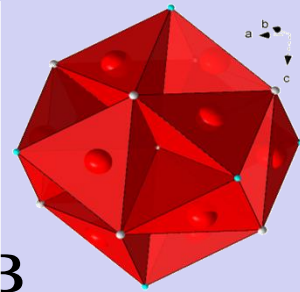


# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ АНИОННОЦЕНТРИРОВАННЫХ ТЕТРАЭДРОВ

## ТИПЫ КОМПЛЕКСОВ АНИОННОЦЕНТРИРОВАННЫХ ТЕТРАЭДРОВ.

### ОСТРОВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

# Правила объединения анионоцентрированных тетраэдров



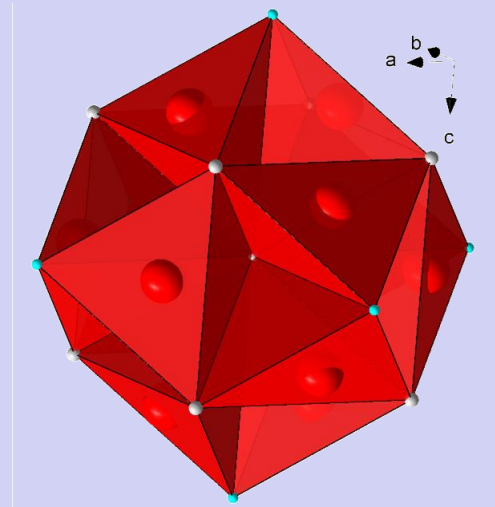
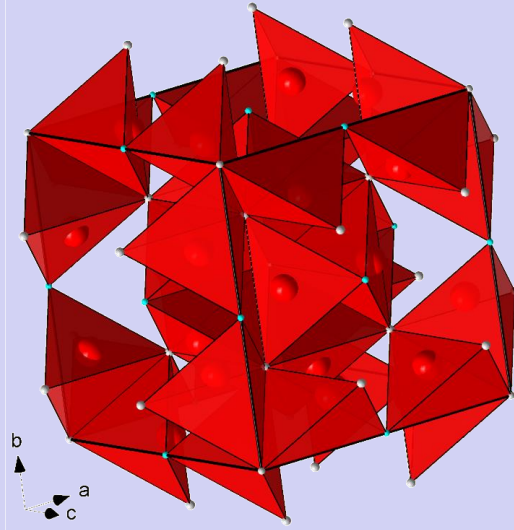
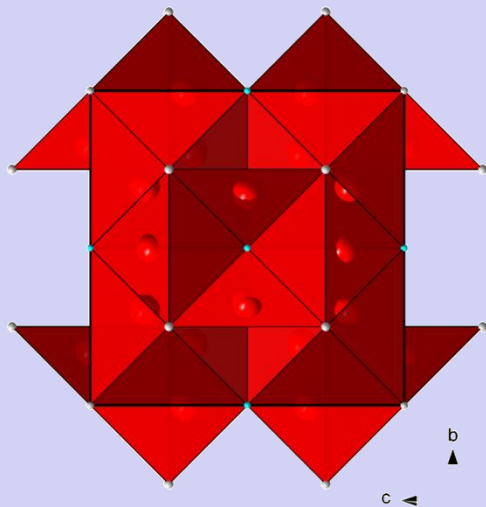
- 1. Тетраэдры могут объединяться по вершинам, ребрам и (в редких случаях) по гранями. Такая возможность предопределена как геометрически, так и электростатически
- 2. Одна вершина может быть поделена между 2, 3....., но не более чем между 8 тетраэдрами! (по Кривовичеву С.В.) не более чем между 12 тетраэдрами!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



# $\text{CaCu}_3\text{Pt}_4\text{O}_{12}$

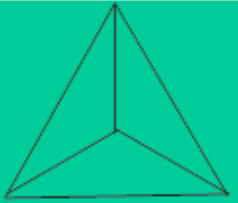
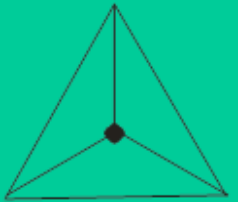
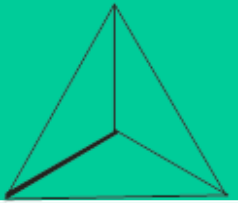
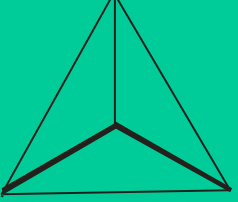


## Литература:

Yamada, I.;Takahashi, Y.;Ohgushi, K.;Nishiyama, N.;Takahashi, R.;Wada, K.;Kunimoto, T.;Ohfuji, H.;Kojima, Y.;Inoue, T.;Irifune, T. «Ca Cu<sub>3</sub> Pt<sub>4</sub> O<sub>12</sub>: The first perovskite with the B-site fully occupied by Pt(4+)»

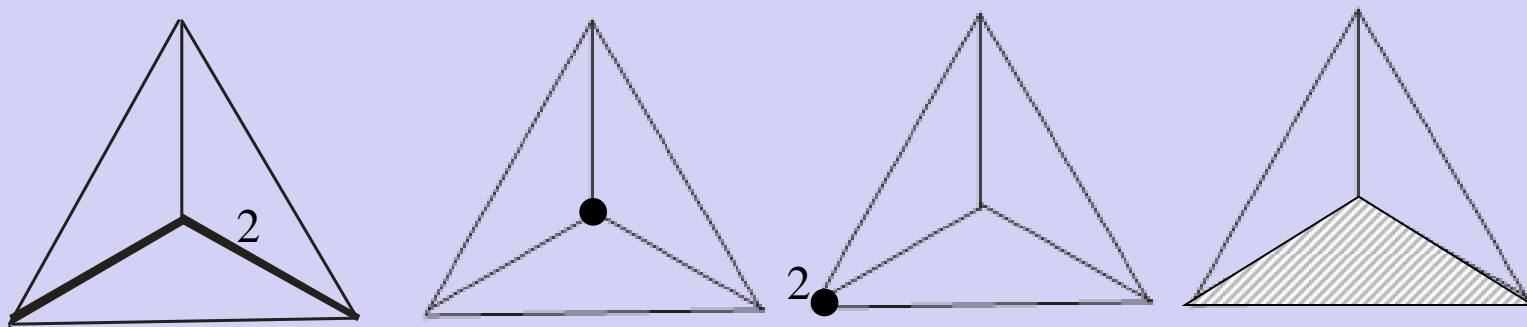


Характеристика	Обозначение
Размерность	3
Тип объединения тетраэдров в комплексе	1, 2
Тип объединения тетраэдра	1, 2
Вид комплекса	новый
Формула связности	26: 1-23, 2-3
Отношение количества катионов к анионам	12:15
Число классов топологической эквивалентности	1
Число классов конфигурационной эквивалентности	1

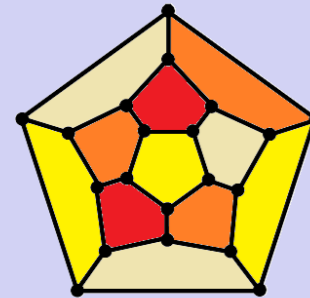
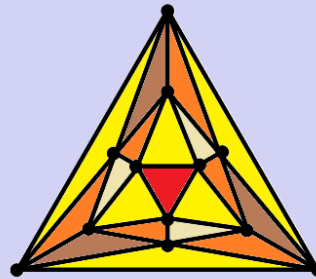
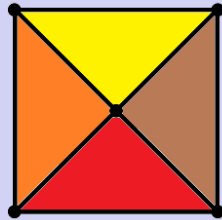
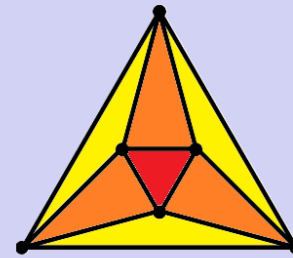
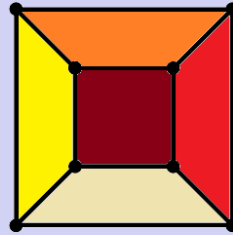
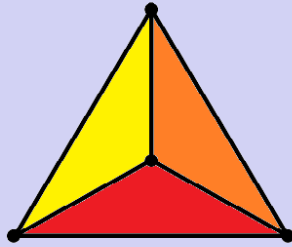
Закономерное  
увеличение  
средней длины  
связи в  
зависимости  
от степени  
обобществлен  
ия вершин и  
ребер  
тетраэдра

Степень обобществления вершин	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

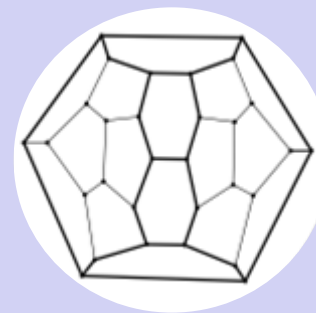
Удобно описывать топологическое положение оксоцентрированного тетраэдра в структуре с помощью диаграммы связности в виде. Тетраэдр представляется диаграммой Шлегеля



# Диаграммы Шлегеля



*Диаграмма Шлегеля – проекция трехмерного многогранника на одну из его граней относительно точки, находящейся над центром этой грани.*

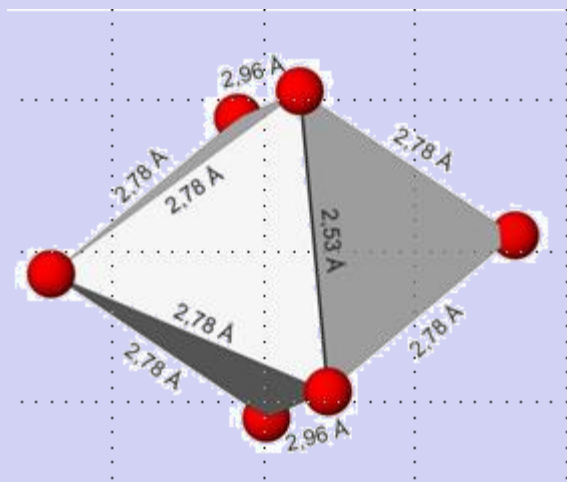


Проекция фуллерена C<sub>30</sub> на пятиугольную и шестиугольную грани

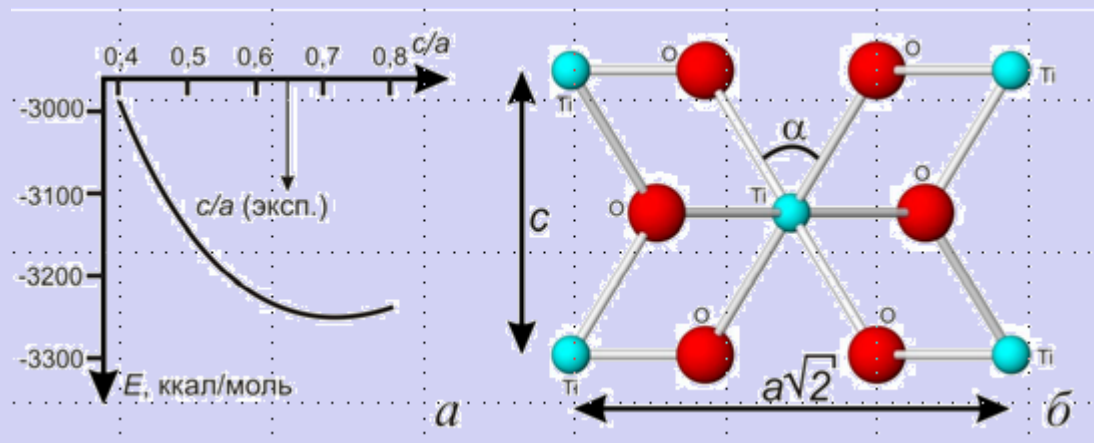
Вспоминаем  
изученное



Структура рутила представляет собой искаженную двухслойную упаковку атомов кислорода. Атомы Ti занимают  $\frac{1}{2}$  октаэдрических пустот, соединяющихся в колонны по ребрам. Колонны располагаются в шахматном порядке и соединяются по вершинам.  $\text{TiO}_6$ -октаэдры имеют два укороченных (2,53), два удлиненных (2,96) и 8 ребер нормальной длины (2,78). заметно короче остальных. Очевидно, что природа этих искажений электростатическая



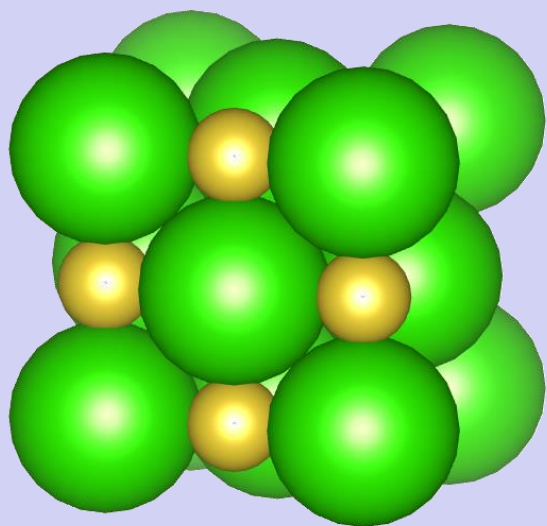
Изменение длин ребер  $\text{AO}_6$ -октаэдров в рутиле  $\text{TiO}_2$



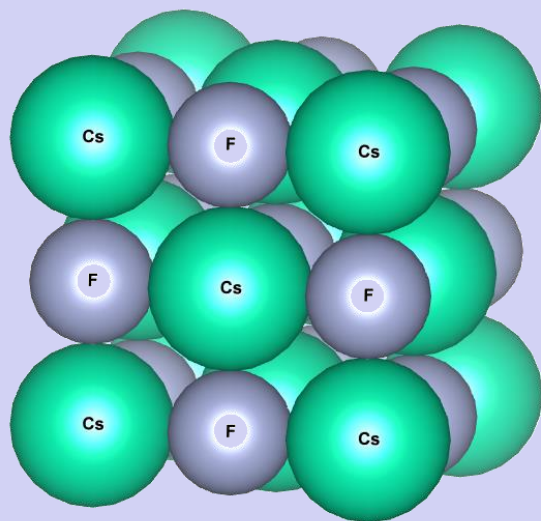
Электростатическая энергия структуры рутила как функция величины отношения  $c/a$  (а); сечение (110) элементарной ячейки рутила (б). Изменение угла  $\alpha$  обуславливает изменение величины  $c/a$

# Радиусы атомов в несвязывающих контактах

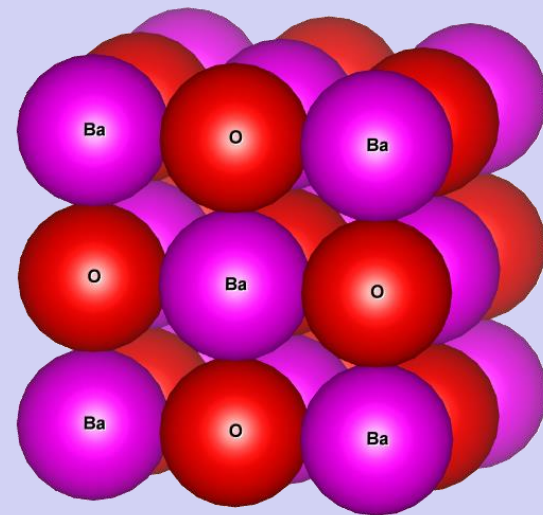
В структурах CsF и BaO, изоструктурных NaCl,  $Ba^{2+}$  - того же размера, что и  $O^{2-}$ , а  $Cs^+$  даже больше по размеру, чем  $F^-$ . Таким образом наряду с контактами анион-анион катионы оказываются в прямом контакте друг с другом.



NaCl



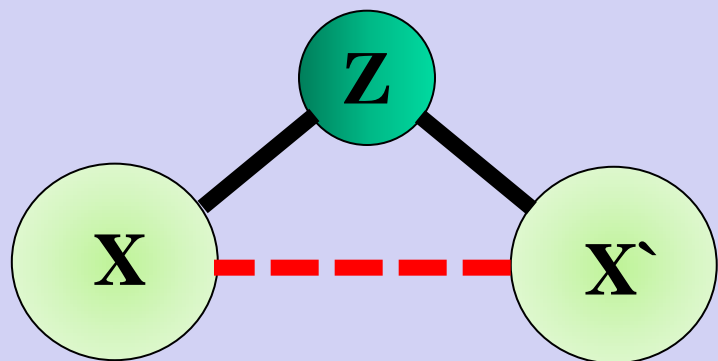
CsF



BaO

Еще более очевидной становится возможность прямых *несвязывающих контактов* атомов друг с другом в неплотно упакованных структурах или отдельных их фрагментах. Поэтому имеет смысл рассмотреть закономерности, которым подчиняются такие контакты и, в первую очередь, решить вопрос, существует ли постоянство длин таких контактов и нельзя ли выразить их с помощью некоторой *специальной системы радиусов*, т.е. снова использовать простой принцип аддитивности.

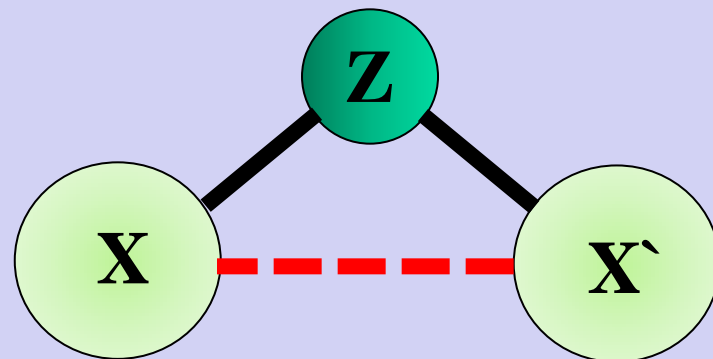
Такая идея была впервые высказана в 1960 г. Л. Бартеллем при анализе геометрии мостиков типа



*Bartell L.S.* (1960) On the effects of intramolecular van der Waals forces // J. Chem. Phys. V. 32, pp. 827–831; (1968) Molecular geometry: bonded versus non-bonded interactions. J. Chem. Ed., V. 45, pp. 754-767.

Z – мостиковый атом

X и X' – соседи, не связанные валентными взаимодействиями.



Длина контактов X...X' не зависит от типа Z и является достаточно постоянной величиной:

$$R_{(X...X')} = r_{\text{НС}}(X) + r_{\text{НС}}(X'),$$

что позволяет ввести понятие **несвязывающих радиусов**.

Аддитивность **несвязывающих радиусов** позволяет прогнозировать расстояние между лигандами разной химической природы

При этом угол XZX' зависит от величин несвязывающих радиусов  $r_{\text{НС}}(X)$  и  $r_{\text{НС}}(X')$ , а также длин связей с мостиковым атомом Z-X и Z-X'

Например,  $r_{\text{НС}}(\text{O})$  равен  $1,12 \text{ \AA}$ , что меньше, чем величины  $r_{\text{В}}(\text{O})$  и  $r_{\text{И}}(\text{O})$ , составляющие  $1,3-1,4 \text{ \AA}$ , но значительно больше, чем  $r_{\text{К}}(\text{O}) = 0,6 \text{ \AA}$ .

Для углерода  $r_{\text{К}}(\text{C}) = 0,72 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{В}}(\text{C}) = 1,71 \text{ \AA}$ , а  $r_{\text{НС}}(\text{C}) = 1,25 \text{ \AA}$ .

Это означает, что контакты, длина которых отвечает сумме несвязывающих радиусов, являются, без сомнения, **отталкивающими**. 🍌👁

Независимо от автора этой идеи В.Л. Брэгг заметил, что в цепочках  $\{\text{SiO}_3^{2-}\}_\infty$  в структурах трех пироксенов (клиноэнстатит, пижонит и диопсид) расстояние Si...Si остается постоянным: 3,06 Å. Однако дальнейшие выводы из этого факта тогда не были еще сделаны.



*М.О'Кифф* и *В.Хайд* (1978) проанализировав 140 расстояний Si...Si с мостиковым атомом кислорода между ними выявили, что разброс вокруг среднего значения 3,06 Å очень небольшой.

Это расстояние отвечает сумме двух несвязывающих радиусов  $r_{\text{НС}}(\text{Si}) = 1,53 \text{ \AA}$ . Это объясняет приблизительное постоянство угла мостиковой связи Si-O-Si во многих силикатах и оксидах кремния, который изменяется в узком интервале от 130 до 150° с максимумом частоты встречаемости около 140°.

gallery.climatic.kz



**O'Keeffe M., Hyde B.G.** (1978) On Si-O-Si configurations in silicates // *Acta Cryst.* B34, pp. 27–32; (1979) Non-bonded interactions and the crystal chemistry of tetrahedral compounds // *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* V.15, pp. 65–75.

Полученная в результате анализа подобных структур система несвязывающих радиусов  $r_{\text{НС}}$  ряда элементов (*О'Кифф и В.Хайд*, 1981) дана в таблице, в сравнении с типичной длиной связи в соответствующем тетраэдре  $R$ . Обратим внимание на то, что наименьшими значениями характеризуются типичные анионы (F, O, N), тогда как типичные катионы (Li, Be, Mg, Al, Si и др.) значительно крупнее их по направлениям несвязывающих контактов.

**Другими словами, несвязывающие радиусы изменяются скорее подобно атомным, а не ионным радиусам.**

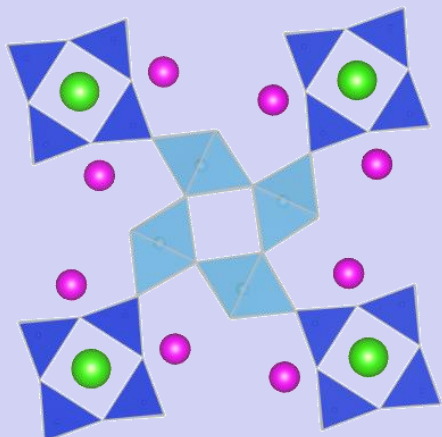
По величине эти радиусы для типичных металлов близки к атомным радиусам, а для неметаллов приближаются к ионным радиусам, но остаются заметно меньше них.

Сравнение значений  $r_{\text{НС}}(\text{X})$  с соответствующими значениями  $r_{\text{К}}$  и  $r_{\text{В}}$  показывает, что величины несвязывающих радиусов находятся **посередине** между величинами ковалентных и ван-дер-ваальсовых (ионных) радиусов.

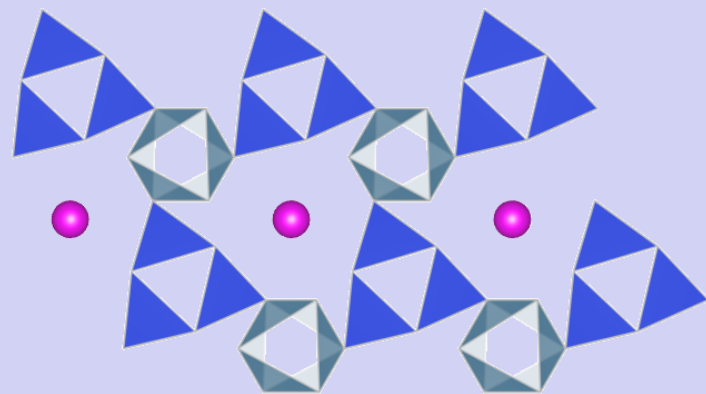
**Несвязывающие радиусы  $r_{\text{НС}}$  атомов, длины связей  $R$  (Å) и их отношения.**

Атом	$r_{\text{НС}}$	$R$	$r_{\text{НС}}/R$
Li	1,50	1,97	0,76
Be	1,35	1,65	0,82
B	1,26	1,49	0,85
C	1,25	1,28	0,98
N	1,14	1,22	0,94
O	1,12		
Na	1,68	2,37	0,71
Mg	1,66	1,95	0,85
Al	1,62	1,77	0,92
Si	1,53	1,64	0,93
P	1,46	1,55	0,94
S	1,45	1,50	0,97
Zn	1,65	1,98	0,83
Ga	1,63	1,85	0,88
Ge	1,58	1,77	0,89
As	1,54	1,71	0,90

Если вторые соседи сближаются на расстояние, заметно меньшее, чем сумма их несвязывающих радиусов, то в структуре должны возникнуть дестабилизирующие напряжения.



баотит  $\text{Ba}_4\text{Ti}_4(\text{Ti},\text{Nb},\text{Fe})_4\text{ClO}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$



бенитоит  $\text{BaTiO}_9\text{Si}_3$

Так, сравнение колец  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  и  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  показывает, что четверные кольца должны быть более стабильны, чем тройные.

Действительно,  $\text{Si}\dots\text{Si}$  расстояния в случае четверных колец из правильных тетраэдров с длиной связи  $\text{Si}-\text{O}$  равной  $1,60 \text{ \AA}$ , составляют от  $3,00$  до  $3,15 \text{ \AA}$  (в зависимости от поворотов тетраэдров друг относительно друга), что близко к  $2r_{\text{НС}}(\text{Si}) = 3,06 \text{ \AA}$ , а в случае тройного кольца они составляют  $2,90 \text{ \AA}$ , что существенно меньше.

Это приводит к тому, что, во-первых, четверные (двухэтажные четверные  $\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ) кольца, и кольца большей размерности встречаются чаще тройных,

А во-вторых, в тех случаях, когда существуют тройные кольца, они сопровождаются аномально длинными расстояниями Si-O (растянутыми под действием отталкивания вторых соседей) в изогнутых мостиках Si-O-Si.

Например, в структуре бенитоита  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$  мостиковая связь  $\text{Si-O} = 1,65 \text{ \AA}$ , что примерно на  $0,02-0,03 \text{ \AA}$  больше среднего расстояния.

Примечательно, что в структурах ближайших аналогов силикатов – германатов – **тройные кольца встречаются чаще**, что отвечает меньшему значению  $r_{\text{НС}}(\text{Ge})/R(\text{Ge-O}) = 0,89$  по сравнению с  $r_{\text{НС}}(\text{Si})/R(\text{Si-O}) = 0,93$  и относительному уменьшению угла мостиковых связей.

Приведенные выше примеры показывают, что концепция несвязывающих радиусов, в сочетании с более широко распространенными системами радиусов (ковалентных, ионных, ван-дер-ваальсовых и др.) *может оказаться очень полезной при кристаллохимическом анализе массива структурных данных.* Как и в других случаях, правильное использование этой концепции требует осторожности и знания границ ее применимости.

Сравнение несвязывающие, атомные и металлические радиусы в оксоцентрированных тетраэдрах определяет возможность соединения оксоцентрированных тетраэдров по ребру

Элемент	Несвязывающий 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

## Экспериментальные и вычисленные расстояния катион-катион в оксоцентрированных тетраэдрах

Соединение	тетраэдр	Экспериментальное значение.	Вычисленное значение
$[\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{O}_6](\text{VO}_4)_2$	$[\text{OBi}_2\text{Cu}_2]$	3,5	3,49
$[\text{Bi}_4\text{Cu}_2\text{O}_2](\text{PO}_4)$	$[\text{OBi}_2\text{Cu}_2]$	3,53	3,49
$\text{Na}_2[\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_4](\text{AsO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{OBi}_2\text{Cu}_2]$	3,31	3,49
$[\text{BiCu}_3\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2$	$[\text{OBiCu}_3]$	3,49	3,49
$[\text{BiPbO}_2]\text{Cl}$	$[\text{OBi}_2\text{Pb}_2]$	3,81	3,79
$[\text{BiPbO}_2]\text{I}$	$[\text{OBi}_2\text{Pb}_2]$	3,88	3,79
$[\text{BiPbO}](\text{VO}_4)$	$[\text{OBi}_2\text{Pb}_2]$	3,82	3,79
$[\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2](\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$	$[\text{OPbCu}_3]$	3,44	3,44
$[\text{Eu}_4\text{Pb}_6\text{O}_9](\text{PO}_4)_2$	$[\text{OEu}_2\text{Pb}_2]$	3,73	3,75
$[\text{Eu}_4\text{Pb}_6\text{O}_9](\text{PO}_4)_2$	$[\text{OEuPb}_3]$	3,95	3,75

Вычисленные значения представляют собой сумму несвязывающих радиусов соответствующих катионов. Достаточно хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных величин говорит о «работоспособности несвязывающих радиусов

# Параметры классификации анионцентрированных комплексов :

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).

# Тип объединения тетраэдров в комплексе МЛ.

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

**1** - для комплексов, имеющих соединения тетраэдров исключительно по вершинам.

**2** - для комплексов, которые могут быть построены соединением только по ребрам.

**3** - соединение в комплексе осуществляется исключительно по граням.

**1,2** - группировка реализуется присоединения тетраэдров как по вершинам, так и по граням.

**1,3** – Объединение тетраэдров в комплекс происходит двумя способами: и по граням и по вершинам.

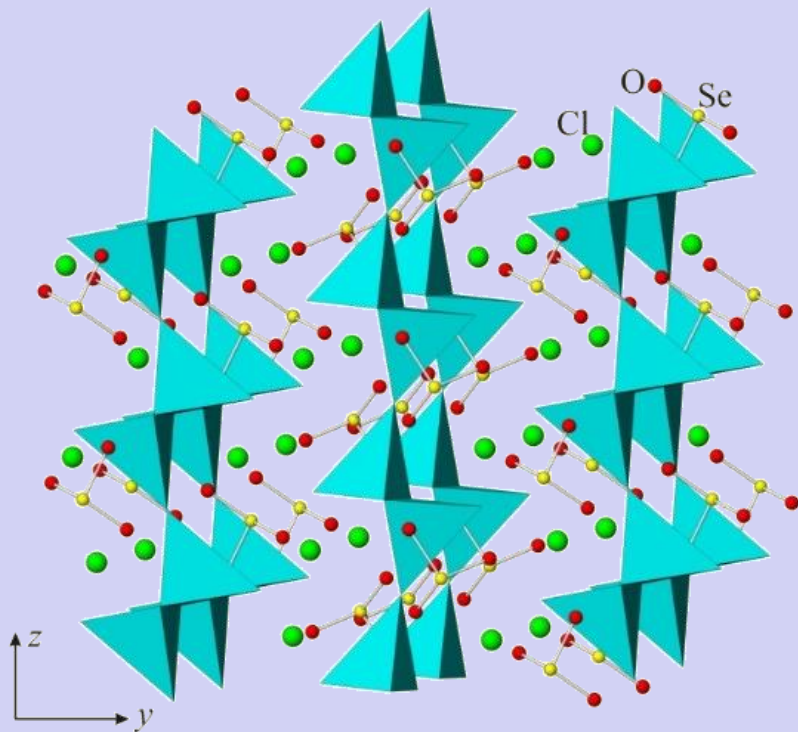
**3,2** – комплекс тетраэдров строится обобществлением, как по граням, так и по ребрам.

**1,2,3** – построение мотива реализовано и по вершинам, и по граням, и по ребрам.

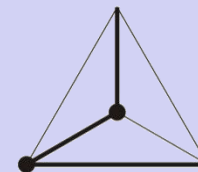


# Тип объединения тетраэдров в комплексе ML.

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

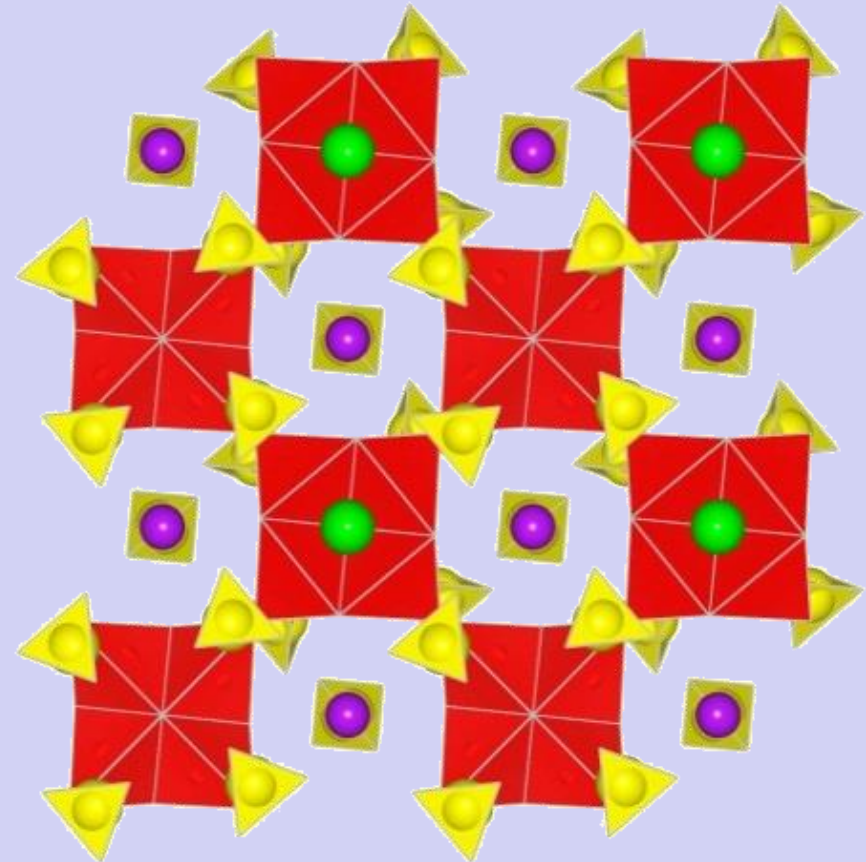


Структура георгбокиита  
 $ML=1,2$



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

Структура набокоита  
( $\text{Cu}[\text{Cu}_6\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}]$ )  
 $\text{ML} = 1,2, \text{s}=4$

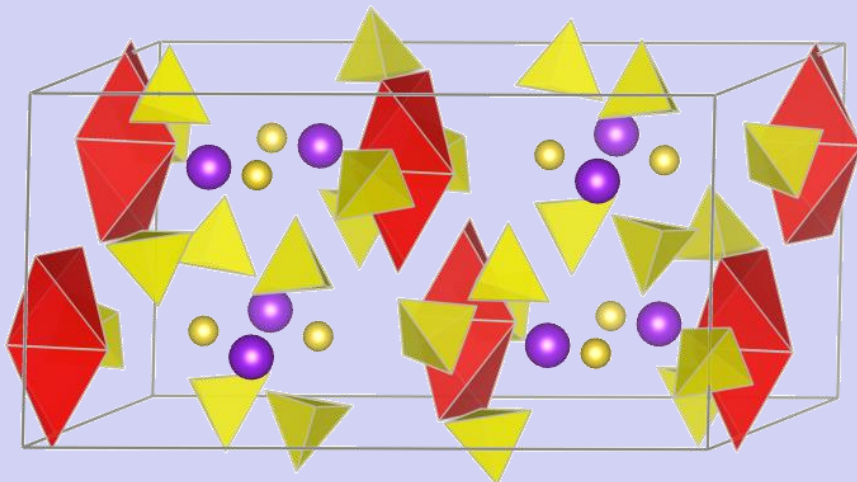


Желто-коричневый кристаллики набокоита Фото  
© Тимофей Пашко



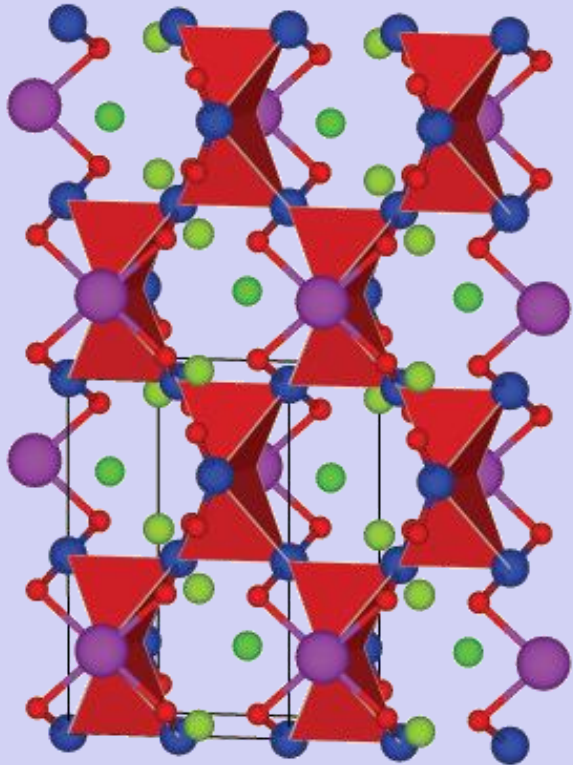
Зеленый минерал эвхлорин ( $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ ). Структура минерала: комплексы  $[\text{Cu}_6\text{O}_2]$ , состоящий из двух тетраэдров  $\text{OCu}_4$ , соединенных по ребру

Фото © Тимофей Пашко

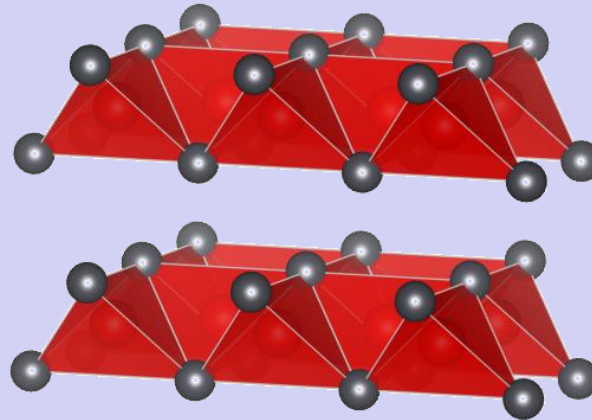


# Число сочленений $s$ .

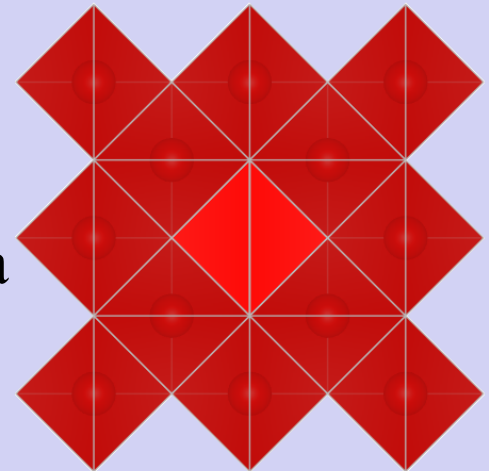
Параметр отражает количество тетраэдров-соседей вне зависимости от типа соединения и количества общих элементов



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



Структура литаргита  
 $\text{PbO}$ ,  $s=8$

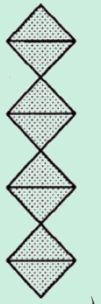


# Кратность комплекса М

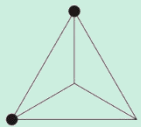
Отражает количество повторяющихся одинаковых составных элементов той же размерности, что и весь комплекс.

## Анионцентрированные цепочки в структурах:

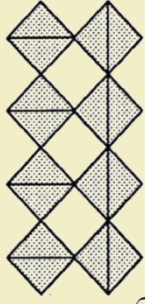
$M = 1$



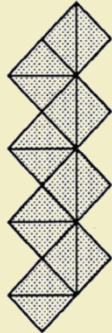
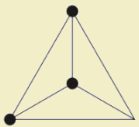
a)



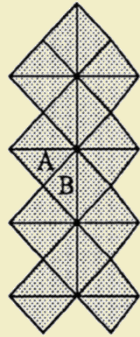
$M = 2$



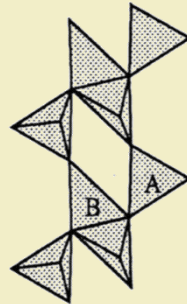
б)



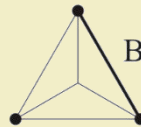
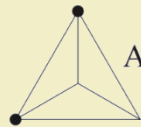
в)



г)



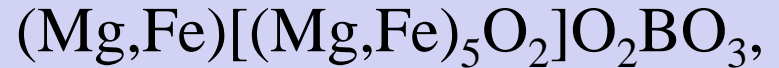
д)



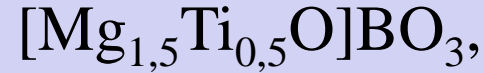
a) синтетической фазы



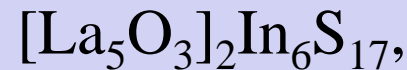
б) людвигита



в) варвикита



г) синтетической фазы



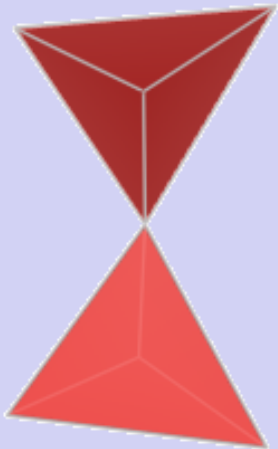
д) стойберита



ЛЮДВИГИТА

## Тип объединения тетраэдров $L$ .

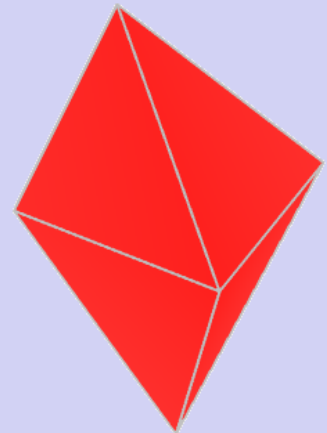
Параметр  $L$  характеризует не количество, а характер связи данного тетраэдра с соседними. Может принимать значения  $L=1$  (связь осуществляется по вершинам),  $L=2$  (общими являются ребра),  $L=3$  (обобществление по граням).



$L=1$



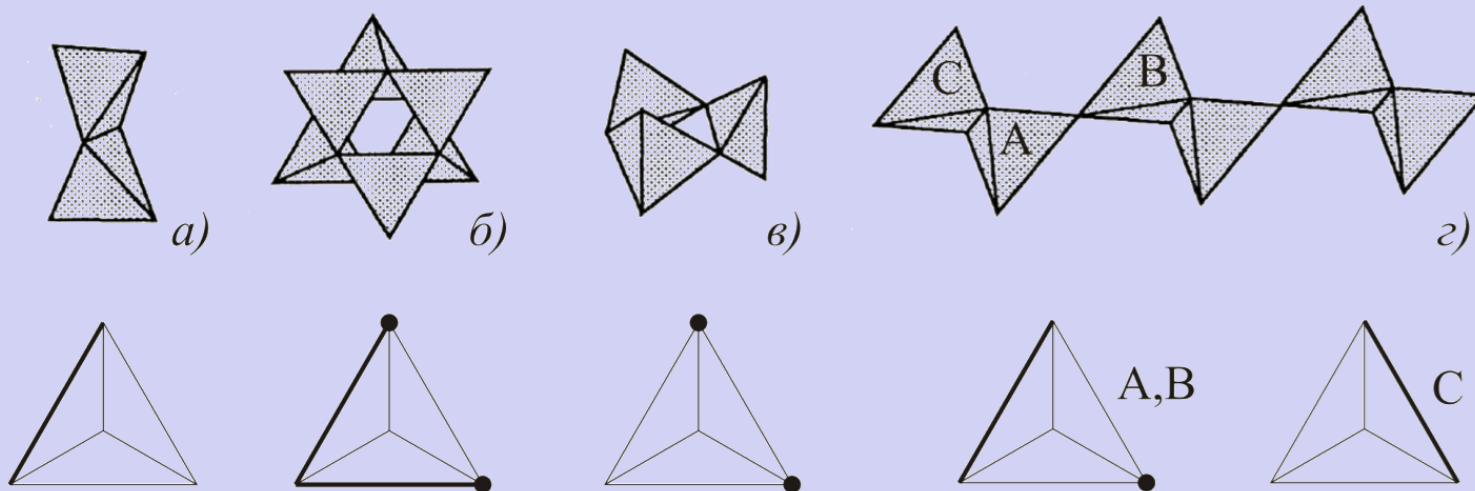
$L=2$



$L=3$

# Периодичность P.

Параметр периодичность определен только для цепочек и колец и равен количеству тетраэдров либо в периоде идентичности цепочки, либо количеству тетраэдров составляющих кольцо



Островные анионноцентрированные комплексы в структурах:

- a)* 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  $[Gd_6ON_5]Se_{14}Cl_3$ .

## Отношение X:A

Параметр, характеризующий отношение числа анионов к числу катионов в комплексе, аналогичен таковому для силикатов.

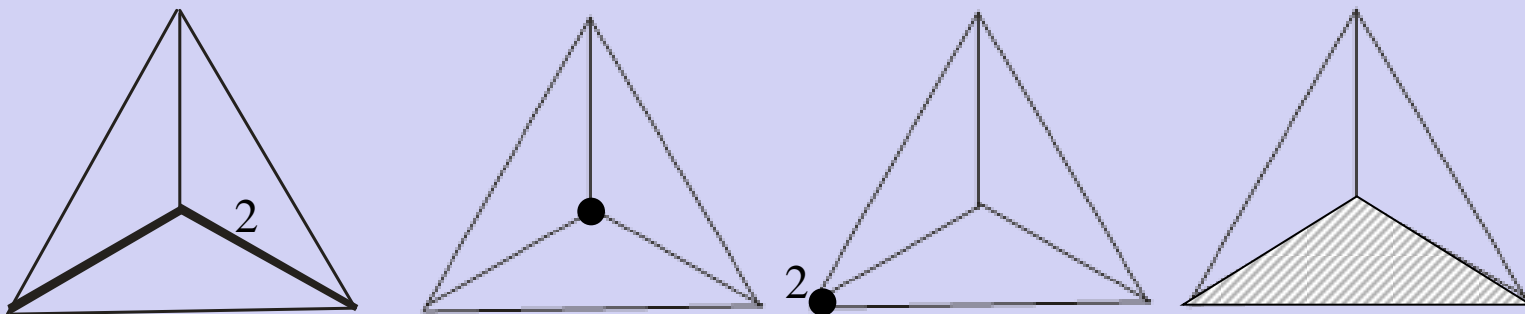
Но если для последних соотношение A:X не выходит за пределы промежутка между четвертью и половиной, то для анионцентрированных комплексов оно может быть даже больше 1, что связано с большой топологической сложностью объектов.

# Число классов топологической эквивалентности $e^t$ .

- Данный параметр используется только в случае геометрически сложных комплексов.
- Топологически одинаковыми (эквивалентными) называются тетраэдры, у которых одинаковые параметры  $s$  и  $L$ , причем и качественно, и количественно. Для такого подробного сравнения тетраэдров по типу объединения (одновременно по двум классификационным параметрам) применяется формула связности:

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

# Формула связности и диаграмма связности

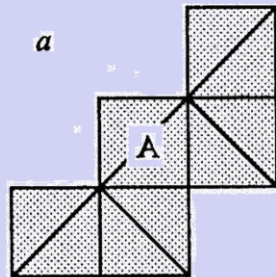


$$(s: L_1 - s_1; L_2 - s_2; L_3 - s_3)$$

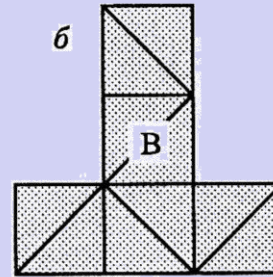
$L$  – тип объединения тетраэдров  
 $s$  – число сочленений тетраэдров

# Число классов конфигурационной эквивалентности $e^c$ .

Конфигурационно эквивалентными тетраэдрами называются тетраэдры, характеризующиеся одной диаграммой связности и занимающие одинаковое положение в комплексе относительно всех других элементов.

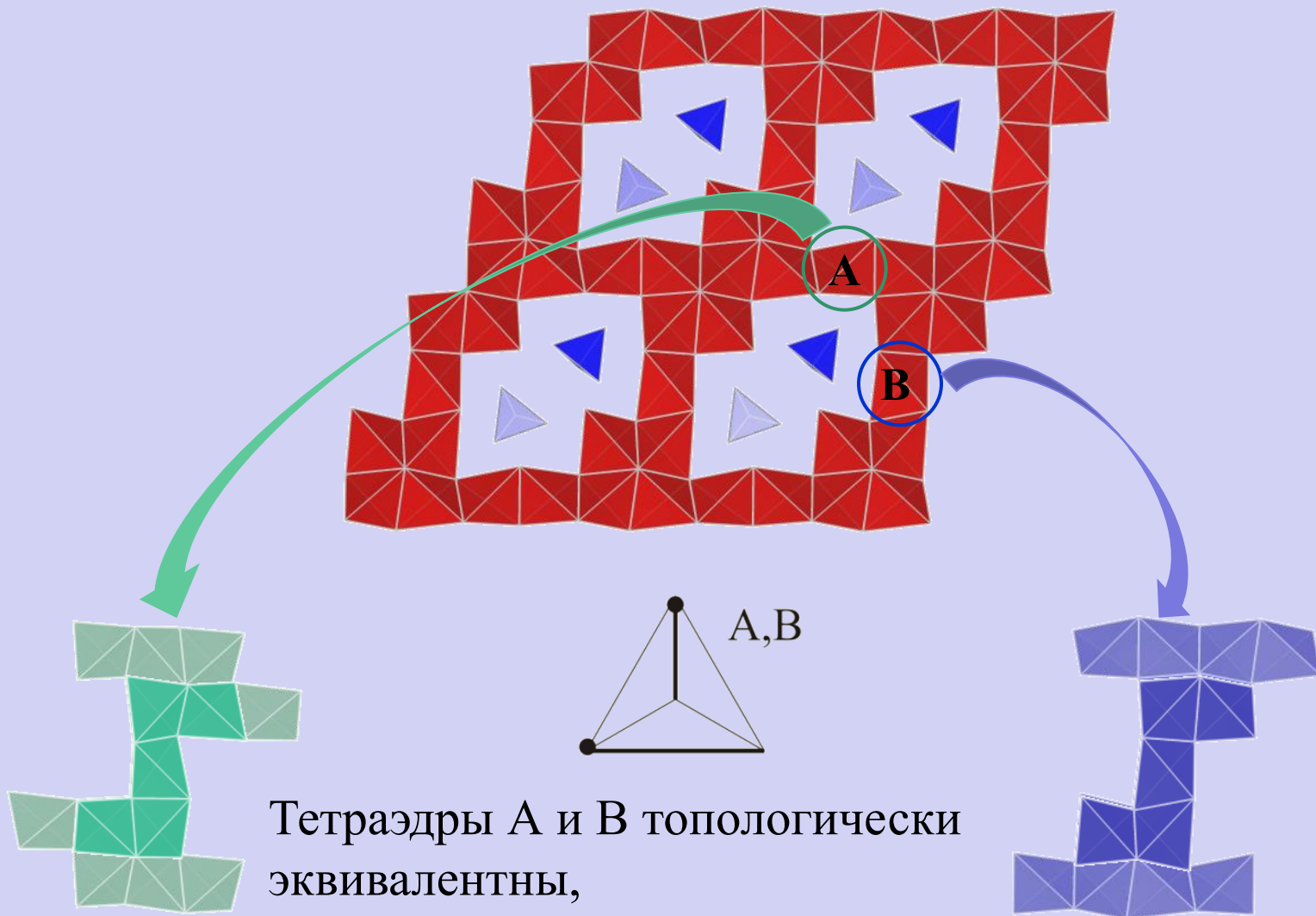


(4:1-2;2-2)



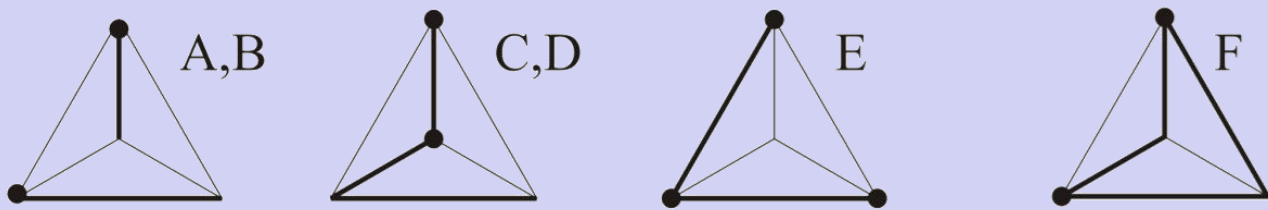
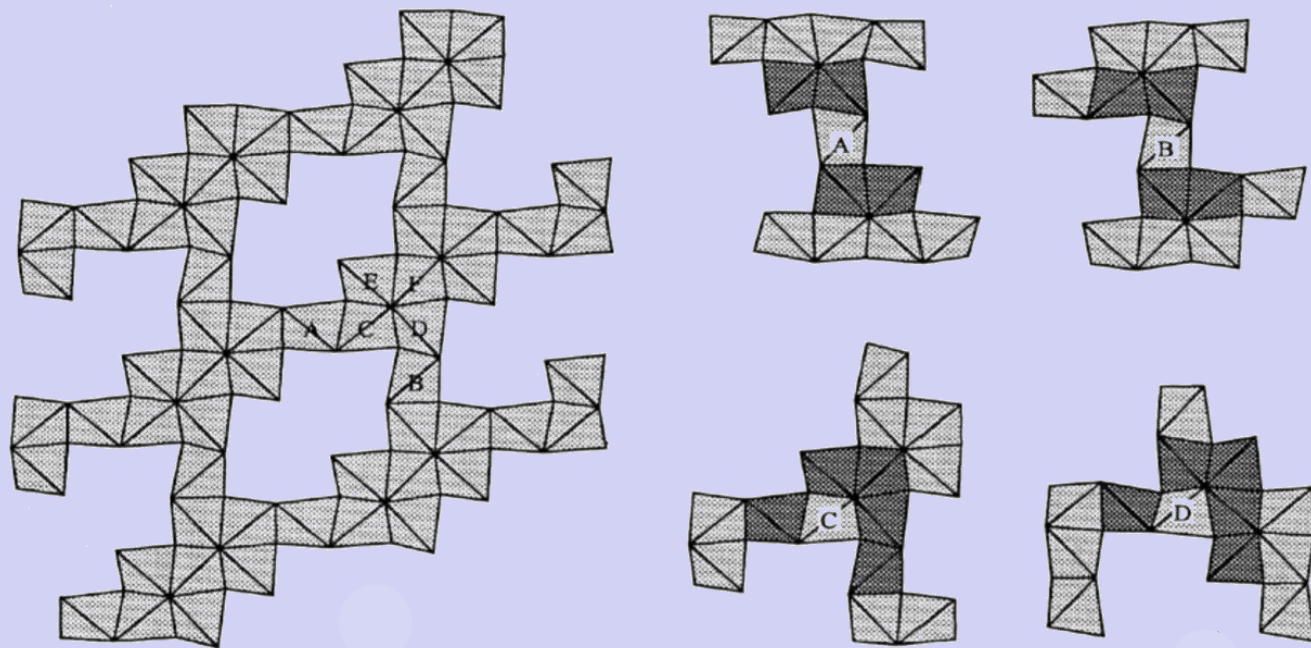
(4:1-2;2-2)

# Слой оксоцентрированных тетраэдров $[O_9Pb_{14}]$ в структуре комбатита $[Pb_{14}O_9](VO_4)_2Cl_4$ .



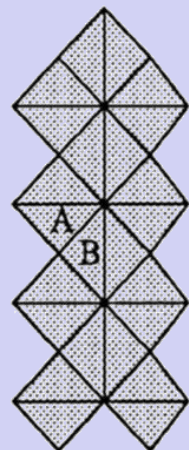
Тетраэдры А и В топологически эквивалентны, а конфигурационно - различны

# Тетраэдры различной топологической и конфигурационной эквивалентности в слое $[\text{O}_9\text{Pb}_{14}]$ в структуре комбатита $[\text{Pb}_{14}\text{O}_9](\text{VO}_4)_2\text{Cl}_4$

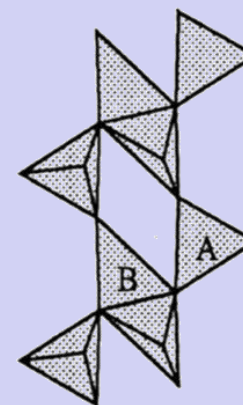
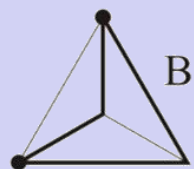
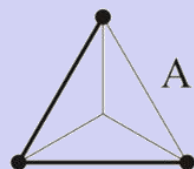


Соотношение мощностей классов конфигурационной эквивалентности  
 $A:B:C:D:E:F = 1:1:1:1:1:1$ .

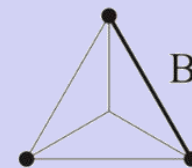
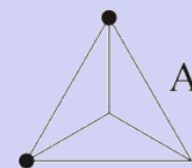
# Соотношение мощностей классов конфигурационной эквивалентности



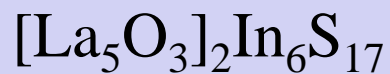
c)



d)



Синтетическая фаза

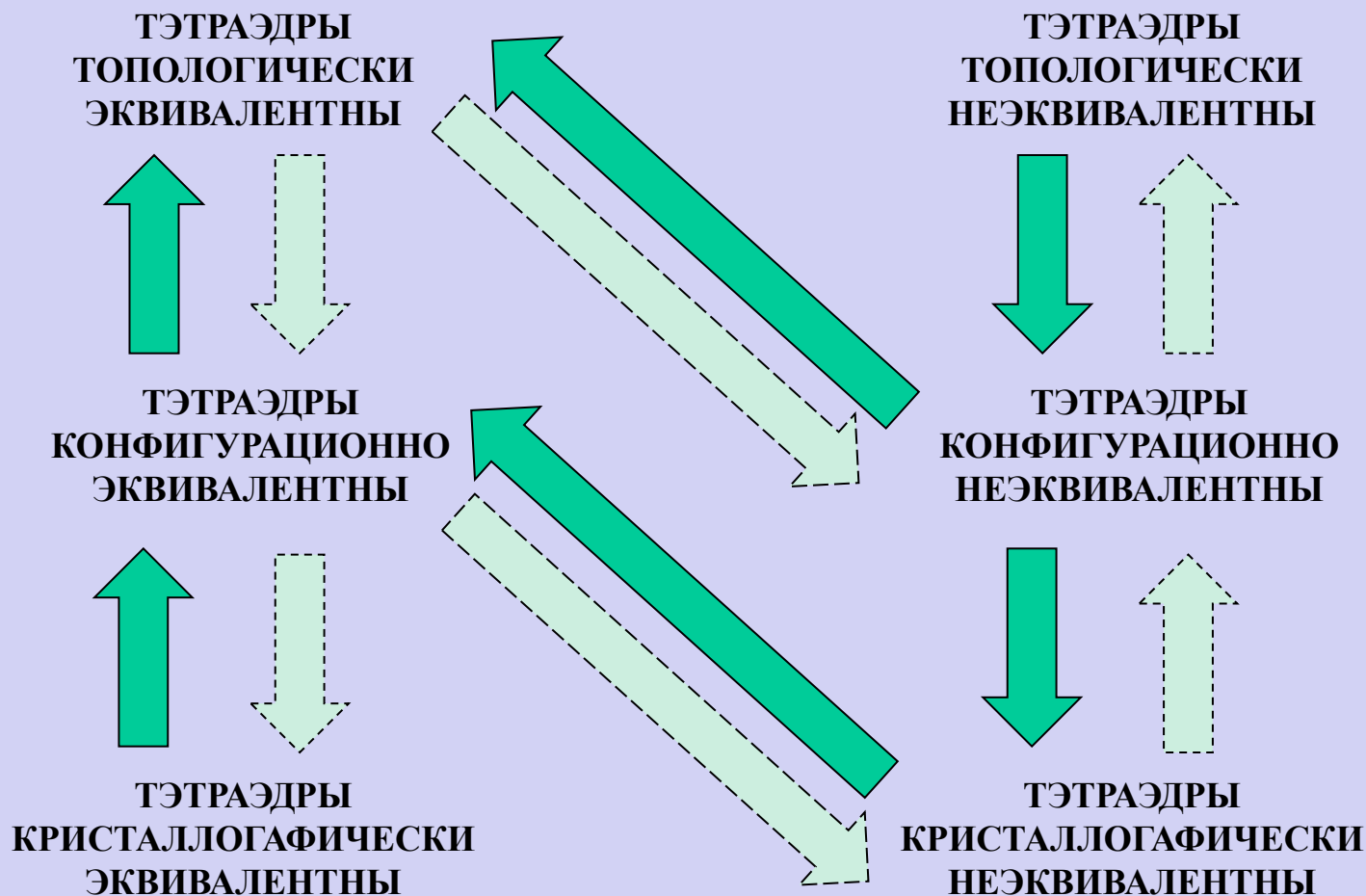


A:B=2:1.

Стойберит  
 $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$

A:B-1:1

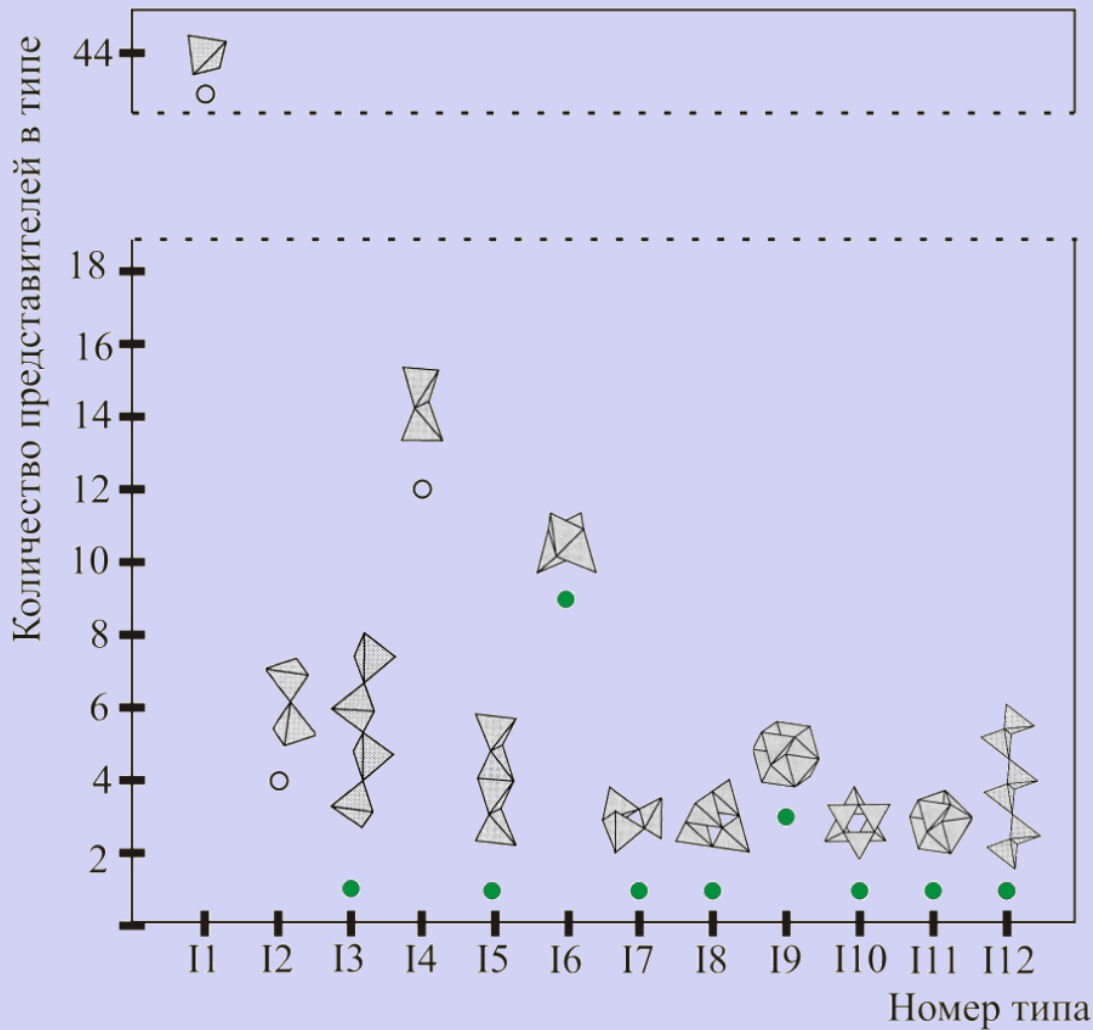
# Взаимосвязь тетраэдров различной эквивалентности



# Классификация островных комплексов анионцентрированных тетраэдров

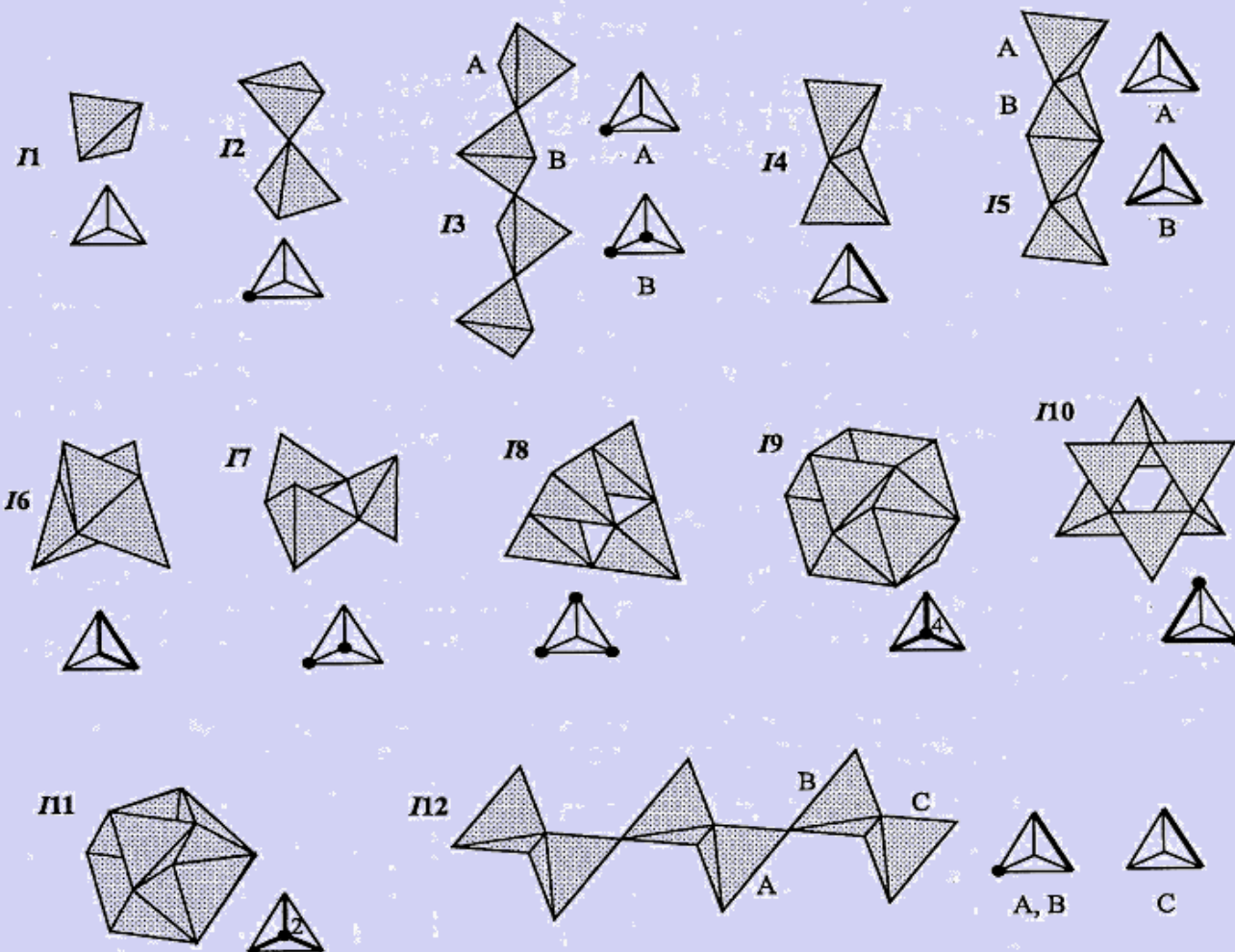
Тип	X : A	ML	L	P <sup>r*</sup>	M	e <sup>t</sup>	e <sup>c</sup>	n <sup>**</sup>	Формула СВЯЗНОСТИ
<b>I1</b>	1 : 4	0	0	—	1	1	1	1	(0)
<b>I2</b>	2 : 7	1	1	—	2	1	1	1	(1:1-1)
<b>I3</b>	4 : 13	1	1	—	4	2	2	1	(1:1-1)
								1	(2:1-2)
<b>I4</b>	1 : 3	2	2	—	2	1	1	1	(1:2-1)
<b>I5</b>	2 : 5	2	2	—	4	2	2	1	(1:2-1)
								1	(2:2-2)
<b>I6</b>	1 : 2	2	2	—	4	1	1	1	(3:2-3)
<b>I7</b>	1 : 3	1	1	3	1	1	1	1	(2:1-2)
<b>I8</b>	2 : 5	1	1	—	4	1	1	1	(3:1-3)
<b>I9</b>	8 : 13	2	1,2	—	8	1	1	1	(7:1-4;2-3)
<b>I10</b>	1 : 2	2	1,2	3	2	1	1	1	(4:1-2;2-2)
<b>I11</b>	3 : 5	2	1,2	—	6	1	1	1	(5:1-2;2-3)
<b>I12</b>	3 : 8	1,2	1,2	—	6	2	3	1	(2:1-1;2-1)
								1	(2:1-1;2-1)
								1	(1:2-1)

# Распространенность типов изолированных анионцентрированных комплексов.

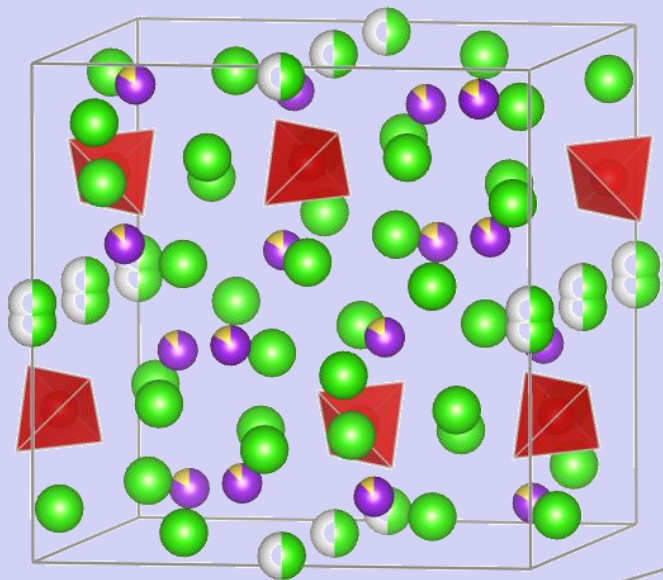


Зелеными точками отмечены типы, не имеющие представителей среди минералов

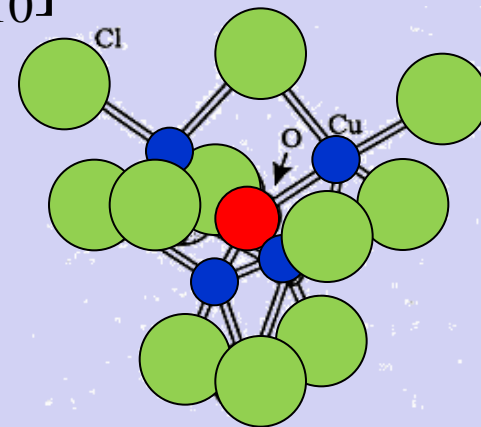
# Типы островных комплексов анион центрированных тетраэдров в структурах минералов и неорганических соединений



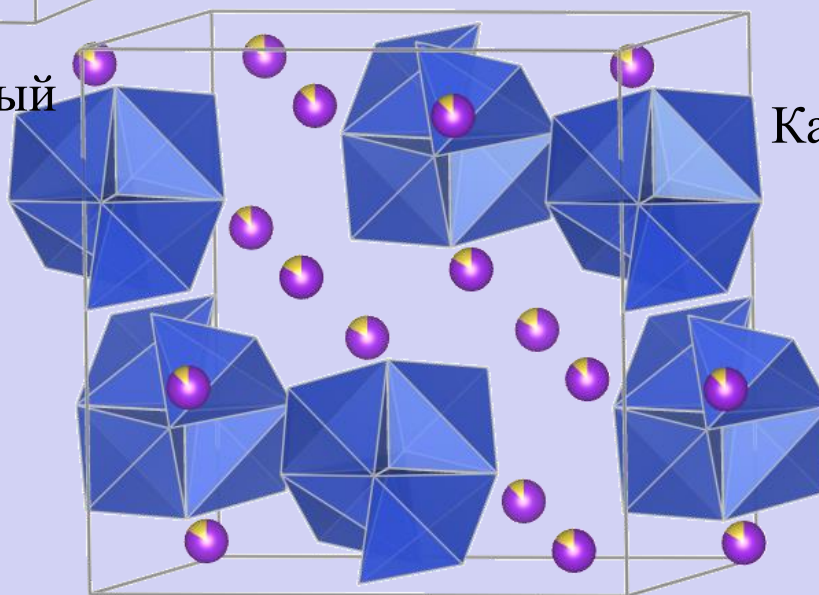
# Структура пономаревита $K_4 [(Cu_4O)Cl_{10}]$



Анионцентрированный  
аспект

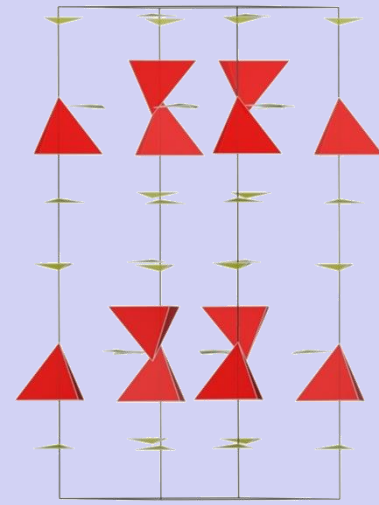
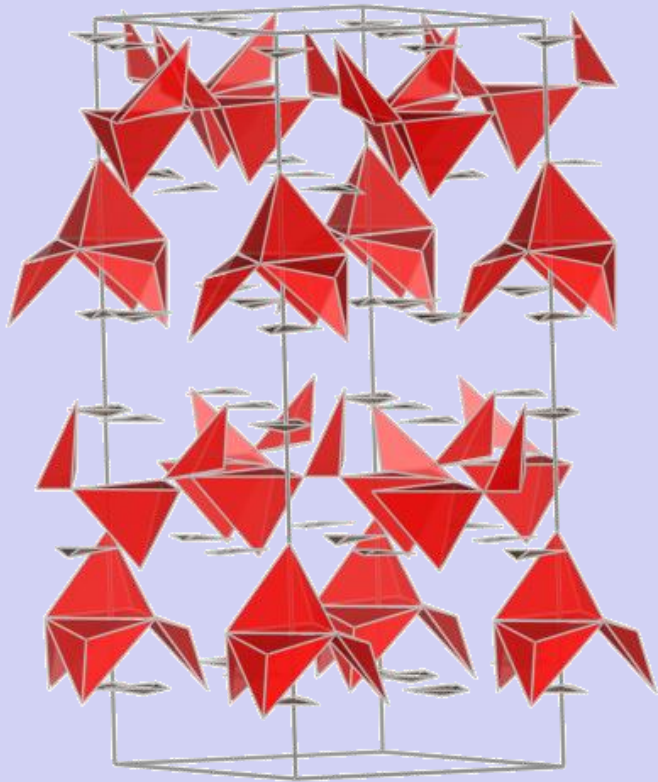


Комплексный анион  
пономаревита  $[(Cu_4O)Cl_{10}]^{4-}$

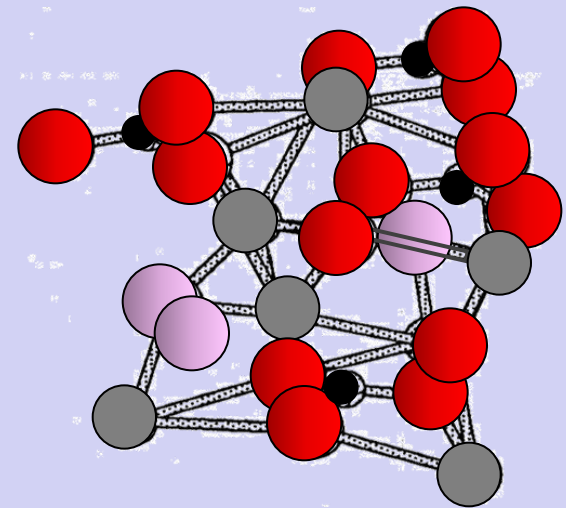
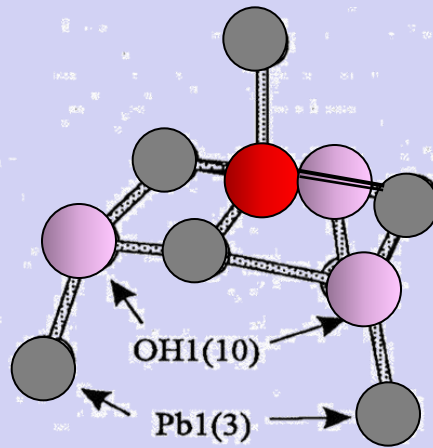
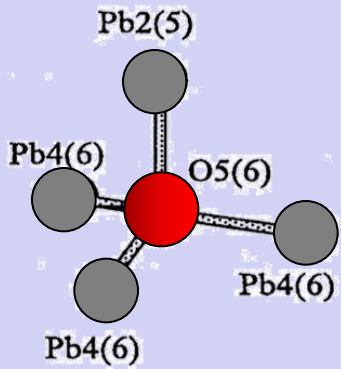


Катионцентрированный  
аспект

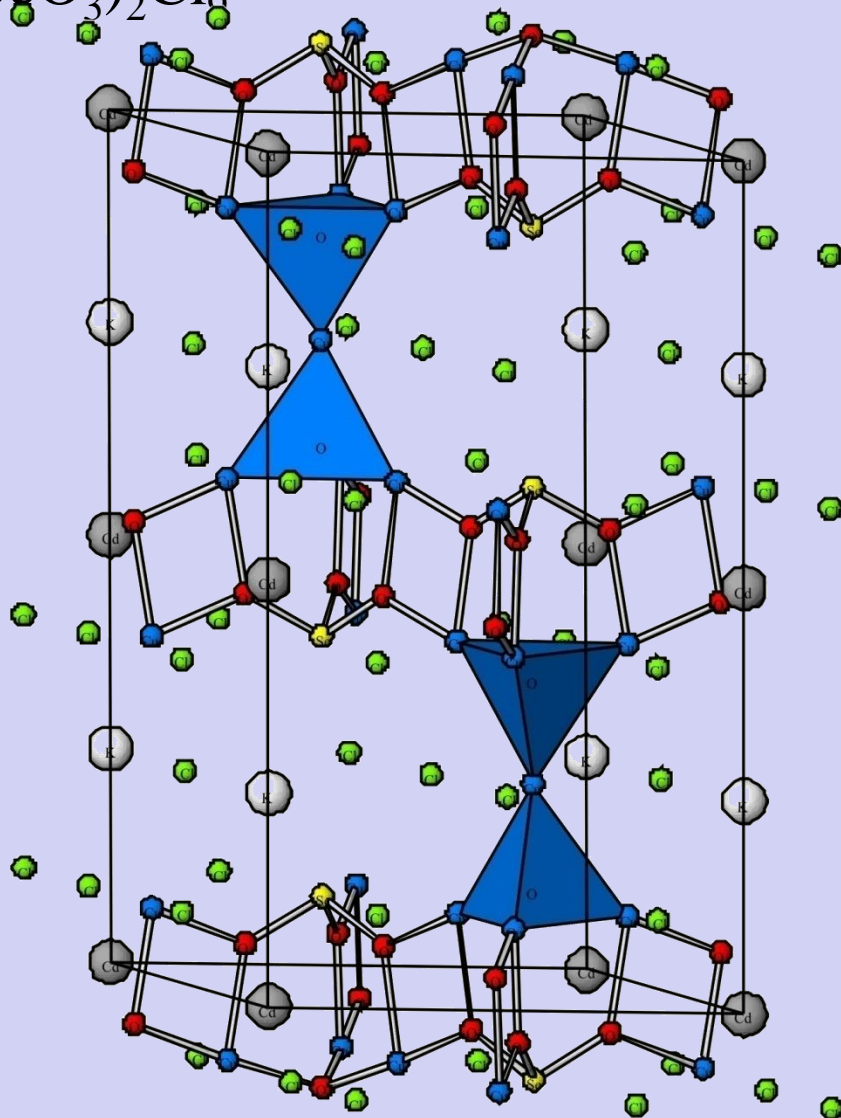
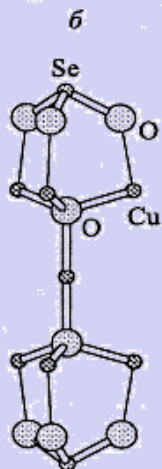
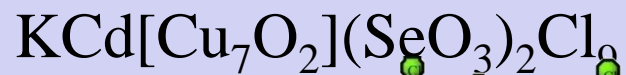
# Кристаллическая структура плюмбонакрита $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$



## Элементы структуры плюмбонакрита



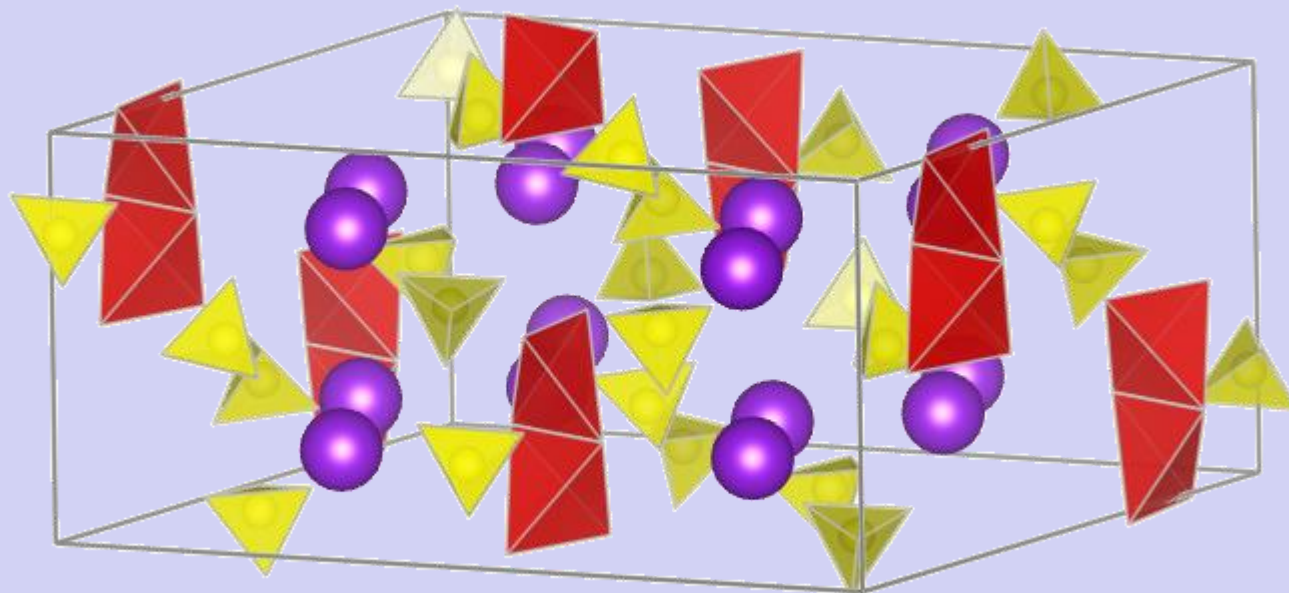
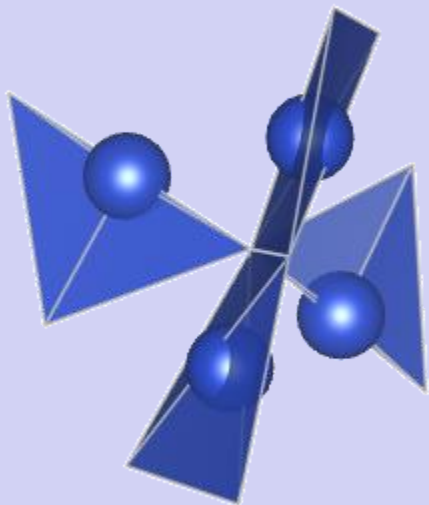
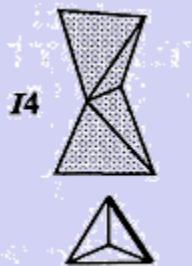
# Кристаллическая структура бернсита



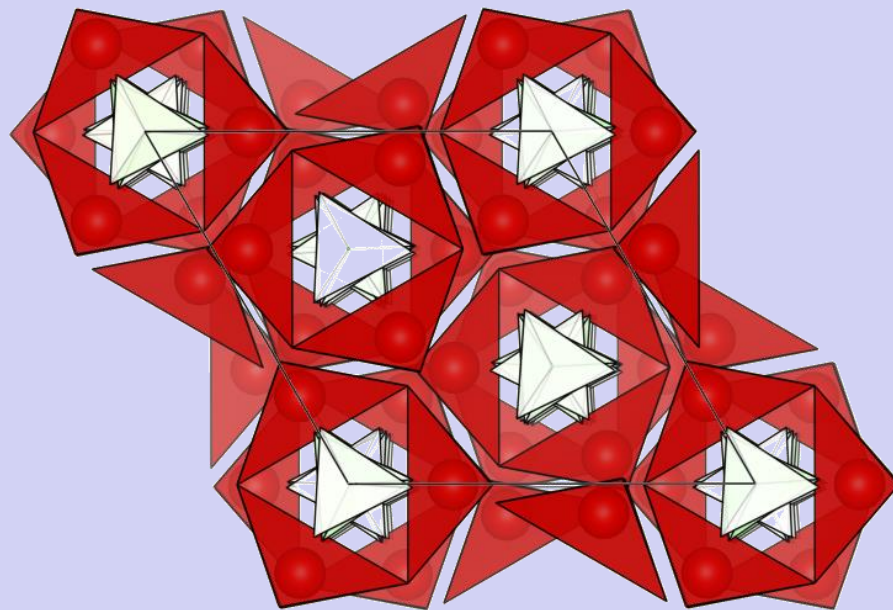
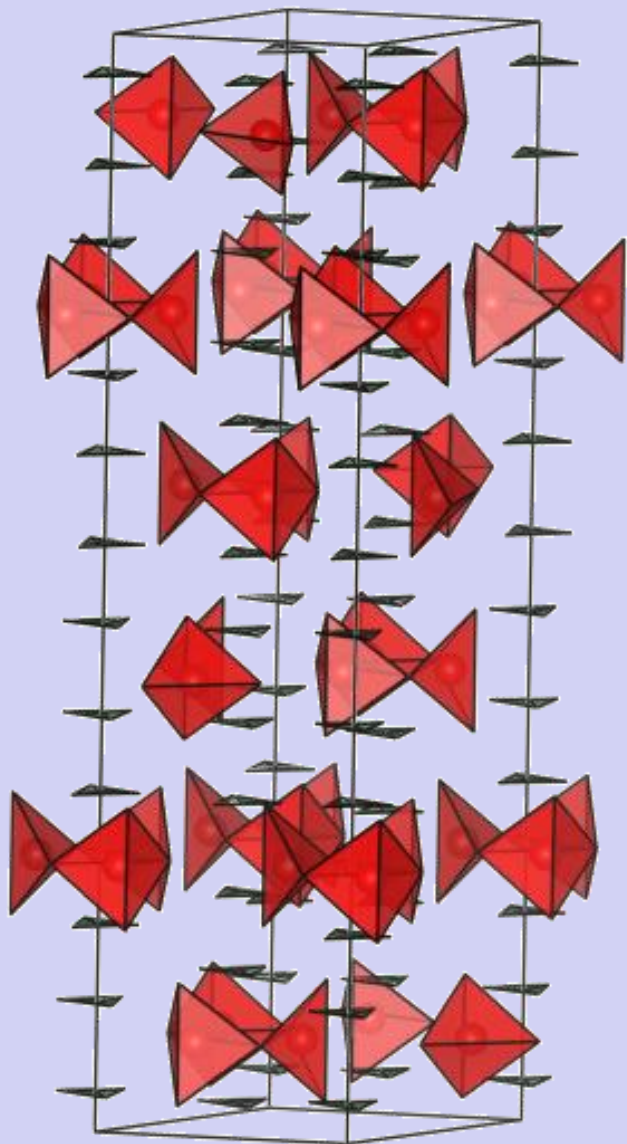
а) комплекс  $[\text{Cu}_7\text{O}_2]$

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

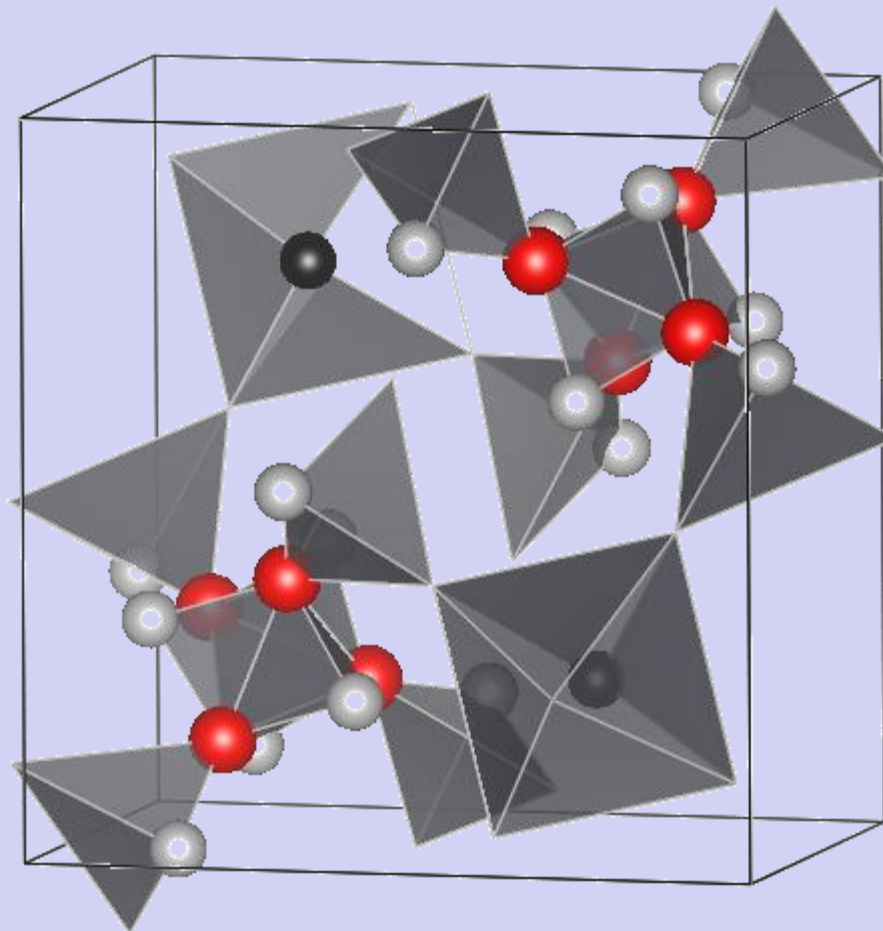
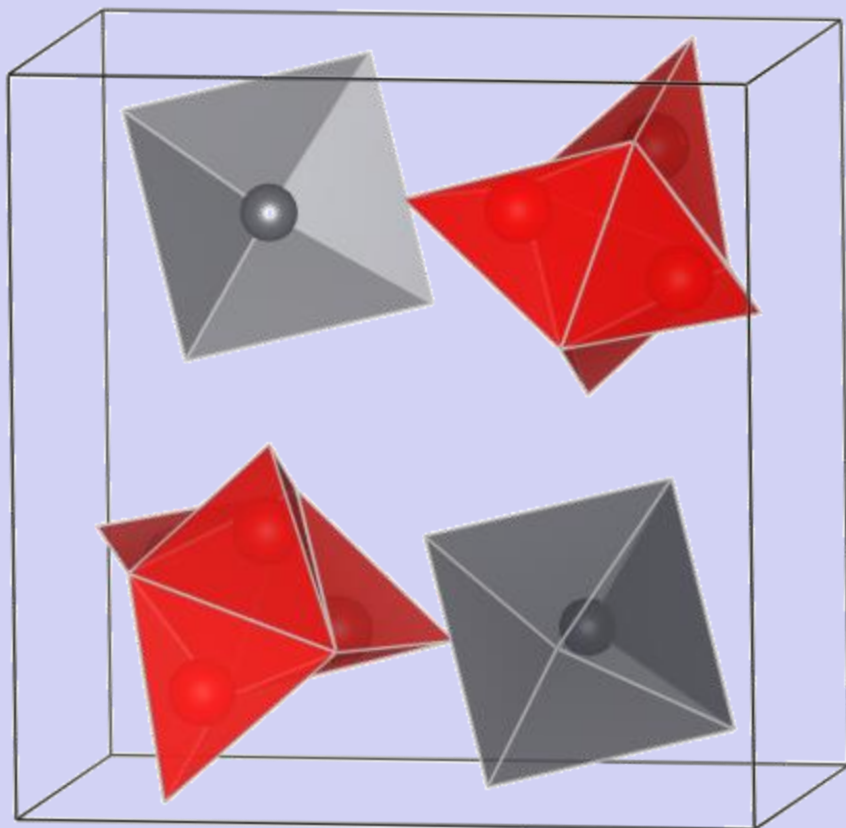
Кристаллическая структура федотовита,  $K_2Cu_3O_9(SO_4)_3$ :  
диортогруппы  $[O_2Cu_6]$  и тетраэдры  $[SO_4]$



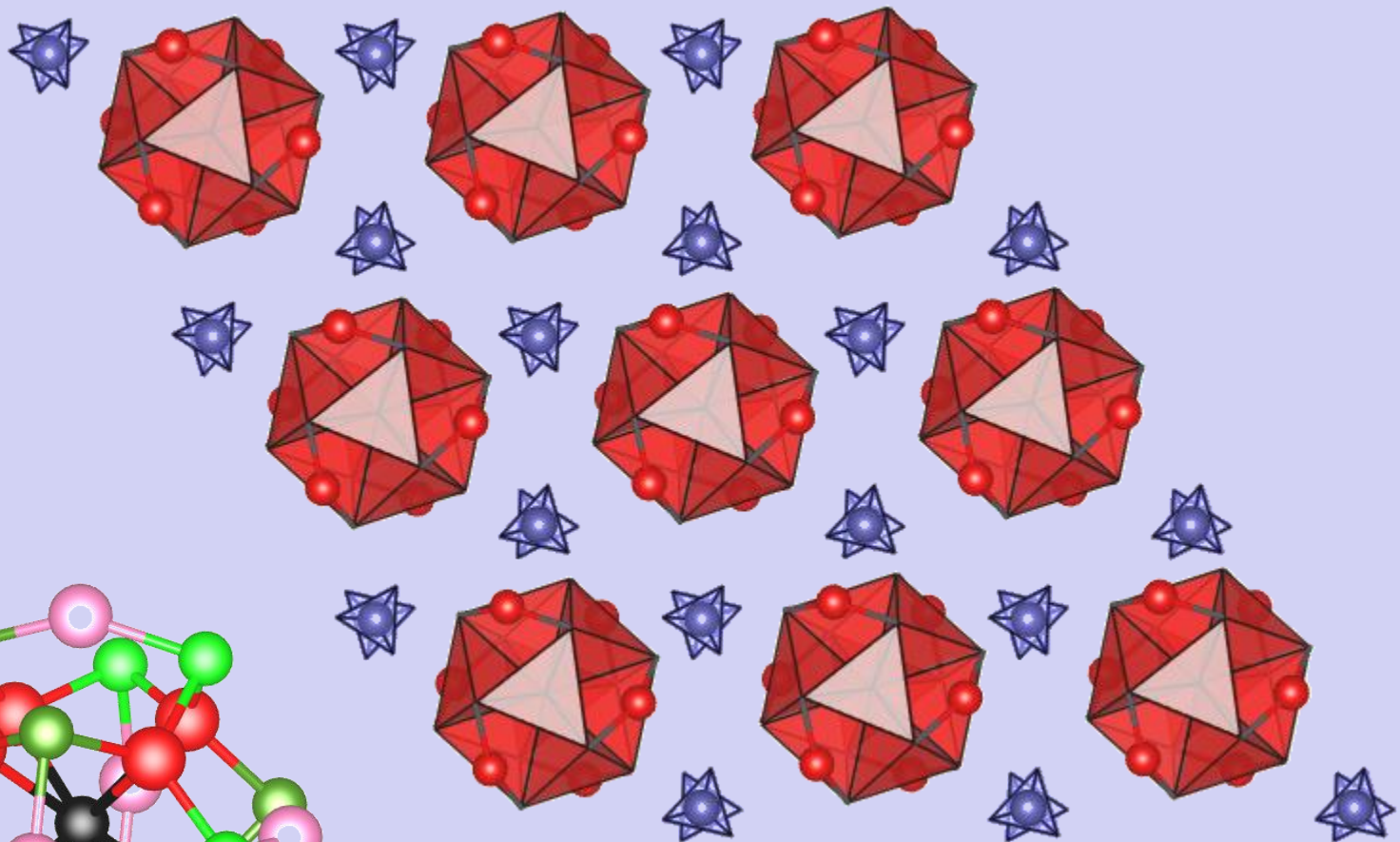
# Структура $\text{Eu}_6\text{Ca}_3\text{O}_3(\text{BO}_3)_6$



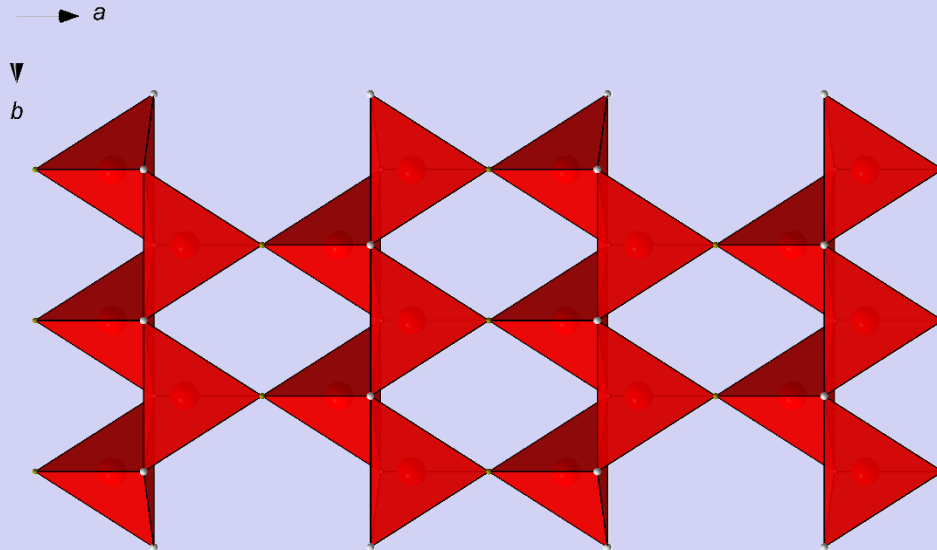
# Структура соединения $\text{Pb}[\text{Pb}_8\text{O}_4]\text{Br}_9$



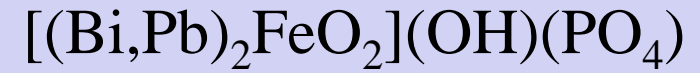
# Кристаллическая структура соединения $\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_4$



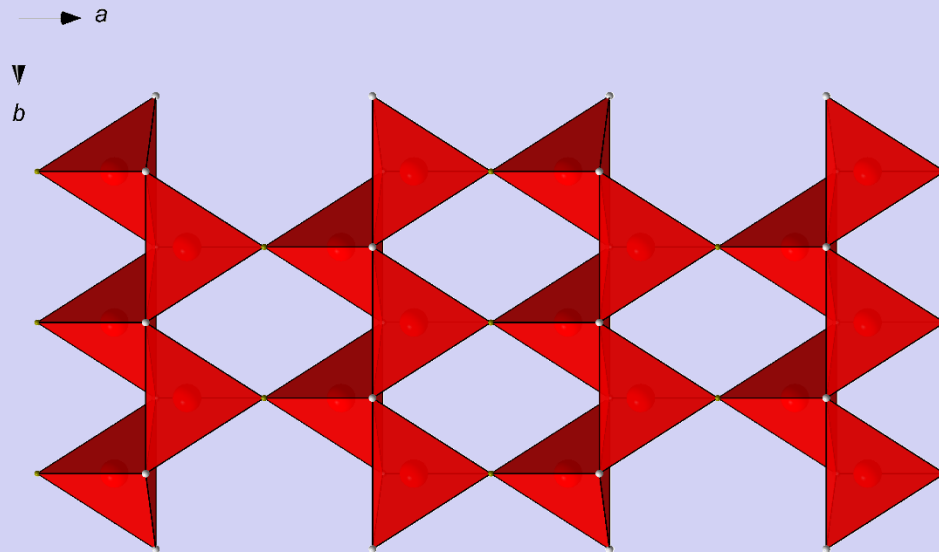
КОМПЛЕКС  
 $[\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6]$



# Бренделит



Характеристика	
Размерность	
Тип объединения тетраэдров в комплексе	
Тип объединения тетраэдра	
Кратность	
Вид комплекса	
Формула связности	
Отношение количества катионов к анионам	
Число классов топологической эквивалентности	
Число классов конфигурационной эквивалентности	



# Бренделит



Характеристика	Обозначение
Размерность	2D
Тип объединения тетраэдров в комплексе	ML 1,2
Тип объединения тетраэдра	1,2
Кратность	1
Вид комплекса	L9
Формула связности	5: 1-3, 2-2
Отношение количества катионов к анионам	2:3
Число классов топологической эквивалентности	1
Число классов конфигурационной эквивалентности	1

Химическая формула	Минерал	D	ML	M	L	P	X:A	Формула связности
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$	георгиевит	1(C)	1,2	1	1,2	2	2:5	(2: 1-1; 2-1)
$\text{PbO}$	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)
$(\text{Mg,Fe})[(\text{Mg,Fe})_5\text{O}_2]\text{O}_3$	людвицит	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)
$[\text{La}_5\text{O}_3]_2\text{In}_6\text{S}_{17}$	-	1(C)	2	3	1,2	1	3:5	(5: 1-3; 2-2) (6: 1-2; 2-4)
$[\text{Cu}_2\text{ZnO}]\text{B}_2\text{O}_5$ , $\text{Pb}_3\text{O}[\text{Ta}_5\text{O}_8\text{F}_{13}]$	-	1(C)	1	1	1	1	1:3	(2: 1-2)
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	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)
$\text{Li}[\text{Th}_{12}\text{N}_6]\text{Br}_{29}$	-	0(I)	2	2	1,2	3	1:2	(4: 1-2; 2-2)
$[\text{Eu}_6\text{Ca}_3\text{O}_3](\text{BO}_3)_6$		0(I)	1	1	1	3	1:3	(2: 1-2)
$[\text{Gd}_6\text{ON}_5]\text{Se}_{14}\text{Cl}_3$		0(I)	1,2	6	1,2	-	3:8	(2: 1-1; 2-1) (2: 1-1; 2-1) (1: 2-1)
$([\text{La}_2\text{O}_2]\text{S}_2$	-	2(L)	2	2	1,2	-	1:1	(9: 1-6; 2-3)
$[\text{Pb}_{14}\text{O}_9](\text{VO}_4)_2\text{Cl}_4$	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)
$\text{KCd}[\text{Cu}_7\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$	бернит	0(I)	1	2	1	-	2:7	(1: 1-1)
$[\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6](\text{NO}_3)_4$	-	0(I)	2	8	1,2	-	8:13	(7: 1-4; 2-3)
$\text{Cu}_3\text{BiO}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}$	францисит	2(L)	1,2	1	1,2	-	1:2	(3: 1-2; 2-1)
$\text{Cu}_2\text{O}$	куприт	3(F)	1	-	1	-	1:2	(4: 1-4)
$\text{ZnO}$	цинкит	3(F)	1	-	1	-	1:1	(12: 1-12)
$\text{CuFeO}_2$	делафоссит	3(F)	1,2	-	1,2	-	1:1	(13: 1-10; 2-3)
$[\text{Pb}_{12}\text{O}_{12}]\text{F}_4[\text{Ta}_9\text{F}_{13}\text{O}_{20}]$	-	3(F)	1,2	-	1,2	-	1:1	(14: 1-12; 2-2) (10: 1-6; 2-4) (8: 1-4; 2-4)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	корунд	3(F)	1,2	-	1,2	-	3:2	(16: 1-12; 2-4)

## Характеристики некоторых

анионцентрированных комплексов в минералах и

синтетических соединениях