

ЦЕПОЧЕЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ анионоцентрированных тетраэдров

Данный раздел объединяет комплексы с размерностью $D=1$ (число измерений, в которых данный комплекс имеет бесконечное протяжение). В альтернативной терминологии обозначаются C (chains).

Разнообразие цепочечных комплексов связано с одной стороны со стремлением кислородных тетраэдров к полимеризации, с другой с возможностью объединения не только по вершинам, но и по ребрам.

Классификация цепочечных комплексов анионноцентрированных тетраэдров

Тип	$X : A$	ML	L	P	M	e^t	e^c	n	Формула связности
C1	1 : 3	1	1	1	1	1	1	1	(2:1-2)
C2	2 : 5	1	1	1	2	1	1	1	(3:1-3)
C3	1 : 2	2	1,2	1	2	1	1	1	(4:1-2;2-2)
C4	3 : 5	2	1,2	1	3	2	2	2	(5:1-3;2-2)
								1	(6:1-2;2-4)
C5	1 : 3	1	1	2	1	1	1	1	(2:1-2)
C6	2 : 5	1,2	1,2	2	2	2	2	1	(3:1-3)
								1	(5:1-4;2-1)
C7	1 : 2	2	2	2	1	1	1	1	(2:2-2)
C8	2 : 3	2	1,2	2	2	1	1	1	(5:1-2;2-3)
C9	3 : 4	2	1,2	2	3	2	2	2	(5:1-2;2-3)
								1	(8:1-4;2-4)
C10	6 : 7	2	1,2	2	6	3	3	1	(7:1-4;2-3)
								1	(9:1-6;2-3)
								1	(12:1-7;2-5)
C11	6 : 7	2	1,2	2	6	4	5	1	(9:1-6;2-3)
								2	(9:1-6;2-3)
								1	(14:1-8;2-6)
								1	(12:1-8;2-4)
								1	(5:1-2;2-3)
C12	2 : 5	1,2	1,2	2	1	1	1	1	(2:1-1;2-1)
C13	1 : 2	1,2	1,2	2	2	2	2	1	(3:1-2;2-1)

Классификация цепочечных комплексов анионноцентрированных тетраэдров

Тип	X : A	ML	L	P	M	e ^t	e ^c	n	Формула связности
C14	3 : 7	1,2	1,2	3	1	2	2	1	(4:1-2;2-2)
								2	(3:1-2;2-1)
C15	3 : 8	1,2	1,2	6	1	2	2	1	(2:2-2)
								2	(2:1-1;2-1)
C16	1 : 2	1,2	1,2	3	2	3	3	1	(2:1-2)
								2	(4:1-1;2-3)
C17	2 : 3	2	1,2	1	4	2	2	1	(3:1-2;2-1)
								1	(4:1-3;2-1)
C18	2 : 3	2	1,2	1	4	2	2	1	(5:1-3;2-2)
								1	(7:1-3;2-4)
C19	1 : 2	1,2	1,2	1	2	1	1	1	(7:1-4;2-3)
								1	(6:1-4;2-2)
C20	4 : 7	1,2	1,2	2	2	1	1	1	(3:1-2;2-1)
								1	(4:1-2;2-2)
C21	5 : 6	2	1,2	2	5	2	2	4	(9:1-6;2-3)
								1	(14:1-8;2-3)
C22	2 : 5	1,2	1,2	2	2	1	1	1	(5:1-4;2-1)
C23	2 : 5	1,2	1,2	4	1	1	1	1	(2:1-1;2-1)
C24	3 : 5	2	1,2	6	1	3	3	1	(5:1-2;2-3)
								1	(3:1-1;2-2)
C25	7 : 10	2	1,2	14	1	5	7	1	(6:1-3;2-3)
								1	(3:1-1;2-2)
								1	(5:1-2;2-3)
								1	(5:1-2;2-3)
								1	(6:1-3;2-3)
								1	(6:1-3;2-3)
								1	(7:1-3;2-4)
1	(8:1-4;2-4)								

Виды цепочечных комплексов

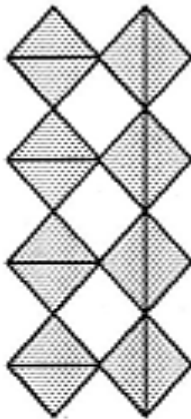
11



C1



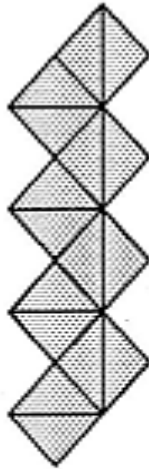
13*



C2



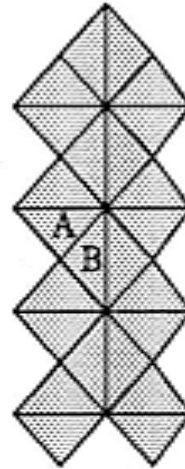
33*



C3



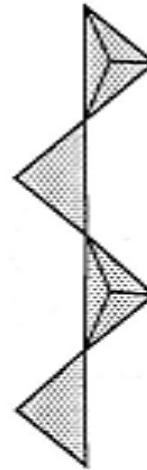
2



C4



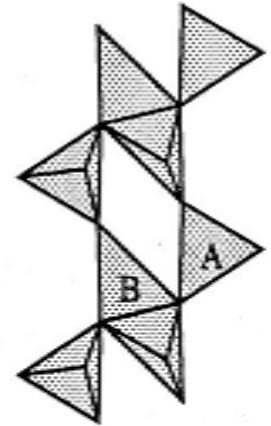
9*



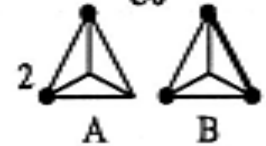
C5



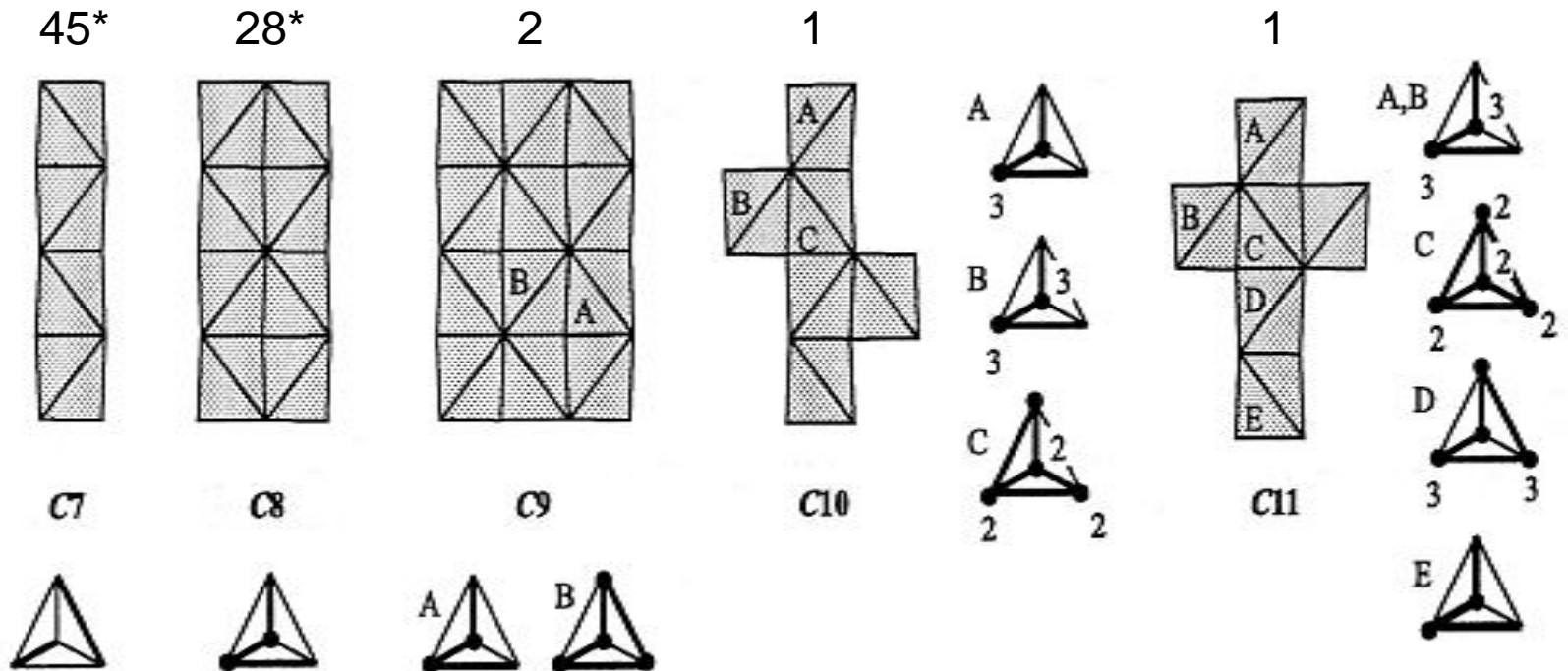
1*



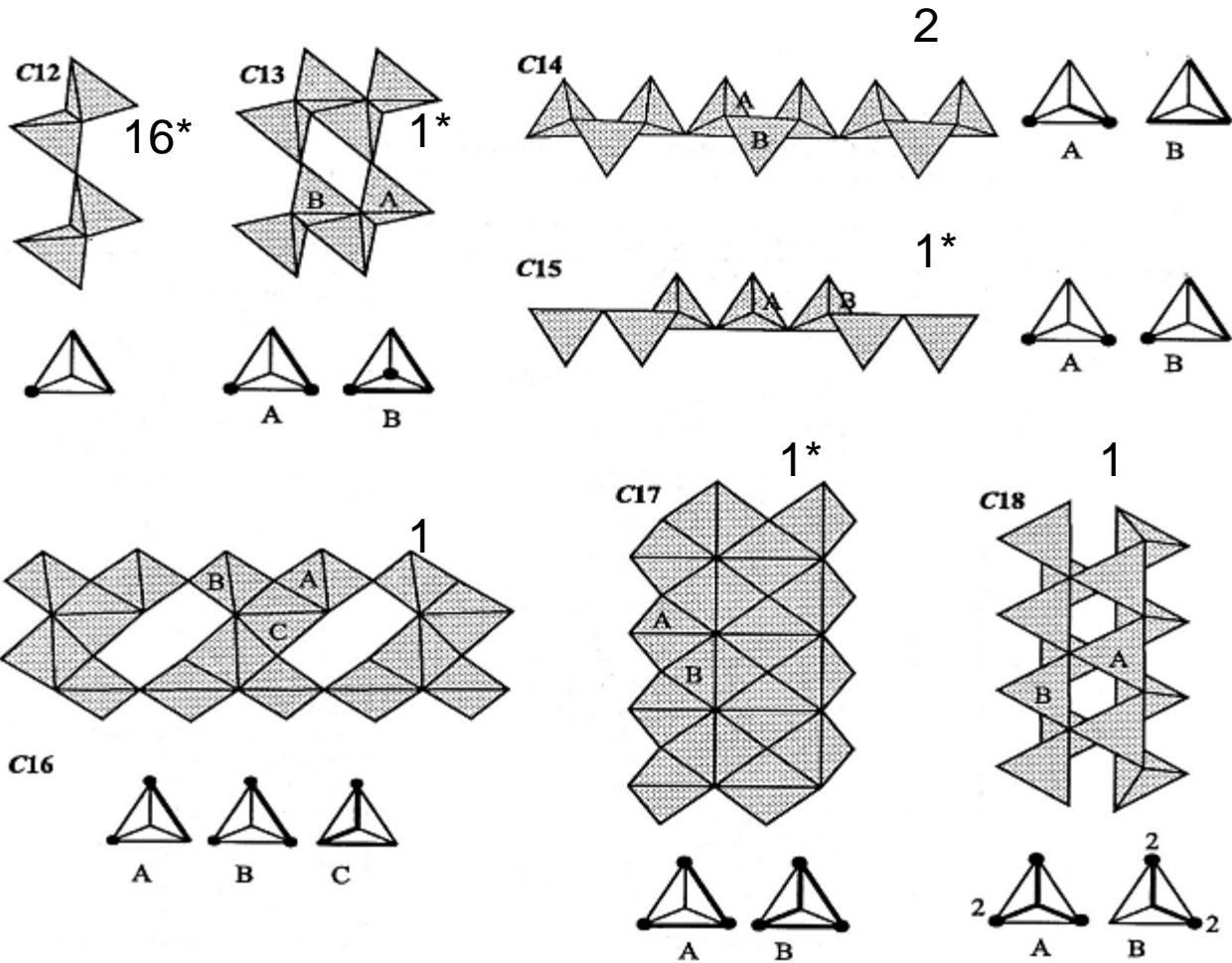
C6



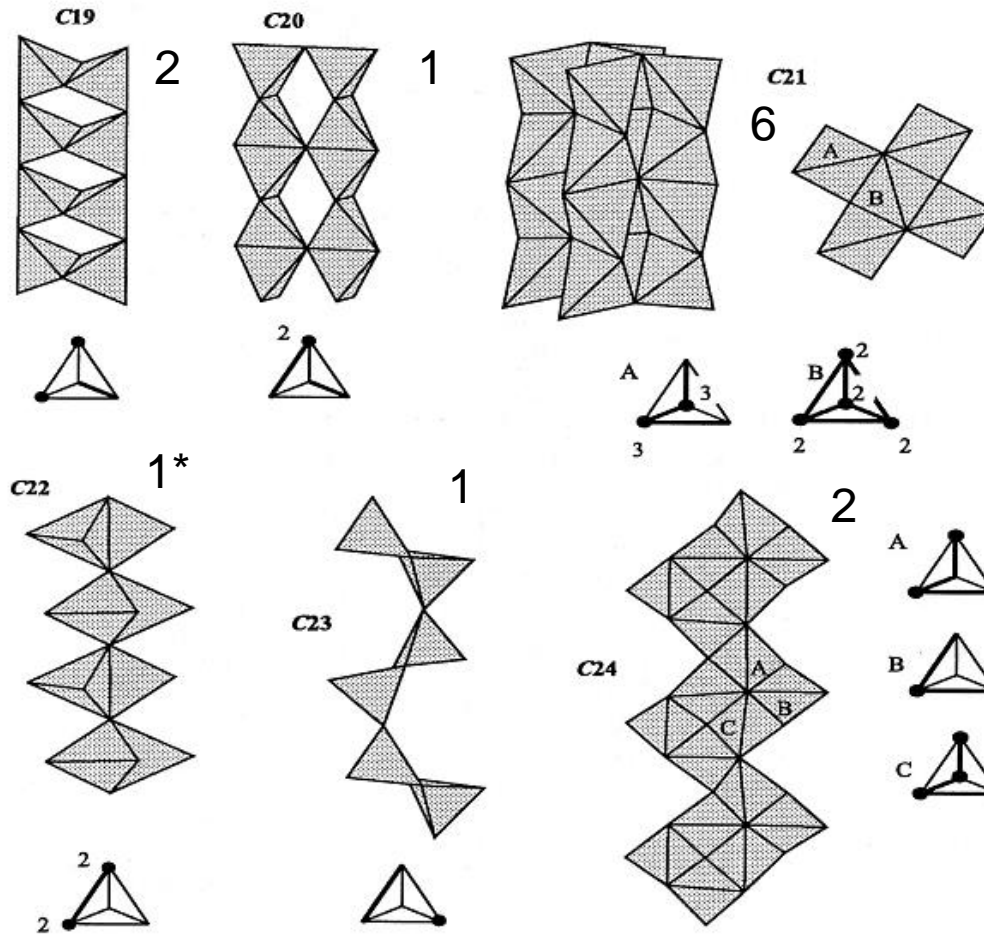
Виды цепочечных комплексов



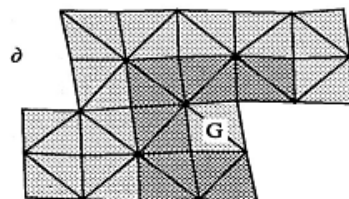
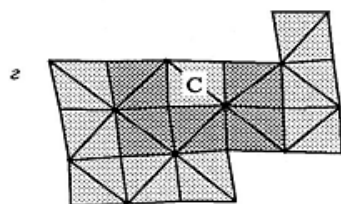
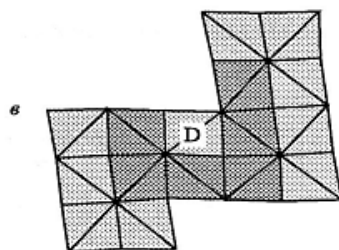
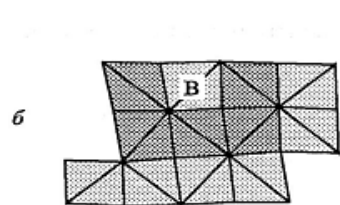
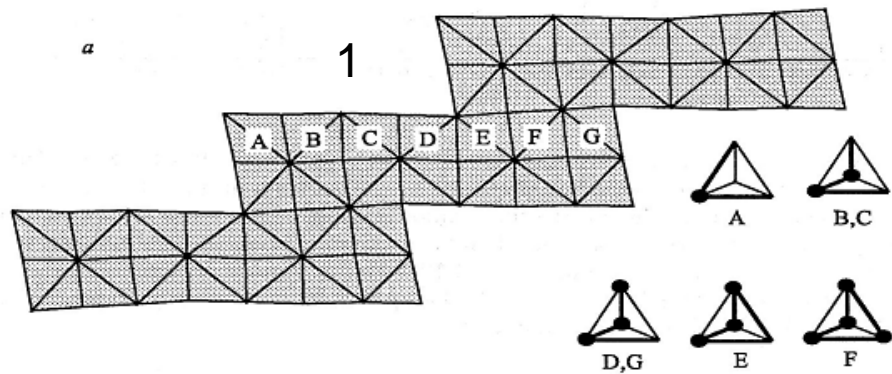
Виды цепочечных комплексов



Виды цепочечных комплексов



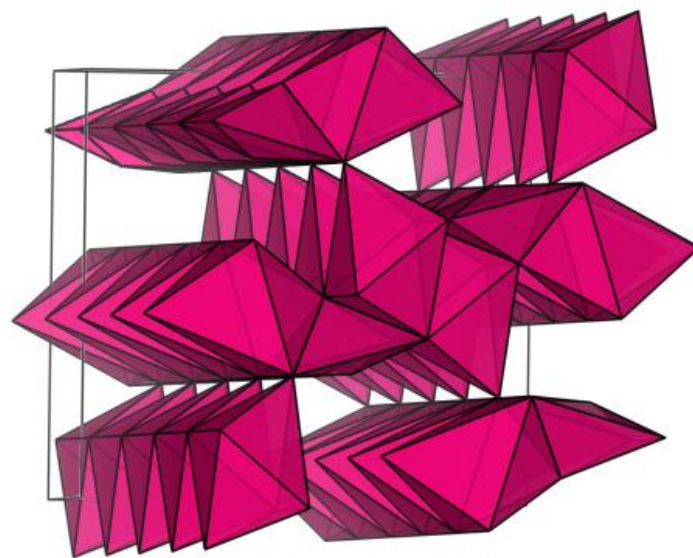
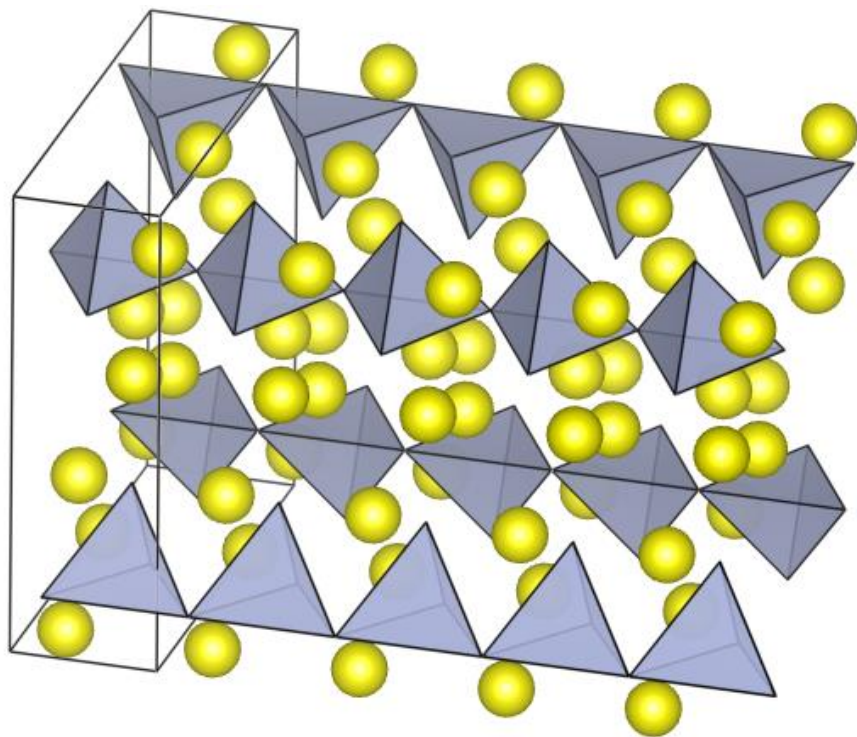
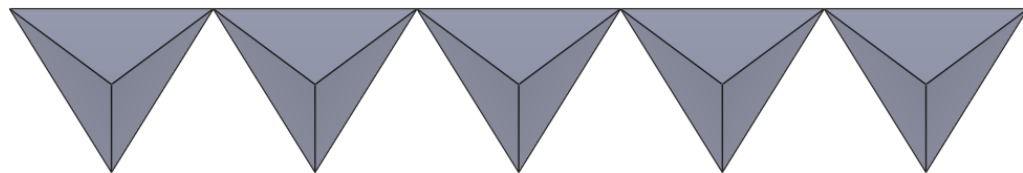
Виды цепочечных комплексов



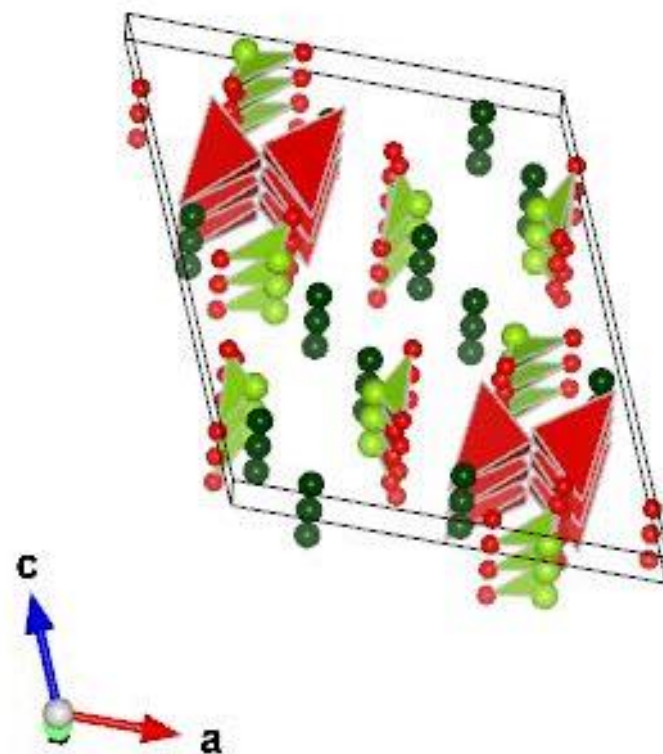
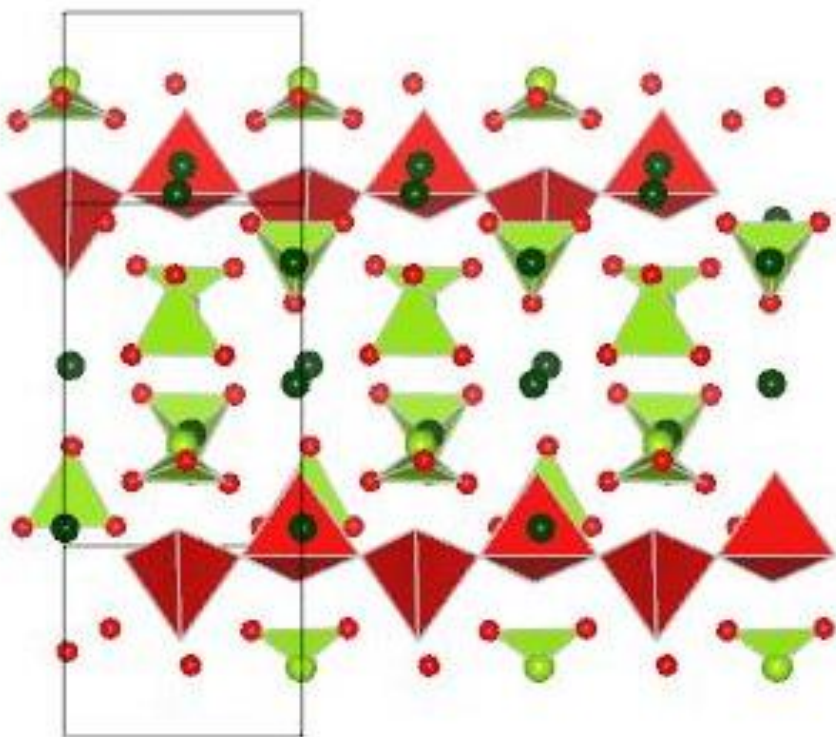
- (3:1-1;2-2)
- (5:1-2;2-3)
- (5:1-2;2-3)
- (6:1-3;2-3)
- (6:1-3;2-3)
- (7:1-3;2-4)
- (8:1-4;2-4)

Комплекс C25 в структуре $Pb_{10}O_7(OH)_4(SO_4)$

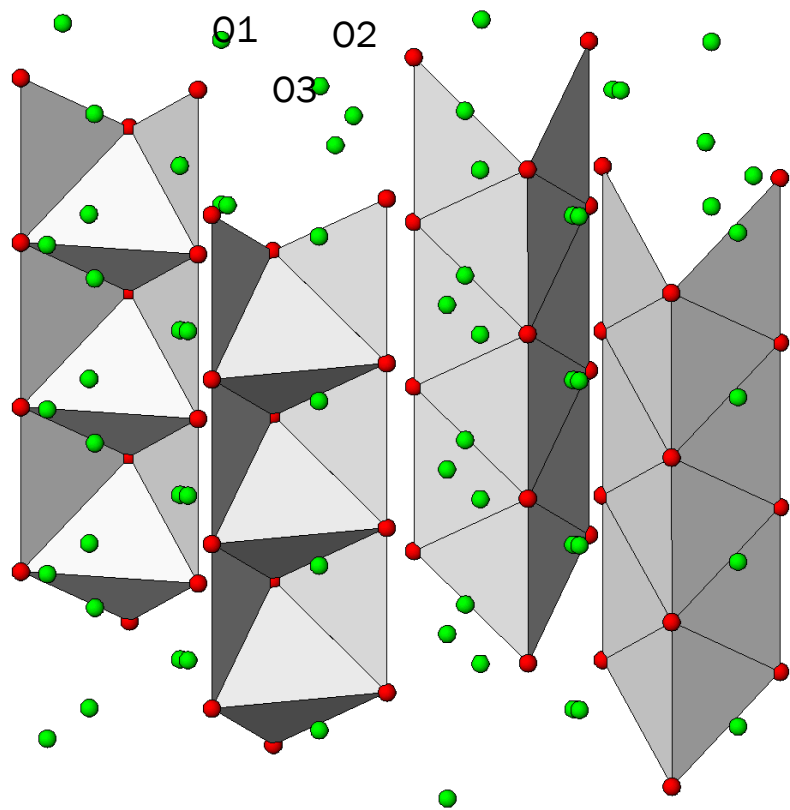
Соединение $[\text{Sm}_3\text{N}]\text{S}_3$



Структура хлороменита $\text{Cu}_9\text{O}_{29}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$

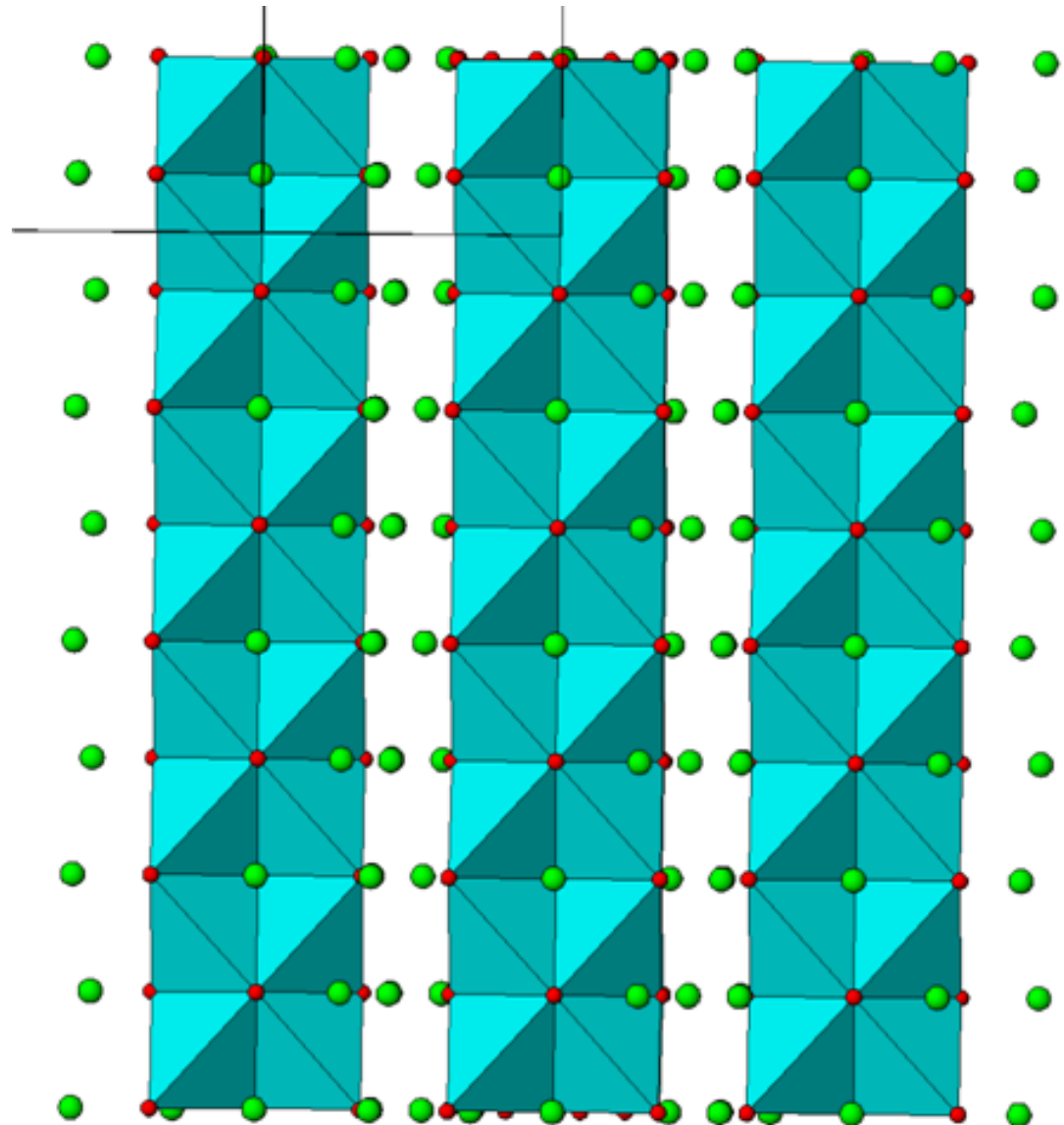
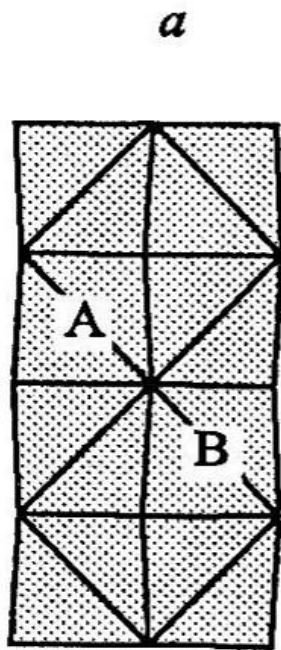


Соединение PaOCl₂

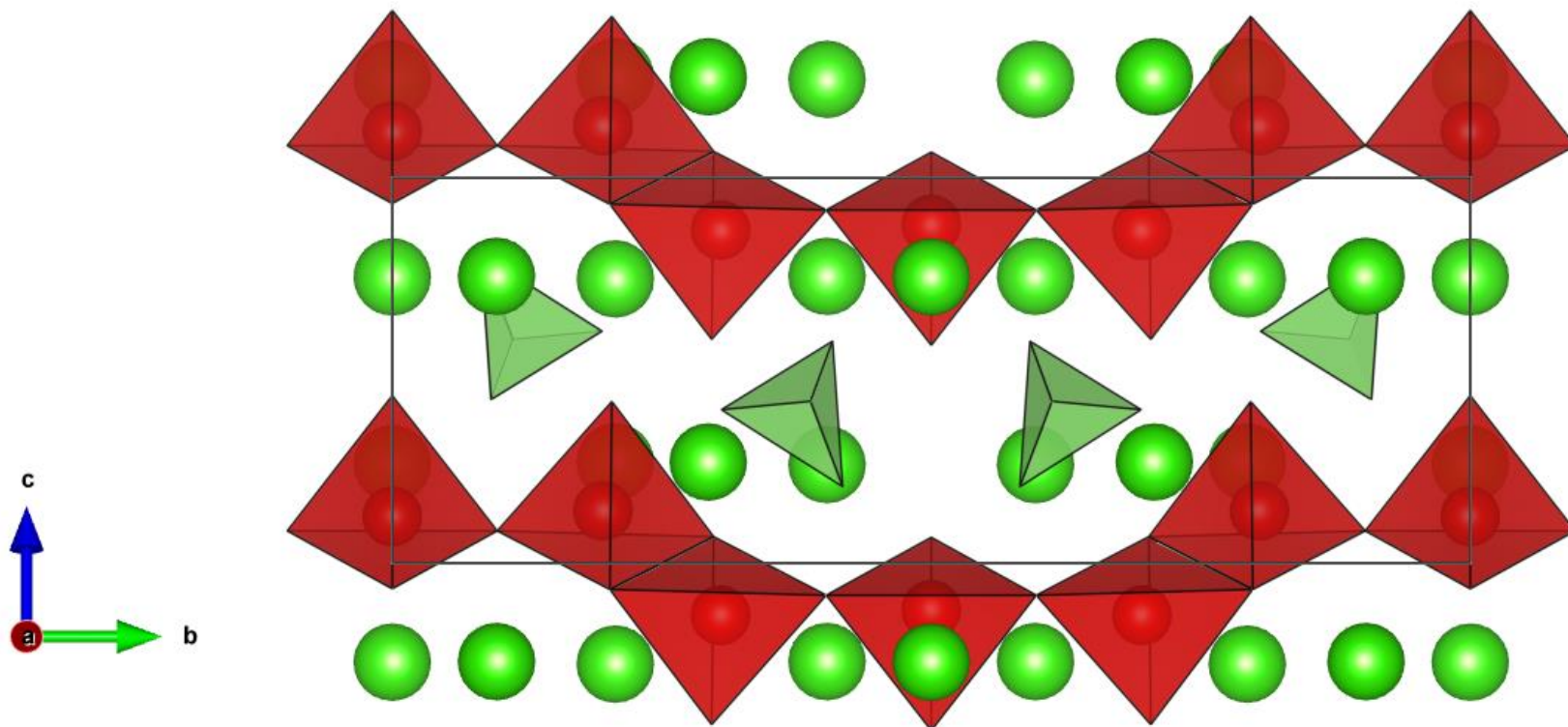


03	Pa1	2.3759 Å
	Pa2	2.3375 Å
	Pa3	2.3399 Å
	Pa2	2.3376 Å
Volume = 6.502 Å ³		
01	Pa1	2.1915 Å
	Pa1	2.1915 Å
	Pa2	2.2599 Å
02	Pa3	2.2255 Å
	Pa2	2.2686 Å
	Pa3	2.2255 Å

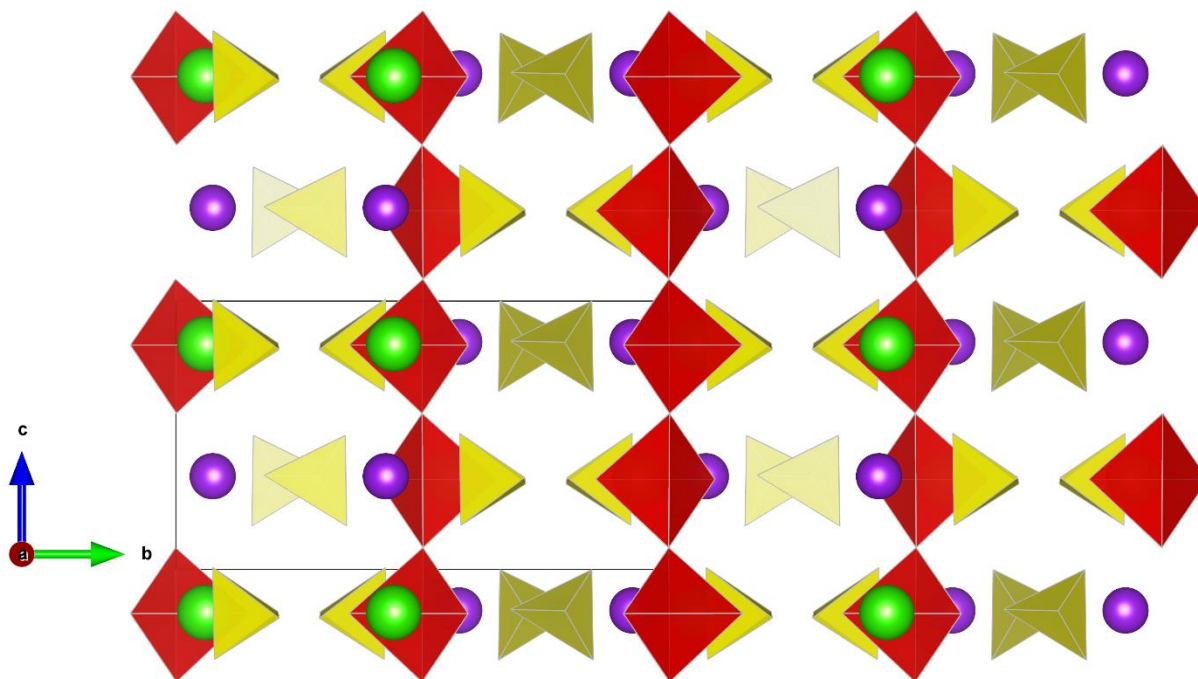
Структура мандипита $Pb_3O_2Cl_2$



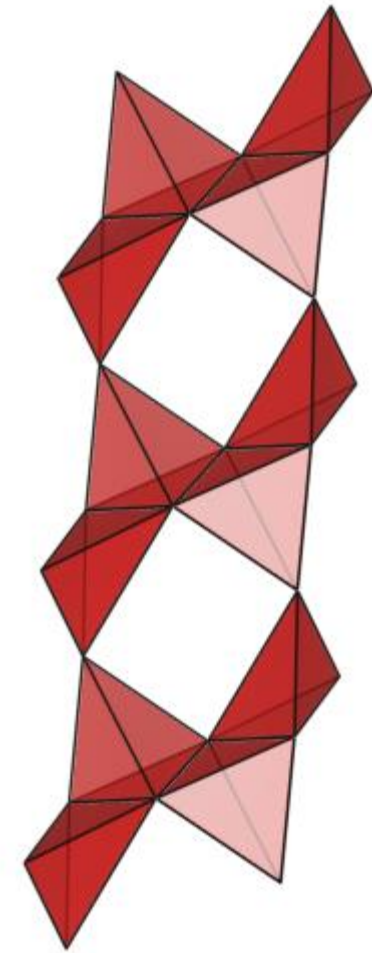
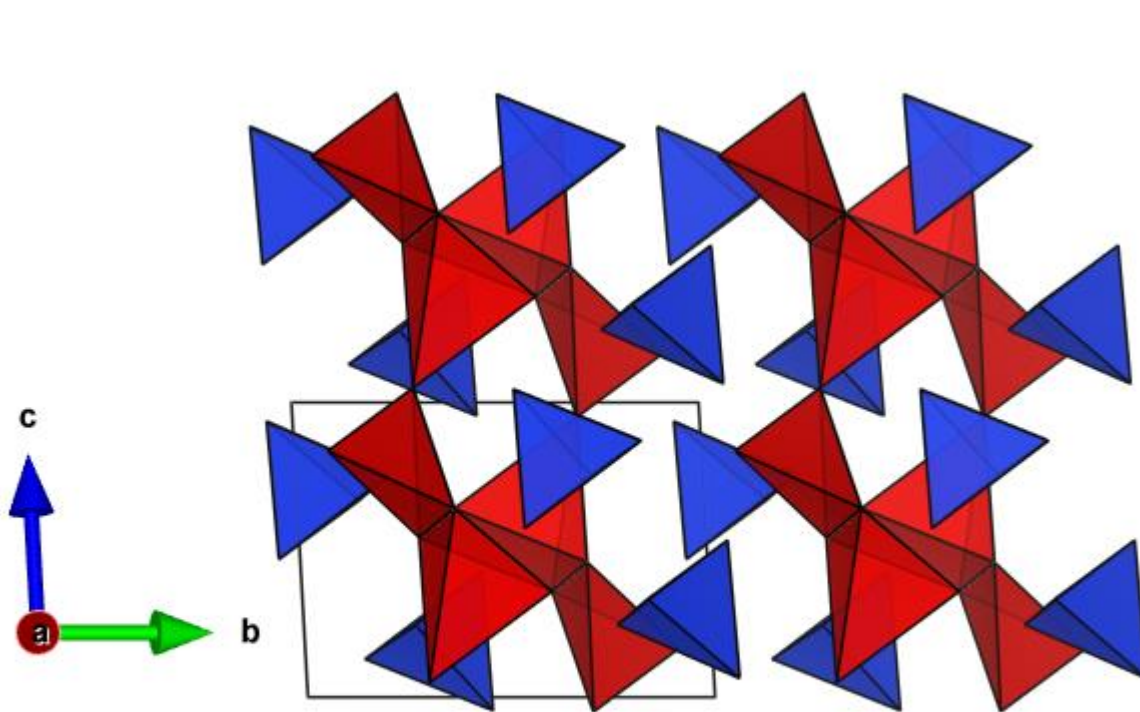
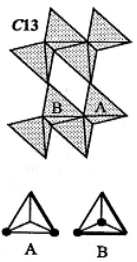
Структура фридита $[\text{Pb}_8\text{O}_3]\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_5$



Структура камчаткита $\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_2\text{Cl}$



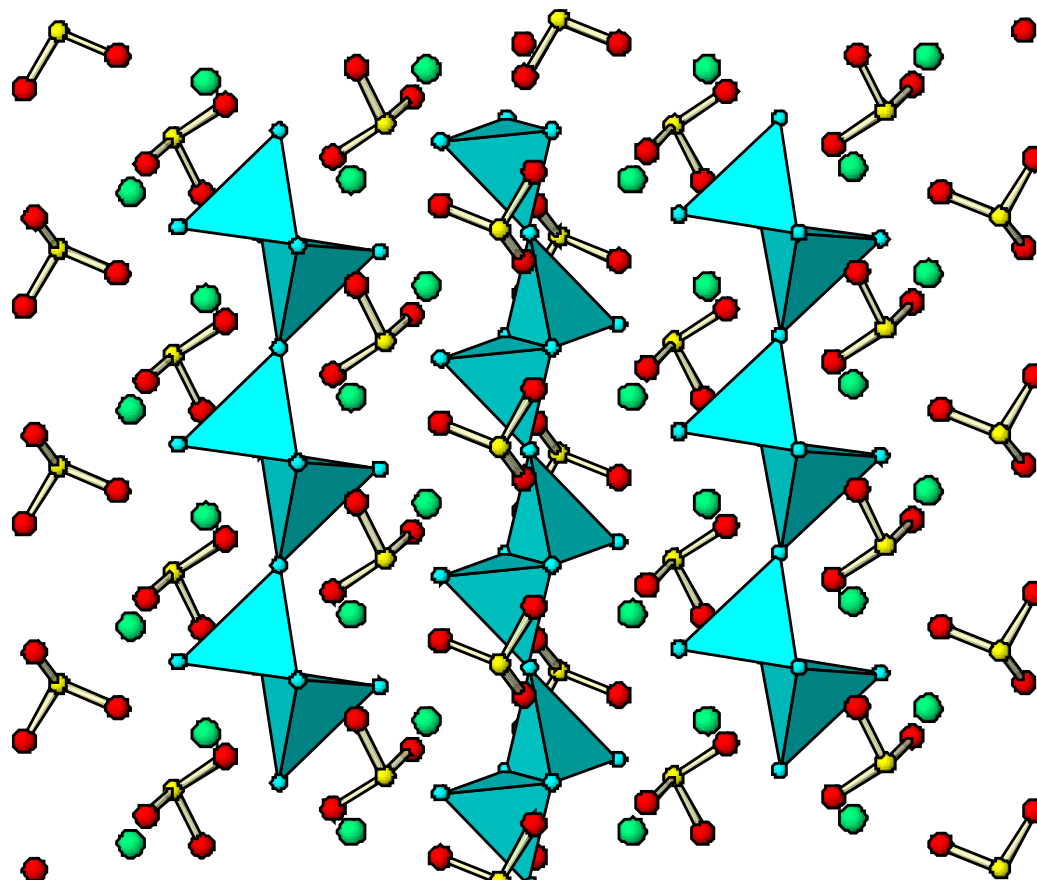
Структура кианита $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$



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

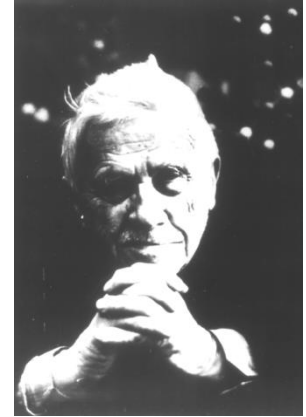


- Цепочка OCu_4 вытянута вдоль оси c
- направление цепочек совпадает с направлением наименьшего теплового расширения, вдоль нее идут наиболее прочные связи

« Вторая глава» кристаллохимии силикатов

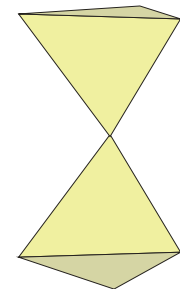
- «Первую главу» кристаллохимии силикатов составляют соединения с относительно мелкими ($r < 1 \text{ \AA}$) катионами, ребра октаэдров которых длиной 2,7-2,9 \AA хорошо приспособиваются к ребрам соседних (Si, Al) - тетраэдров длиной 2,55-2,75 \AA .

- «**Вторая глава**» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем **Н. В. Белова**, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r > 1 \text{ \AA}$).

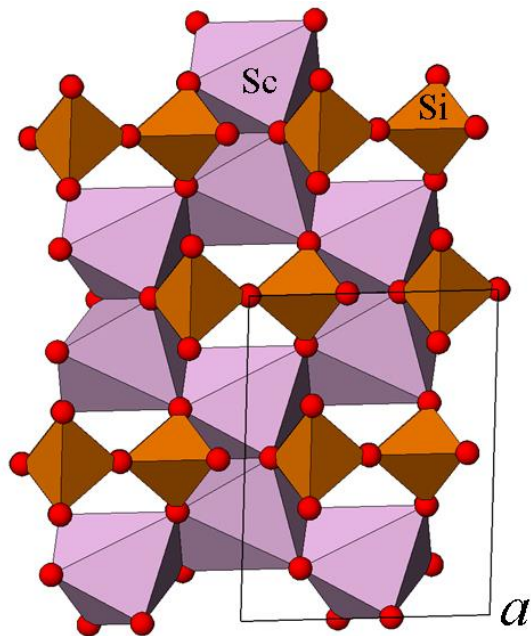


- В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7-3,8 \AA и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится **диортогруппа** **$[\text{Si}_2\text{O}_7]$** - два связанных «мостиком» тетраэдра

- Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 \AA - соизмерима с ребром $(\text{Ca, Na, TR})\text{O}_6$ -октаэдра.

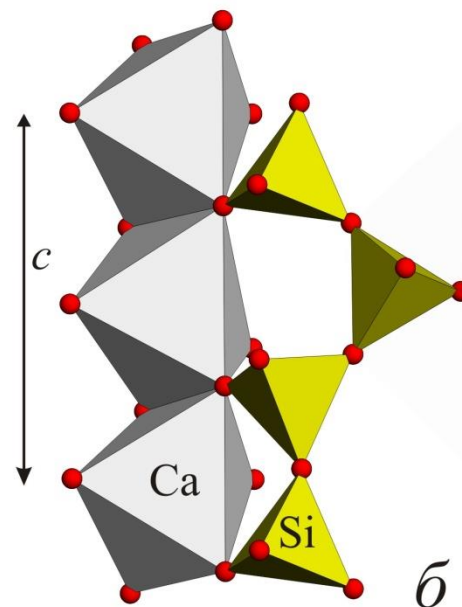


Тортвейтит



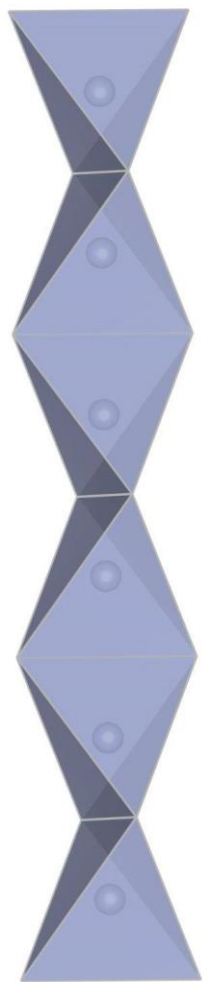
Сочленение шестичленных колец из октаэдров с помощью диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в структуре тортвейтита

Волластонит

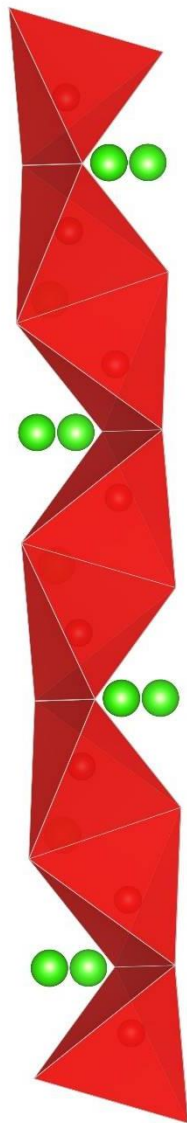


Чередование диортогрупп Si_2O_7 с тетраэдром SiO_4 в структуре волластонита как результат приспособления цепи к Ca-октаэдру

Конформация катионных цепочек



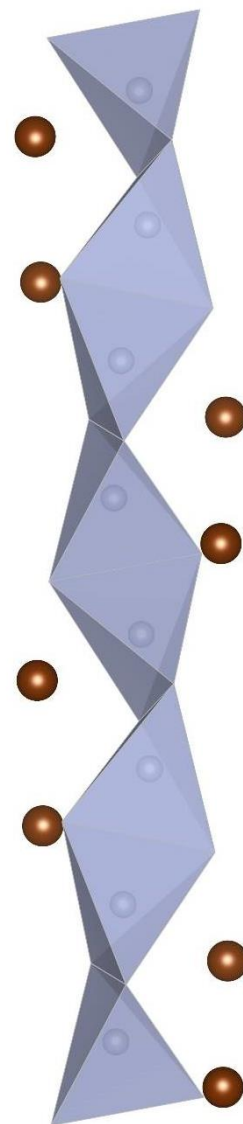
Cd_2NCl_3



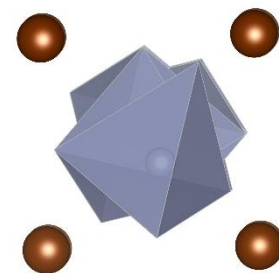
$\text{NaPr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$



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



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



Конформация катионных цепочек

Характеристикой деформации может служить коэффициент растяжения цепочки f

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

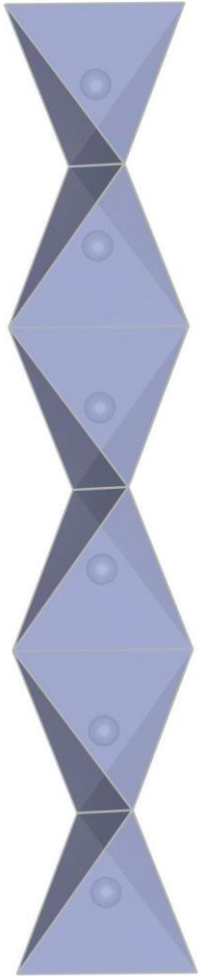
где l - период идентичности цепочки (Å), h_{cp} - средняя высота тетраэдра (расстояние между серединами скрещивающихся ребер), P - периодичность цепочки (число тетраэдров в периоде повторяемости)

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

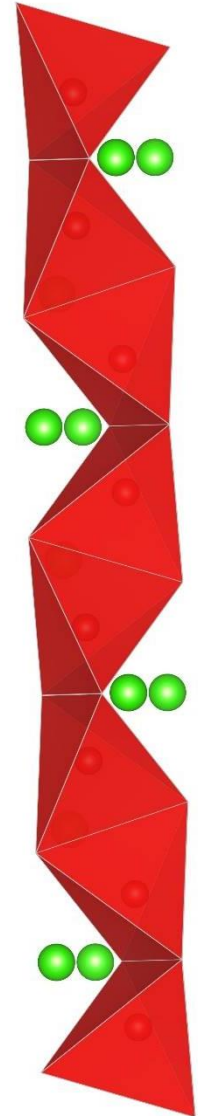
Конформация катионных цепочек

№	Соединение	P	$l, \text{Å}$	$X-A, \text{Å}$	$h_{\text{cp}}, \text{Å}$	f	$rX', \text{Å}$	rX'/h_{cp}
1	Nd_2NCl_3	2	6,181	2,319	3,091	1	1,81	0,586
2	Cd_2NCl_3	2	6,140	2,274	3,070	1	1,81	0,590
3	Pr_2NCl_3	2	6,107	2,325	3,054	1	1,81	0,593
4	$\text{Na}[\text{Pr}_4\text{O}_2] \text{Cl}_9$	4	11,341	2,341	2,953	0,960	1,81	0,613
5	$\text{K}[\text{Pr}_4\text{O}_2] \text{Cl}_9$	4	11,332	2,348	2,955	0,959	1,81	0,612
6	$\text{Na}_2[\text{Pr}_4\text{NO}] \text{Br}_9$	4	11,707	2,338	3,042	0,962	1,96	0,644
7	$[\text{Pr}_8\text{N}_3\text{O}] \text{Br}_{13}$	4	11,751	2,341	3,030	0,970	1,96	0,649
8	$\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}[\text{La}_8\text{N}_4] \text{I}_{16}$	4	12,304	2,376	3,174	0,969	2,20	0,693
9	$[\text{Cd}_2\text{N}]\text{Br}_3$	4	11,548	2,253	2,986	0,967	1,96	0,656
10	$[\text{Cu}_4\text{O}_2][(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$	4	10,333	1,943	2,623	0,985	1,81	0,690
11	$[\text{Ce}_2\text{N}] \text{Br}_3$	4	12,071	2,352	3,119	0,967	1,96	0,628

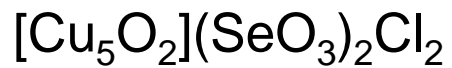
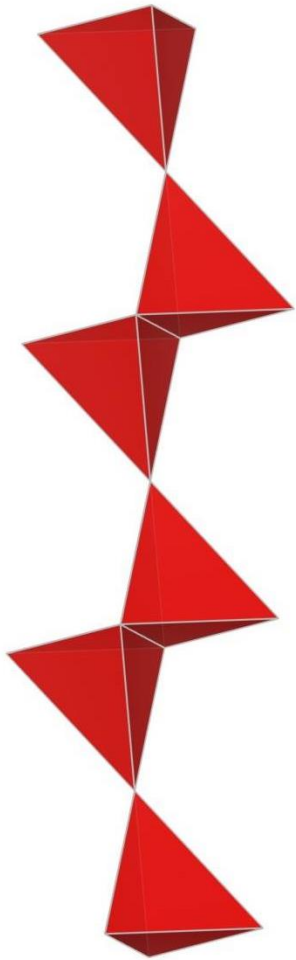
Конформация катионных цепочек



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.

