

Кристаллохимия анионоцентрированных комплексов

Структура курса:

28 часов аудиторных занятий

Зачет

Занятие 1

Исторический аспект рассмотрения кристаллических структур в полиэдрах.

Основные типы полиэдров способы их выделения.
Анионоцентрированный подход. Его исторические вехи.

Почему же тетраэдры?

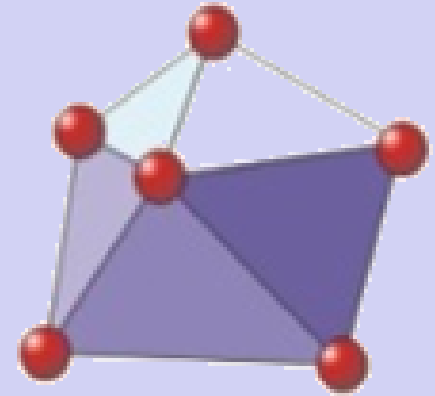
Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии чаще всего прибегают к разбиению полной картины распределения атомов на отдельные фрагменты, где главная роль отводится ближайшему координационному окружению атомной частицы.

Этот подход, который можно назвать стереохимическим, использует два основных понятия - *координационный полиэдр* (КП) и *координационное число* (КЧ).

Необходимость введения термина «координационное число» возникла в конце XIX века, когда химики столкнулись с тем, что число связей, образуемых атомом, может отличаться и даже превышать его формальную валентность.






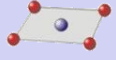
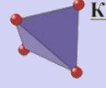







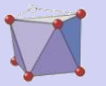
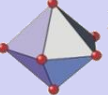
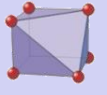
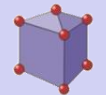
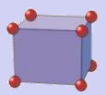






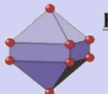
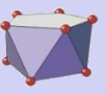

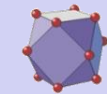
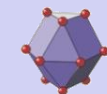

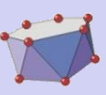
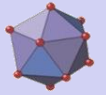

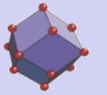
Координационное число – это число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в кристалле. Достаточно простое определение не всегда легко реализуется. Для сложных случаев существуют расчетные методы определения КЧ. (Блатов, Сережкин)

Если речь идет о КЧ иона, то имеется в виду число ближайших ионов с зарядами противоположного знака. Таким образом, главным критерием, используемым при расчете КЧ, является межатомное расстояние. Тем не менее, во многих случаях этот критерий оказывается вполне работоспособным.



Координационный полиэдр – многогранник ребрами которого являются линии, соединяющие центры атомов, составляющих ближайшее окружение данного атома.

Вполне допустимо также аналогичное по смыслу название *координационный многогранник (КМ)*.

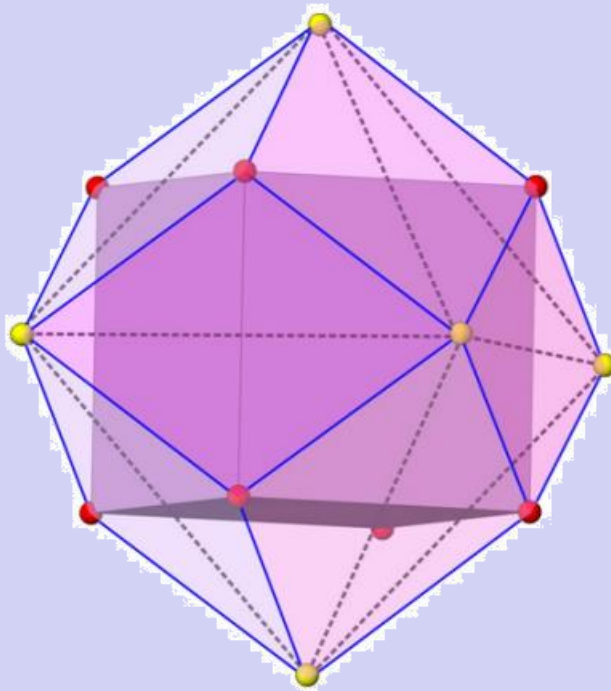
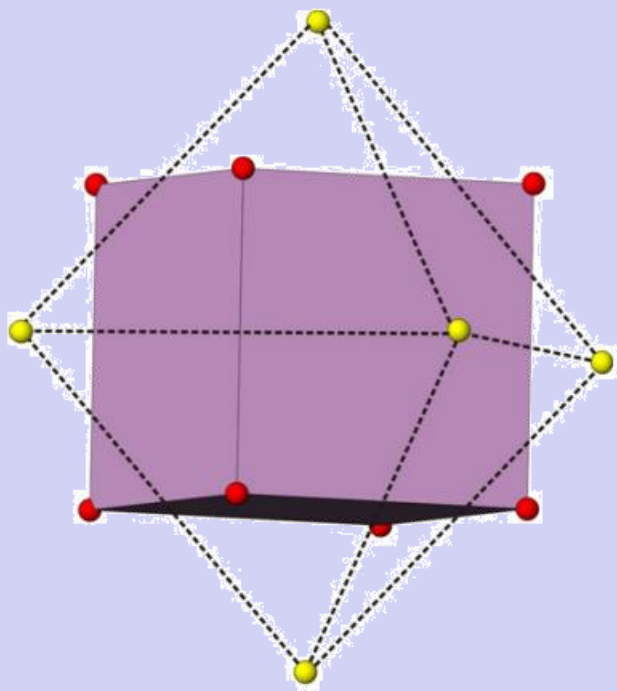
<p>КЧ=1</p>  <p>Гантель (из 1 сорта атомов)</p> <p>I_2, FeS_2</p> <p><i>a</i></p>	<p>КЧ=2</p>  <p>Гантель</p> <p>Cu_2O, CO_2</p> <p><i>б</i></p>	<p>КЧ=2</p>  <p>Уголок</p> <p>H_2O</p> <p><i>в</i></p>	<p>КЧ=3</p>  <p>Треугольник</p> <p>$[CO_3], [BO_3]$</p> <p><i>г</i></p>	<p>КЧ=3</p>  <p>Треугольный зонтичный полиэдр</p> <p>CdI_2, MoS_2</p> <p><i>д</i></p>
<p>КЧ=4</p>  <p>Квадрат</p> <p>$[CuO_4], PtS$</p> <p><i>e</i></p>	<p>КЧ=4</p>  <p>Тетраэдр</p> <p>$[SiO_4], [BO_4], [PO_4], [SO_4]$</p> <p><i>ж</i></p>	<p>КЧ=5</p>  <p>Полуоктаэдр (тетрагональная пирамида)</p> <p>NiS - миллерит</p> <p><i>з</i></p>	<p>КЧ=5</p>  <p>Треугольная бипирамида</p> <p>K_2ZrF_6</p> <p><i>и</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Октаэдр (тетрагональная бипирамида)</p> <p>$TiO_2, FeS_2, NiAs, Al_2O_3$</p> <p><i>й</i></p>
<p>КЧ=6</p>  <p>Треугольная призма</p> <p>$NiAs, MoS_2$</p> <p><i>к</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Уплощенный октаэдр (куб, усеченный по телесной диагонали)</p> <p>As_2O_3 арсенолит</p> <p><i>л</i></p>	<p>КЧ=6</p>  <p>Шестиугольник с квадратной гранью (Mn, Fe)$_2O_4$ (биксбит)</p> <p><i>м</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Одношапочный октаэдр</p> <p>$PbBi_2S_4$</p> <p><i>н</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Усеченная квадратная антипризма</p> <p>Ni_4B_7</p> <p><i>о</i></p>
<p>КЧ=7</p>  <p>Пентагональная бипирамида</p> <p>$PaCl_7$</p> <p><i>п</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Куб, усеченный по 1-ой вершине</p> <p>ZrO_2 (бадделит)</p> <p><i>р</i></p>	<p>КЧ=7</p>  <p>Одношапочная треугольная призма</p> <p>$CaMg[B_2O_7]$</p> <p><i>с</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Куб (тетрагональная призма)</p> <p>CaF_2 (флюорит)</p> <p><i>т</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Куб Томпсона (квадратная антипризма)</p> <p>$Al_2B_3[SiO_4]_3$ (гранаты)</p> <p><i>у</i></p>
<p>КЧ=8</p>  <p>Додекаэдр Симанса</p> <p>$ZrSiO_4$ (ширкон)</p> <p><i>ф</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Двухшапочная треугольная призма</p> <p>Ca (в ряде боратов)</p> <p><i>х</i></p>	<p>КЧ=8</p>  <p>Треугольная бипирамида с 2-мя расщепленными вершинами</p> <p>Th_3P_4</p> <p><i>ц</i></p>	<p>КЧ=9</p>  <p>Одношапочный куб Томпсона</p> <p>$Ca_2[B_5O_{13}(OH)_2]$</p> <p><i>ч</i></p>	<p>КЧ=9</p>  <p>Трехшапочная треугольная призма</p> <p>$La[IO_3]_3$</p> <p><i>ш</i></p>
<p>КЧ=10</p>  <p>Двухшапочная тетрагональная призма</p> <p>CaC_2</p> <p><i>щ</i></p>	<p>КЧ=10</p>  <p>Дважды косоусеченный икосаэдр</p> <p>$MnAl_{10}$</p> <p><i>ь</i></p>	<p>КЧ=11</p>  <p>Усеченный икосаэдр</p> <p>Fe_2Al_{11}</p> <p><i>ы</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Кубоктаэдр</p> <p>Cu, Ag</p> <p><i>ь</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Гексагональный кубоктаэдр</p> <p>Mg, He</p> <p><i>э</i></p>
<p>КЧ=12</p>  <p>Лавесовский (усеченный) тетраэдр</p> <p>$MgCu_2, MgZn_2$ (фазы Лавеса)</p> <p><i>ю</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Гексагональная антипризма</p> <p>Cs (в берилле)</p> <p><i>я</i></p>	<p>КЧ=12</p>  <p>Икосаэдр</p> <p>AlB_{12}</p> <p><i>аа</i></p>	<p>КЧ=12-16</p>  <p>Полиэдры Франка-Каспера (Интерметаллиды с близкими <i>r</i>)</p> <p><i>аб</i></p>	<p>КЧ=14</p>  <p>Ромбоэдр</p> <p>α-Fe, BiF_3</p> <p><i>ав</i></p>

Наиболее типичные координационные многогранники в неорганических структурах с различными координационными числами.

Лиганды в формуле выделены **красным цветом**, а центральный атом показан **синим**.

В квадратных скобках показаны устойчивые структурные фрагменты.

Не всегда определение координационного числа простая задача, даже для высокосимметричных структур

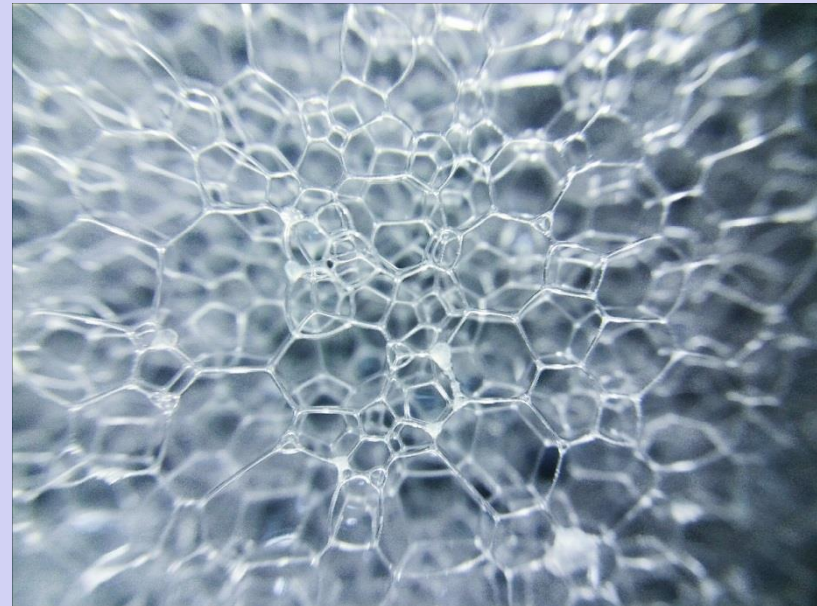


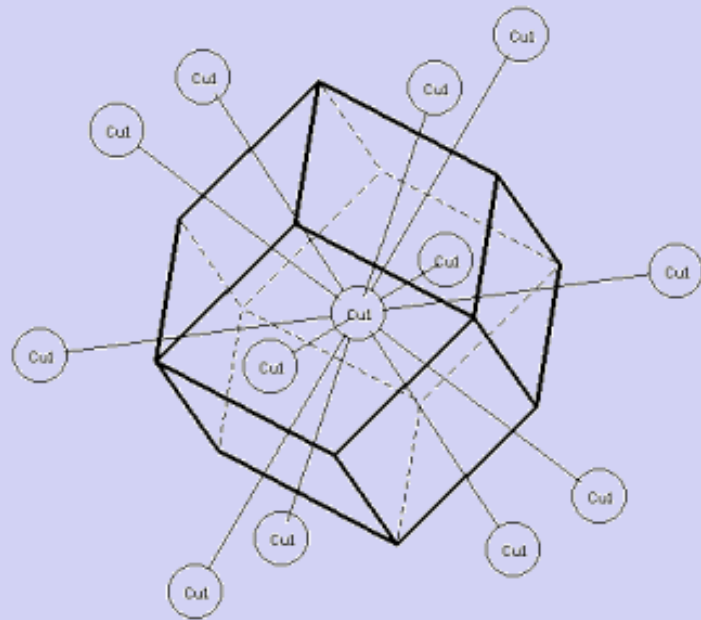
Генезис
ромбододекаэдра
как сочетание
вершин куба и
октаэдра

Структура α -Fe: координационное число 8+6

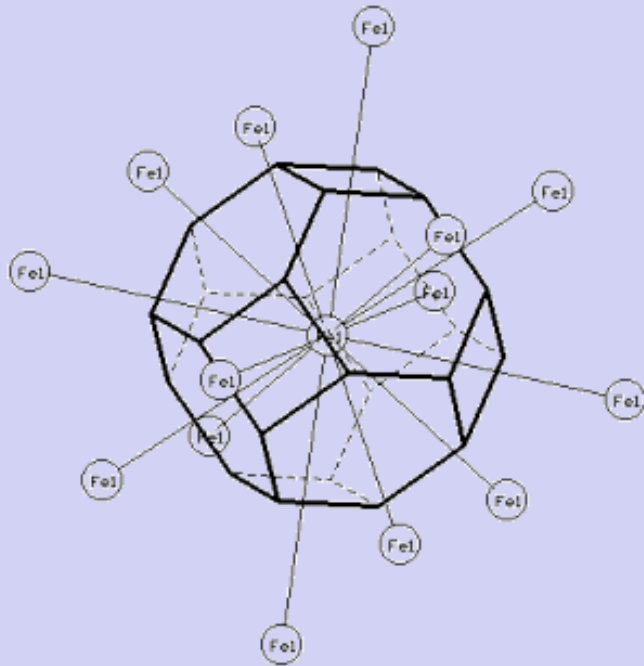
Современные представления о
способах определения эффективных
координационных чисел.

Полиэдры Вороного-Дирихле и
разбиение Делоне





Долгое время считалось, что полиэдры Вороного-Дирихле при построении которых любой отрезок, соединяющий центры двух соседних атомов, разрезается плоскостью, проходящей точно через центр отрезка, можно корректно использовать при кристаллохимическом анализе только кристаллов с эквивалентными атомами.



В частности, в структурах простых веществ полиэдр Вороного-Дирихле можно считать областью действия определенного атома, так как любая точка этой области располагается ближе к «своему» атому, чем к любому соседнему.

Однако в последнее время этот подход был обоснованно с успехом применен и на различные химические соединения.

Каждая грань полиэдра Вороного-Дирихле соответствует одному парному межатомному взаимодействию, которое, можно охарактеризовать тремя количественными параметрами:

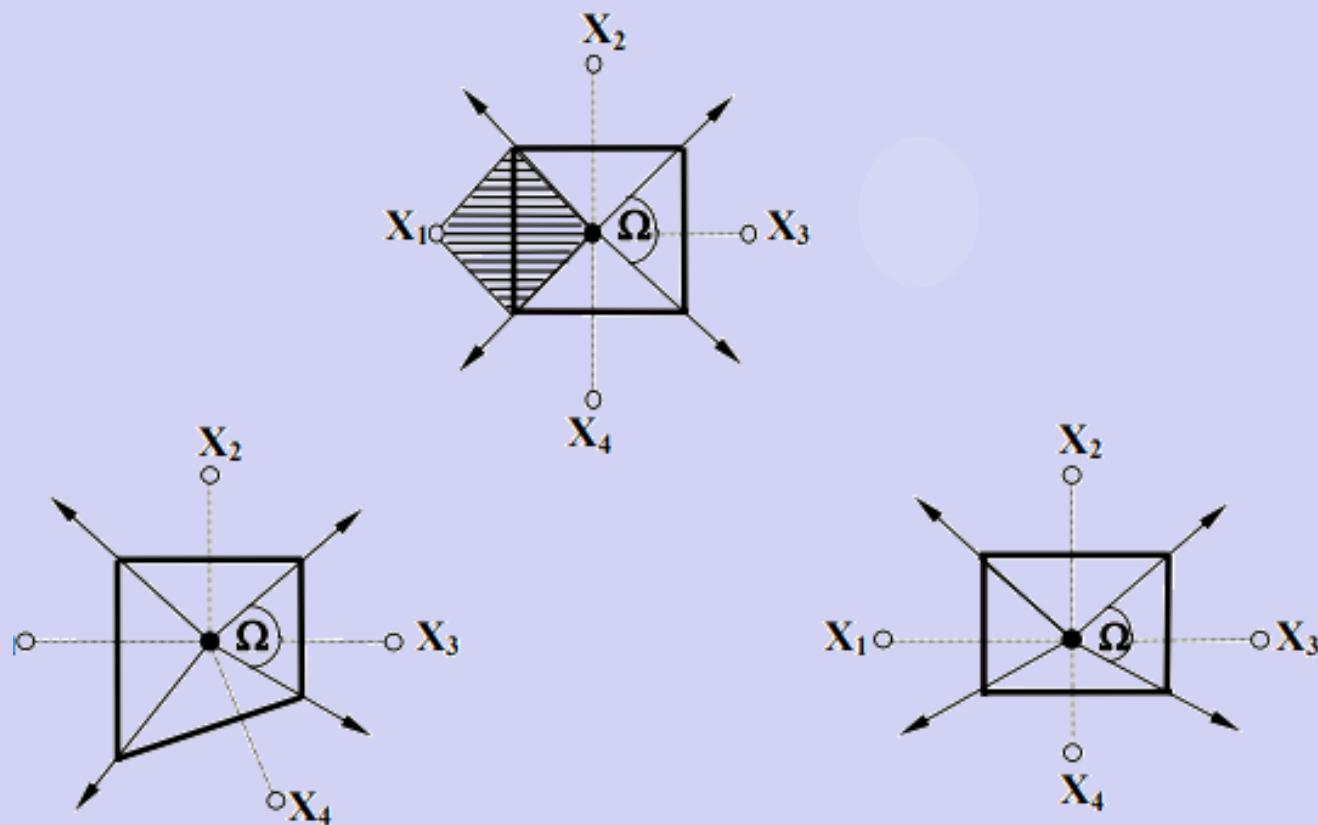
величиной площади общей грани (S) полиэдров Вороного-Дирихле соседних атомов A и B ,

значением телесного угла (Ω), под которым общая грань полиэдра Вороного-Дирихле атомов видна из точки A (B),

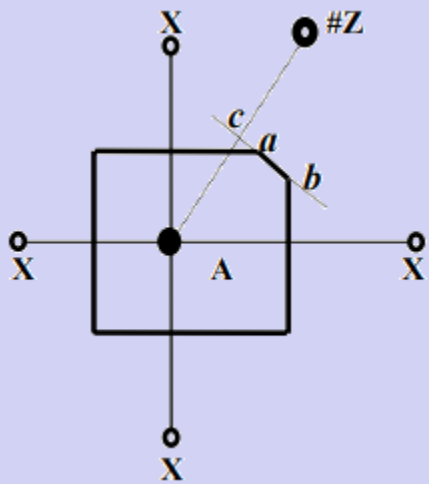
объемом бипирамиды (V), в основании которой лежит общая грань полиэдров Вороного-Дирихле атомов A и B , а центры атомов A и B находятся в апикальных позициях бипирамиды.

В структуре кристалла сумма телесных углов Ω_i , отвечающих всем парным межатомным взаимодействиям некоторого атома равна 4π (в стерadiansах).

Двумерные аналоги полиэдров Вороного-Дирихле



Параметры связи, основанные на размерах граней полиэдров Вороного-Дирихле чувствительно реагируют на малейшее изменение взаимного расположения атомов, в отличие от длины связи.



В рамках *стереоатомной* модели разумным критерием наличия межатомного взаимодействия между атомом и его соседями X является условие, что величина телесного угла соответствующей грани полиэдра Вороного-Дирихле имеет ненулевое значение ($\Omega_{A-X} > 0$).

Атомы X, удовлетворяющие этому требованию называются *атомами окружения*.

При этом атомы окружения можно разделить на два типа.

Атомы X, для которых центры отрезков A-X лежат на поверхности полиэдра Вороного-Дирихле атома A, считаются *прямыми соседями атома A*.

Атомы X, для которых центры отрезков A-X не лежат на поверхности полиэдра Вороного-Дирихле атома A, носят название *непрямых соседей атома A*.

Метод пересекающихся сфер

для определения эффективных координационных чисел.

К достоинствам метода следует отнести, во-первых, его пригодность для анализа соединений любого состава и строения, включая простые вещества.

Во-вторых, он дает возможность на основании только структурных данных делать достаточно обоснованные заключения о наличии сильных химических связей между атомами.

И, наконец, метод позволяет получать однозначные результаты о КЧ атомов, не зависящие от субъективных оценок и допущений.

Рассмотрим основные положения этого метода. Любой атом, в рамках этого метода, характеризуется двумя радиусами. Одним из них является фиксированный для каждого сорта атомов радиусом Слейтера r_C . Как было неоднократно показано, объем полиэдров Вороного-Дирихле (r_{CD}) атомов А, находящихся в определенном валентном состоянии в окружении атомов Х практически не зависит от КЧ атома А.

Такое примерное постоянство объема полиэдров Вороного-Дирихле ($V_{ПВД}$), подтверждено в настоящее время данными о структурах сотен тысяч соединений, содержащихся в постоянно пополняющихся базах кристаллических структур.

Это позволяет дополнительно моделировать атом в структуре кристалла способной деформироваться сферой радиуса $r_{\text{сд}}$ (*радиус сферического домена*), который определяется соотношением:

$$V_{\text{пвд}} = (4/3) \pi r_{\text{сд}}^3.$$

Таким образом, величина $r_{\text{сд}}$ зависит как от природы атомов окружения, так и от их взаимного пространственного расположения

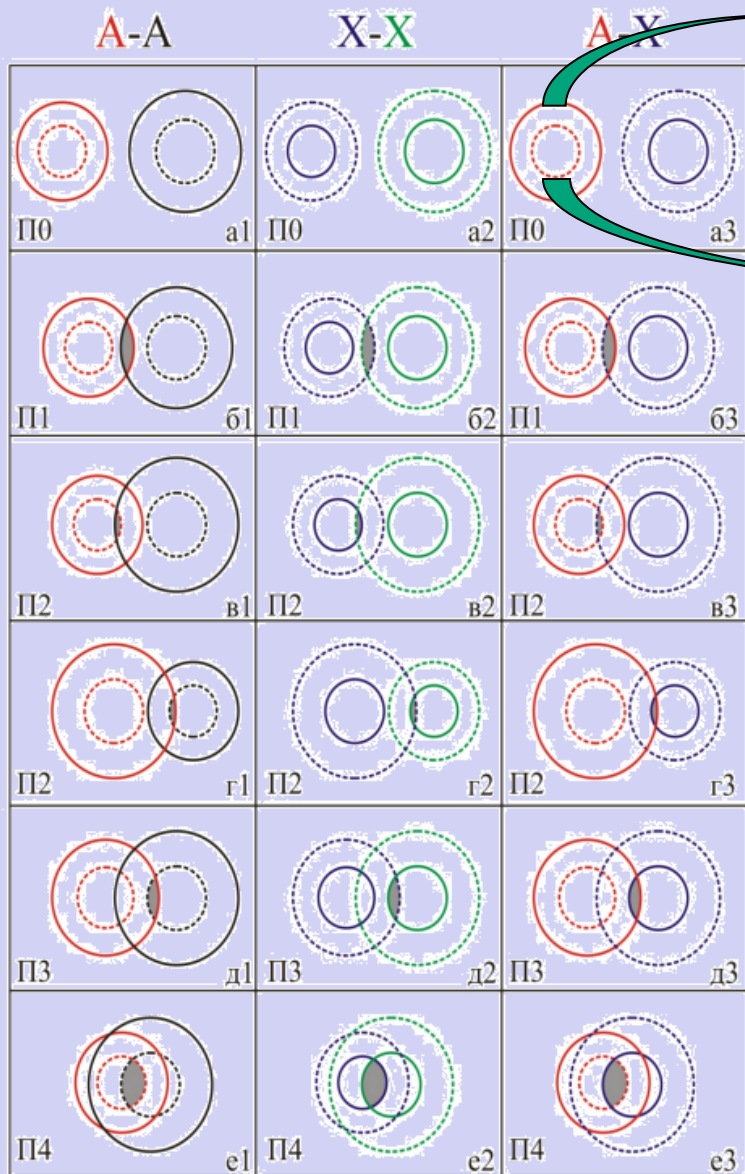
Как показал проведенный анализ многочисленных имеющихся к настоящему времени данных о строении кристаллов, чаще $r_{\text{СД}} - r_{\text{С}} > 0$, хотя обратные случаи тоже достаточно распространены.

Поэтому ниже рассматриваются все возможные варианты взаимодействий А-А, Х-Х и А-Х с которыми можно столкнуться при анализе кристаллической структуры. Примем как данное, что А и Х - атомы разной химической природы (обладающие разными наборами $r_{\text{СД}}$ и $r_{\text{С}}$).

Как второе допущение примем что для атома А $r_{\text{сд}} < r_{\text{с}}$, а для атома Х, наоборот, $r_{\text{сд}} > r_{\text{с}}$. Тогда все возможные варианты парного взаимодействия можно описать схемой, представленной на рис.

На рисунке для каждого атома, сплошной линией обозначена сфера радиуса $r_{\text{с}}$, а пунктирной - $r_{\text{сд}}$. Заштрихованы области пересечения сфер соседних атомов. Индекс в обозначении типа перекрывания в левом нижнем углу каждой ячейки указывает суммарное число реализовавшихся парных пересечений, количество которых реально может изменяться от 0 (тип П0) до 4 (тип П4). Буквенные символы а1, б3 и т.п. играют роль меток каждого из 18 вариантов перекрывания сфер.

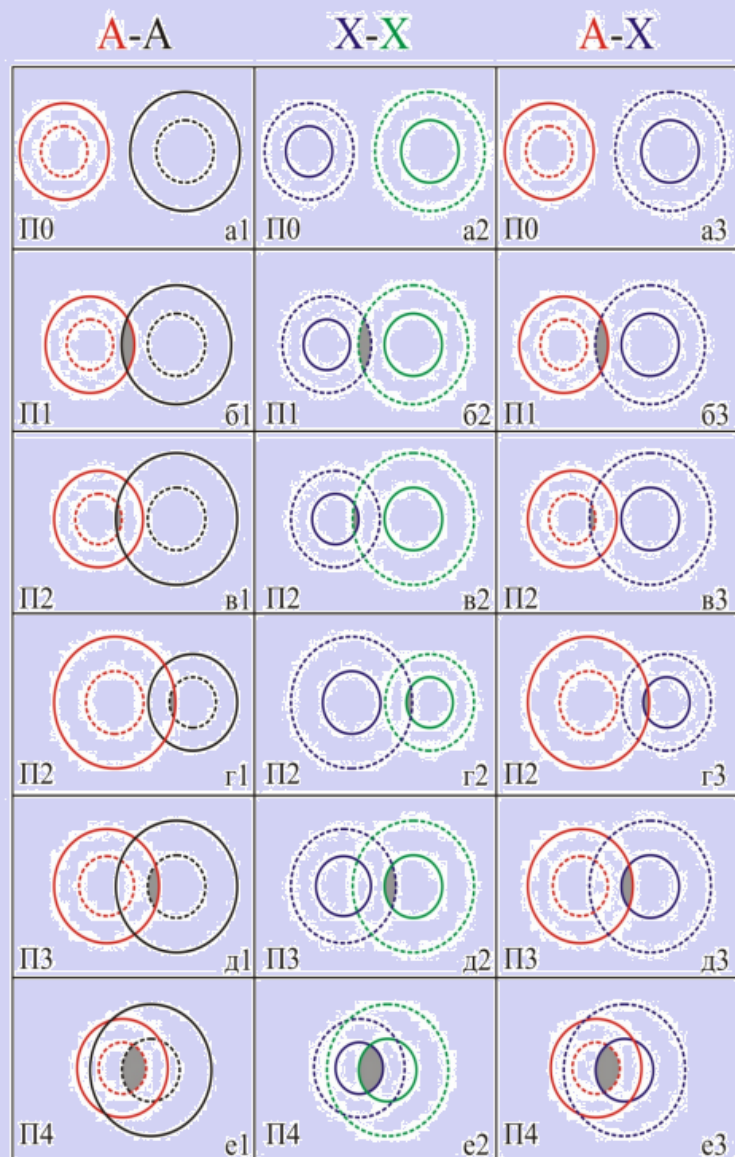
Остановимся на следующих важных опорных моментах определения
возможного типа взаимодействия между атомами.



радиус Слейтера *радиус сферического домена*

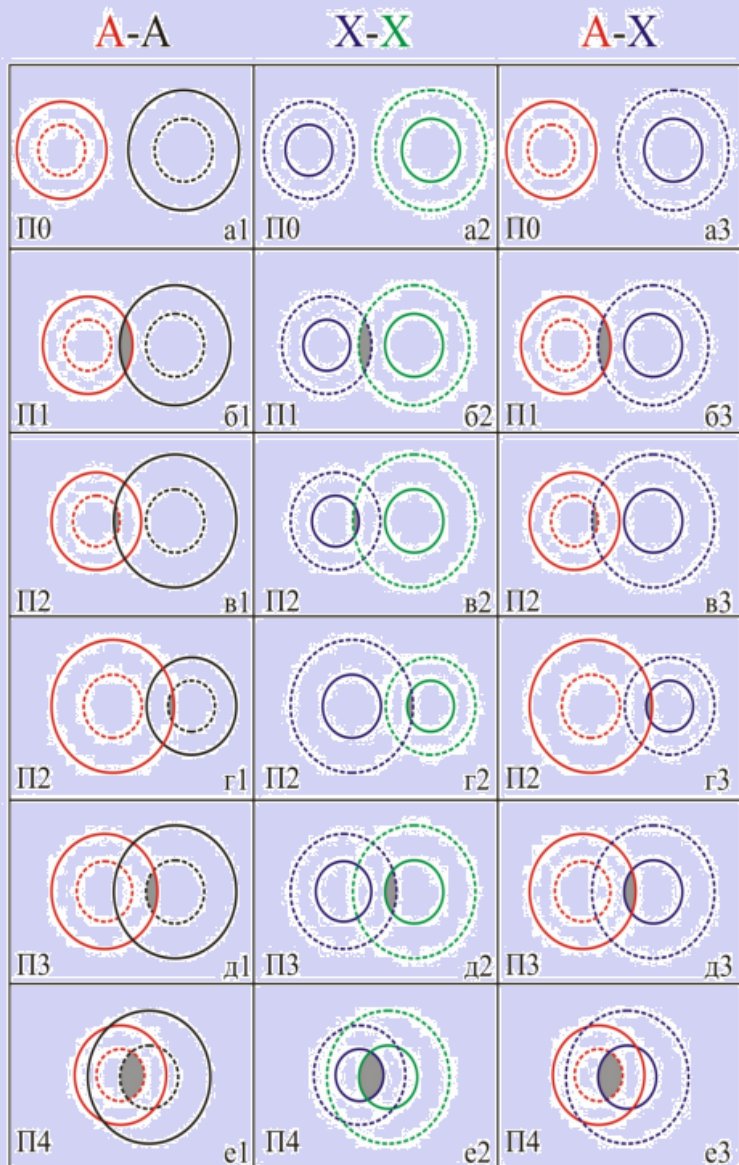
Два атома, находящиеся на расстояниях, превышающих суммы радиусов их внешних сфер (варианты а1, а2, а3), считаются химически не связанными, так как в этом случае итоговое перекрывание их сфер (тип П0) равно нулю

Остановимся на следующих важных опорных моментах определения
возможного типа взаимодействия между атомами.



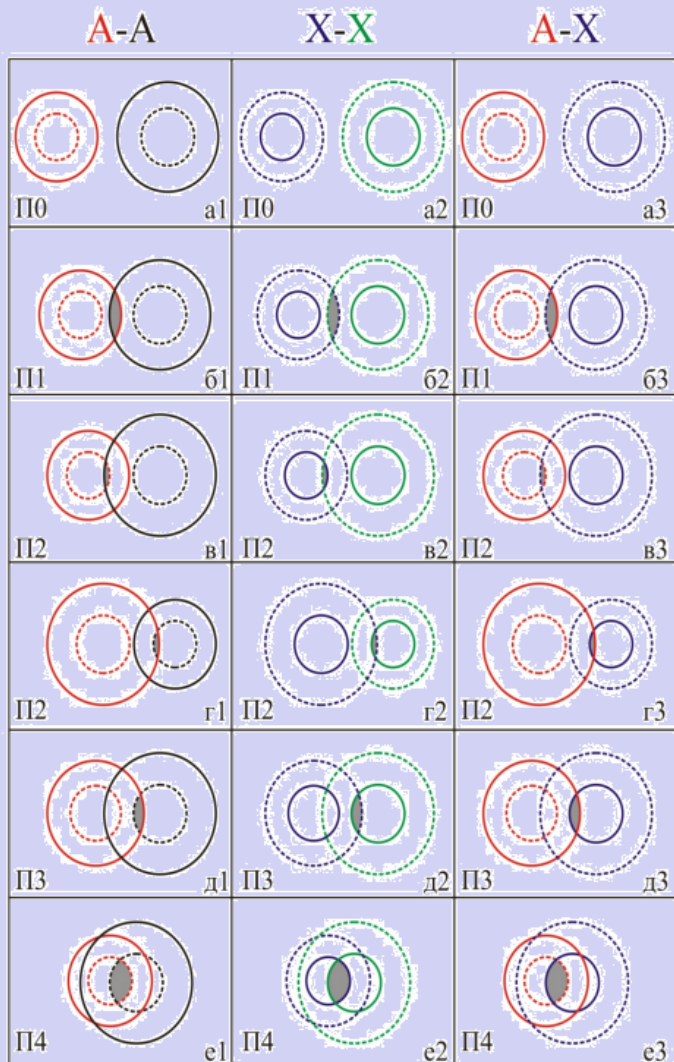
Химическое взаимодействие
двух атомов начинается с
момента пересечения внешних
сфер этих атомов (рис.
варианты б1, б2, б3). Назовем
такой тип взаимодействия, при
котором пересекаются
(взаимопроникают) только
внешние сферы, *одинарным
перекрыванием* типа П1

Остановимся на следующих важных опорных моментах определения
возможного типа взаимодействия между атомами.



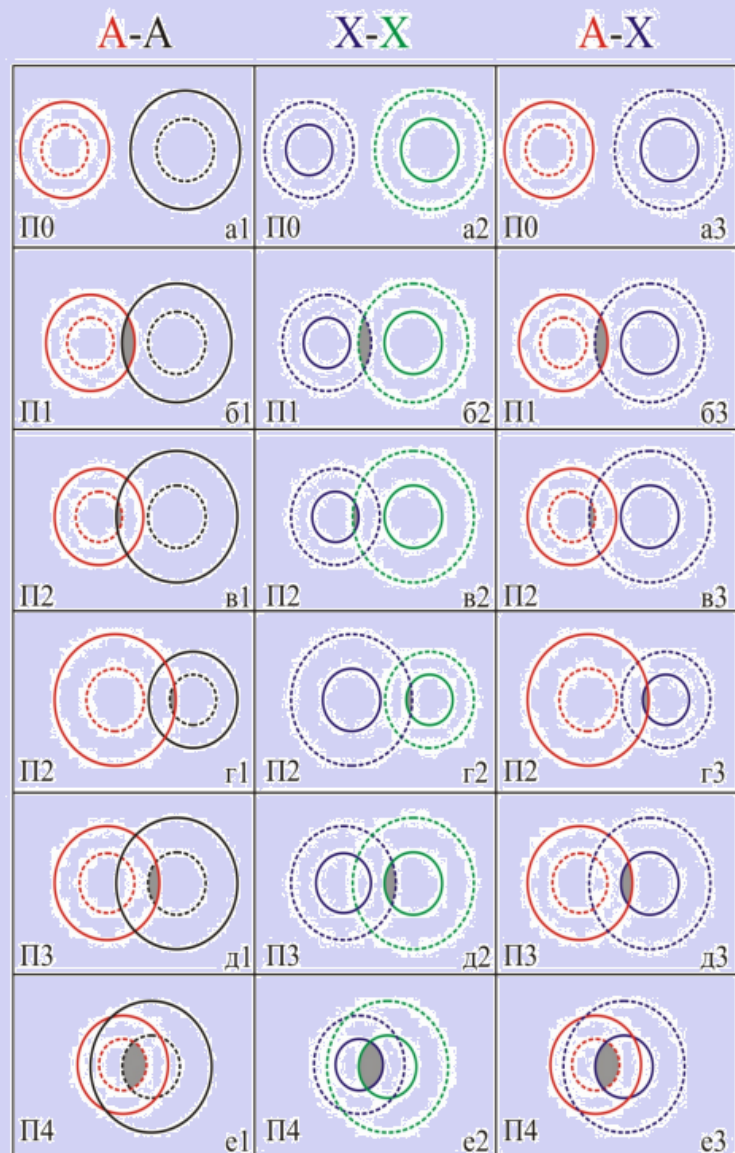
Представим, что взаимодействующая пара атомов (т.е. уже имеющая перекрывание типа П1) сближается. Тогда в определенный момент наружная сфера одного атома будет перекрываться сразу с обеими сферами соседнего атома. В зависимости от абсолютных значений r_C и r_{CD} атомов такое перекрывание может осуществляться наружной сферой либо правого (в1, в2, в3), либо левого (г1, г2, г3) атома. Назовем такой тип взаимодействия *двойным перекрыванием П2*

Остановимся на следующих важных опорных моментах определения
возможного типа взаимодействия между атомами.



При дальнейшем сближении центров атомов, уже реализовавших перекрывание типа П2, наступит момент, начиная с которого обязательно возникнет качественно новый тип перекрывания (*тройное перекрывание* П3), при котором внутренние сферы обоих атомов будут перекрываться с внешней сферой соседнего (варианты д1, д2, д3)

Остановимся на следующих важных опорных моментах определения
возможного типа взаимодействия между атомами.



Сокращение межъядерного
расстояния между двумя атомами,
уже реализовавшими перекрывание
типа П3, с некоторого момента
приведет к перекрыванию также и их
внутренних сфер (варианты е1, е2,
е3). Этот случай, при котором
попарно перекрываются каждая из
двух сфер одного атома с каждой из
двух сфер соседнего атома,
называется **четверным
перекрыванием** (тип П4

Согласно сказанному, для некоторой пары атомов увеличение числа перекрываний по ряду $\Pi_0 \rightarrow \Pi_1 \rightarrow \Pi_2 \rightarrow \Pi_3 \rightarrow \Pi_4$ связано с уменьшением межатомного (межъядерного) расстояния. Движущей силой такого сближения является уменьшение энергии системы за счет перераспределения электронной плотности, которое можно интерпретировать либо как образование общих электронных пар (ковалентная модель), либо как переход электронов от одного атома к другому (ионная модель). В первом приближении количественной мерой такого перераспределения могут служить абсолютные значения величин перекрывания типа Π_1 - Π_4 .

Учитывая общепринятое мнение об увеличении прочности связи при сокращении ее длины, постулируется, что наиболее сильные химические связи образуются в результате перекрываний типа П4, а самые слабые - в случае П0. Чтобы не вводить новых терминов, предложено пересечения типа П0 рассматривать как Ван-дер-Ваальсовские связи, а пересечения типа П1 считать специфическими или вторичными межатомными взаимодействиями. Так как при определении КЧ атомов принято учитывать только сильные химические связи, то координационное число равно общему количеству соседних атомов, связанных с центральным только за счет пересечений типа П4, П3 и (или) П2, которые являются аналогами сильных химических взаимодействий.

В качестве показательного простейшего примера демонстрирующего возможности метода пересекающихся сфер, проведем анализ кристаллических структур β -Th и γ -He. В этом сравнительно редком случае химически разные атомы из-за полностью совпадающих структурных характеристик имеют идентичные значения $R_{\text{сд}}$, но различаются по величинам $r_{\text{с}}$. Результаты расчета абсолютных значений перекрытий четырех возможных типов в структурах β -Th и γ -He представлены в табл.

Структура	$r(\text{A-A}),$ \AA	$\Omega (\text{A-A}),$ \AA	Число атомов окруже- ния	Абсолютная величина перекрытия (\AA^3) двух сфер с радиусами				Тип перекры- вания
				$r_{\text{с}} \times r_{\text{с}}$	$r_{\text{с}} \times r_{\text{сд}}$	$r_{\text{сд}} \times r_{\text{с}}$	$r_{\text{сд}} \times$ $r_{\text{сд}}$	
				γ -He	3,559	9,84	8	
	4,110	3,54	6	0	0	0	0	
β -Th	3,559	9,84	8	0,005	0,198	0,198	0,704	П4
	4,110	3,54	6	0	0	0	0	

He – 29кбар, 1,73К, Th – 1633-2023К

Существенно, что без использования каких-либо дополнительных сведений, а только на основании данных таблицы, можно утверждать, что несмотря на полное сходство кристаллографических характеристик двух простых веществ, показано, что их свойства должны существенно отличаться, так как в структуре гелия каждый атом образует только 8 специфических (Ван-дер-Ваальсовых) связей типа П1, тогда как в структуре β -Th каждый атом реализует 8 сильных связей типа П4. Действительно, эти выводы согласуются с абсолютно разными физическими свойствами этих веществ.

Так, для β -Th, существующего в области 1633-2023 К, будет сделан вывод об образовании атомом тория 8 (или 14) металлических связей и соответственно $KЧ(Th)=8$ или $8+6$.

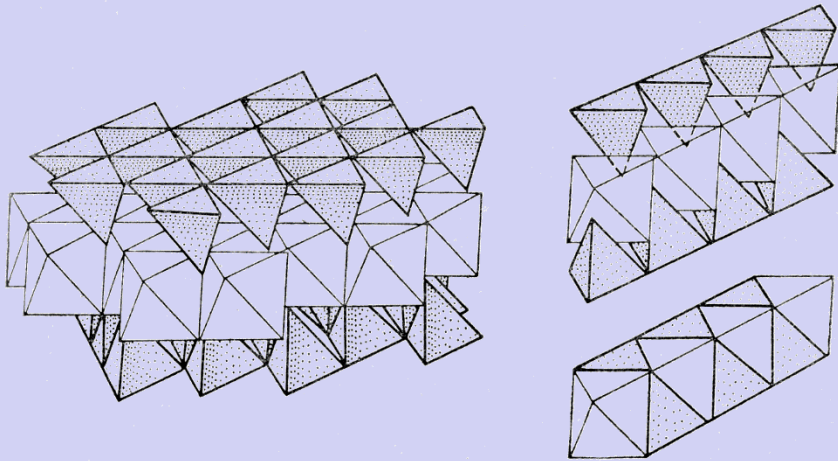
В случае гелия с $T_{пл.} \approx 2K$ будет сделано заключение о наличии только слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и соответственно $KЧ$ по сильным взаимодействиям у атома $He=0$.

Полиэдрический метод Полинга

В 1929 г. Лайнус Полинг предложил удобный и наглядный метод изображения кристаллических структур на основе плотнейших упаковок.

Согласно Полингу, плотнейшая упаковка образуется более крупными по размеру атомами (обычно анионами).

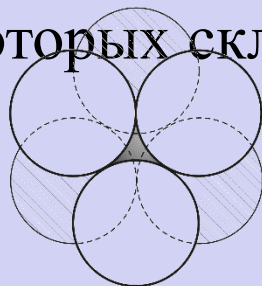
Если соединить между собой центры анионов в такой упаковке прямыми линиями, то все кристаллическое пространство окажется разрезанным без промежутков на тетраэдры и октаэдры, причем первых будет вдвое больше, чем вторых



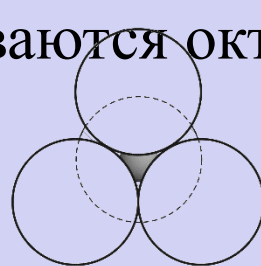
Расчлененный монослой из октаэдров и тетраэдров в соотношении 1:2. Справа показано построение отдельного стержня из октаэдров и тетраэдров (Егоров-Тисменко, 2005).

Основная идея *полиэдрического метода Полинга* заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы. Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными.

Таким образом, от шара (аниона) остается лишь его центр (вершина КП катиона), а «тело» шара разрезается на части, из которых складываются октаэдры и тетраэдры



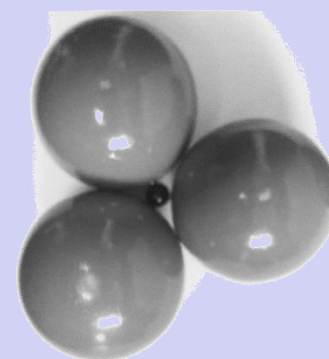
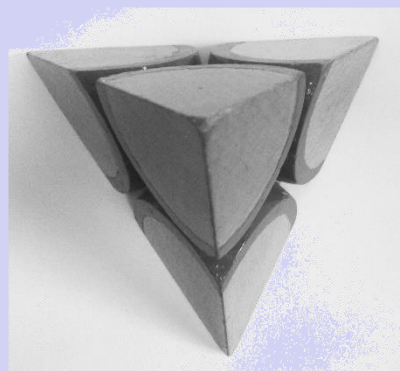
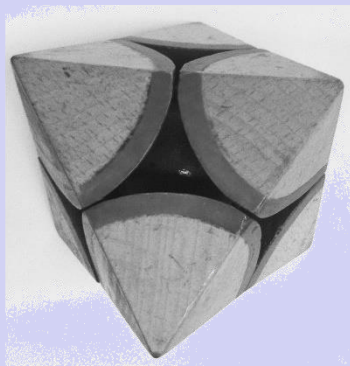
а



б



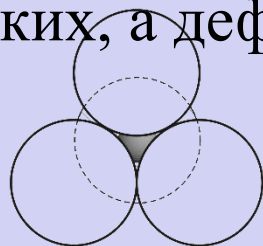
в



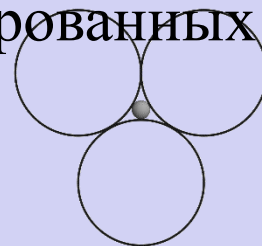
Плотнейшую упаковку, с учетом вышесказанного, можно также рассматривать как упаковку упаковку жестких сфер с перекрытием или не жестких, а деформированных шаров.



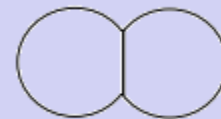
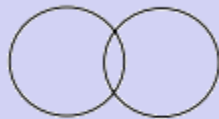
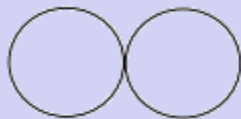
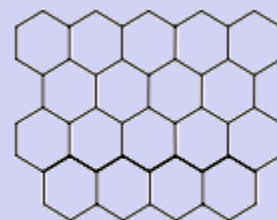
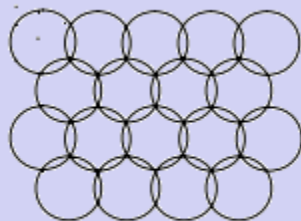
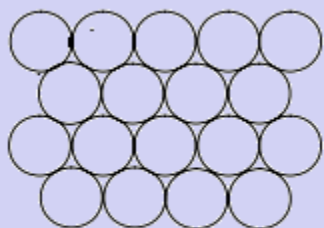
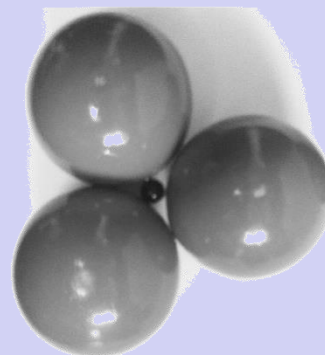
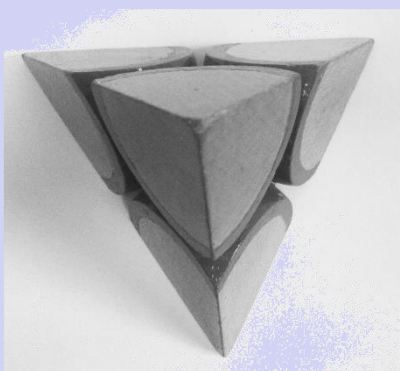
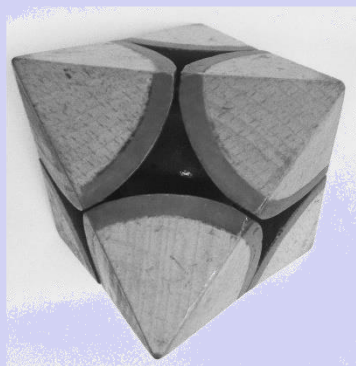
a



б



в



Полиэдрический метод Полинга-Белова

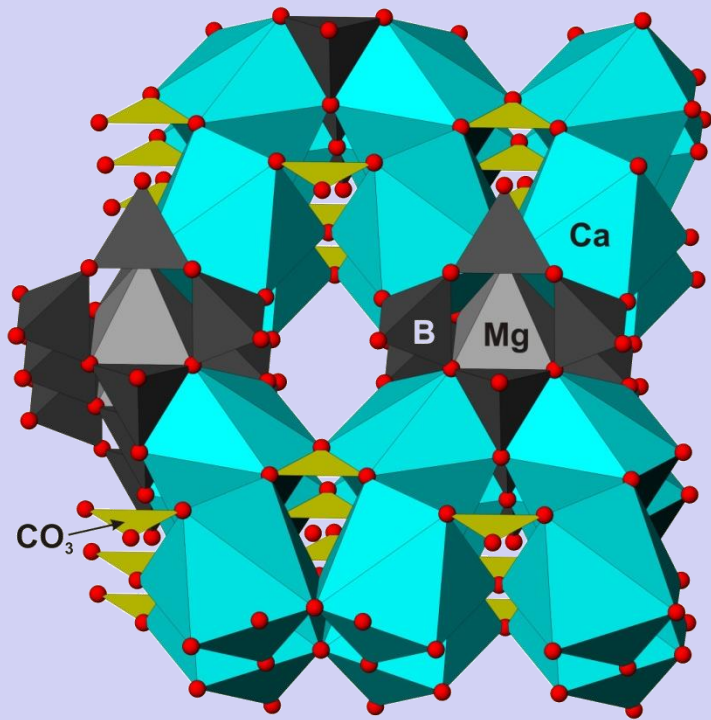
Особое место среди структур, которые чрезвычайно удобно рассматривать полиэдрически занимают плотно упакованные интерметаллические соединения с высокими координационными числами, но не обладающие истинными плотнейшими упаковками. (например, фазы Лавеса или структуры Франка-Каспера). Их можно представлять в виде совокупности полиэдров типа «грань к грани». Но такое разбиение чаще всего кристаллохимически не оправдано.

Полиэдрический метод Полинга-Белова

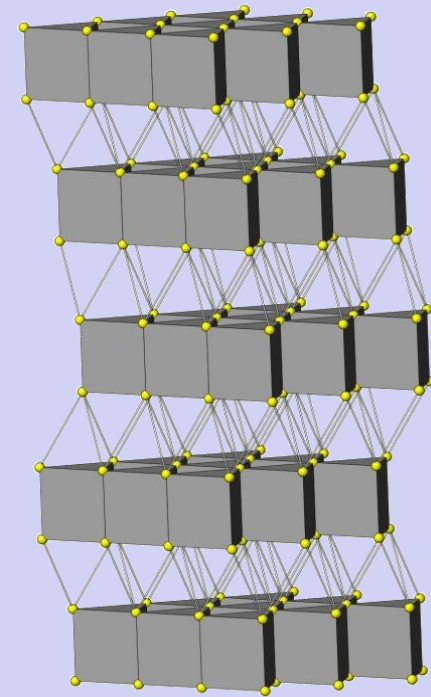
В знаменитой «Синей книге» («Структура ионных кристаллов и металлических фаз», 1947 г.) и более поздних работах *Н.В.*

Белова, его учеников и многочисленных последователей полиэдрический метод применяется не только к тем структурам, в которых анионы образуют истинную плотнейшую упаковку.

Поэтому, кроме тетраэдров и октаэдров, в таких моделях в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (**кубы, тригональные призмы, различные восьми-, девяти- двенадцатигранники и другие полиэдры**), порой значительно искаженные. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет дать весьма выразительные модели подчас очень сложных кристаллических структур различных классов соединений, например силикатов, фосфатов, боратов, сульфидов и др.



Структура боркарита
 $\text{CaMg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$. Стенки
 из искаженных томсоновских
 кубов вокруг ионов Ca^{2+}
 объединяются в каркас Mg-
 октаэдрами, связанными
 четверными кольцами из
 тетраэдров $\text{VO}_2(\text{OH})_2$. Видны
 также треугольники CO_3 .



Полиэдрическая модель
 структуры молибденита
 MoS_2

- Наглядное представление структур в анион центрированном аспекте
ВОЗМОЖНО ТОЛЬКО ПОЛИЭДРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ

Кристаллохимия анионоцентрированных комплексов объединяет соединения, в которых либо самостоятельно, либо наряду с катионоцентрированными можно выделить анионцентрированные комплексы.

Длины связей кислород-металл для
дополнительных атомов O` в сравнении с
атомами O, входящими в состав
катионоцентрированных комплексов

Минерал	Формула	Средняя длина связи O` - Me*	Средняя длина связи O-Me*
долерафанит	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$	1,92 (1,88-2,00)	1,99 (1,91-2,07)
федотовит	$\text{K}_2[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$	1,93 (1,92-1,96)	1,97 (1,93-2,03)
ланаркит	$[\text{PbO}_2](\text{SO}_4)$	2,30 (2,27-2,33)	2,66 (2,46-2,85)
феникохроит	$[\text{PbO}_2](\text{CrO}_4)$	2,30 (2,28-2,31)	2,78 (2,46-2,93)
-	$[\text{Pb}_5\text{O}_3](\text{GeO}_4)$	2,32 (2,19-2,68)	2,54 (2,14-2,92)
-	$\text{La}_4\text{O}_2(\text{Re}_2\text{O})_8$	2,41 (2,41)	2,57 (2,54-2,6)
-	$\text{La}_3\text{O}_2\text{ReO}_6$	2,39 (2,32-2,50)	2,60 (2,24-3,00)

*В скобках указан разброс расстояний

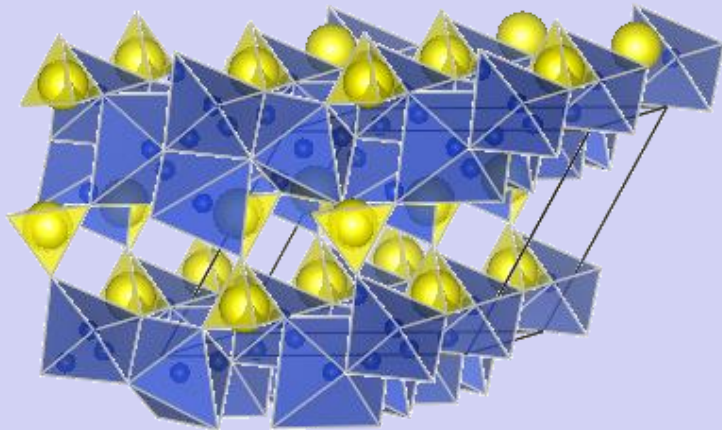
Основные вехи развития представлений о анионоцентрированных комплексах

Года	Авторы	Новаторские идеи	Структуры
1968	Г.Бергерхофф Ж. Пэслак	«Кислород как координационный центр в структурах»	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. Условия объединения тетраэдров по ребру Ионы Th^{4+} , In^{3+} , Tl^{3+} и актиноиды – возможные лиганды оксоцентрированных комплексов	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 $[\text{O}_2\text{Bi}_3]$ из тетраэдров (OBi_4) в структуре $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{GaSb}_2\text{O}_9$
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 $\text{TPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$.
1983-1985	Ментзен и др	Изучение структур, тепловых расширений, полиморфизм	Цепочки из тетраэдров (OPb_4) в структуре оксосульфатов свинца $\text{Pb}_{n+1}\text{O}_n(\text{SO}_4)$
1981-1985	Палази и др.	Детальный анализ структуры с выделением цепочек и генезис из слоев	Цепочки тетраэдров (OLa_4) в структурах оксосульфидов лантана
1985	Г. Эффенбергер	Обзор неорганических соединений с тетраэдрами CuO_4 с описанием основных геометрических характеристик	Неорганические соединения с тетраэдрами CuO_4 , долерафанит
1987- н.в.	Т. Шлейд	Систематика, обобщение	Полный список комплексов анионоцентрированных тетраэдров в структурах оксогалогенидов и оксохалькогенидов редких земель.
1989-1995	Бенгстон, Хольмберг и др.	Выявление роли взаимодействий Pb-Pb в стабилизации полядерных 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	Оксоцентрированные тетраэдры в нитридах REE

1975- нв	Филатов С.К. КривовичевС .В. и др	Пополнение реестра анионоцентрированных структур новыми минералами. Теоретический и обобщающий аспект проблемы	Большой отдельный список далее
2000- Н.в.	Магарилл С.А.	Монография о возможных представлениях соединений ртути, в том числе и анионоцентрированный аспект	Тетраэдры (ОНg ₄) в природных и искусственных оксоосолях ртути
1999- Н.в.	Ли, идр. (Заворотко)	Использование оксоцентрированных тетраэдров в качестве строительных блоков при целенаправленном конструировании структур с широкими порами	Тетраэдры (ZnO ₄) в синтезированном металлоорганическом соединении A ₃ Zn ₄ O(BO ₄) ₃ *nH ₂ O, в котором A= Na, K,Rb, а B=P,As
2000- н.в.	Кахлебберг и др. ,Жиру, Ирран, Етшко, Фигурра-Крошел, Юбера и др		

Структура долерафанита $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$

В классическом
представлении



$$l(\text{Cu2-O4}) = 2.15509(0) \text{ \AA}$$

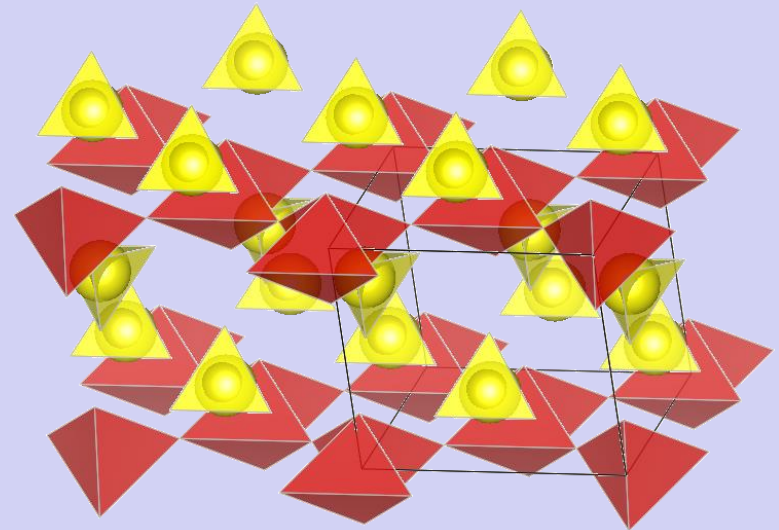
$$l(\text{Cu2-O4}) = 2.15509(0) \text{ \AA}$$

$$l(\text{Cu2-O3}) = 1.90737(0) \text{ \AA}$$

$$l(\text{Cu2-O3}) = 1.99965(0) \text{ \AA}$$

$$l(\text{Cu2-O2}) = 1.90593(0) \text{ \AA}$$

В анионцентрированном
аспекте



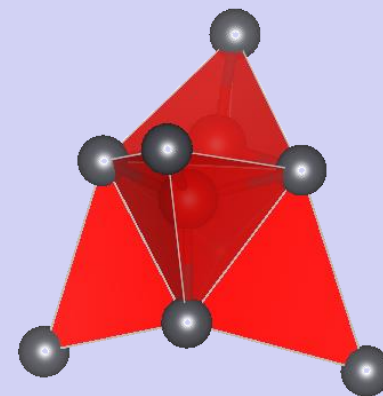
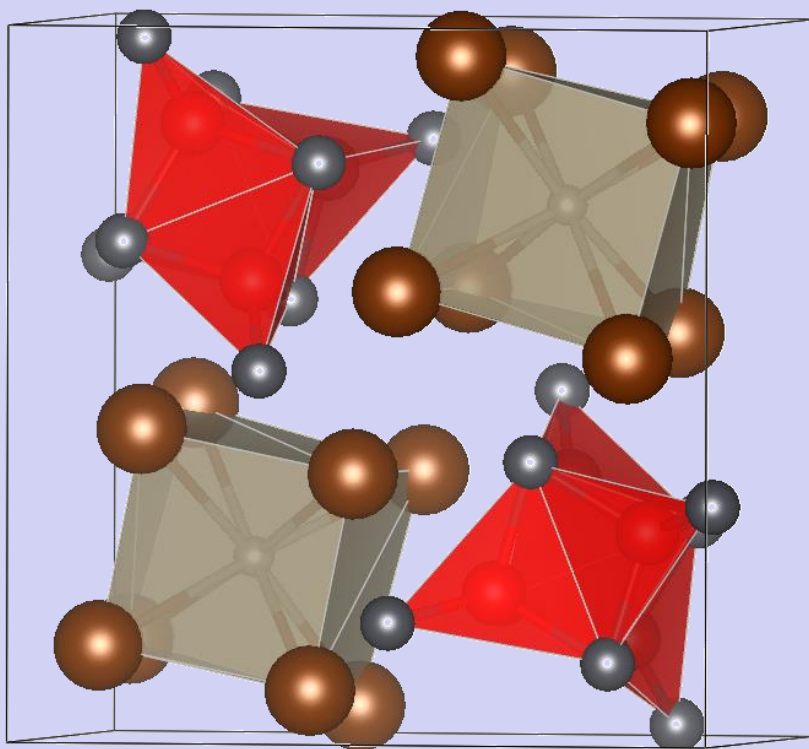
$$l(\text{O3-Cu2}) = 1.99965(0) \text{ \AA}$$

$$l(\text{O3-Cu1}) = 1.88162(0) \text{ \AA}$$

$$l(\text{O3-Cu1}) = 1.88162(0) \text{ \AA}$$

$$l(\text{O3-Cu2}) = 1.90737(0) \text{ \AA}$$

Х.-Л. Келлер и соавторы описали крупный поликатион $(O_4Pb_8)^{8+}$, состоящий из 4-ех тетраэдров (OPb_4) , соединенных по ребру в структуре $TlPb_8O_4Br_9$.



Кластер $(O_4Pb_8)^{8+}$

Структура в смешанном анионо- катионном представлении $TlPb_8O_4Br_6$

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



Минералогическая специфика

В природных условиях отсутствуют многие полученные в лаборатории валентности элементов: например, 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 .

Минералогическая специфика

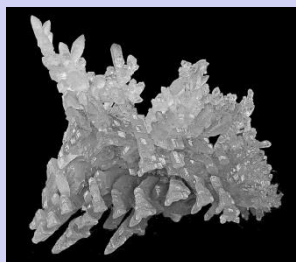
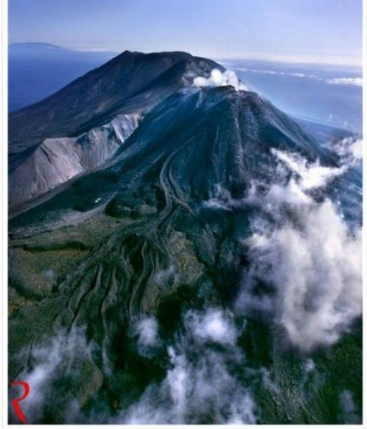
Одним из наиболее ярких примеров является весьма специфический минералогический мир щелочных пород, примеры которых дают известные и столь любимые любителями горного туризма массивы Хибинских и Ловозерских тундр на Кольском полуострове. Эти породы представляют собой уникальные кладовые редких элементов, которые в них многократно концентрируются. Именно здесь за последние десятилетия было открыто более сотни новых минеральных видов.



Минералогическая специфика

Подавляющая часть новых находок относится к минералогическим редкостям и, кроме того, весьма часто нестабильным на земной поверхности. Десятки этих новых минералов растворимы в воде и могут сохраняться только на больших глубинах в специфических по составу и происхождению ультращелочных породах. Само появление этих необычных минералов обязано уникальным условиям (составу, температуре и давлению) среды, и, к сожалению, у них нет никаких шансов сохраниться при изменении условий, например при выветривании, т.е. они тоже являются **хроноксенами**.

Минералогическая специфика



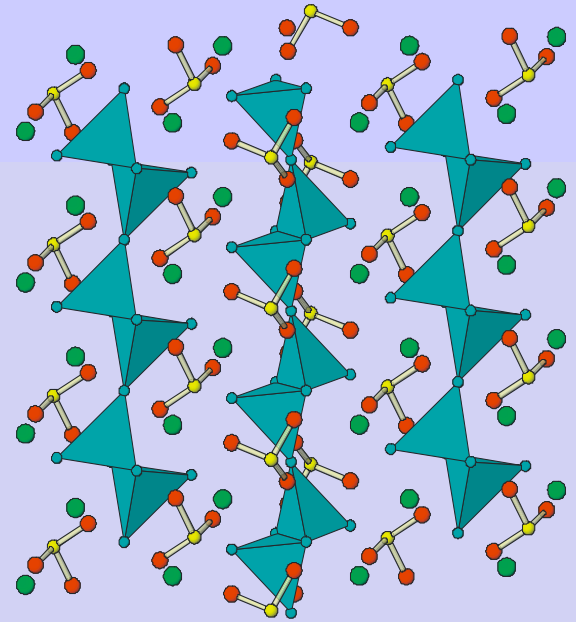
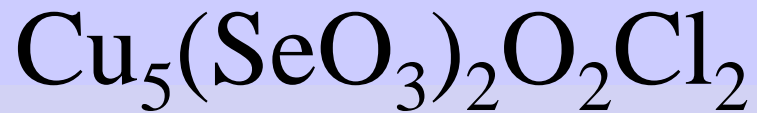
Другие события, которые дают много новых минеральных видов, сопровождают **современные вулканические извержения**. При конденсации вулканических газов в кратерах и вблизи них кристаллизуются налеты солей серной, соляной кислот и их аналогов (арсенаты, ванадаты). Хорошо известен, например, легко растворимый в воде нашатырь NH_4Cl , который встречается как продукт возгонов в кратерах вулканов и пустотах среди застывших лав (Везувий, Этна). 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 (2000 год)

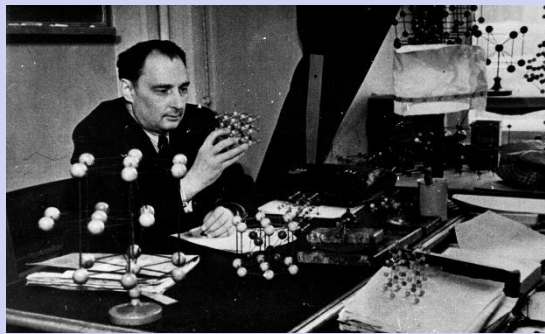
Минерал	Формула	Минерал	Формула
Меланоталлит(1982)	Cu_2OCl_2	Толбачит1983	CuCl_2
Пийпит (1984)	$\text{R}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{MX}$	Софиит 1989	$\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$
Камчаткит (1988)	$\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$	Ленинграндит1990	$\text{PbCu}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$
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	$\text{AlCa}_2(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ключевскит (1989)	$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	Лесюкит1997	$\text{Al}(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Алюмоключевскит 1995	$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	Хлорартинит1998	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_2\text{ClOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ильинскит 1997	$\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$	Урусовит 2000	CuAlAsO_5
Аверьевит1998	$\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{MX}$	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	$\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$		
Набокоит 1987	$\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$		
Вергасовит 1998	$\text{Cu}_3\text{O}((\text{Mo},\text{S})\text{O}_4\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$		



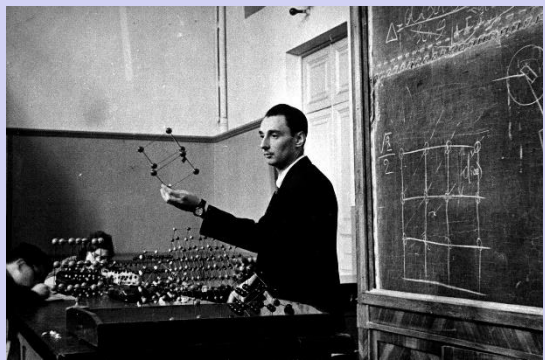
Георгбоксит



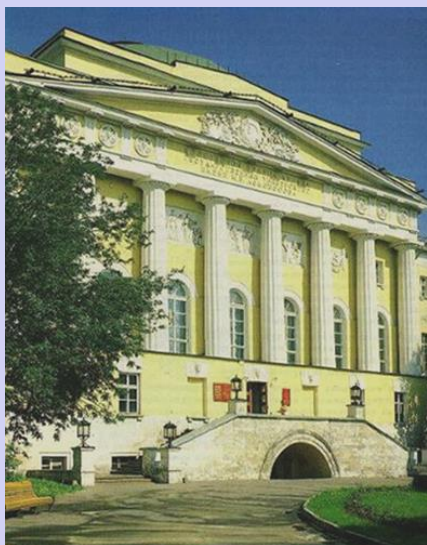
Этот минерал — одна из наиболее удачных иллюстраций кристаллохимической оправданности выделения в структуре оксоцентрированных комплексов



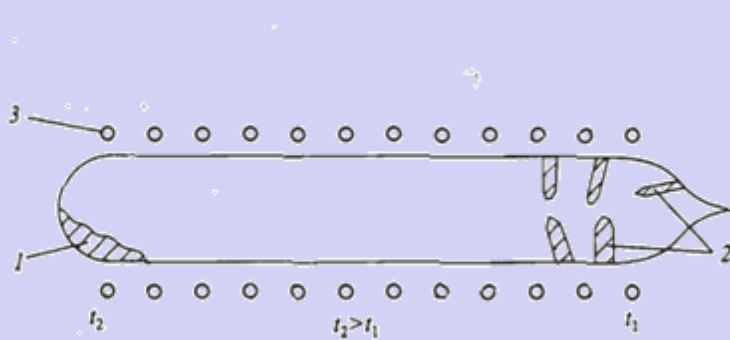
Георгий Борисович Бокий – первый заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии МГУ им. М.В.Ломоносова еще при жизни был удостоен исключительно редкой чести – его именем названы **два минеральных вида**.



Оба были открыты на фумарольных полях Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-76 годов (п-ов Камчатка) Авторами открытия и исследования минералов были сотрудники кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского университета Вергасова, С.К. Филатов, С.В. Кривовичев, и также сотрудники Института вулканологии и сейсмологии РАН (Петропавловск-Камчатский)..



Синтез из газовой фазы методом газотранспортных реакций



1-шихта

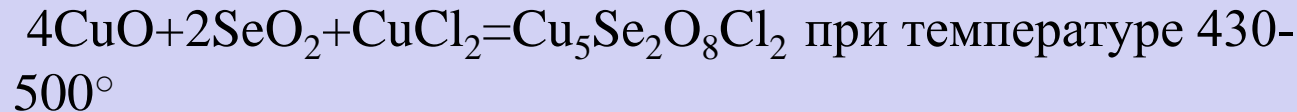
2 – кристаллы – продукты реакции

3 – нагревательный элемент

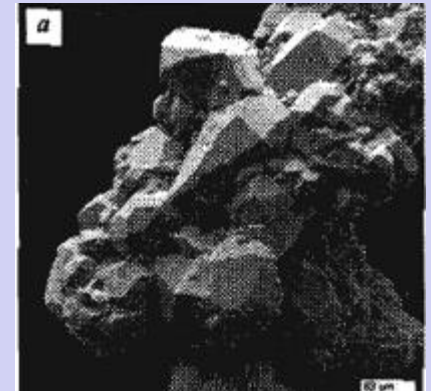
t_1 t_2 - температура в холодной и горячей зоне камеры соответственно

Принципиальная схема метода химических газотранспортных реакций

Синтез георгбокиита проводился по реакции



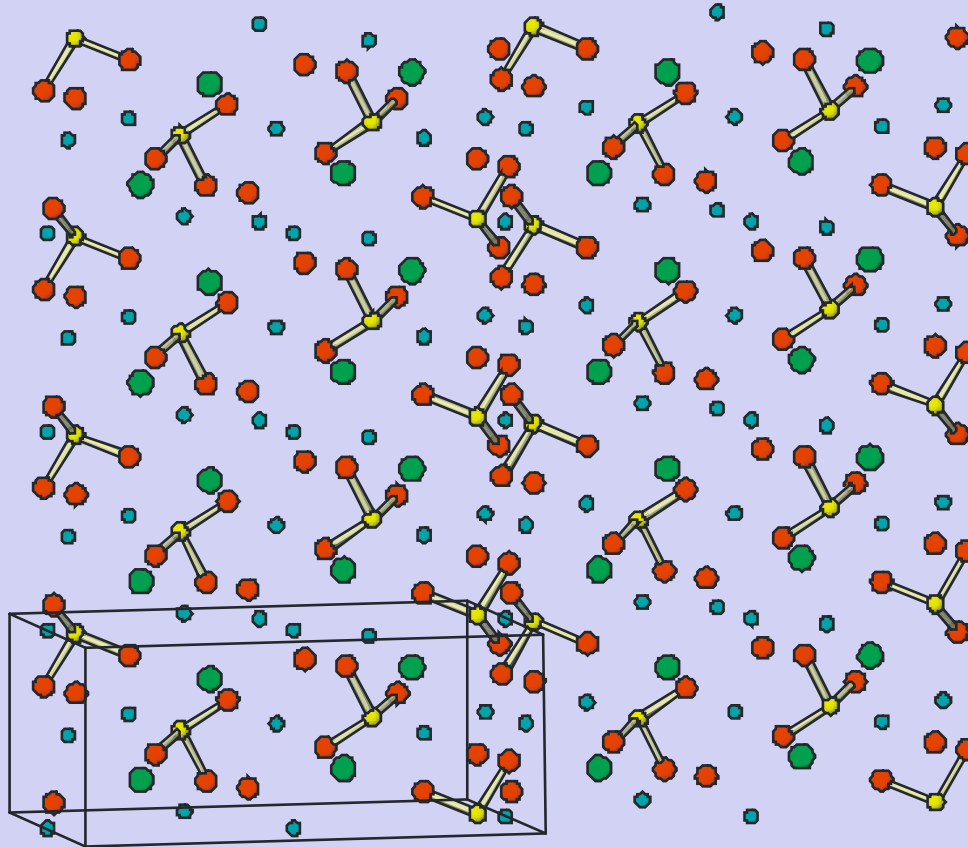
Георгбокиит представляет собой кристаллы темно-бурого цвета



Георгбокиит,
снимок во вторичных электронах

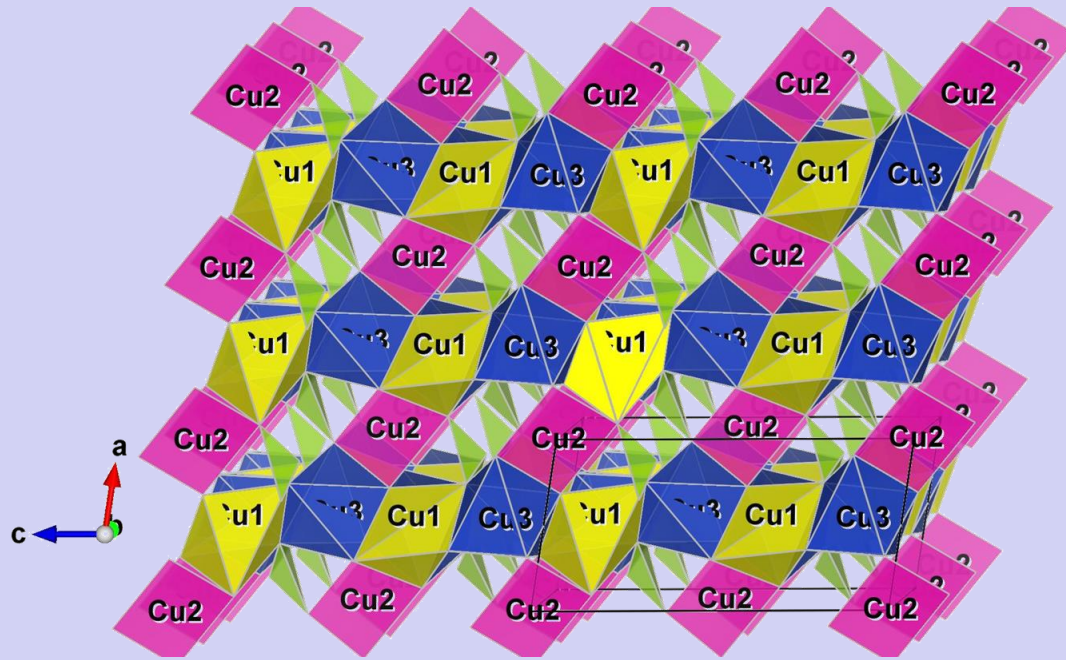
В кристаллической структуре георгокиита имеются:

- SeO_3 изолированные группы в зонтичной координации



- 3 структурно независимых атома меди образуют различные полиэдры:

В катионо-центрированном аспекте:

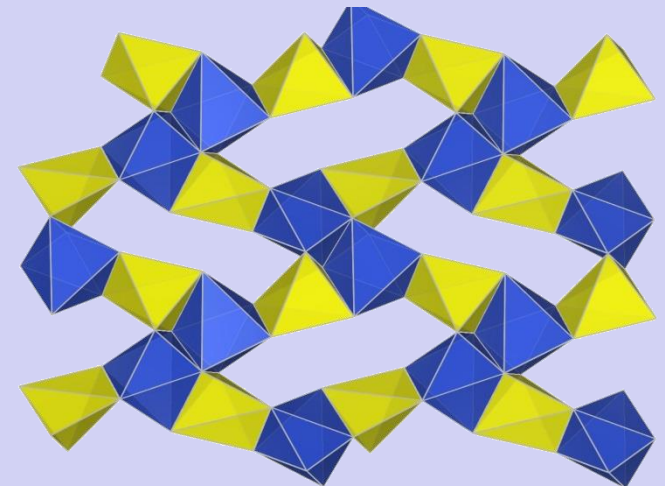
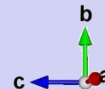


Cu1 тригональная бипирамида
(Cu1)O₃Cl₂

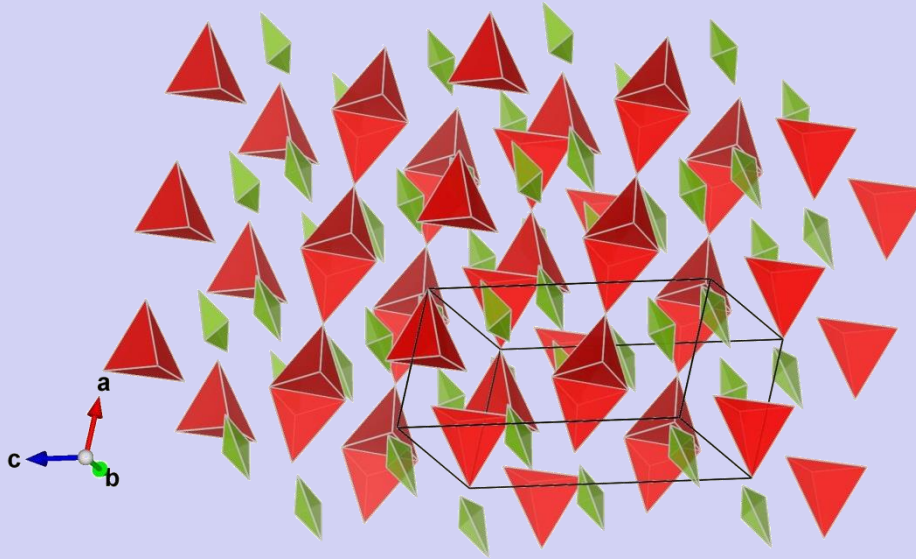
Cu2 – октаэдр
(Cu2)O₄Cl₂

Cu3 – октаэдр
(Cu3)O₅Cl

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.



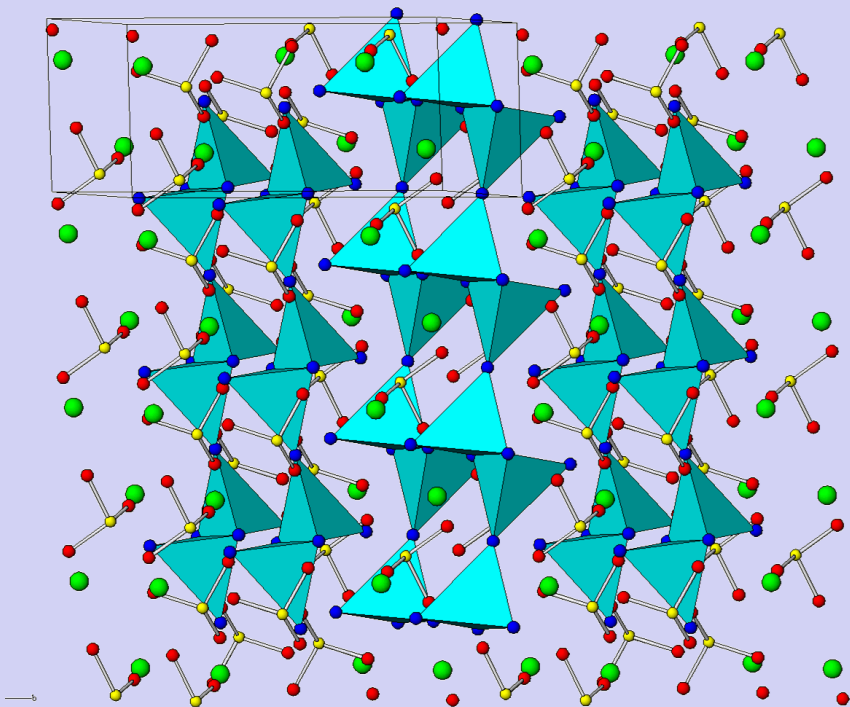
В анионоцентрированном аспекте:



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

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

Заметим, что в качестве анионного центра выступает атом кислорода, не связанный с SeO_3 -треугольником



Шикарный симметричный
тетраэдр с сильными связями:

O1- Cu1 1.92316

Cu2 1.97133

Cu3 1.95637

Cu3 1.95215

Volume = 3.507



Почему тетраэдры?

Валентность связи.

Давайте рассчитаем валентные усилия. Чем больше, тем лучше.

Следовательно:

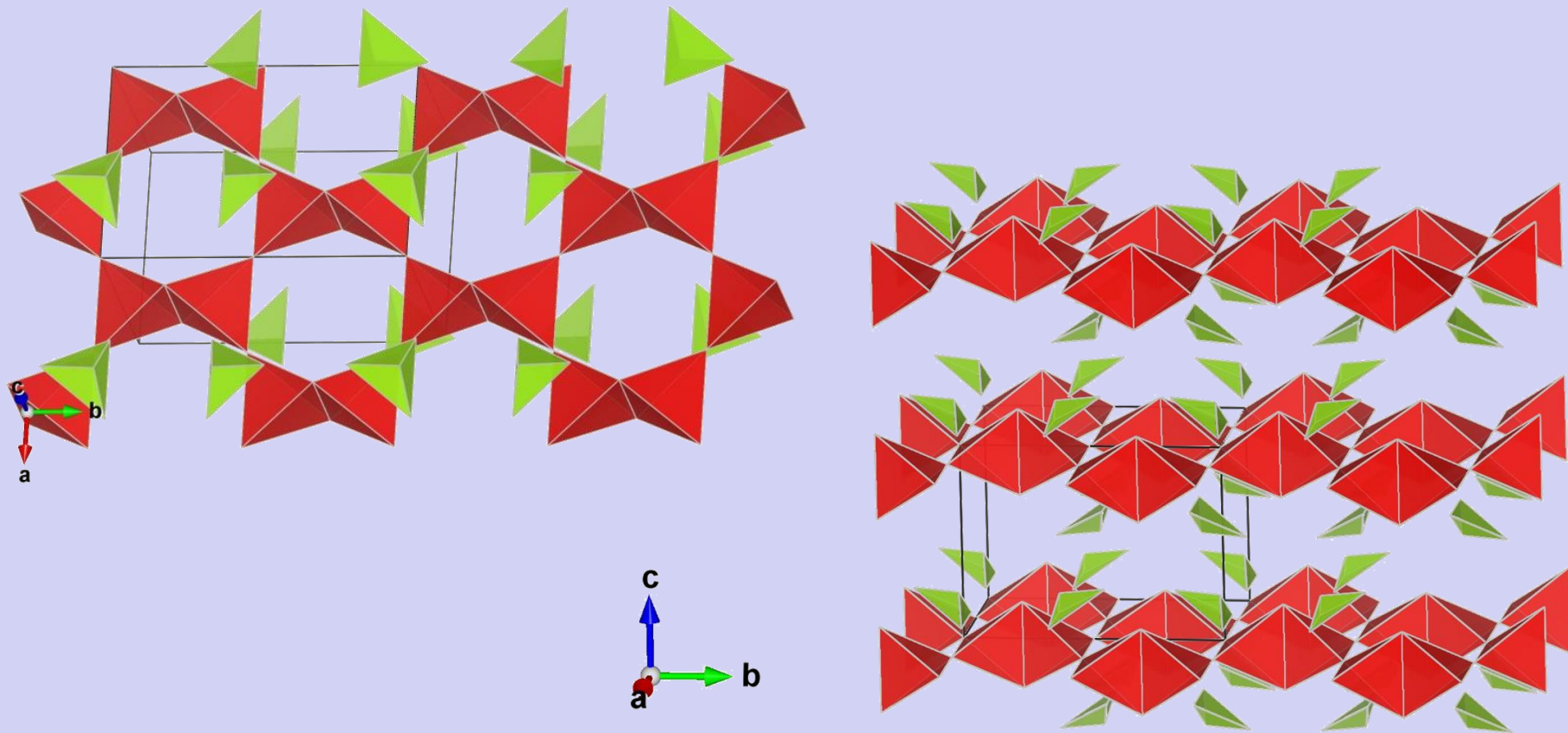
радиус – **маленький**,

заряд – **побольше**, электроотрицательность – **побольше**,

координационное число – **поменьше**.

Вывод - в качестве пространственного анионоцентрированного полиэдра может выступать лишь тетраэдры XA_4 – остальные анионоцентрированные многогранники не имеют серьезного кристаллохимического смысла

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

Для сравнительной характеристики анионо- и катионоцентрированных полиэдров используются следующие интегральные параметры:

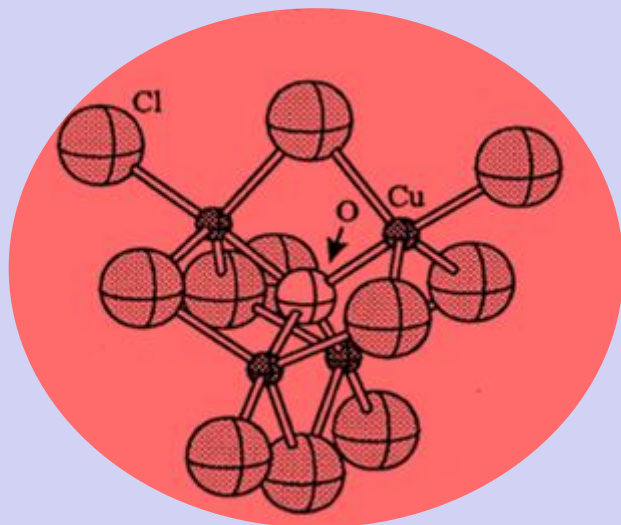
- α_V - коэффициент объемного теплового расширения ($1/С^\circ$)
- β_V - коэффициент сжимаемости (бар^{-1})

Сравнительная характеристика катионных и анионных полиэдров

	BiMg₂O₂VO₄	Браунит Mg₇O₈SiO₄	Кианит Al₂OSiO₄
α_v (1/С°)	MgO ₅ 67x10 ⁻⁶ VO ₄ 28x10 ⁻⁶ OBi ₂ Mg ₂ 19x10 ⁻⁶		SiO ₄ 10x10 ⁻⁶ OAl ₄ 27, 28x10 ⁻⁶ AlO ₆ 25, 32x10 ⁻⁶
β_v (бар ⁻¹)		SiO ₄ ~0 OMn ₄ 4.3, 4,5x10 ⁻⁶ MnO ₈ 6.5 x10 ⁻⁶	
	Оксоцентрированные тетраэдры [OBi ₂ Mg ₂] – наиболее прочные фрагменты структуры	Тетраэдры [OMn ₄] - средние по прочности	Примерное равенство тетраэдров [OAl ₄] и октаэдров [AlO ₆]
Анион-центрированный подход	Кристаллохимически оправдан	Кристаллохимически оправдан	Геометрически-формальный

Синтез соединений методом газотранспортных реакций, перенос металлов в которых осуществляется в виде анионноцентрированных комплексов

- Моделирование природного процесса переноса металлов вулканическими газами. Первоначально были синтезированы хлориды и оксохлориды толбачит CuCl_2 меланоталлит Cu_2OCl_2 , пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$
- Синтез пономаревита $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ прошел удачно только когда нагретая до 345° шихта приобрела красную окраску. Именно при этой температуре образуются ионы $[\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}]^{4-}$, придающие минералу рубиново-красный цвет



В настоящее время таким методом целенаправленно синтезируются селениты, оксоселениты, оксованадаты.

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 (в настоящее время);
- - 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.