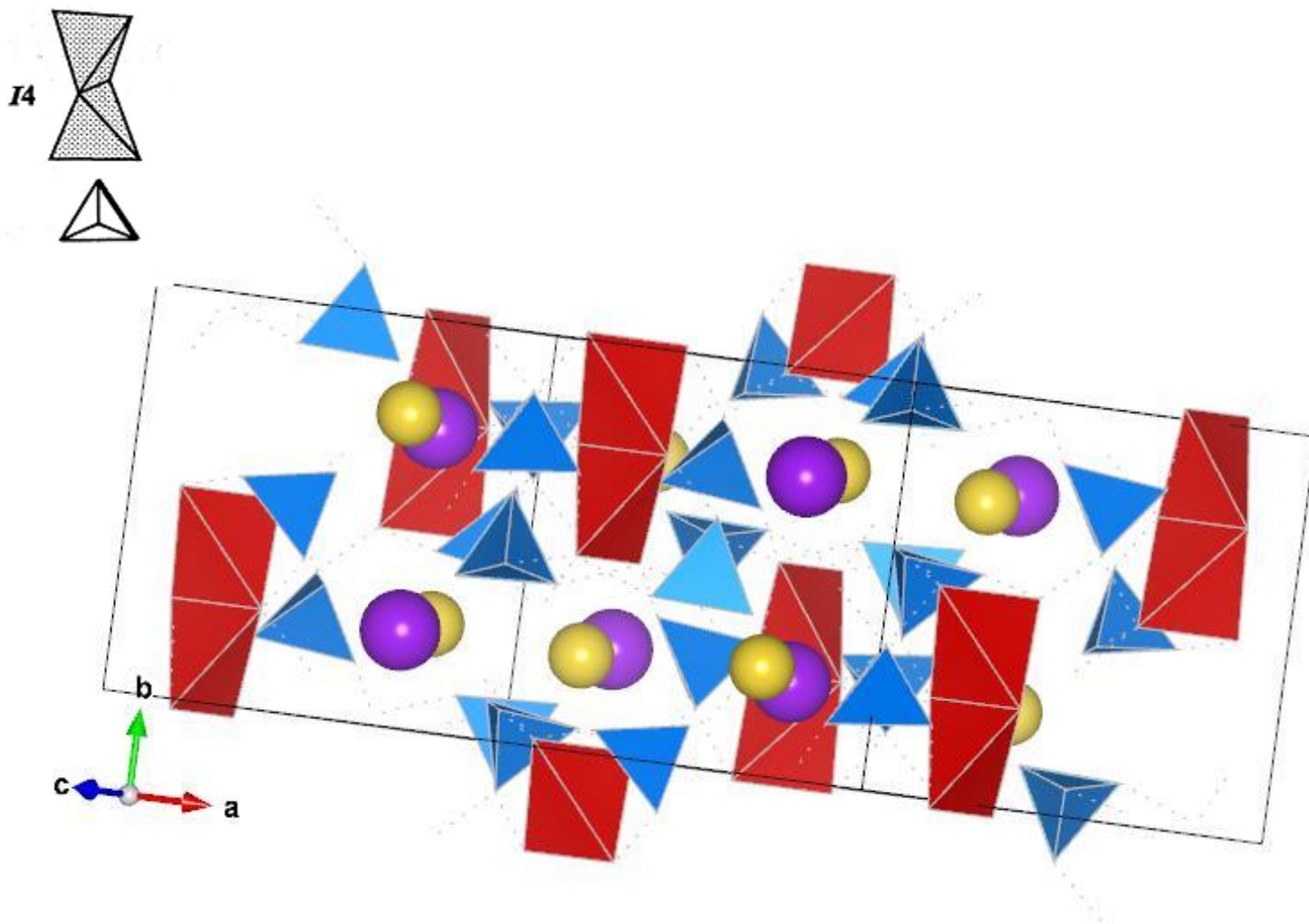
Кристаллическая структура бернсита



а) комплекс $[\text{Cu}_7\text{O}_2]$

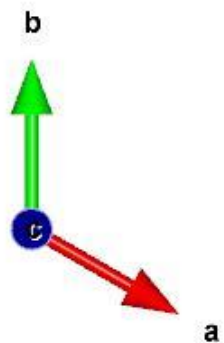
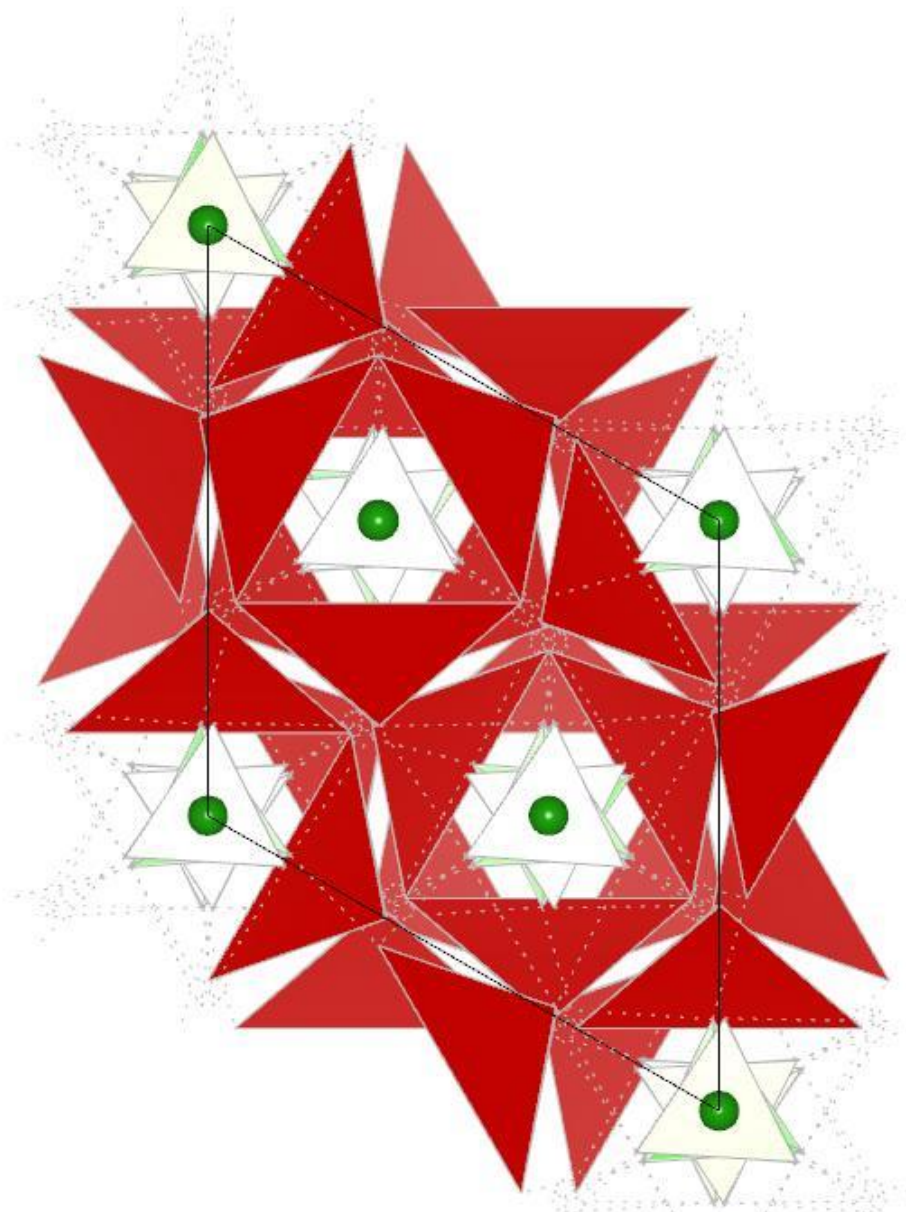
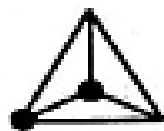
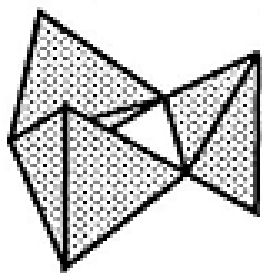
б) комплекс $[\text{Cu}_7\text{O}_2]$ и «зонтики» $(\text{SeO}_3)_2$

Кристаллическая структура федотовита,
 $K_2Cu_3O_9(SO_4)_3$ построенная
из комплексов $[O_2Cu_6]$, тетраэдров (SO_4)

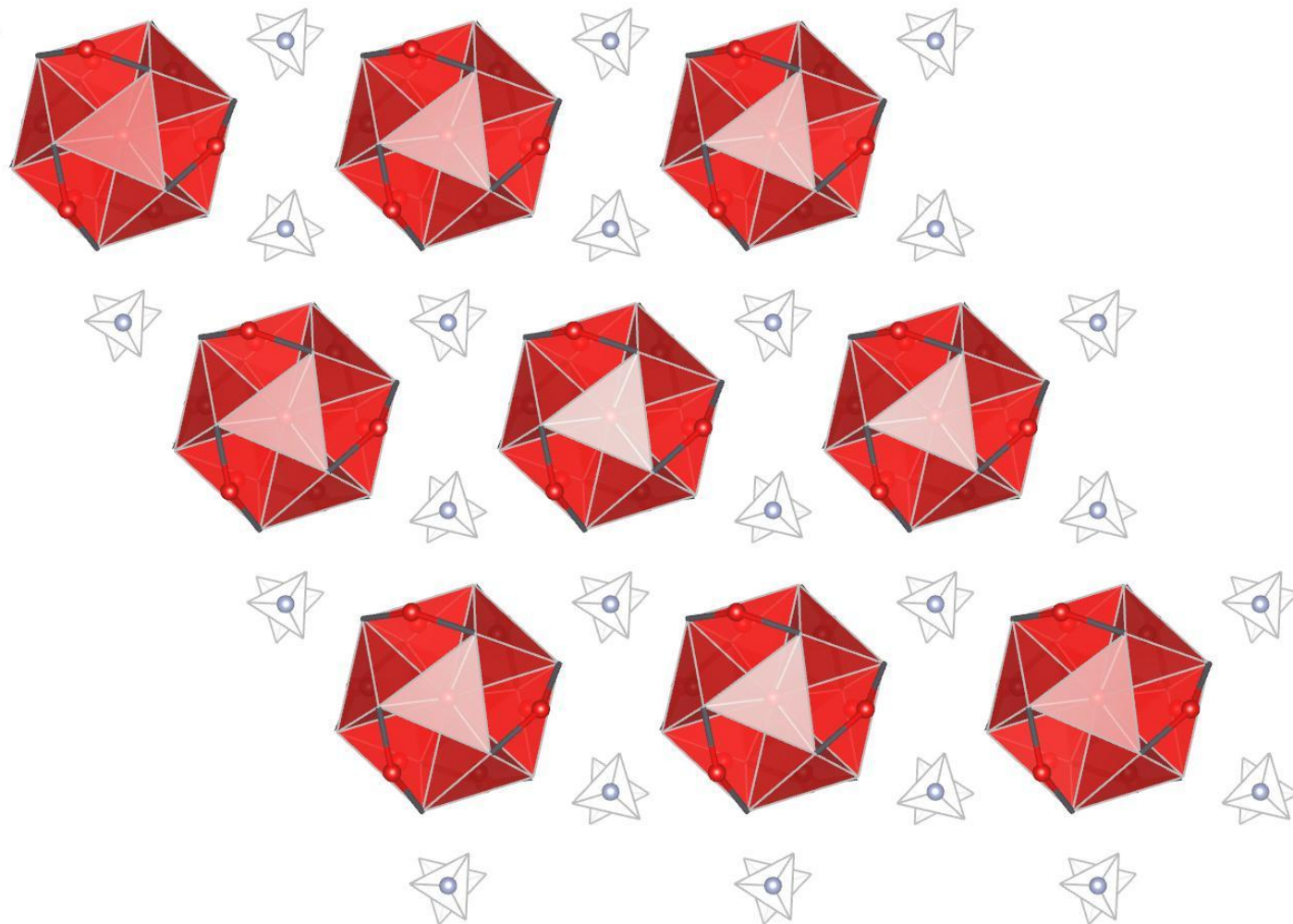


Структура $\text{Eu}_6\text{Ca}_3\text{O}_3(\text{BO}_3)_6$

Γ

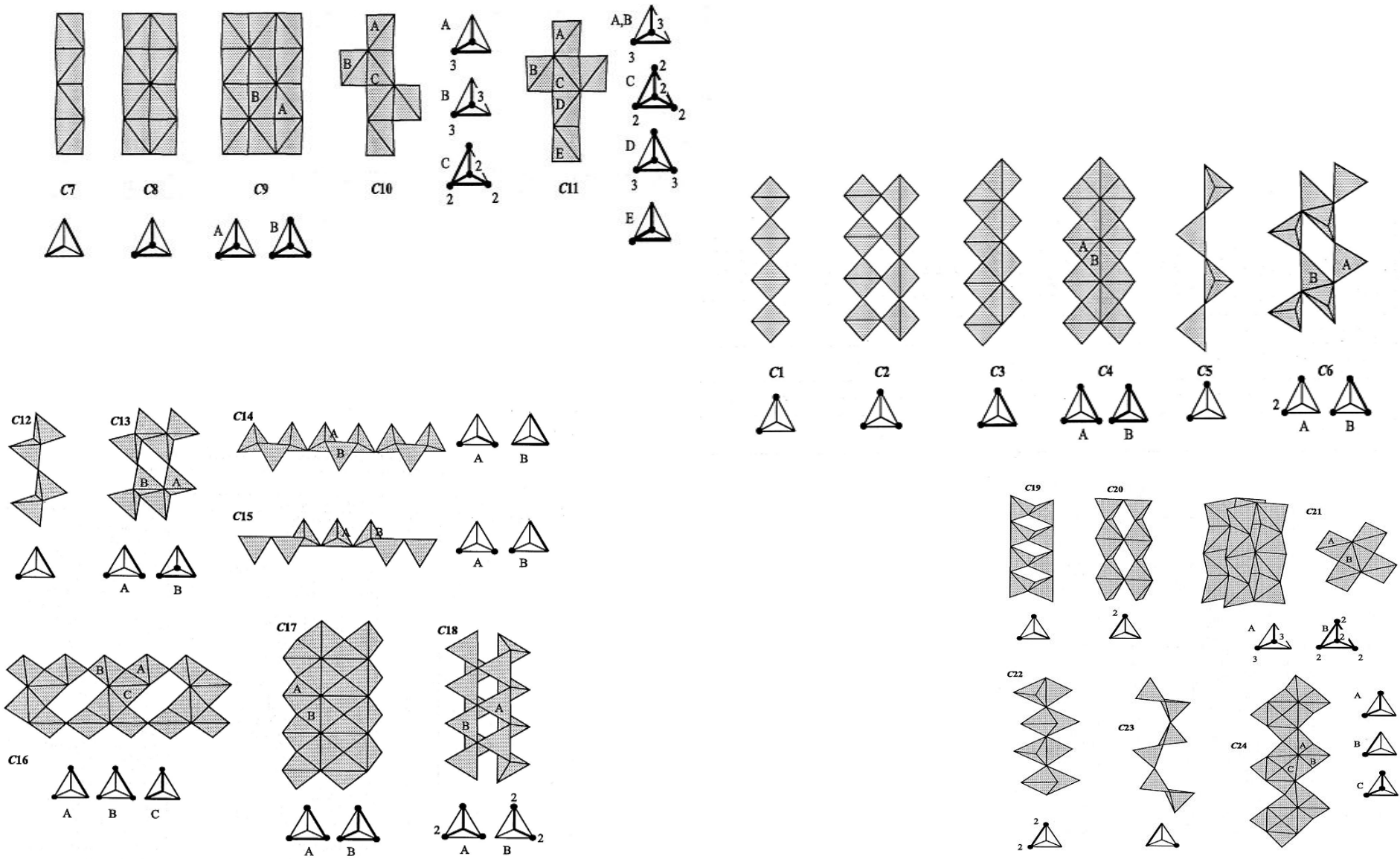


Кристаллическая структура соединения $\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_4$

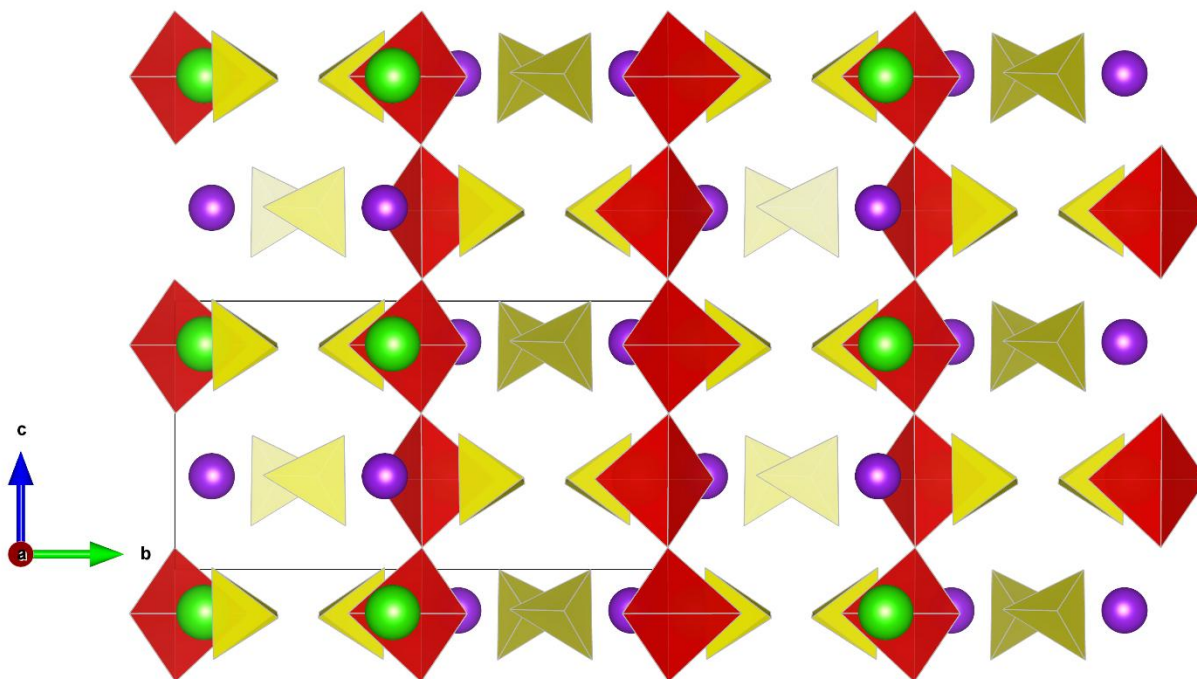


КОМПЛЕКС
 $[\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6]$

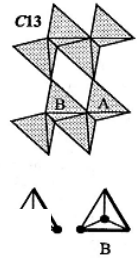
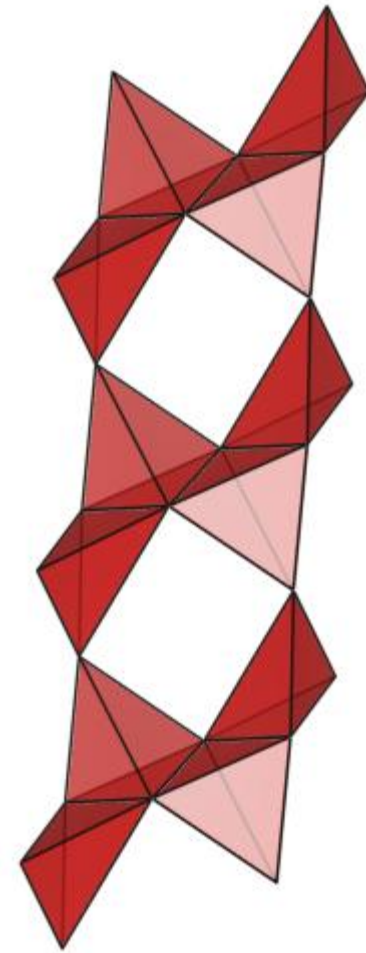
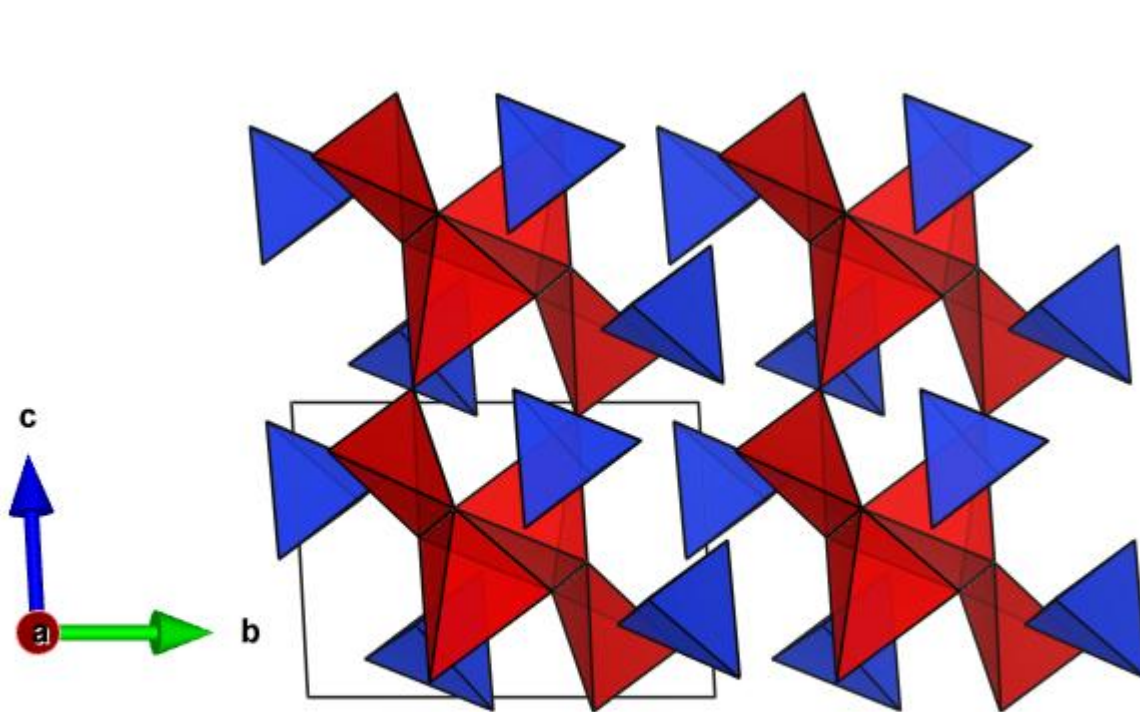
Виды цепочечных комплексов



Структура камчаткита $K[Cu_3O](SO_4)_2Cl$



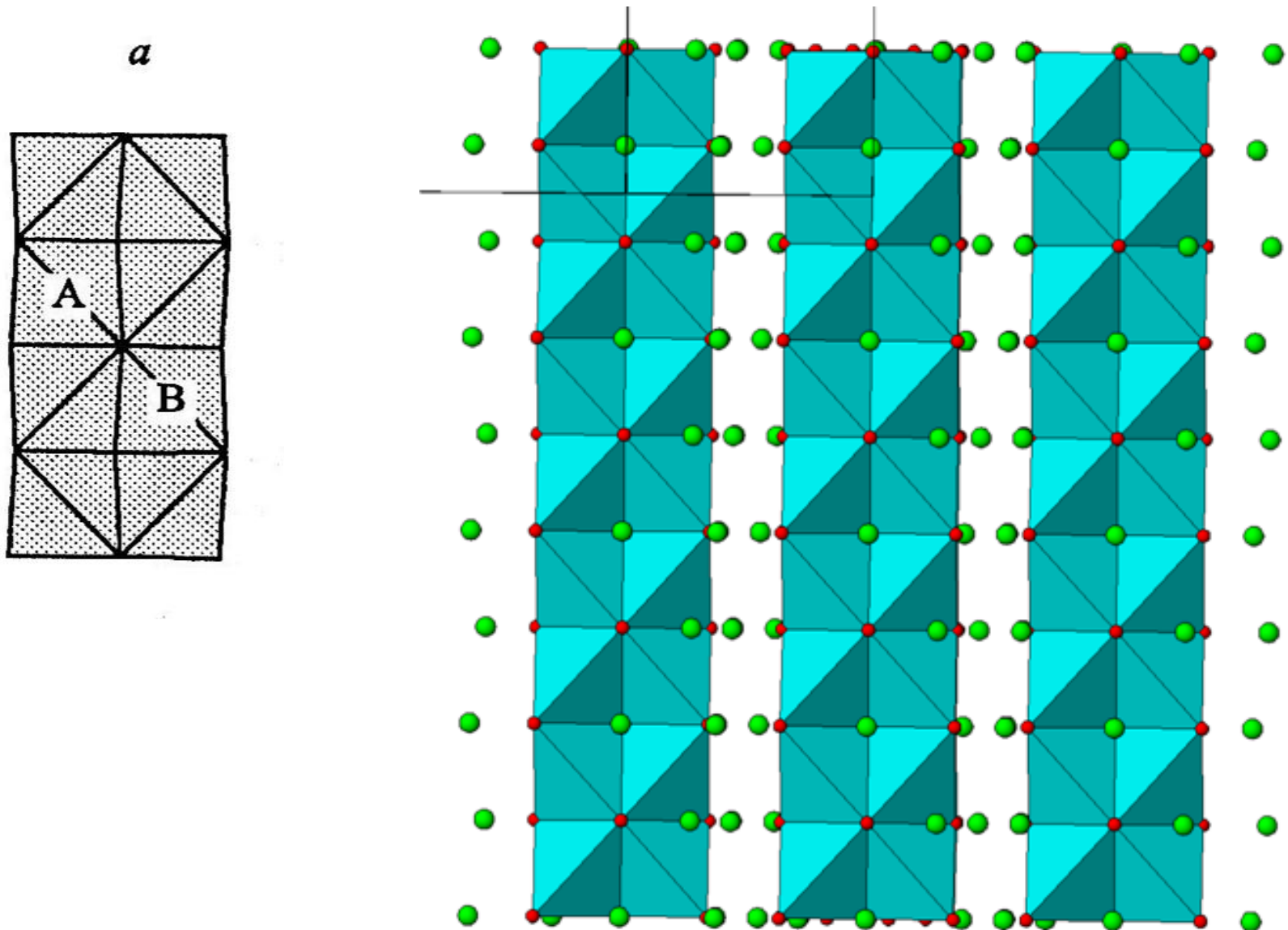
Структура кианита $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$



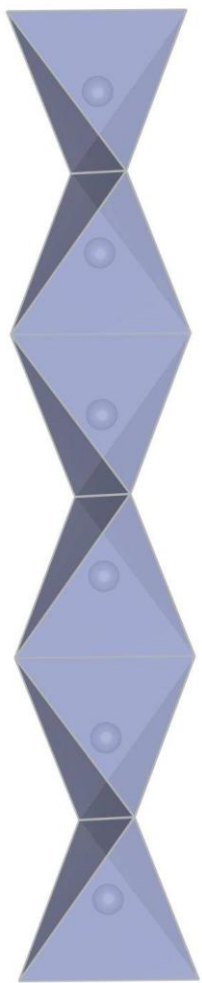
Прочность координационных полиэдров

ОКТД	SiO_4	OAl_4	AlO_6
$\alpha_v \cdot 10^{-6} (\text{C}^{-1})$	10	27 и 28	25 и 32

Структура мандипита $Pb_3O_2Cl_2$



Конформация катионных цепочек



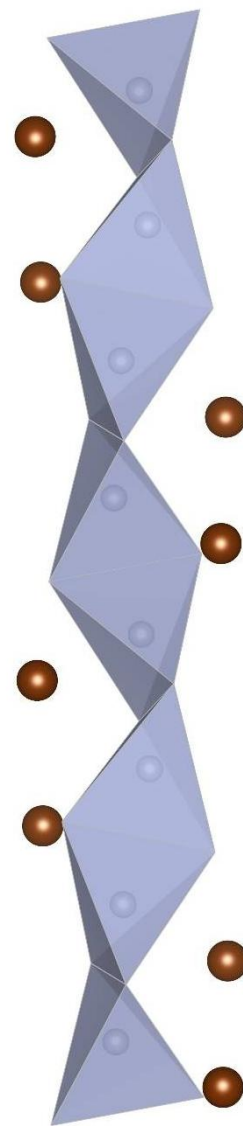
Cd_2NCl_3



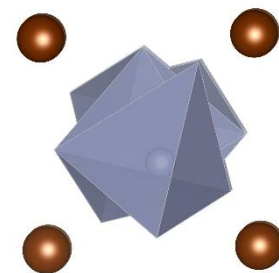
$\text{NaPr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$



$[\text{Cu}_4\text{O}_2][(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$
копарсит



$\text{Ce}_2]\text{NBr}_3$



Конформация катионных цепочек

Характеристикой деформации может служить коэффициент растяжения цепочки f

$$f = I/h_{\text{cp}}P,$$

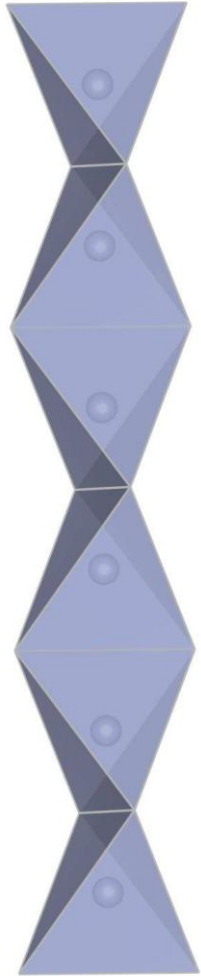
где I - период идентичности цепочки (\AA), h_{cp} -средняя высота тетраэдра (расстояние между серединами скрещивающихся ребер) , P - периодичность цепочки (число тетраэдров в периоде повторяемости)

Наличие и степень конформации можно связать с геометрическим соответствием размеров анионоцентрированного тетраэдра и радиуса галогена

Конформация катионных цепочек

№	Соединение	<i>P</i>	<i>l</i> , Å	<i>X-A</i> , Å	<i>h_{cp}</i> , Å	<i>f</i>	<i>rX'</i> , Å	<i>rX'/h_{cp}</i>
1	Nd ₂ NCl ₃	2	6,181	2,319	3,091	1	1,81	0,586
2	Cd₂NCl₃	2	6,140	2,274	3,070	1	1,81	0,590
3	Pr ₂ NCl ₃	2	6,107	2,325	3,054	1	1,81	0,593
4	Na[Pr ₄ O ₂] Cl ₉	4	11,341	2,341	2,953	0,960	1,81	0,613
5	K[Pr ₄ O ₂] Cl ₉	4	11,332	2,348	2,955	0,959	1,81	0,612
6	Na ₂ [Pr ₄ NO] Br ₉	4	11,707	2,338	3,042	0,962	1,96	0,644
7	[Pr ₈ N ₃ O] Br ₁₃	4	11,751	2,341	3,030	0,970	1,96	0,649
8	Cs _{<i>x</i>} Na _{1-<i>x</i>} La[La ₈ N ₄] I ₁₆	4	12,304	2,376	3,174	0,969	2,20	0,693
9	[Cd₂N]Br₃	4	11,548	2,253	2,986	0,967	1,96	0,656
10	[Cu ₄ O ₂][(As,V)O ₄]Cl	4	10,333	1,943	2,623	0,985	1,81	0,690
11	[Ce ₂ N] Br ₃	4	12,071	2,352	3,119	0,967	1,96	0,628

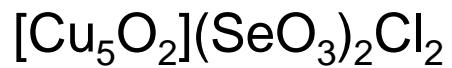
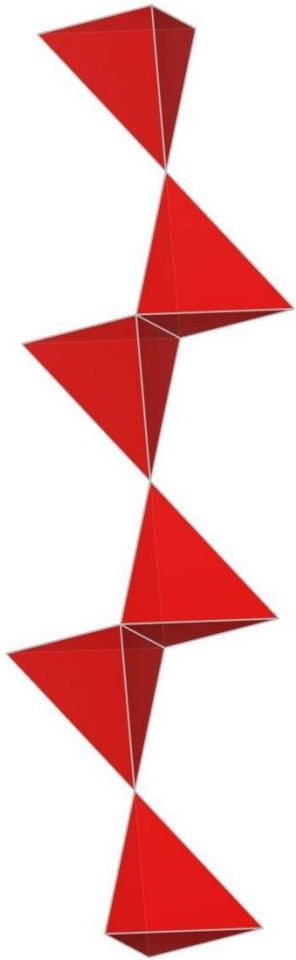
Конформация катионных цепочек



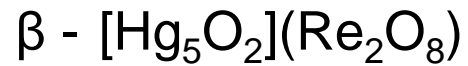
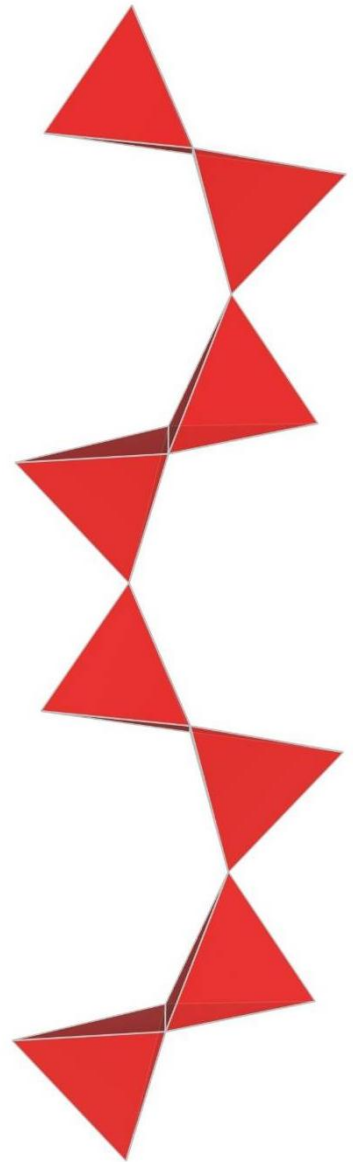
Помимо коэффициента растяжения, степень конформации можно также характеризовать углом конформации φ , который для рассмотренных примеров меняется примерно между 160° и 148°



Конформация катионных цепочек

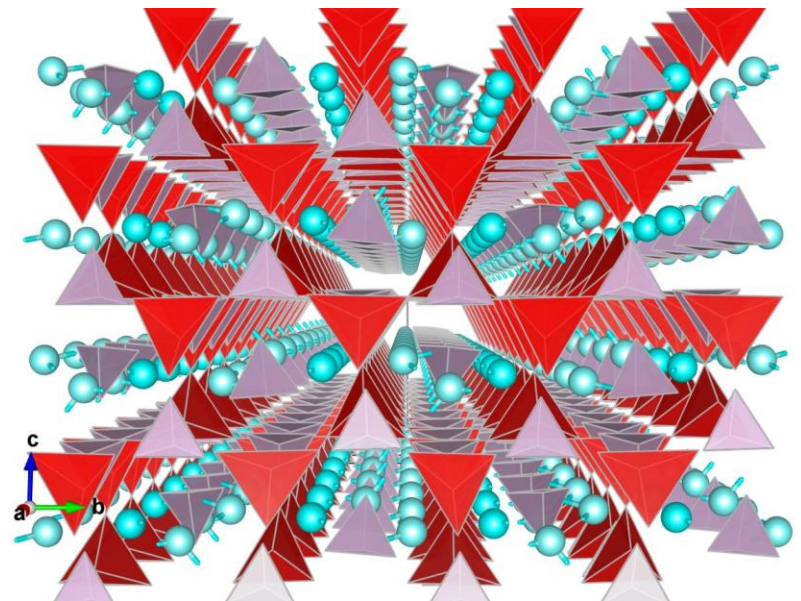
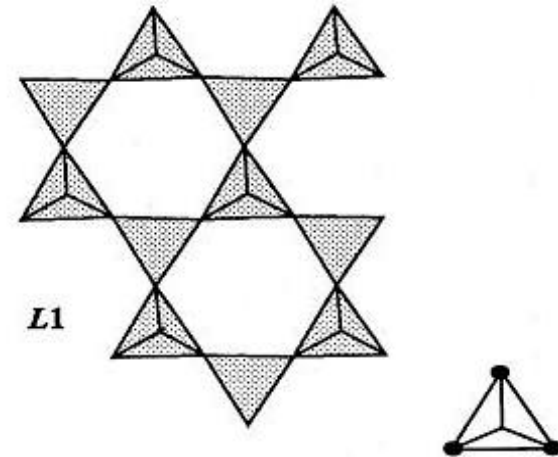
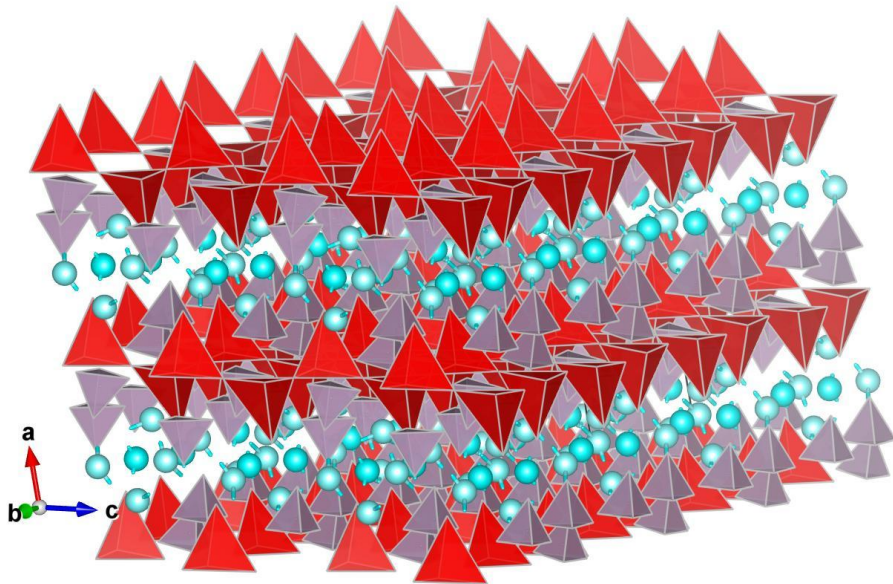


Искажение цепочки $[\text{Hg}_5\text{O}_2]$
георгбокиитового типа также можно
рассматривать как конформацию.

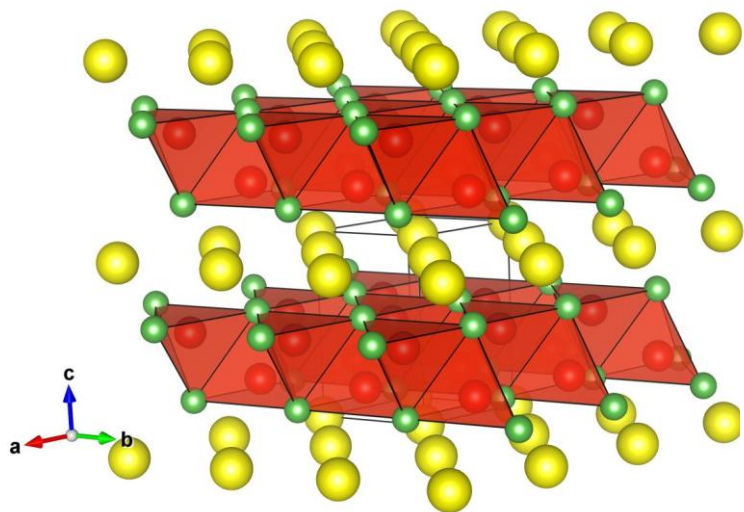


Типы слоистых комплексов

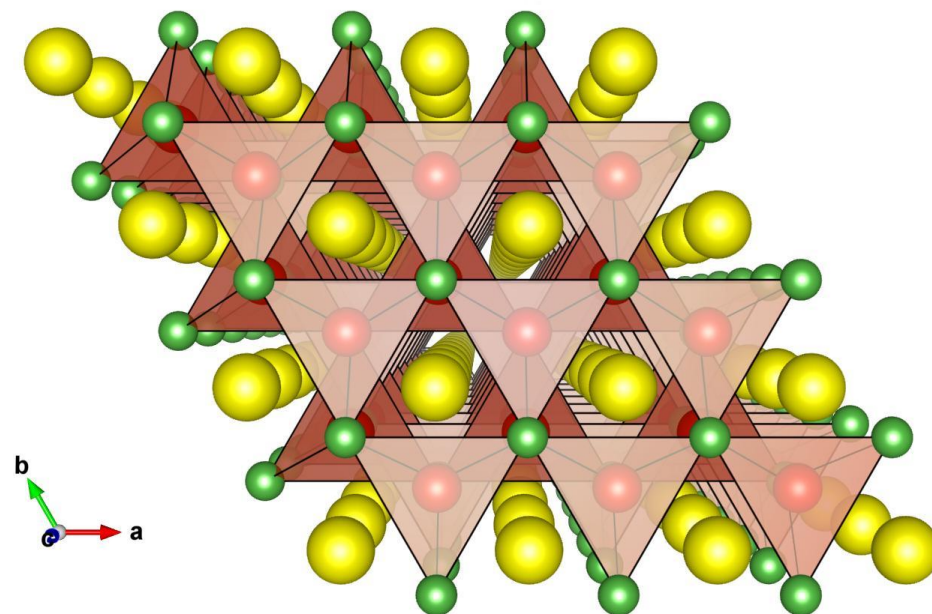
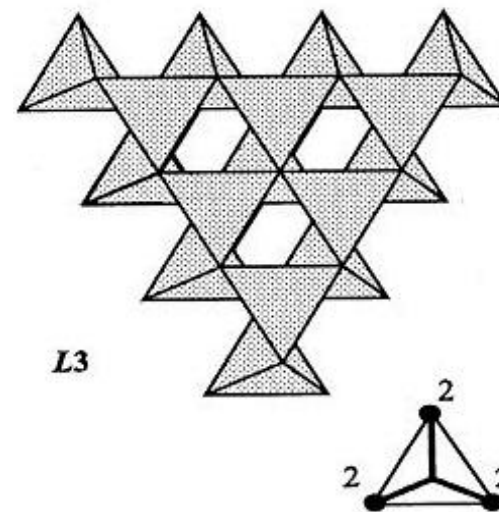
Структура минерала параробертсита



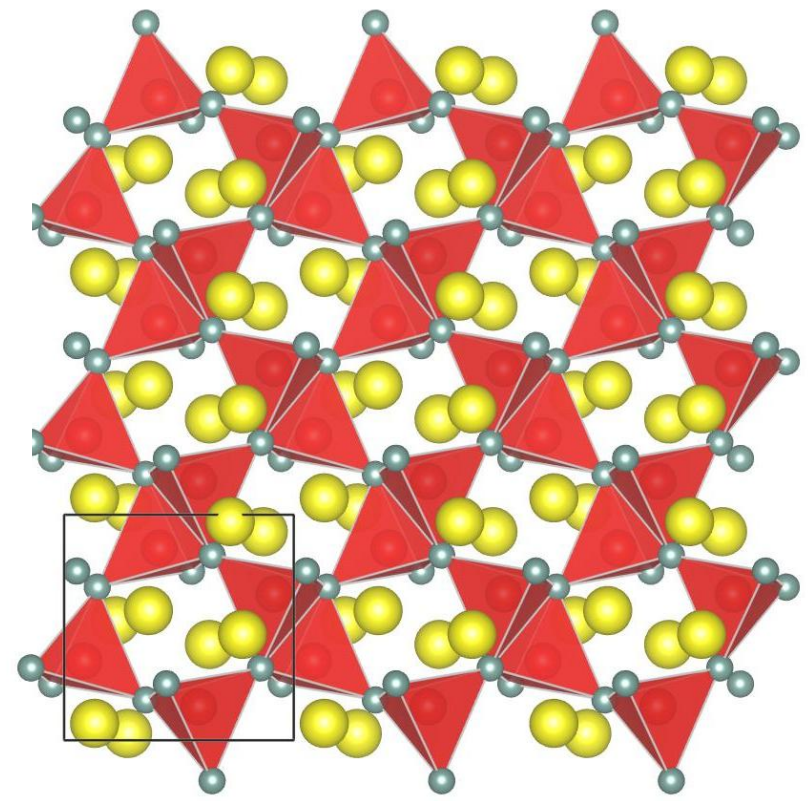
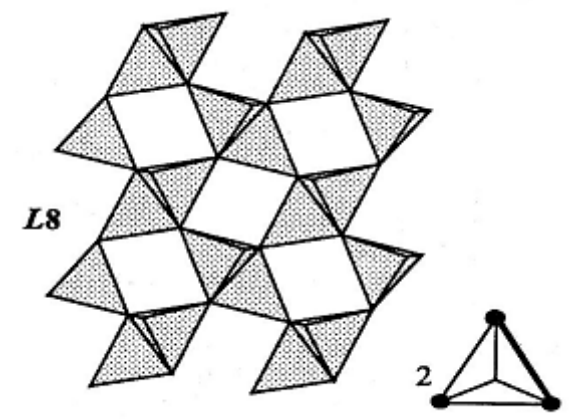
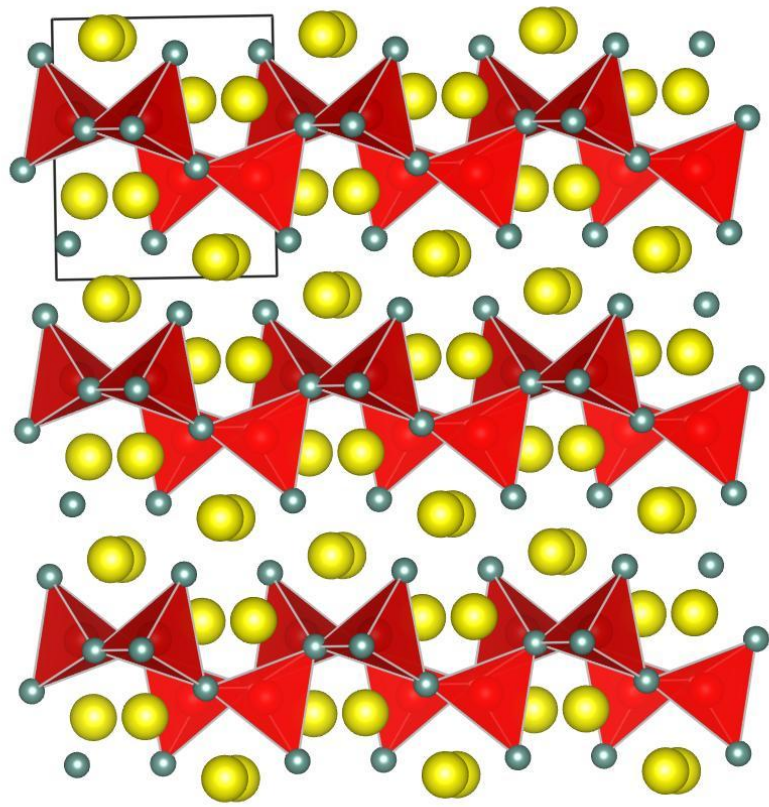
Структура $[O_2La_2]S_2$



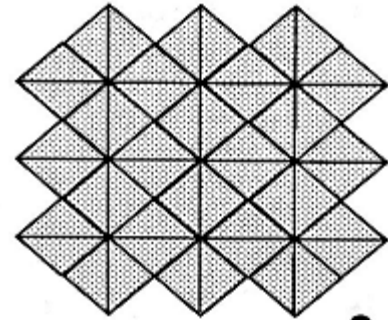
Слой весьма распространён среди неорганических соединений, особенно среди оксосульфидов редкоземельных элементов и актиноидов



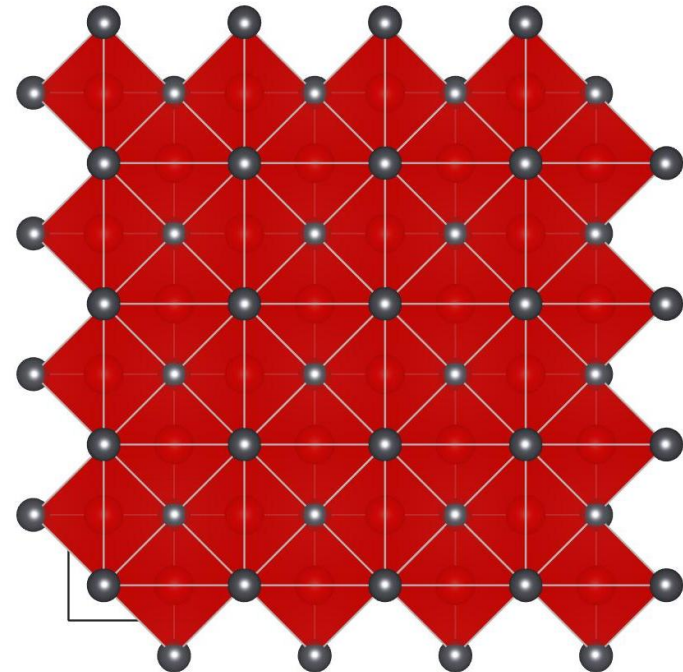
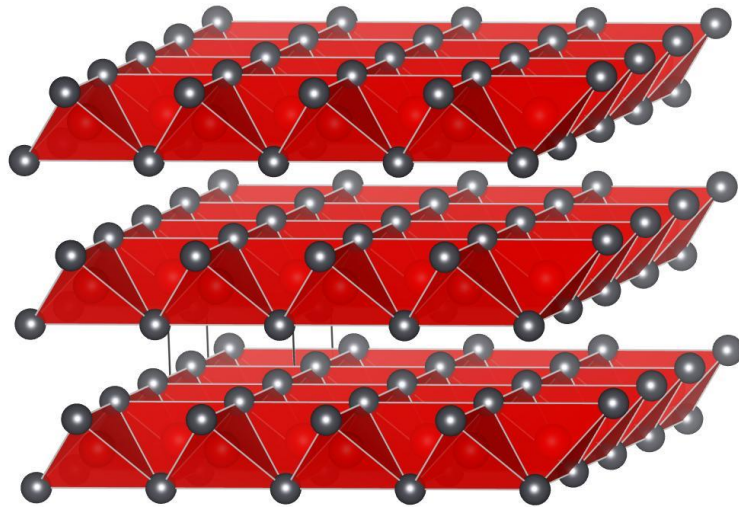
Структура $[Y_2O]S_2$



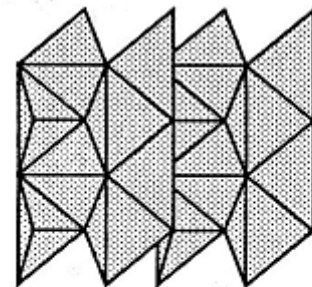
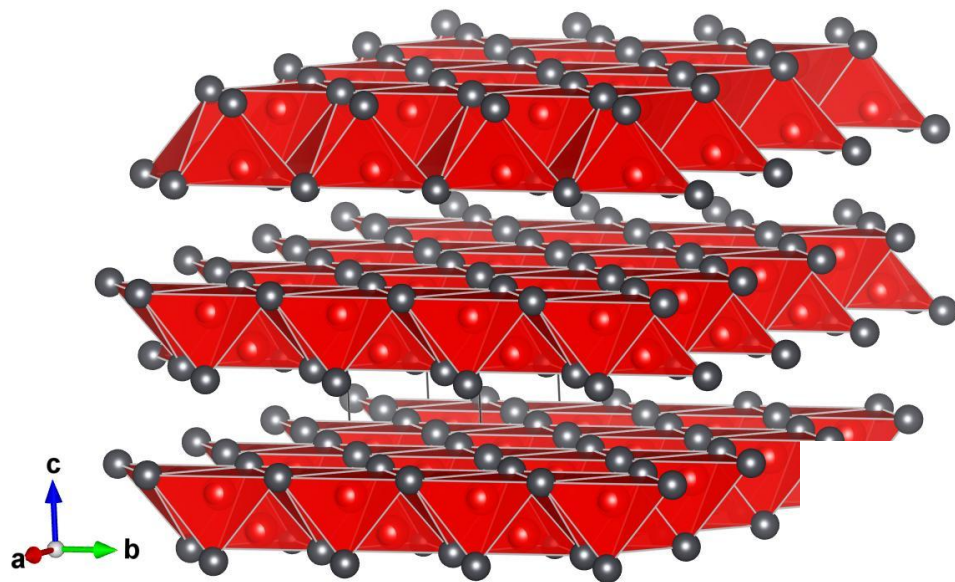
Структура литаргита (глетта) PbO



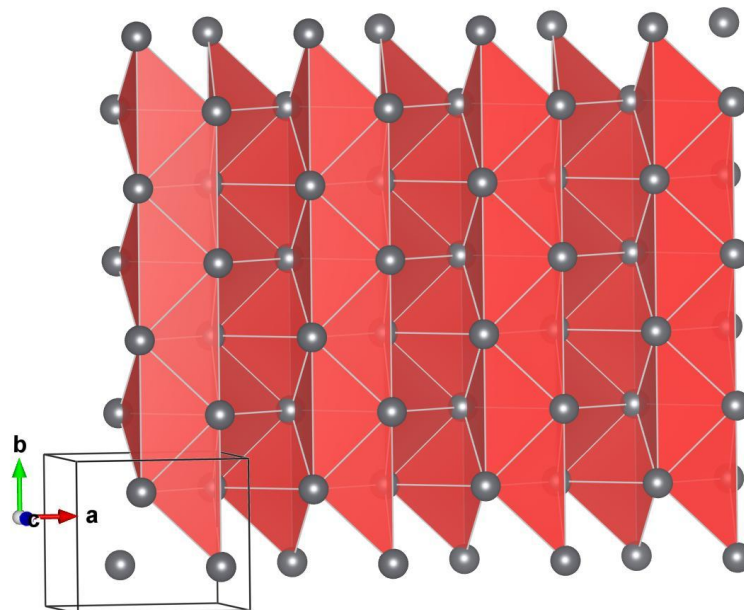
L12



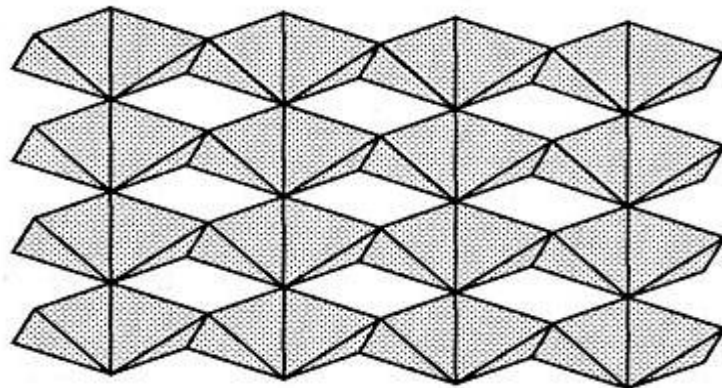
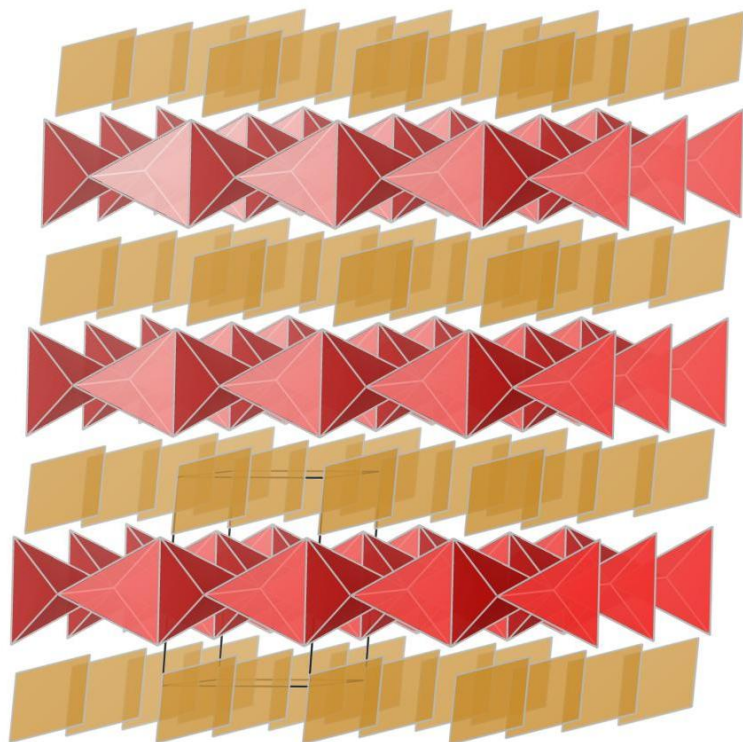
Структура масикота PbO



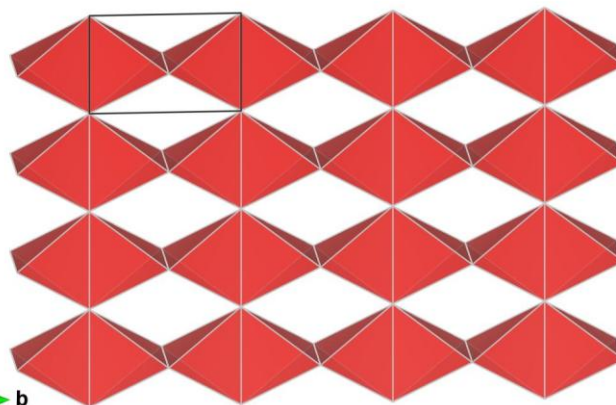
L13



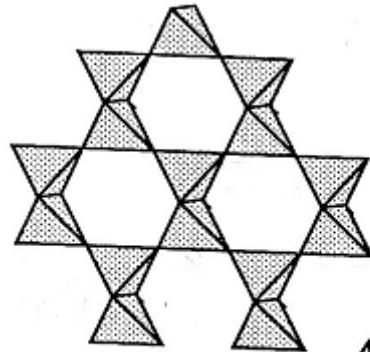
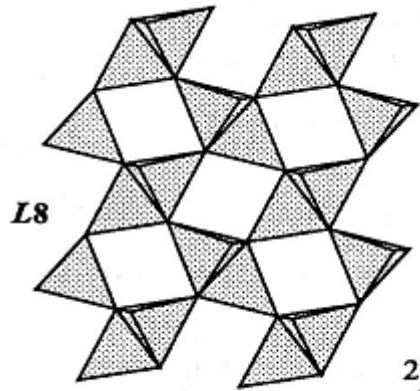
Структура $[O_2Sm_3](AuO_4)$



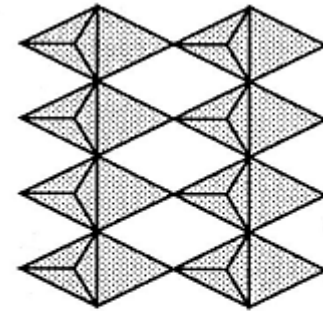
L35



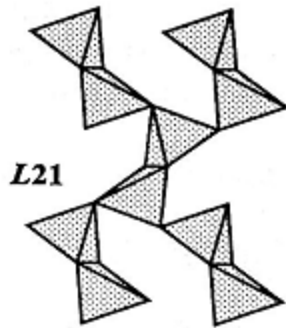
Родственные типы слоистых комплексов



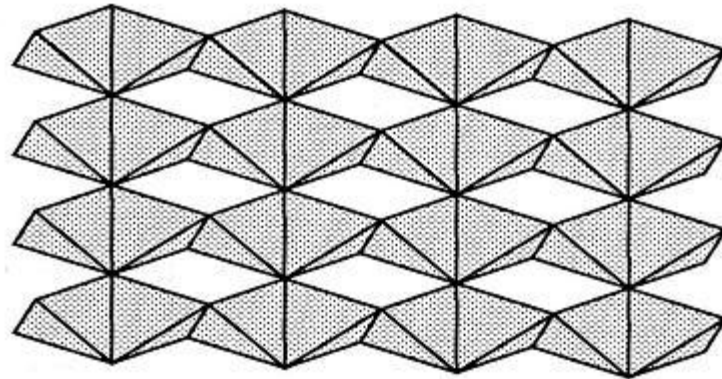
L10



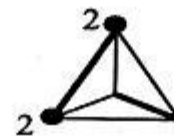
L11



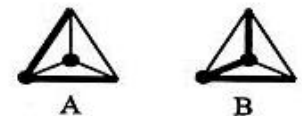
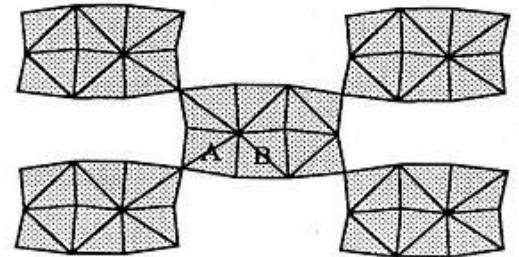
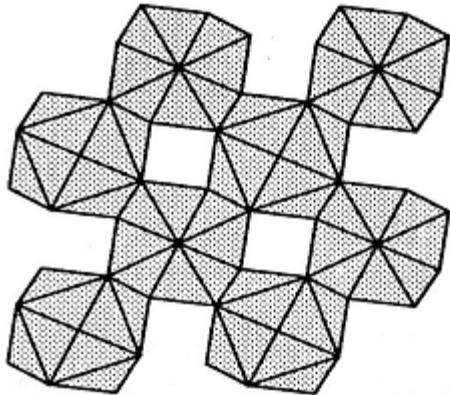
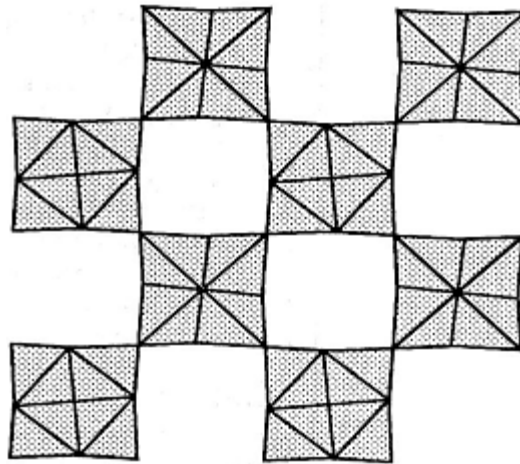
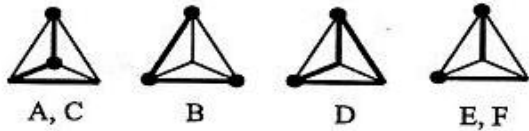
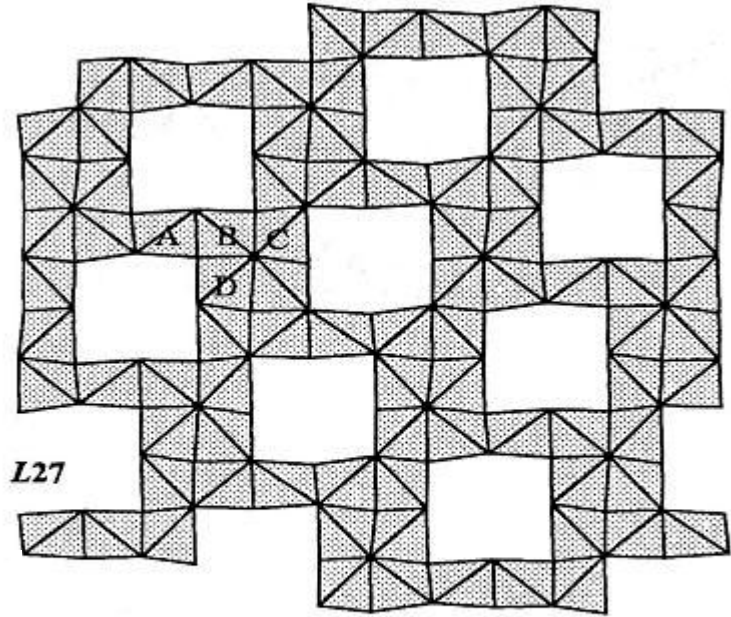
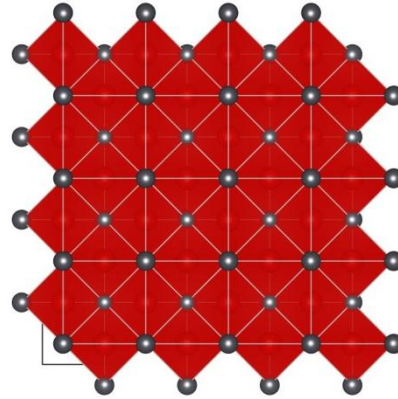
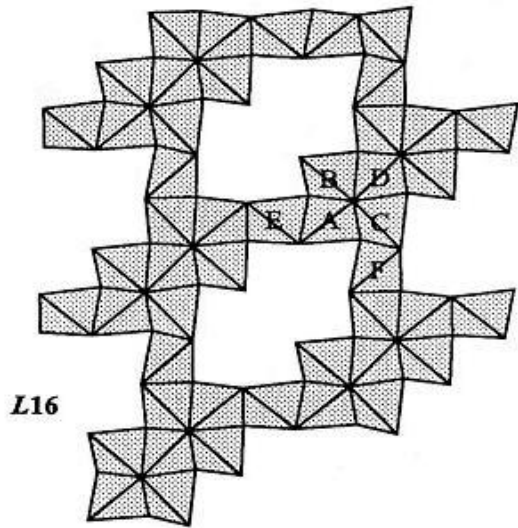
L21



L35



Слоистые комплексы, родственные литаргитовому



Каркасные анионцентрированные структуры

На сегодняшний день известно около полусотни видов каркасов.

Условно можно разделить на 2 группы:

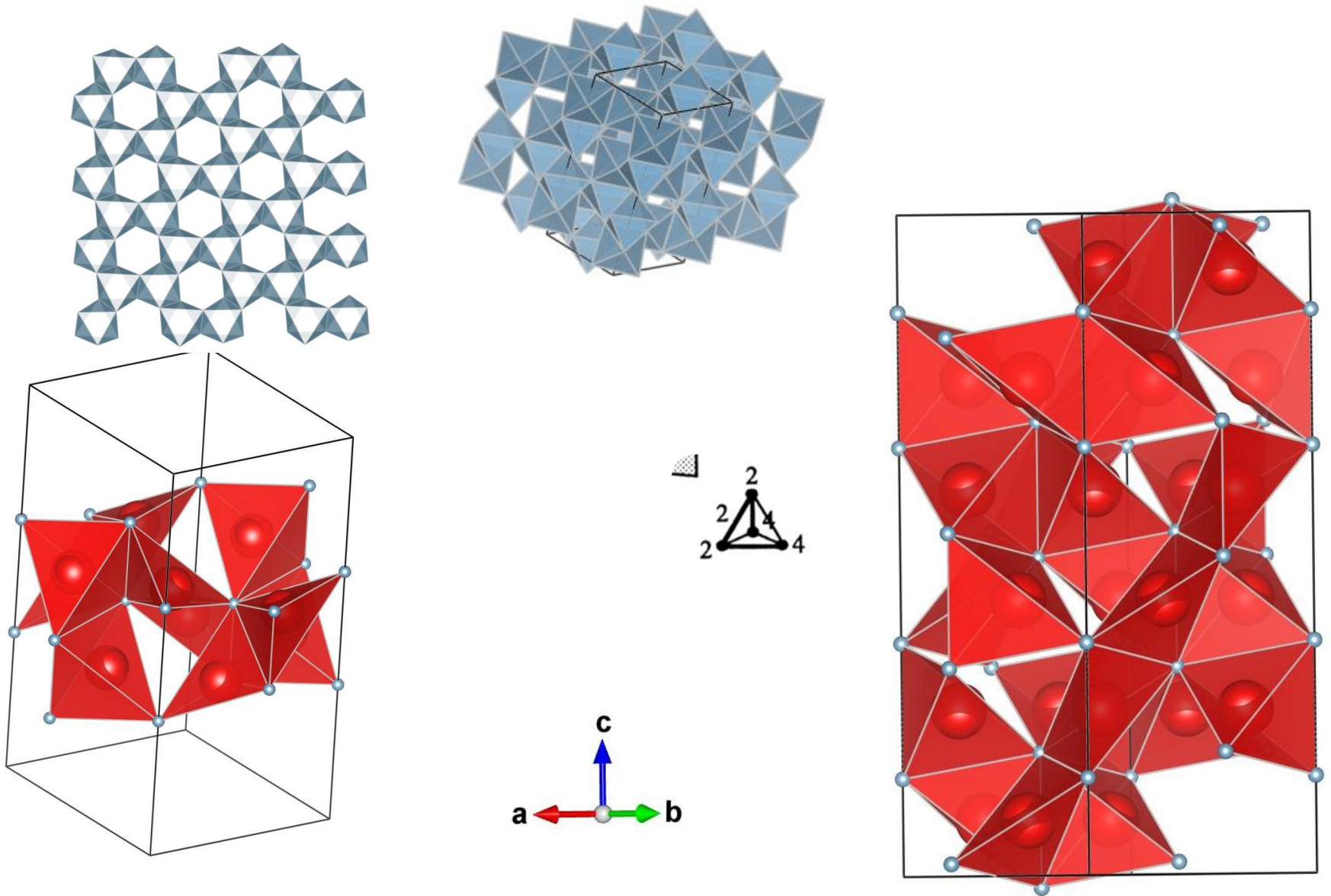
1. Общие каркасы

2. Флюоритоподобные каркасы:

-на основе супермодулей,

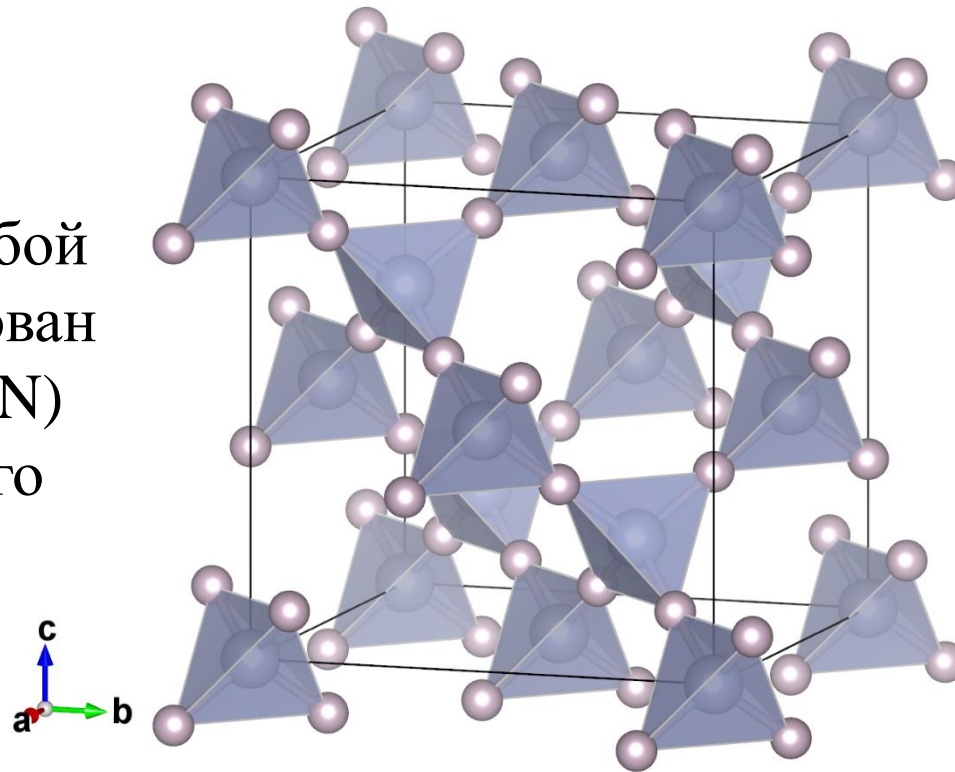
-на основе сочленения флюоритовых модулей по четверти грани

Структура корунда Al_2O_3

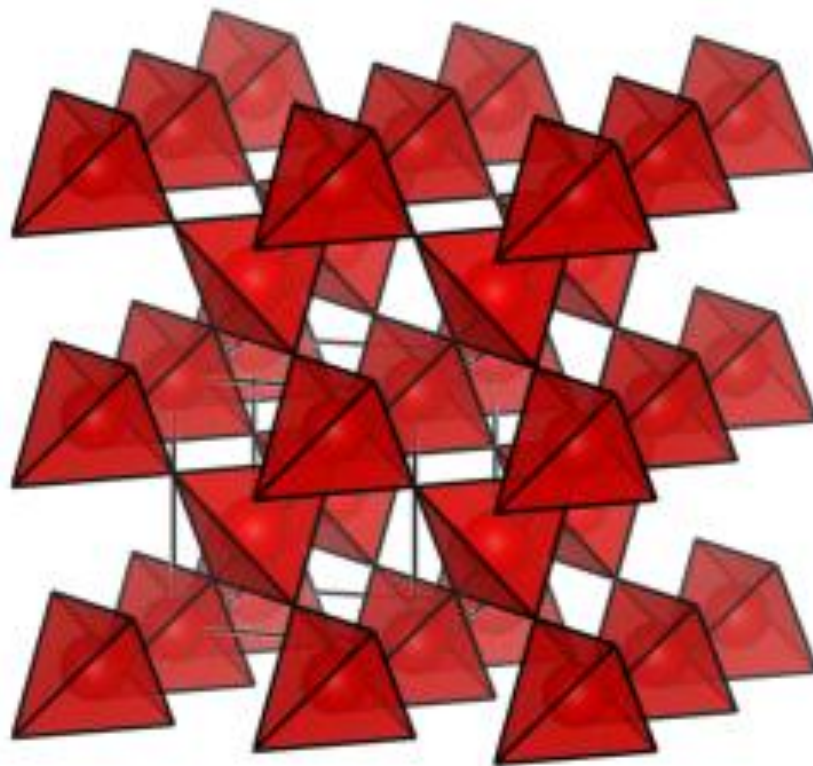


Мозезит $(\text{Hg}_2\text{N})(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{MoO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

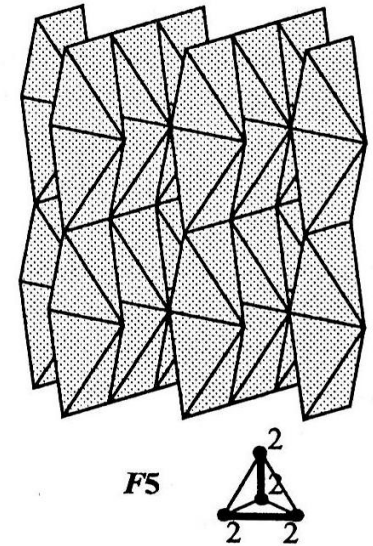
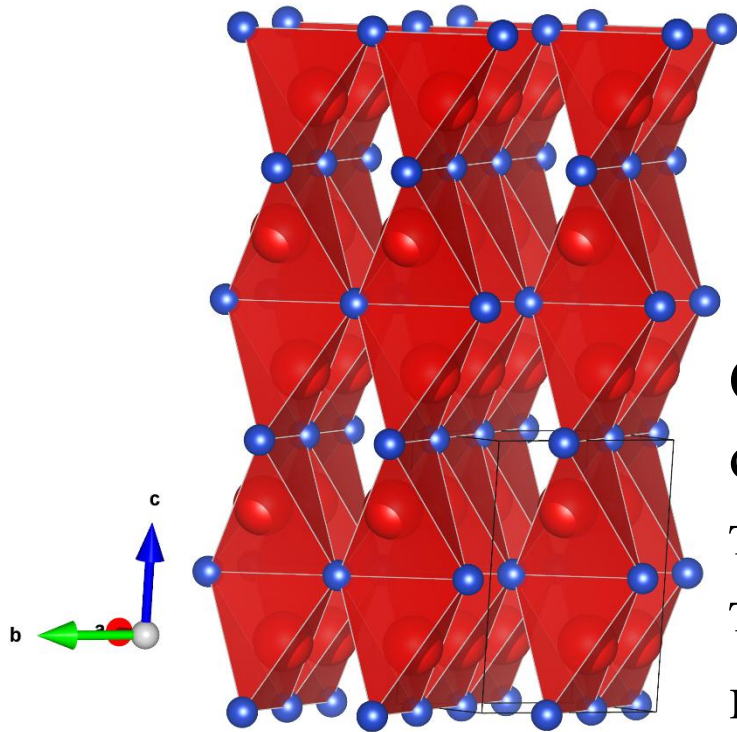
Структура
представляет собой
анионоцентрирован
ный каркас (Hg_2N)
кристобалитового
типа



Структура куприта Cu_2O

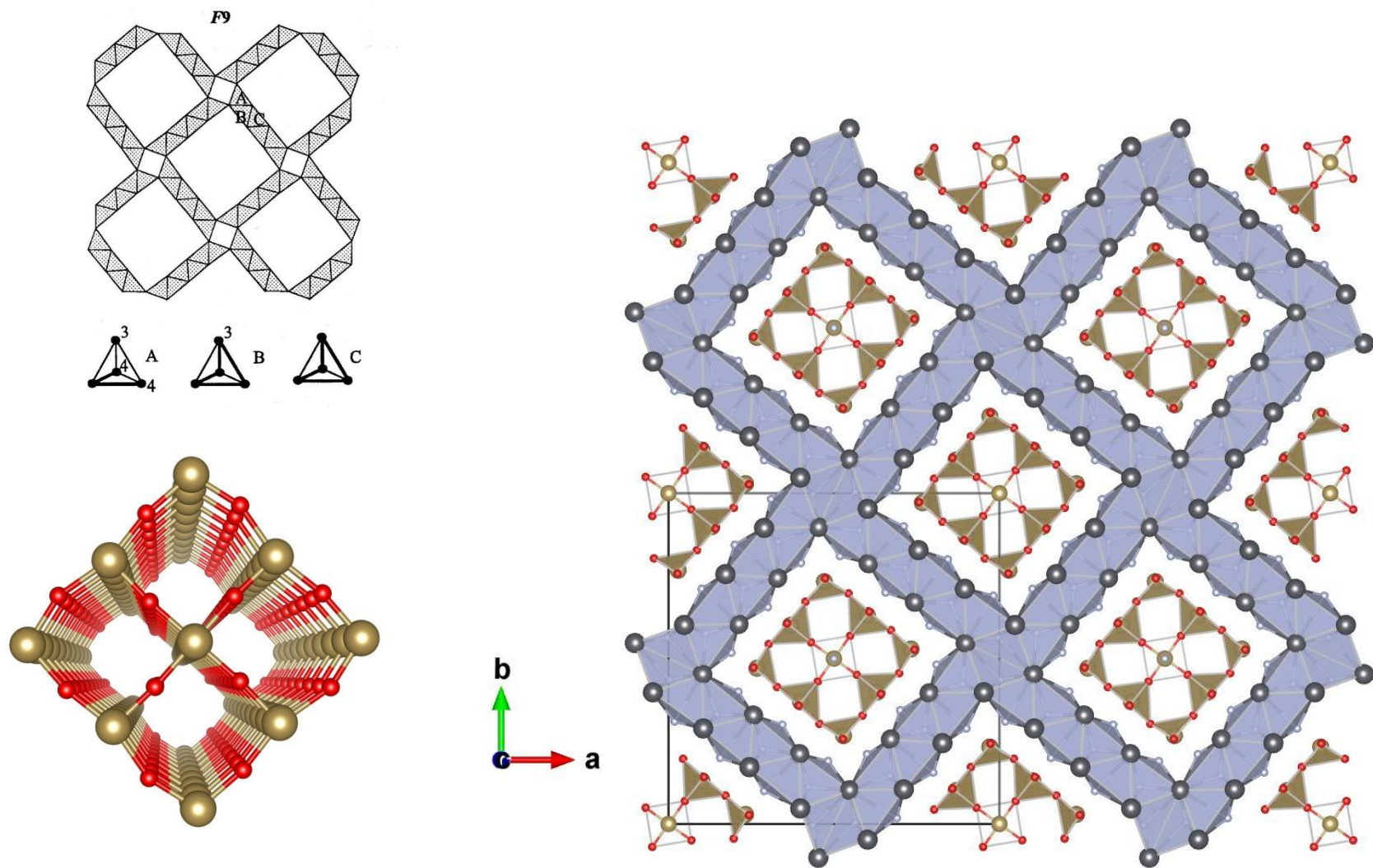


Тенорит CuO

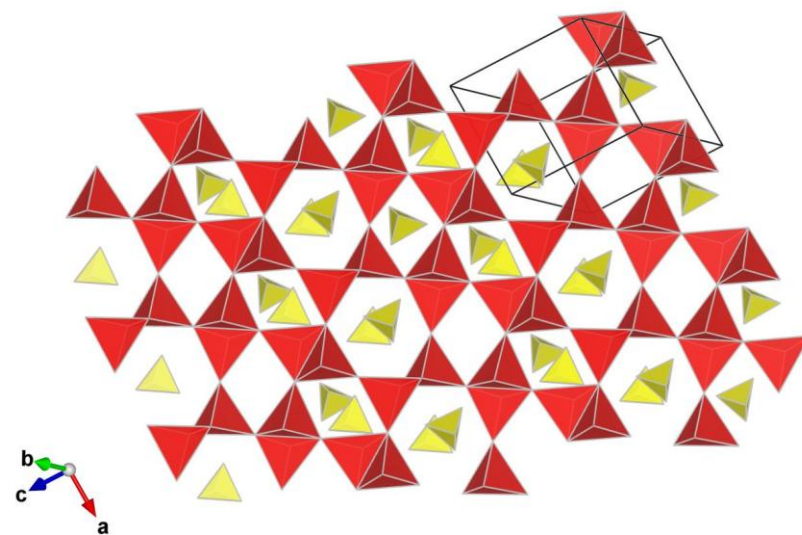
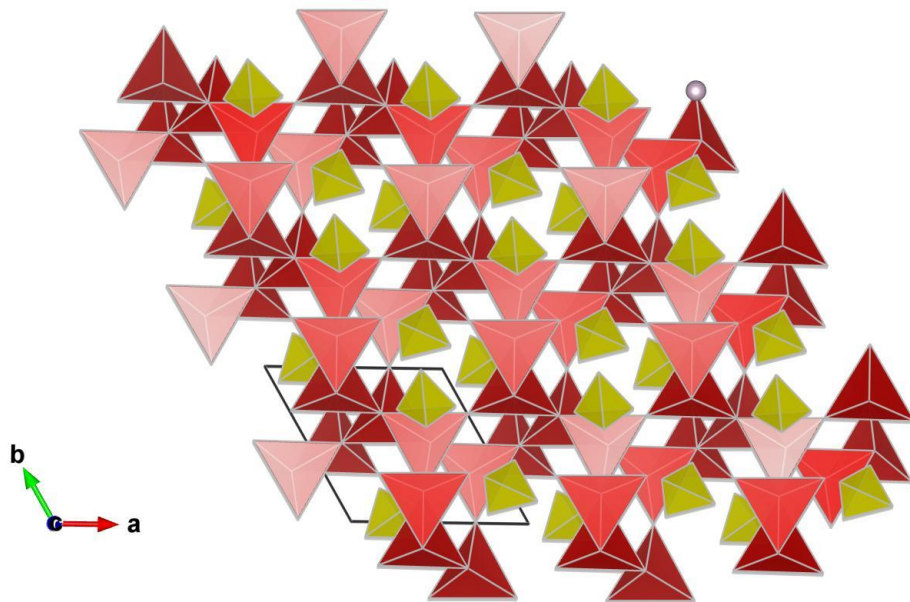


Структура представляет собой каркас оксоцентрированных тетраэдров: колонны, связанных по ребру тетраэдров объединяются в каркас через вершины обобществленных ребер.

Структура $[\text{Pb}_{12}\text{O}_{12}]\text{F}_4[\text{Ta}_9\text{F}_{13}\text{O}_{20}]$

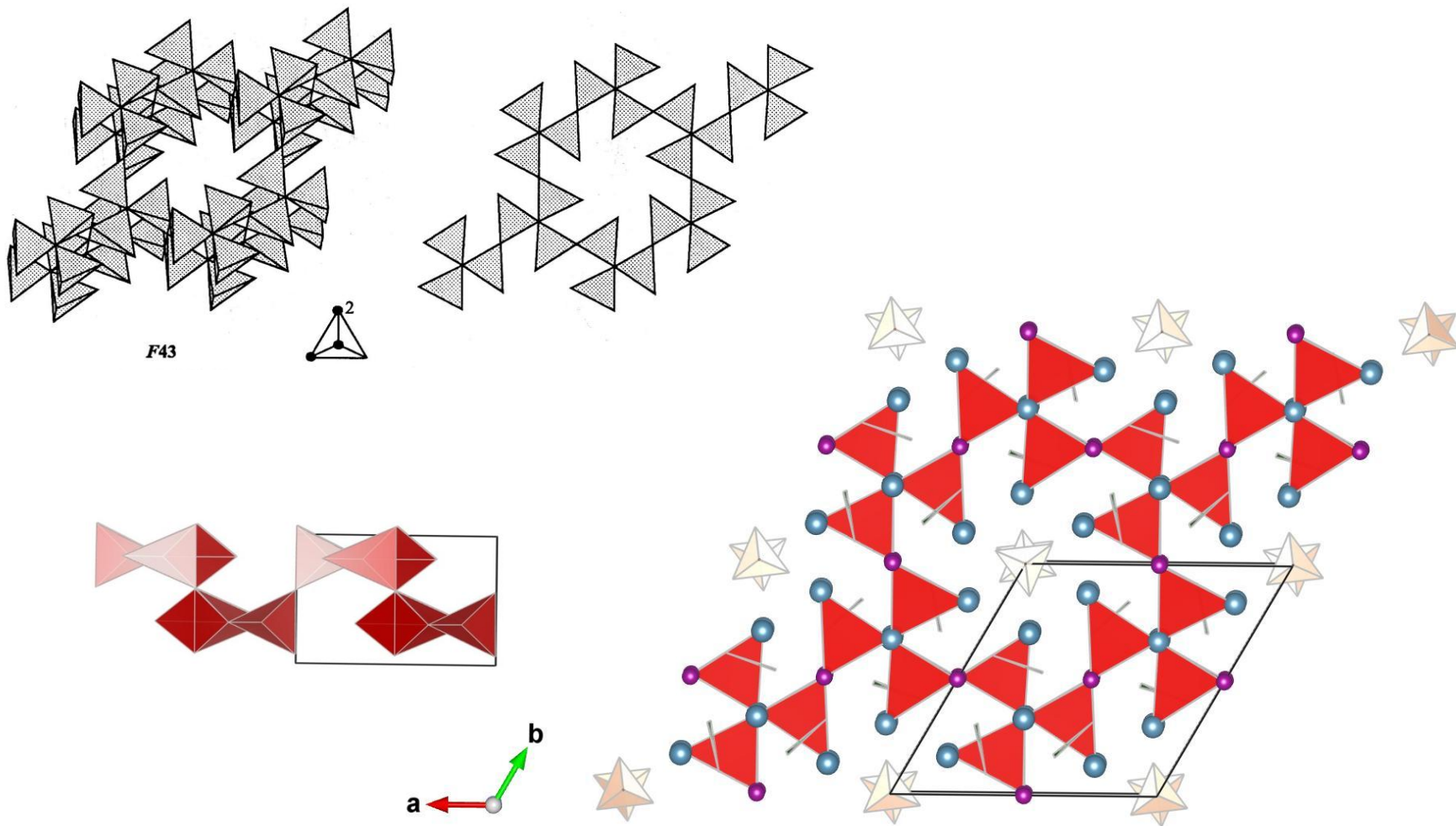


Шутеит $[O_2Hg_3]SO_4$



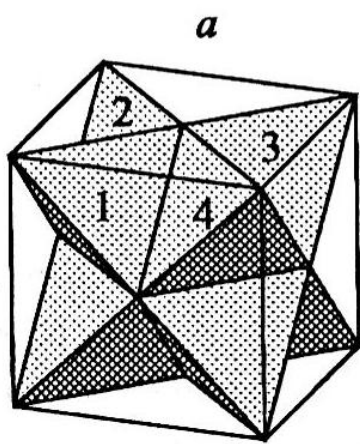
Структура годефруаита

$[\text{Ca}_8\text{Mn}_6\text{O}_6](\text{VO}_3)_6(\text{CO}_3)_2$

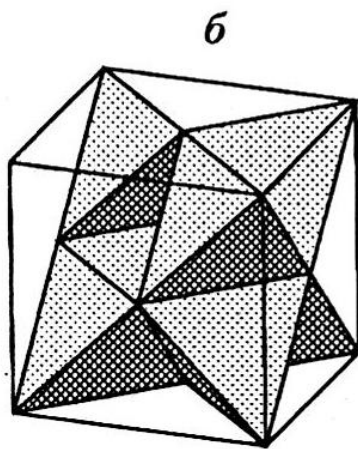


Флюоритоподобные каркасы

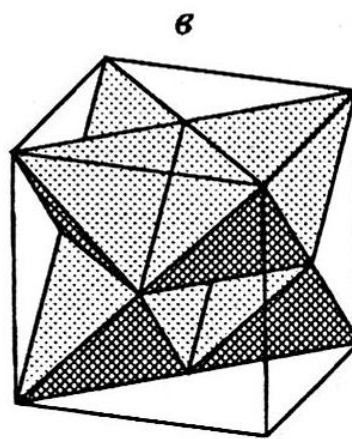
Канг и Эйринг предложили элегантный метод описания оксидов лантаноидов с переменной валентностью, основанный на использовании флюоритоподобных модулей с разным количеством вакансий.



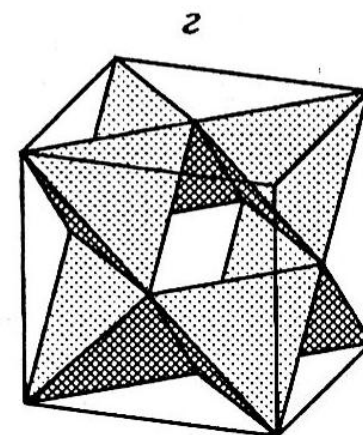
F



U^1

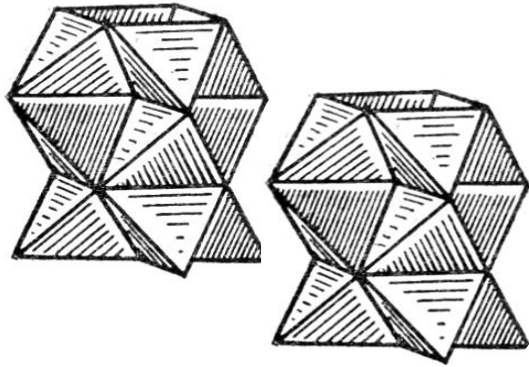
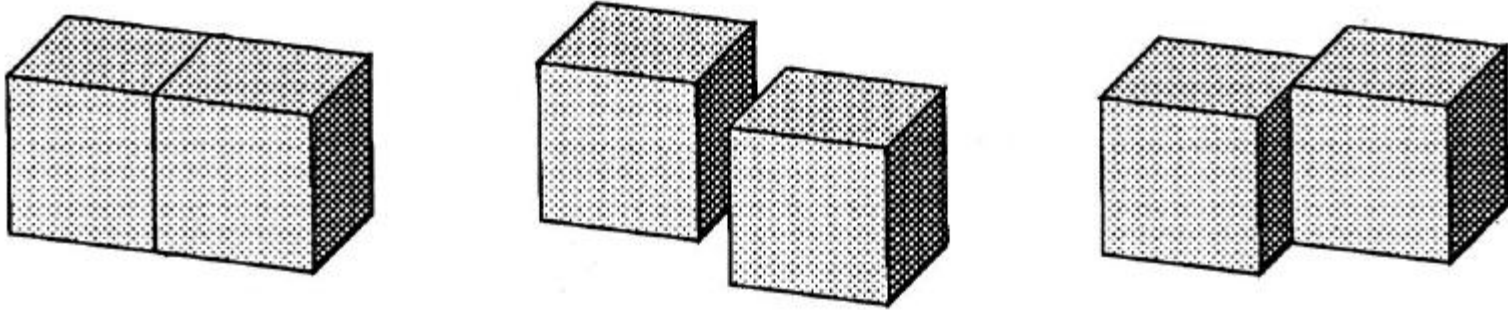


D_4



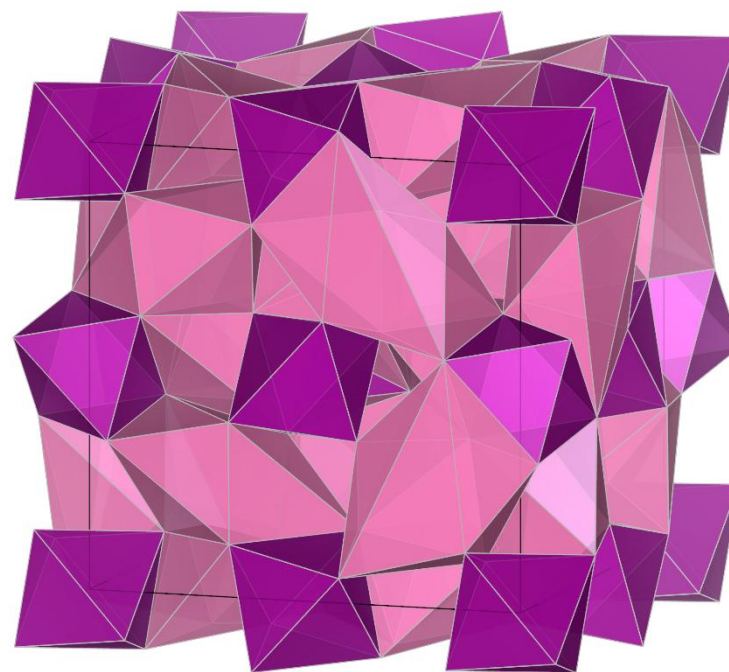
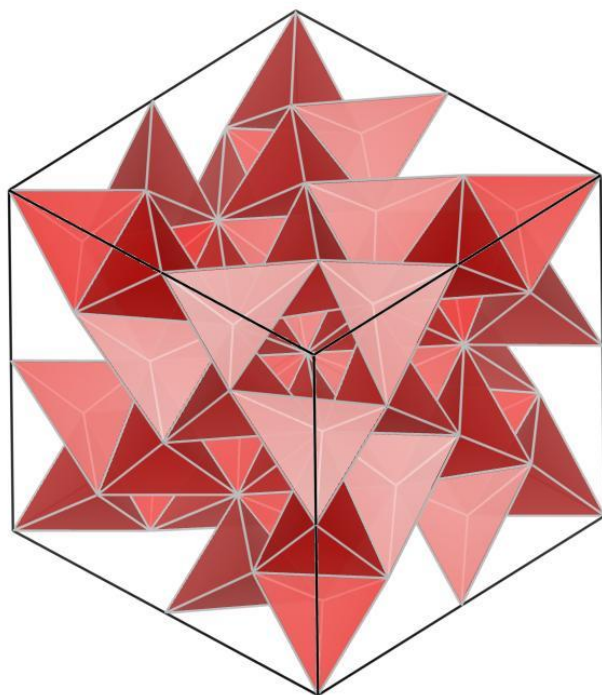
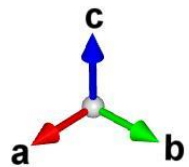
W_2^4

Способы сочленения флюоритоподобных модулей

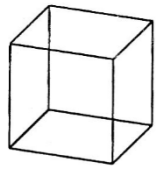


Сочленение
флюоритоподобных модулей
возможно только по четвертям
граней или по целым граням.
Иные способы несовместимы
с каркасом

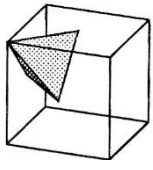
Биксбиит Mn_2O_3 в анионоцентрированном и катиноцентрированном аспекте



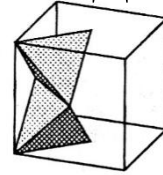
Типы флюоритоподобных модулей



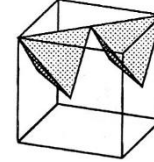
0



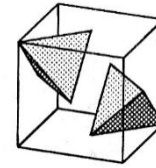
$3_W^{2,3,4}$
4



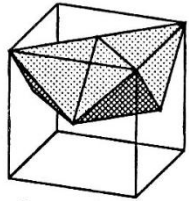
$3_W^{2,3,4}$
 $3_{2,3,4}$



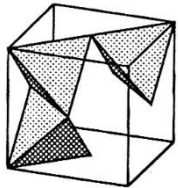
$2_W^{2,4}$
4



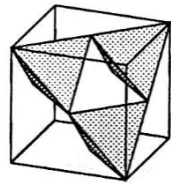
$3_W^{2,3,4}$
 $3_{2,3,4}$



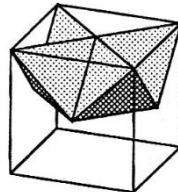
1_W^3
4



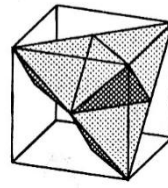
$2_W^{2,3,4}$
3



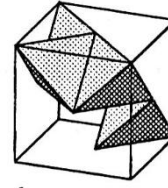
$2_W^{2,4}$
 $3_{1,2,3}$



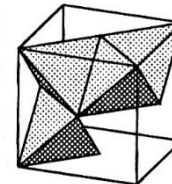
0_W
4



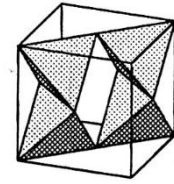
1_W^2
 $3_{1,2,3}$



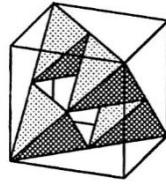
1_W^3
 $3_{1,2,4}$



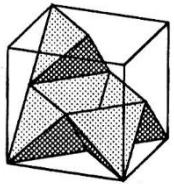
1_W^2
 $3_{2,3,4}$



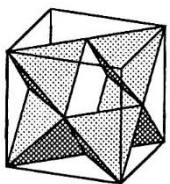
$2_W^{2,4}$
 $2_{2,4}$



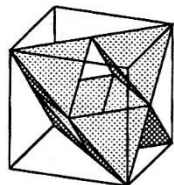
$2_W^{1,3}$
 $2_{2,4}$



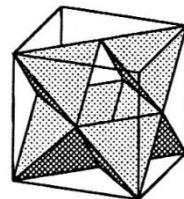
$3_W^{1,3,4}$
0



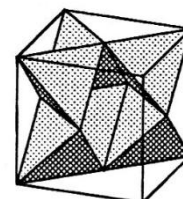
$2_W^{2,4}$
1 2



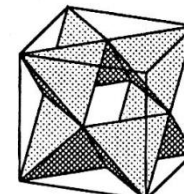
$2_W^{2,4}$
1 1



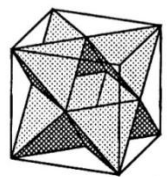
$2_W^{2,4}$
0



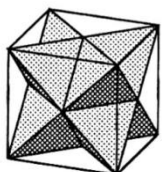
1_W^4
1 4



1_W^4
1 2



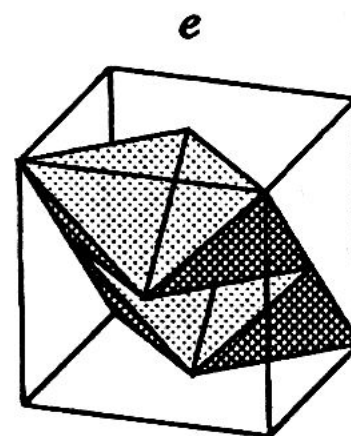
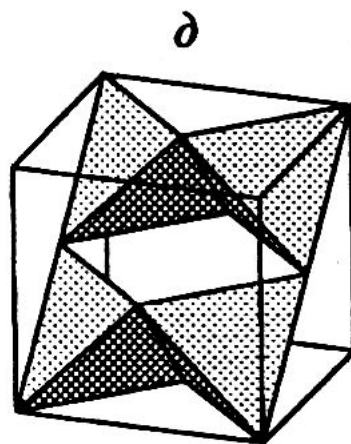
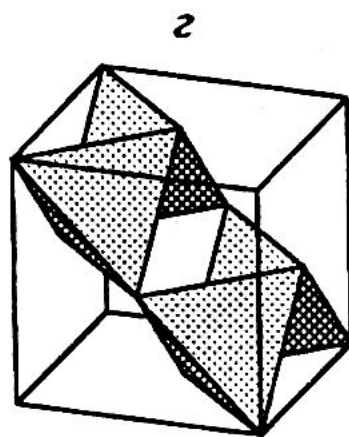
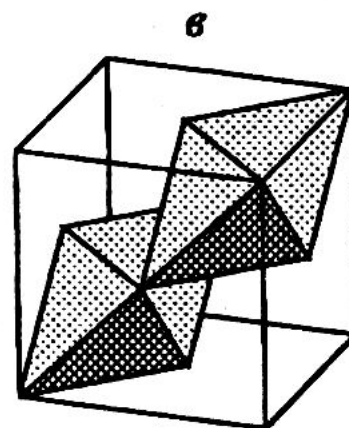
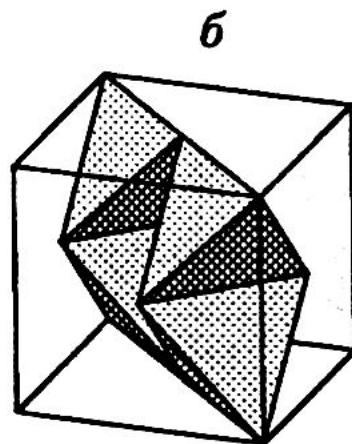
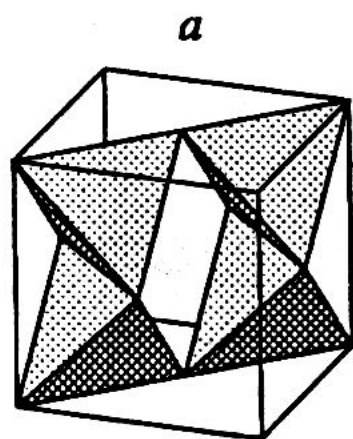
U^4



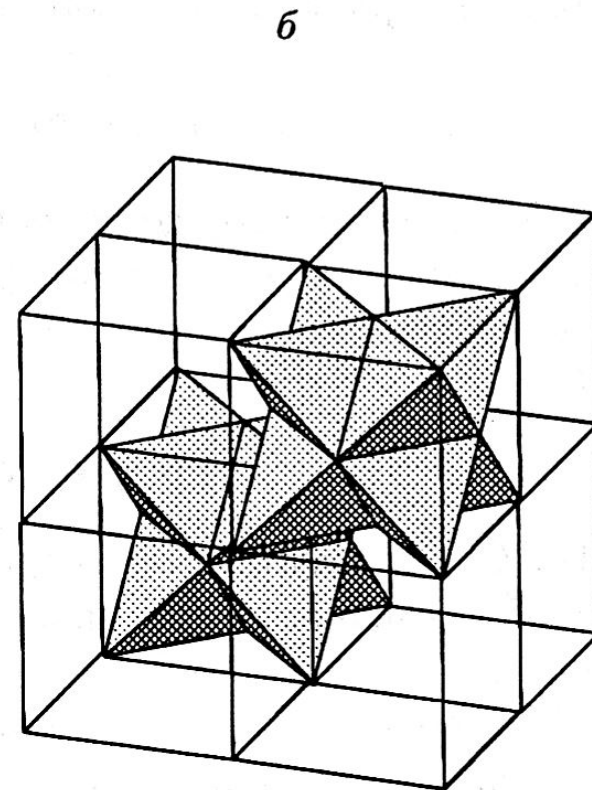
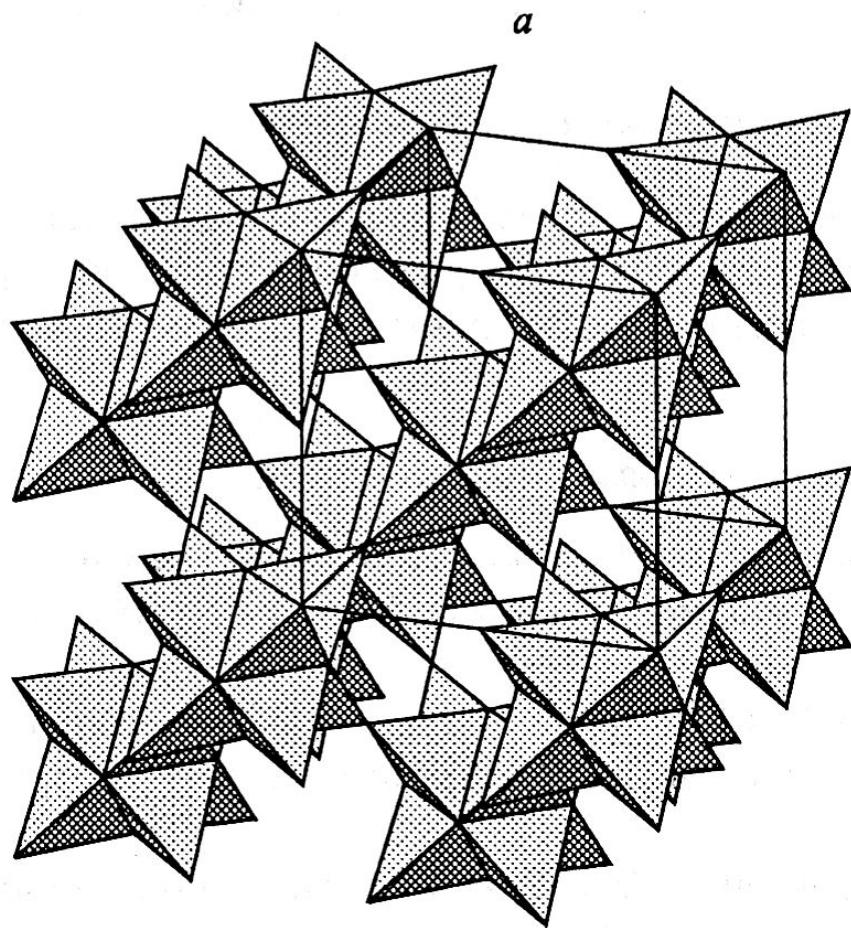
F

Всего найдено 22 оригинальных модуля. С учетом вариаций их ориентации – 280.

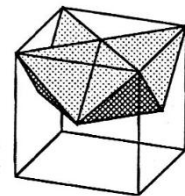
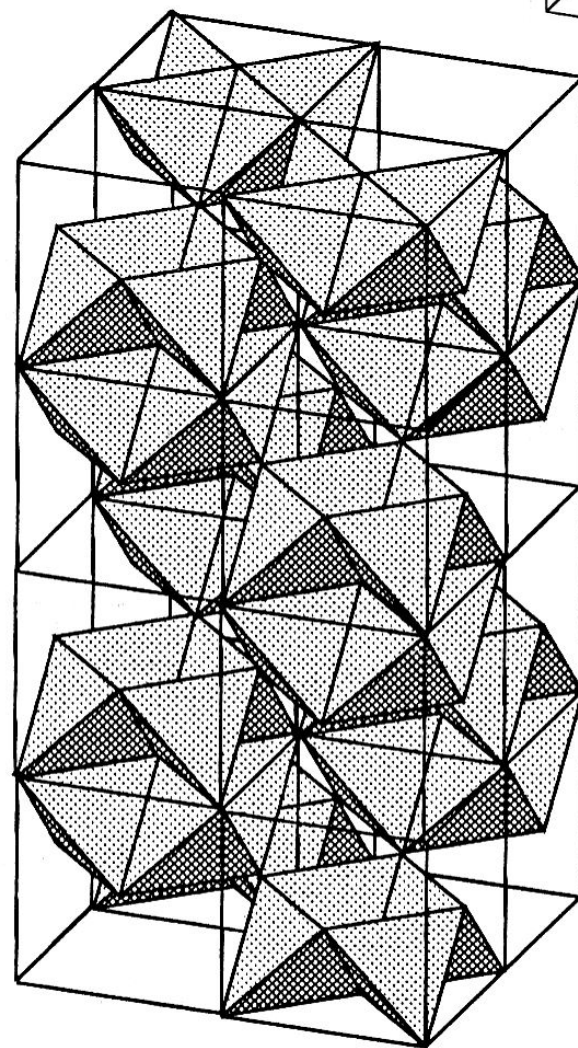
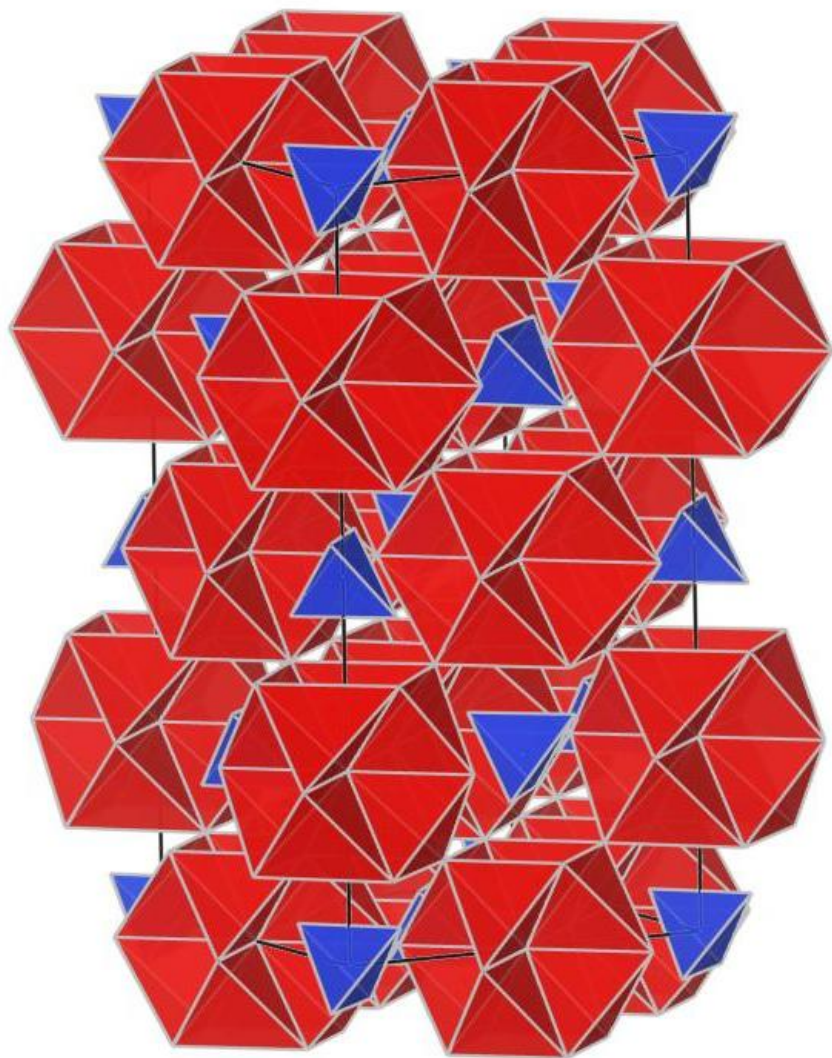
* Варианты различной ориентации



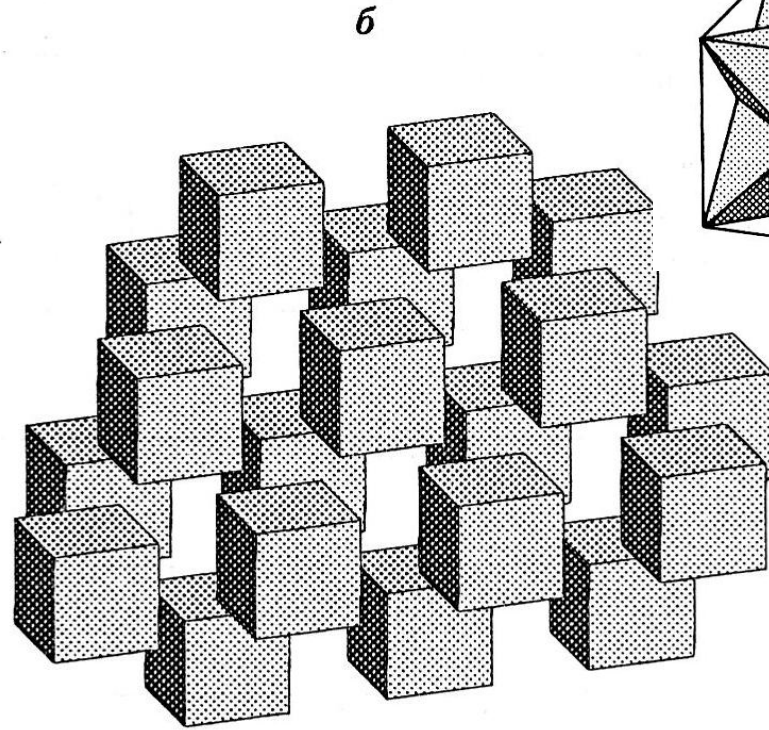
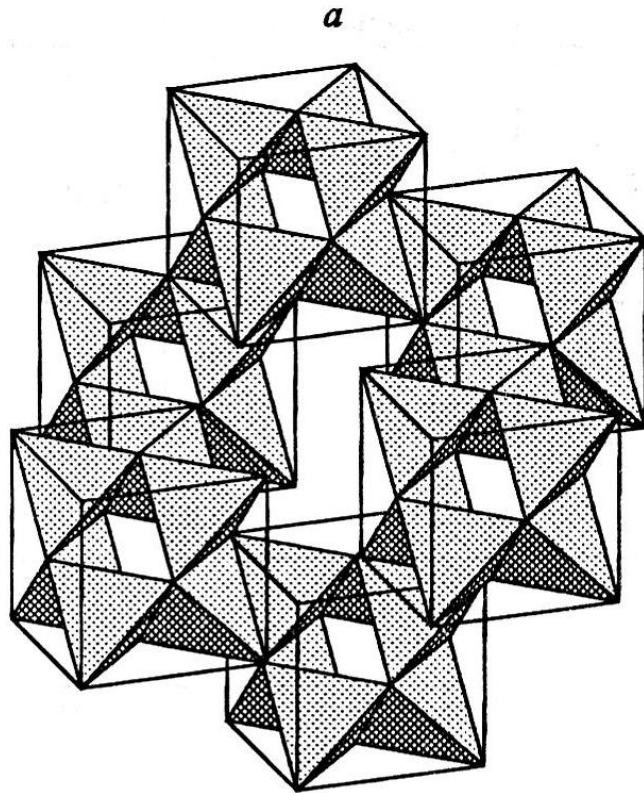
Флюоритоподобный каркас, построенный на супермодуле F в структурах $[\text{CdY}_4\text{O}_4](\text{MoO}_4)_3$ и $[\text{Nd}_5\text{O}_4](\text{MoO}_4)_3$



Флюоритоподобный каркас браунита $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ и его супермодуль

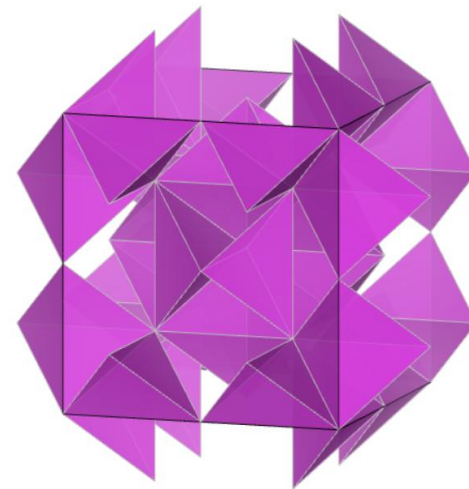
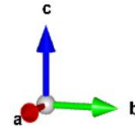
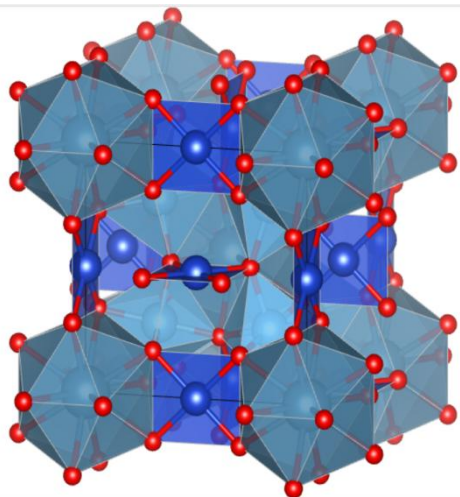
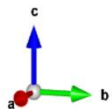


Каркасы с флюоритоподобными модулями, объединенными через четверть грани

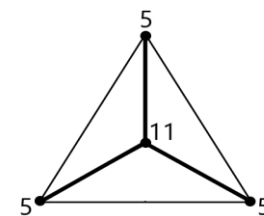
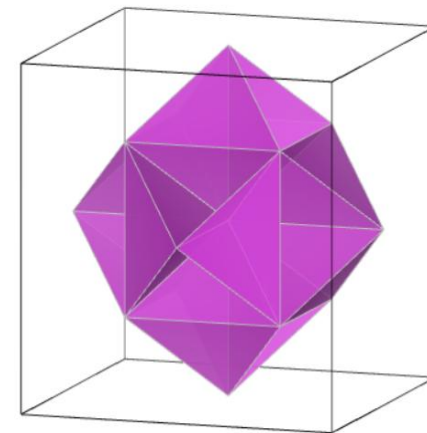


*Структура $[Tl_6O_6](TeO_6)$, : каркас биксбитовых модулей,
объединенных по четверти граней.*

CaCu₃(TiO₃)₄



Характеристика	Обозначение	-
Размерность	D	3
Тип объединения тетраэдров в комплексе	ML	1,2
Тип объединения тетраэдра	L	1,2
Формула связности	-	(26:1-26;2-3)
Диаграмма связности	-	
Отношение количества катионов к анионам	X:A	12:15
Число классов топологической эквивалентности	e ^t	1
Число классов конфигурационной эквивалентности	e ^c	1
Соотношение мощности классов конфигурационной эквивалентности	A:B:C	1



Характеристика анионцентрированных комплексов

Химическая формула	Название минерала	D	ML	M	L	P	X:A	Формула связности
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$	георгобокит	1(C)	1,2	1	1,2	2	2:5	(2: 1-1; 2-1)
PbO	литаргит	2(L)	2	1	1,2	-	1:1	(8: 1-4; 2-4)
$\text{AlO}[\text{SiO}_4]$	кианит	1(C)	1,2	2	1,2	2	1:2	(3: 1-2; 2-1)
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$	мендипит	1(C)	2	2	1,2	2	2:3	(5: 1-2; 2-3)
$(\text{Cu}[\text{Cu}_6\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl})$	набокоит	2(L)	1,2	1	1,2	-	4:7	(4: 1-2; 2-2)
$(\text{Mg,Fe})[(\text{Mg,Fe})_5\text{O}_2]\text{O}_3$	людвижит	1(C)	1	2	1	1	2:5	(3: 1-3)
$[\text{Mg}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}]\text{BO}_3$	варвикит	1(C)	2	2	1,2	1	1:2	(4: 1-2; 2-2)
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	стойберит	1(C)	1,2	2	1,2	2	2:5	(3: 1-3) (5: 1-4; 2-1)
$\text{K}_2[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$	федотовит	0(I)	2	2	2	-	1:3	(1: 2-1)

Характеристика анионцентрированных комплексов

Химическая формула	Название минерала	D	ML	M	L	P	X:A	Формула связности
$[\text{Pb}_{14}\text{O}_9](\text{VO}_4)_2\text{Cl}_4$	комбатит	2(L)	2	1	1,2	-	9:14	(5: 1-2; 2-3) (5: 1-2; 2-3) (5: 1-2; 2-3) (6: 1-2; 2-4) (4: 1-2; 2-2)
$\text{KCd}[\text{Cu}_7\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$	бернсит	0(I)	1	2	1	-	2:7	(1: 1-1)
$\text{Cu}_3\text{BiO}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}$	францисит	2(L)	1,2	1	1,2	-	1:2	(3: 1-2; 2-1)
$\text{NaBe}_4\text{OSbO}_7$	сведенборгит	0(I)	-	-	-	-	-	0
$\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_2\text{Cl}$	камчаткит	1(C)	1	1	1	2	1:3	(2: 1-2)
CuO	тенорит	3(F)	1,2	-	1,2	-	1:1	(10: 1-8, 2-2)
$\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ $((\text{Fe}^{2+})_8\text{Ti}_3\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{24})$	браунит	3(F)	2-	-	1,2	-	8:7	(8: 1-5, 2-3)
$(\text{Hg}_2\text{N})(\text{Cl},\text{SO}_4,\text{MoO}_4)$ H_2O	мозезит	3(F)	1	-	1	-	1:2	(4: 1-4)

Изучение анионноцентрированных комплексов позволяет эффективно продвигать следующие исследования:

- объяснение анизотропии физических свойств;
- синтез соединений методом газотранспортных реакций, перенос металлов в которых осуществляется в виде анионноцентрированных комплексов;
- изучение форм переноса токсичных элементов (особенно Pb^{2+}) водными растворами в условиях земной поверхности в виде полиядерных оксо- и гидрокомплексов;
- моделирование эксгаляционных процессов в ракурсе реконструкции древних процессов;
- моделирование процессов разогрева терриконов (отвалов) угольной добывающей промышленности, сходных с эксгаляционными и фумарольными;
- объяснение некоторых аспектов конвертерных процессов, происходящих при продувке чистым кислородом чугуна.