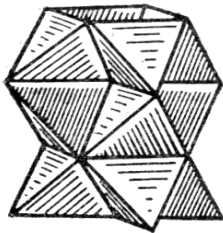
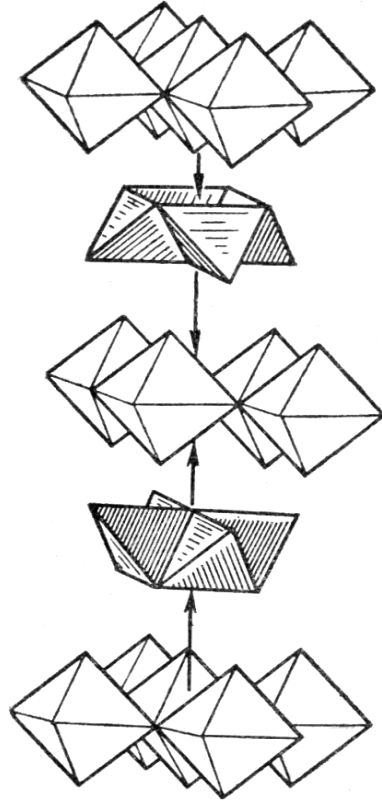


# **Лекция (заключительная)**

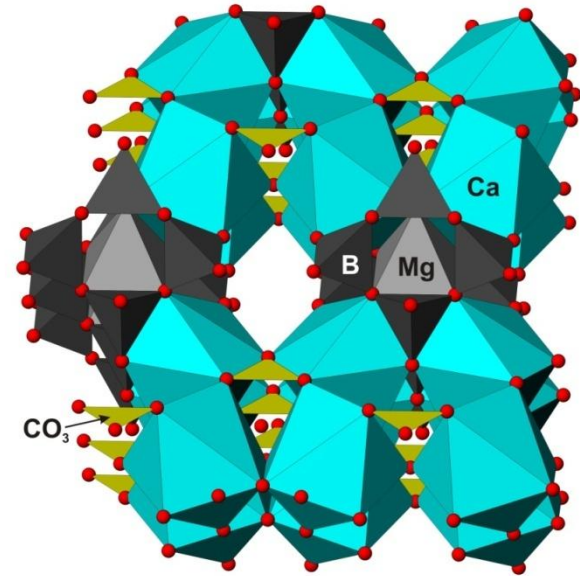
## **Кристаллохимия неорганических соединений и минералов с анионцентрированными комплексами**

# Полиэдрический метод Полинга



Структура  $\text{Li}_2\text{O}$

# Метод Полинга-Белова



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

# Краткая история развития представлений анионоцентрированной кристаллохимии

| Года      | Авторы                    | Новаторские идеи                                                                                                                                                                     | Структуры                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1968      | Г.Бергерхофф<br>Ж. Пэслак | «Кислород как координационный центр в структурах»                                                                                                                                    | Альтернативный способ описания кристаллических структур оксосолей<br>Слои тетраэдров $\text{CuO}_4$ в долерафаните $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$<br>Цепочки тетраэдров $\text{OAl}_4$ в кианите $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$ |
| 1968      | П. Каро                   | Тетраэдрическая координация кислорода объясняется $\text{sp}^3$ -гибридизацией его атомных орбиталей.<br>Отмечается способность оксоцентрированных тетраэдров объединяться по ребрам | Структуры оксидов редкоземельных металлов $\text{MO}_2$ , $\text{M}_2\text{O}_3$ , $\text{M}_7\text{O}_{12}$<br>Слои $\text{MO}^+$ из тетраэдров $\text{OM}_4$ в структурах оксосолей $(\text{MO})_n\text{X}$                            |
| 1968-1975 | А.Слейт и др.             |                                                                                                                                                                                      | Выделение купритоподобных каркасов из тетраэдров $(\text{OHg}_4)$<br><br>Каркас $[\text{O}_2\text{Bi}_3]$ из тетраэдров $(\text{OBi}_4)$ 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 $(\text{OPb}_4)$ в структуре $\text{TiPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$ .                                                                                     |
| 1983-1985 | Ментзен и др              | Изучение структур, тепловых расширений, полиморфизм                                                                                                                                  | Цепочки из тетраэтров $(\text{OPb}_4)$ в структуре оксосудьфатов свинца $\text{Pb}_{n+1}\text{O}_n(\text{SO}_4)$                                                                                                                         |
| 1981-1985 | Палази и др.              | Детальный анализ структуры                                                                                                                                                           | Цепочки тетраэдров $(\text{OLa}_4)$ в структурах оксосульфидов лантана                                                                                                                                                                   |
| 1985      | Г. Эффенбергер            | Уточнение структуры долерафанита $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$                                                                                                                           | Основные геометрические характеристики тетраэдров $\text{CuO}_4$ в долерафаните                                                                                                                                                          |

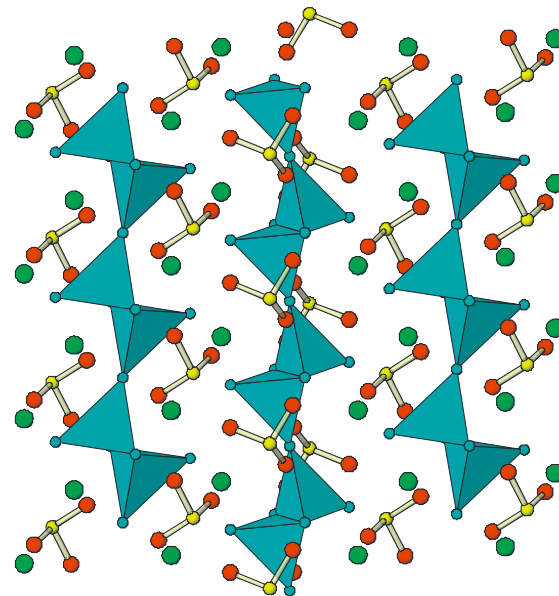
# Краткая история развития представлений анионоцентрированной кристаллохимии

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



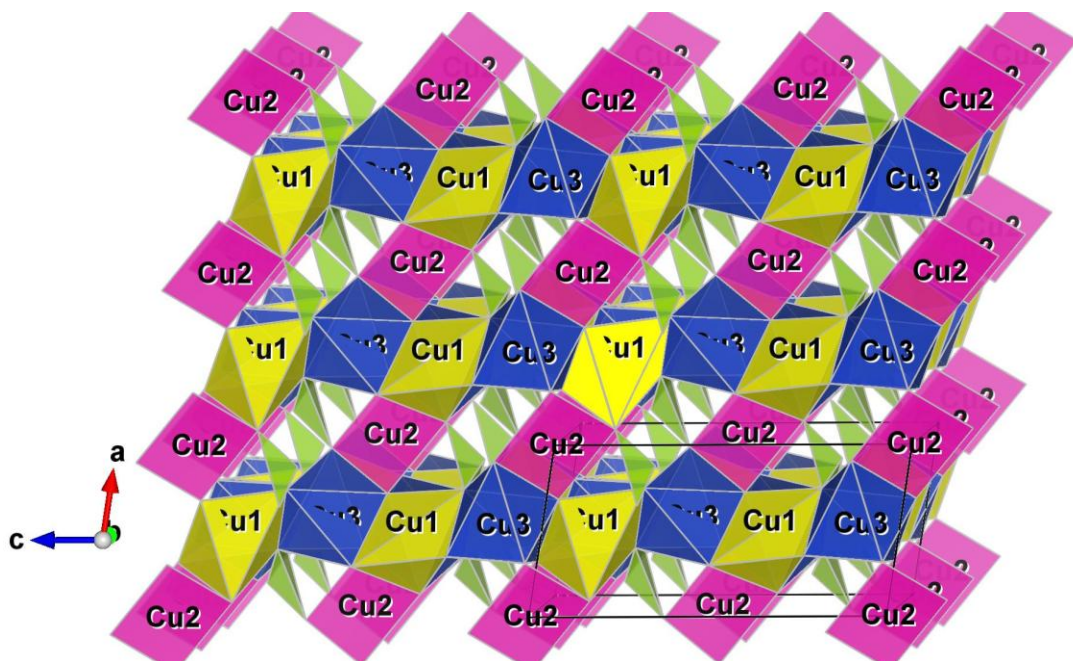
# Георгбокиит

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



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

## В катионоцентрированном аспекте:



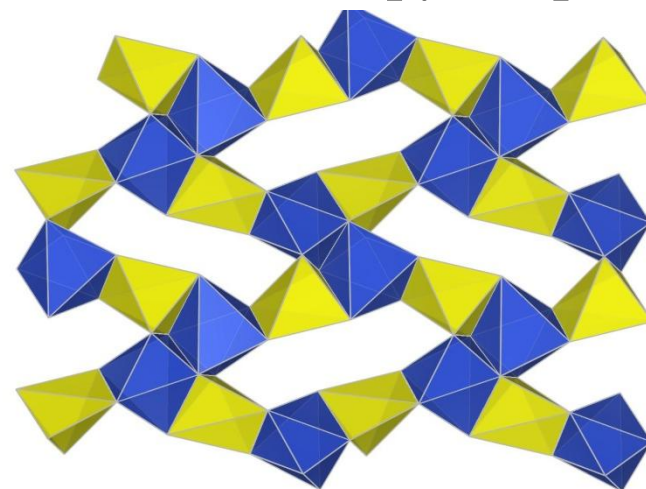
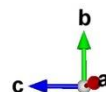
**Cu1** тригональная  
бипирамида  
 $(\text{Cu1})\text{O}_3\text{Cl}_2$

**Cu2** – октаэдр  
 $(\text{Cu2})\text{O}_4\text{Cl}_2$

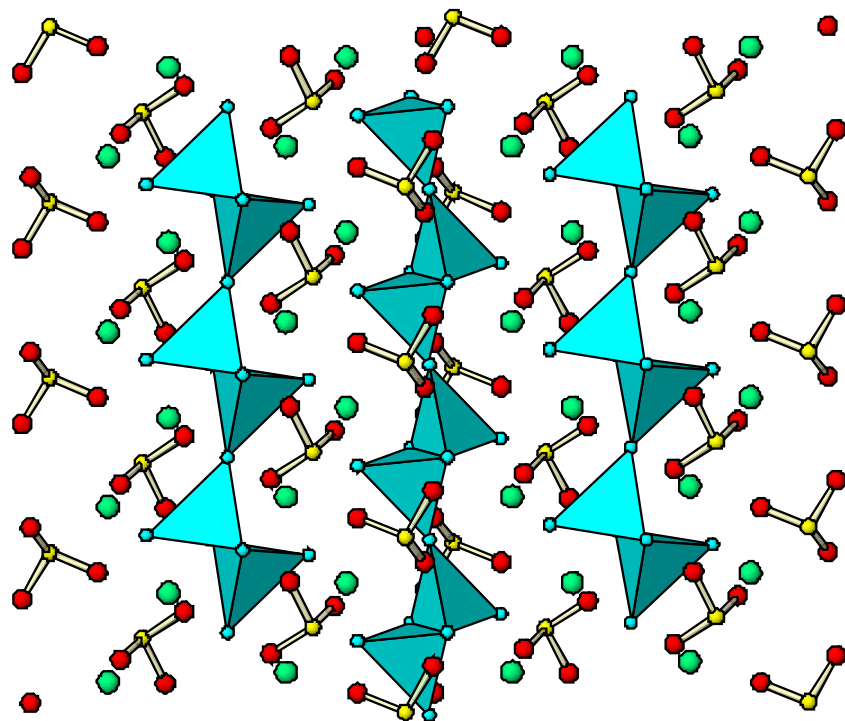
**Cu3** – октаэдр  
 $(\text{Cu3})\text{O}_5\text{Cl}$

**SeO<sub>3</sub>** изолированные  
зонтичные группировки

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



## В анионоцентрированном аспекте:



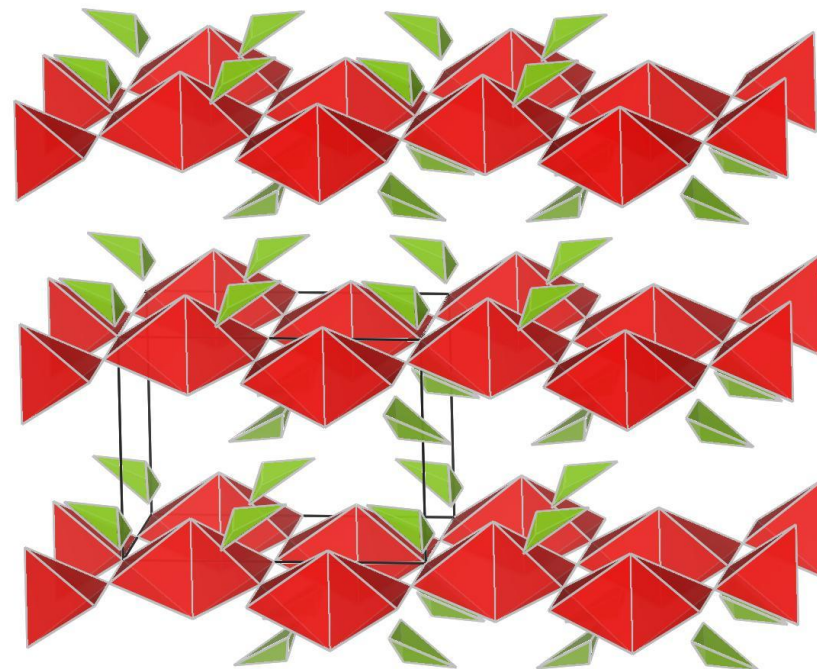
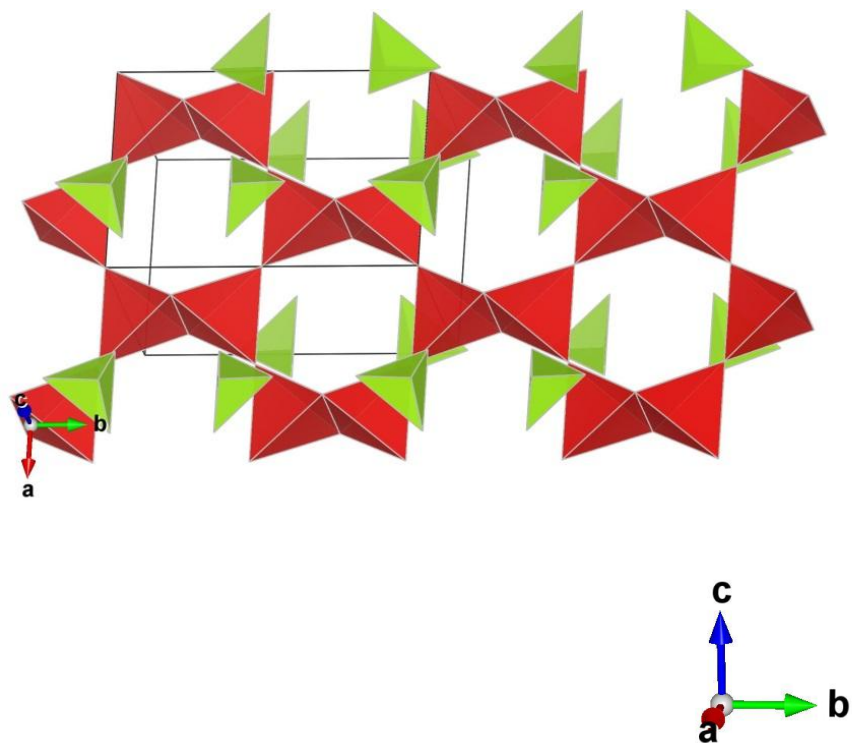
|          |     |         |
|----------|-----|---------|
| O -      | Cu1 | 1.92316 |
|          | Cu2 | 1.97133 |
|          | Cu3 | 1.95637 |
|          | Cu3 | 1.95215 |
| Volume = |     | 3.507   |

**Шикарный тетраэдр с  
сильными связями!**

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

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

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



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

# Сравнительные характеристики анионо- и катионоцентрированных полиэдров

|                               |                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                                        |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                               | $\text{BiMg}_2\text{O}_2\text{VO}_4$                                                                                     | Браунит $\text{Mn}_7\text{O}_8\text{SiO}_4$                                                                | Кианит $\text{Al}_2\text{OSiO}_4$                                                                                      |
| $\alpha_v (1/^\circ\text{C})$ | $\text{MgO}_5$ $67 \times 10^{-6}$<br>$\text{VO}_4$ $28 \times 10^{-6}$<br>$\text{OBi}_2\text{Mg}_2$ $19 \times 10^{-6}$ |                                                                                                            | $\text{SiO}_4$ $10 \times 10^{-6}$<br>$\text{OAl}_4$ $27, 28 \times 10^{-6}$<br>$\text{AlO}_6$ $25, 32 \times 10^{-6}$ |
| $\beta_v (\text{бар}^{-1})$   |                                                                                                                          | $\text{SiO}_4$ $\sim 0$<br>$\text{OMn}_4$ $4.3, 4.5 \times 10^{-6}$<br>$\text{MnO}_8$ $6.5 \times 10^{-6}$ |                                                                                                                        |
|                               | Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OBi}_2\text{Mg}_2]$ – наиболее прочные фрагменты структуры                          | Тетраэдры $[\text{OMn}_4]$ – средние по прочности                                                          | Примерное равенство тетраэдров $[\text{OAl}_4]$ и октаэдров $[\text{AlO}_6]$                                           |
| Анионо-центрированный подход  | Кристаллохимически оправдан                                                                                              | Кристаллохимически оправдан                                                                                | Геометрически-формальный                                                                                               |

Для сопоставления прочности различных химических связей в структуре используются интегральные параметры: коэффициент объемного теплового расширения полиэдра  $\alpha_v$  и сжимаемость полиэдра  $\beta_v$



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



## Минералогическая специфика. Хроноксены.

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

# Минералогическая специфика. Хроноксены.



С вулканом Кудрявым на острове Итуруп (Курилы) связано открытие чуть ли не единственного минерала рения - **ренита**  $\text{ReS}_2$ . Самостоятельная кристаллизация этого вещества с отделением его от молибденита  $\text{MoS}_2$  требуют очень узкого интервала температур и давлений.



# Минералы, открытые на фумаролах БТТИ

|                      |                                                                                |                   |                                                                             |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Меланоталлит (1982)  | $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$                                                      | Толбачит 1983     | $\text{CuCl}_2$                                                             |
| 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)     | $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$                                        | Ленинграндит 1990 | $\text{PbCu}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$                         |
| Федотовит (1988)     | $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$                                 | Аларсит 1994      | $\text{AlAsO}_4$                                                            |
| Пономаревит (1988)   | $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$                                         | Влодавецит 1995   | $\text{AlCa}_2(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Ключевскит (1989)    | $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$                 | Лесюкит 1997      | $\text{Al}(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                 |
| Алюмоключевскит 1995 | $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$                 | Хлорартинит 1998  | $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_2\text{ClOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$           |
| Ильинскит 1997       | $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$                           | Урусовит 2000     | $\text{CuAlAsO}_5$                                                          |
| Аверьевит 1998       | $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{MX}$                         | Брадачекит 2001   | $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$                                             |
| Георгбокиит 1999     | $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$                             |                   |                                                                             |
| Хлороменит 1999      | $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$                             |                   |                                                                             |
| Копарсит 1999        | $\text{Cu}_4\text{O}_2((\text{As}, \text{V})\text{O}_4)_2\text{Cl}$            |                   |                                                                             |
| Бернсит 2001         | $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$                          |                   |                                                                             |
| 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      | $\text{Cu}_3\text{O}((\text{Mo}, \text{S})\text{O}_4\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$ |                   |                                                                             |



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

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

- Электроотрицательность.
- Жесткость
- Размерные характеристики атомов.

# Электроотрицательность Л. Полинга и Р. Малликена

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

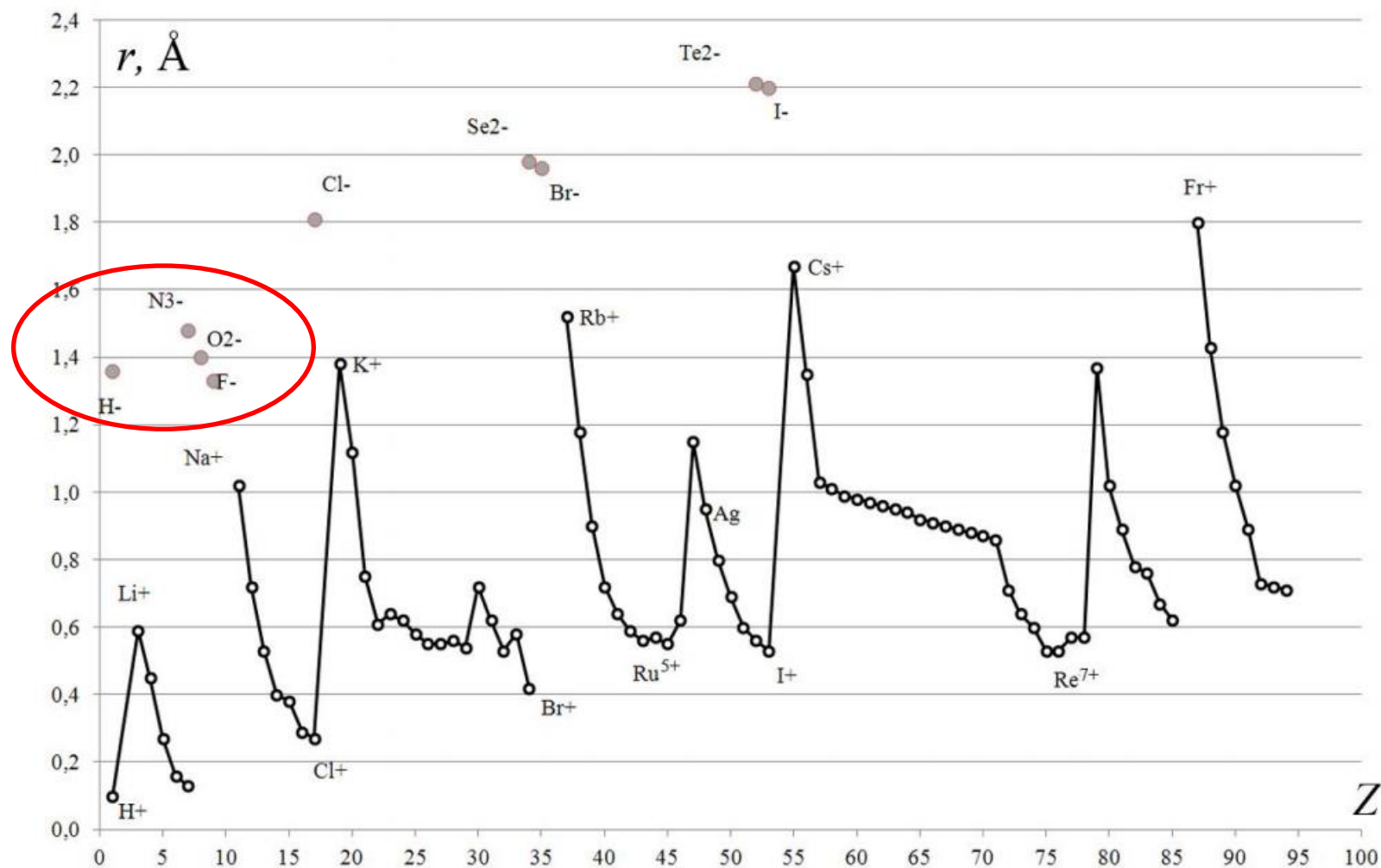
(полусумма сродства к электрону и первого потенциала ионизации)

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

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

| Атом(ион)        | Электроотрицательность (по Полингу) | Электроотрицательность (по Аллену) | Жесткость (по Пирсону) |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| O                | 3,5                                 | 3,50                               | 6,08                   |
| N                | 3,0                                 | 3,07                               | 7,23                   |
| F                | 4,0                                 | 4,10                               | 6,08                   |
| Cl               | 3,0                                 | 2,83                               | 4,68                   |
| Br               | 2,8                                 | 2,74                               | 4,22                   |
| I                | 2,4                                 | 2,21                               | 3,69                   |
| S                | 2,5                                 | 2,44                               | 4,14                   |
| Na <sup>+</sup>  | 0,9                                 | 1,01                               | 21,08                  |
| K <sup>+</sup>   | 0,8                                 | 0,91                               | 13,64                  |
| Cu <sup>+</sup>  | -                                   | 1,75                               | 6,28                   |
| Ag <sup>+</sup>  | -                                   | 1,42                               | 6,96                   |
| Tl <sup>+</sup>  | -                                   | 1,44                               | 7,16                   |
| Be <sup>2+</sup> | 1,5                                 | 1,47                               | 67,84                  |
| Mg <sup>2+</sup> | 1,2                                 | 1,23                               | 32,55                  |
| Ca <sup>2+</sup> | 1,0                                 | 1,04                               | 19,52                  |
| Sr <sup>2+</sup> | 1,0                                 | 0,99                               | 16,3                   |
| Mn <sup>2+</sup> | -                                   | 1,6                                | 9,02                   |
| Fe <sup>2+</sup> | -                                   | 1,64                               | 7,24                   |
| Ni <sup>2+</sup> | -                                   | 1,75                               | 8,50                   |
| Cu <sup>2+</sup> | -                                   | 1,75                               | 8,27                   |
| Zn <sup>2+</sup> | -                                   | 1,66                               | 10,88                  |
| Sn <sup>2+</sup> | 1,7                                 | 1,72                               | 7,94                   |
| Hg <sup>2+</sup> | -                                   | 1,44                               | 7,7                    |
| Pb <sup>2+</sup> | -                                   | 1,55                               | 8,46                   |
| B <sup>3+</sup>  | 2,0                                 | 2,01                               | 110,72                 |
| Al <sup>3+</sup> | 1,5                                 | 1,47                               | 45,77                  |
| Sc <sup>3+</sup> | 1,3                                 | 1,20                               | 24,36                  |
| Y <sup>3+</sup>  | 1,3                                 | 1,11                               | 20,6                   |
| La <sup>3+</sup> | -                                   | 1,08                               | 15,39                  |
| Lu <sup>3+</sup> | -                                   | 1,14                               | 12,12                  |
| Fe <sup>3+</sup> | -                                   | 1,64                               | 12,08                  |
| Mn <sup>3+</sup> | -                                   | 1,60                               | 8,8                    |

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



## ИТОГО:

- наиболее электроотрицательными являются F, O, N, Cl
- наиболее жесткими являются F, O, N
- наиболее заряженными анионами являются O, N
- наиболее мелкие —  $F^-$  и  $O^{2-}$

**По совокупности признаков  
безусловно и единолично  
лидирует  
кислород**

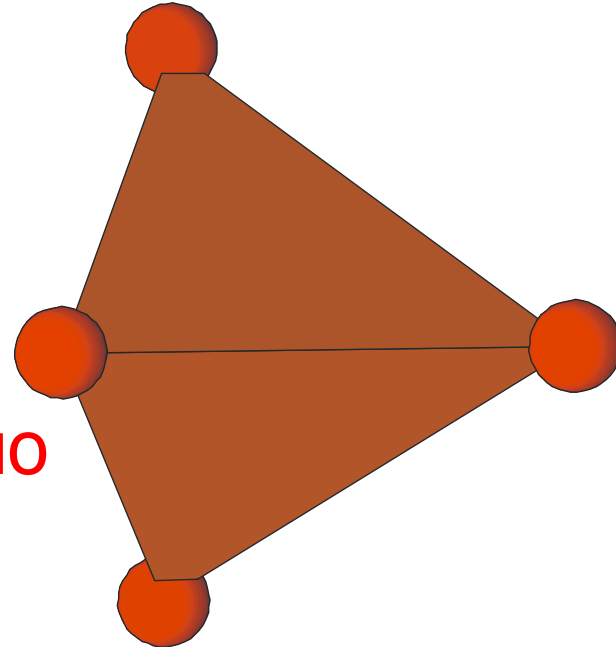


$O^{2-}$



Не более,  
чем  
тетраэдр!

Преимущественно  
кислород  
внутри!



$Cl^{-}$

$F^{-}$



$N^{3-}$



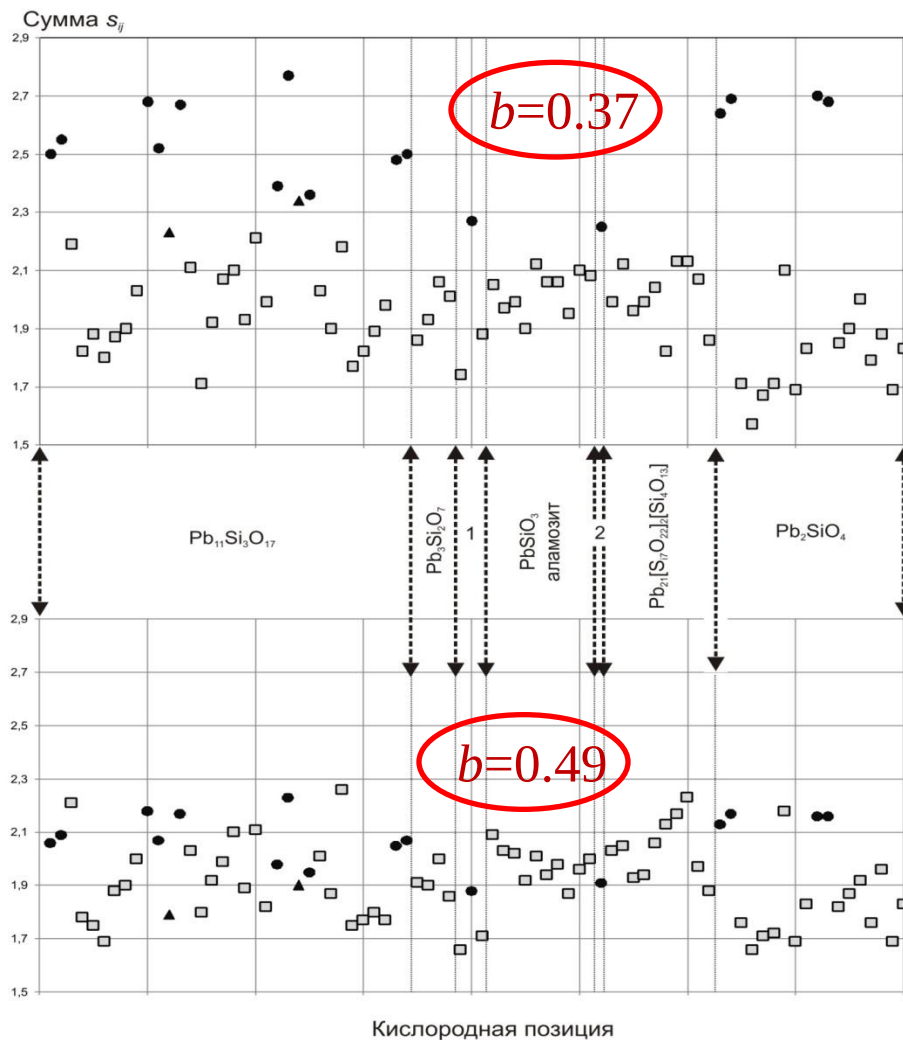
**Какими свойствами должны обладать катионы для образования анионоцентрированных полиэдров?**

Существование тетраэдра ( $\text{XA}_4$ ) определяется возможностью катиона образовывать связь  $\text{A-X}$  с валентным усилием  $V_x/4$ .

Для симметричных полиэдров - это формальная валентность, нормированная на его координационное число.

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

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



Эмпирическая формула зависимости валентного усилия связи от ее длины

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

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

$R_{ij}$  - длина конкретной связи

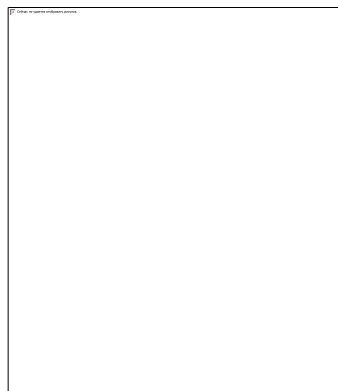
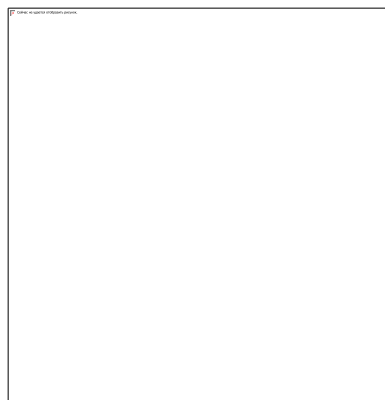
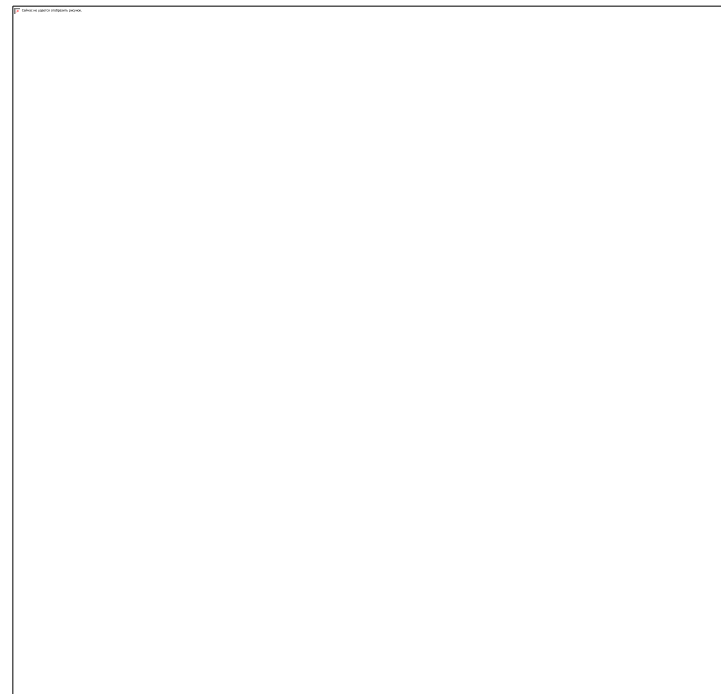
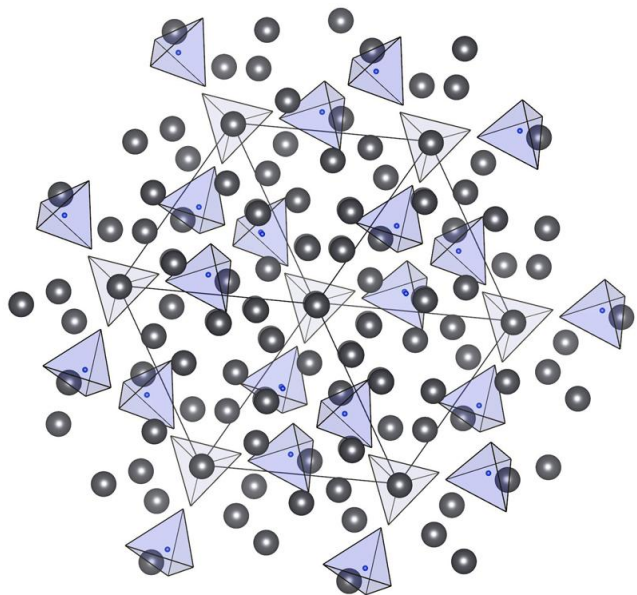
$b$  - эмпирический коэффициент 0,37 валентного усилия связи от ее длины

Расчет по стандартной формуле

Показывает, какой ион кислорода является центром анионоцентрированной группировки, а какой -

лигандом классического катионного полиэдра

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



# Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

| Группа    | Химический элемент | Электронная конфигурация<br>Характ. ион                                       | Типичная координация               | Валентное усилие связи | Особенности                                                                                               | Примеры                                                          |
|-----------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| I группа  | Li                 | 1s <sup>1</sup><br>Li <sup>+</sup>                                            | 4, тетраэдр                        | 1/4=0.25               | Не встречаются                                                                                            | -                                                                |
|           | Na                 | 2s <sup>1</sup><br>Na <sup>+</sup> ,                                          | 6 и более                          | 1/6=0,33               | Может дополнять координацию O <sup>2-</sup> до тетраэдрической                                            | NaBi <sub>3</sub> O <sub>2</sub> [VO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> |
|           | K, Rb,Cs           | ns <sup>1</sup><br>K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>         | >6                                 | <0,33                  |                                                                                                           | Маловероятны                                                     |
| IB группа | Cu                 | Cu <sup>+</sup><br>(3d <sup>10</sup> )<br>Cu <sup>2+</sup> (3d <sup>9</sup> ) | 2<br>4, 6(3+3)<br>6(4+2)<br>5(4+1) | 1/2=0.5<br>4/2=0.5     | Очень гибкая координация Cu <sup>2+</sup> дает большое разнообразие комплексов на основе OCu <sub>4</sub> | Куприт Cu <sub>2</sub> O                                         |
|           | Ag                 | Ag <sup>+</sup> (4d <sup>10</sup> )                                           | 2                                  | 2/4=0.5                | Отсутствие соединений с тетраэдрами OAg <sub>4</sub> (понижение средней валентности связи)                | Ag <sub>2</sub> O                                                |
|           | Au                 | Au <sup>3+</sup>                                                              | 4                                  | 3/4=0.75               | -                                                                                                         | -                                                                |

# Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

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

# Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

| Группа      | Химический элемент                                     | Электронная конфигурация<br>Характ. ион                                                                                                                    | Типичная координация           | Валентное усилие связи | Особенности                                                                                                                                             | Примеры                                                                                                                                                                                           |
|-------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIA группа | Al<br>Ga                                               | $Al^{3+}$<br>$Ga^{3+}$                                                                                                                                     | 4, тетраэдр<br>5<br>6, октаэдр | 3/6=0,5                | Треугольная координация для $O^{2-}$ характерна так же как и тетрагональная                                                                             | Треугольники $OAl_3$ в андалузите<br>Корунд $Al_2O_3$<br>Цепочка $OAl_4$ в кианите $AlOSiO_4$ ,                                                                                                   |
|             | In                                                     | $In^{3+}$                                                                                                                                                  | 6, октаэдр                     | 3/6=0,5                |                                                                                                                                                         | $In_2O_3$ (корунд, биксбиит)<br>$InOX$ (X=F, Br, Cl)<br>$In_2O[MeO_5]$ (Me=Ti,V)<br>$In_6O_6(WO_6)$                                                                                               |
|             | Tl                                                     |                                                                                                                                                            |                                |                        | Возможность формирования ассиметричных полиэдров                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                   |
| IIIB группа | <b><math>ns^2(n-1)d^1</math></b><br>Y, La, Sc, Lu      | $Y^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Lu^{3+}$                                                                                                               | 6, октаэдр и более             | 3/6=0,5                | Перераспределение валентностей связей из-за легкости искажения нежестких координационных полиэдров приводит к образованию связей ~0,5 еВ даже при КЧ >6 | $Sc_2O_3$ , $Sc_2O_2S$ , $Sc_2O(GeO_4)$                                                                                                                                                           |
|             | <b><math>ns^2(n-1)d^1</math></b><br>Eu, Ce, Tb, Yb, Sm | $Eu^{2+}$ , $Eu^{3+}$ , $Ce^{2+}$ , $Ce^{3+}$ , $Tb^{2+}$ , $Tb^{3+}$ , $Yb^{2+}$ , <b><math>Yb^{3+}</math></b><br>$Sm^{2+}$ , <b><math>Sm^{3+}</math></b> | 6, октаэдр и более             | 2                      | В 2-ух валентном состоянии сходны с щелочноземельными металлами                                                                                         | $Eu_4OCl_6$ , $Yb_4OCl_6$ , $Sm_4OCl_6$                                                                                                                                                           |
|             | Ce, Pr, Tb                                             | $Ce^{3+}$ , $Pr^{43+}$ , $Tb^{3+}$ , <b><math>Ce^{4+}</math>, <math>Pr^{4+}</math>, <math>Tb^{4+}</math></b>                                               |                                | >6                     | В 4-ех валентном состоянии образуют ряд смешанных оксидов<br>«Пустой» тетраэдр                                                                          | $Me_2[Pr_4O_2]Cl_9$ , Me=Na,K<br>( $Na_2[Pr^{3+}2O^{2-}_2]Cl^{1-}_9(e^-)$ )<br>$Me_2[Pr_4NO]Br_9$ , Me=Na,K<br>( $Na_2[Pr^{3+}N^{3+}O^{2-}_2]Cl^{1-}_9(e^-)$ )<br>Церианит $CeO_2$<br>$PrI^{2-V}$ |



# Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

| Группа | Химический элемент         | Электронная конфигурация                                                                                                                                               | Характерный ион | Типичная координация      | Валентное усилие связи | Особенности                                                                                                                                                                                  | Примеры                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|        | Th U                       | Th <sup>4+</sup> , U <sup>4+</sup>                                                                                                                                     |                 | 8, куб, томпсоновский куб | 4/8=0.5                | Азотоцентрированные тетраэдры                                                                                                                                                                | Уранинит UO <sub>2</sub> , торинанит ThO <sub>2</sub> .<br>[UO] <sub>4</sub> Te <sub>3</sub> , [UO <sub>4</sub> ]S <sub>4</sub> LuS,<br>UOUCu <sub>2</sub> As <sub>3</sub> ,<br>U <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Te <sub>3</sub> , UOCuP<br>ThOX (X=S,Se,Te)<br>[UN]X (X=Cl,Br,I),<br>[U <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ]X (X=P, S, As, Se, Sb, Te, Bi)<br>[Th <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ]X (X= Sb, Te, Bi)<br>[Th <sub>2</sub> (N,O) <sub>2</sub> ]X (X= P, S, As, Se) |
|        | Ac, Pa, Np, Pu, Am, Cf, Bk | Ac <sup>3+</sup> , Pa <sup>4+</sup> , Np <sup>3+</sup> , Np <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup> , Pu <sup>4+</sup> , Am <sup>3+</sup> Cf <sup>3+</sup> , Bk <sup>3+</sup> |                 |                           |                        | Образование оксоцентрированных тетраэдров – обычное дело, но экспериментальные данные малочисленны ввиду труднодоступности этих элементов для глубоких исследований. Соединения мало изучены | [MeO]F (Me=Ac, Cf)<br>[NpO]X (X=S,I)<br>[Me <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]S (Me=Pu,Cf)<br>PuO <sub>2</sub><br>PaOCl <sub>2</sub><br>Bk <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|        |                            | U <sup>5+</sup> , U <sup>6+</sup> , Np <sup>5+</sup> , Pu <sup>5+</sup> , Am <sup>5+</sup>                                                                             |                 | 2, линейная               | >1.8 eV                | Невозможны                                                                                                                                                                                   | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

# Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

| Группа      | Химический элемент | Электронная конфигурация | Типичная координация            | Валентное усилие связи              | Особенности                                                                                                                                                                  | Примеры                                                                                                                                                |
|-------------|--------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VI A группа | Ge, Sn, Pb         |                          |                                 |                                     |                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                        |
| IV B группа | Zr, Hf             |                          | 6, 7, 8, 9                      | 4/8=0.5                             | Тетраэдры $OZr_4$ и $HfO_4$ только в оксидах. Образуют совместные оксоцентрированные тетраэдры со скандием и REE<br>Оксоцентрированные тетраэдры не характерны для оксосолей | Полиморфные модификации $ZrO_2$ , $HfO_2$<br>$Zr_5Cs_2O_{13}$ ,<br>$Me_4Zr_3O_{13}$ , $Me_4Hf_3O_{13}$ (Me=REE)<br>$Ca_2Hf_7O_{16}$ , $Mg_2Zr_5O_{12}$ |
|             | Ti                 | $Ti^{4+}$                | 6, октаэдр                      | 4/6=0,67                            | Экзотические соединения с сильной металлической связью между лигандами тетраэдра, в котором - «закапсулированный» кислород                                                   | $(Ti_4O)(Te_2)_4Te_4$<br>$Ti_4O(S_2)_4X_6$ (X=Cl, Br)                                                                                                  |
| VB группа   | Nb, Ta             | $Nb^{5+}$<br>$Ta^{5+}$   | 6, октаэдр                      | 5/6=0.83                            |                                                                                                                                                                              | $(Ta_4O)(Te_2)_4Te_4$<br>$(Nb_4O)(Te_2)_4Te_4$                                                                                                         |
|             | V                  | $V^{4+}$ , $V^{5+}$      | 8, тетраэдр +тететр. скаленоэдр | 1.43-1.78<br>0.56-0.79<br>0.25-0.34 | Образование тетраэдров $OV_4$ невозможно, т.к. связи с дополнительными атомами O образуют ванадильные связи.                                                                 | -                                                                                                                                                      |
| VA группа   | Bi, Pa             |                          |                                 |                                     | Чрезвычайно склонен к образованию анионоцентрированных комплексов                                                                                                            | Смирнит                                                                                                                                                |

# Обзор катионов с указанием их склонности к образованию таких полиэдров

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

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

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

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

\*\* N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> — использованные в расчетах числа координационных полиэдров и число структур соответственно.

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

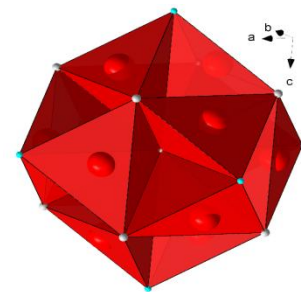
1. Существование в структуре «особого» аниона, сила связи с которым у катиона наиболее высока. Это происходит в том случае, если в составе соединения участвуют анионы, резко различающиеся по своей химической природе. Такой вариант реализуется, например, в оксогалогенидах.

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

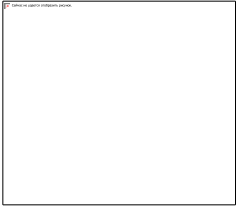
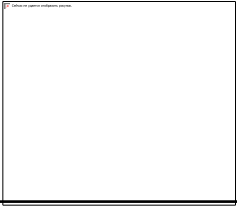
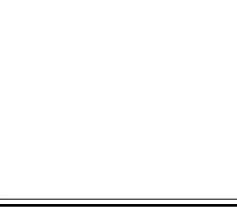
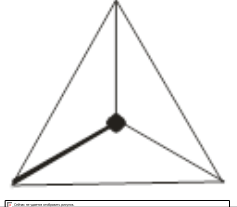
2. Катион допускает искажение своего полиэдра, т.е. способен образовывать связи различной длины с одинаковыми анионами, либо с анионами близкой химической природы. В этом случае среди всех участвующих в соединении анионов выделяется один, сила связи с которым существенно превышает таковую со всеми остальными. В качестве примеров таких катионов можно привести ионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , а так же лантаноиды, актиноиды.

# Правила объединения анионоцентрированных тетраэдров

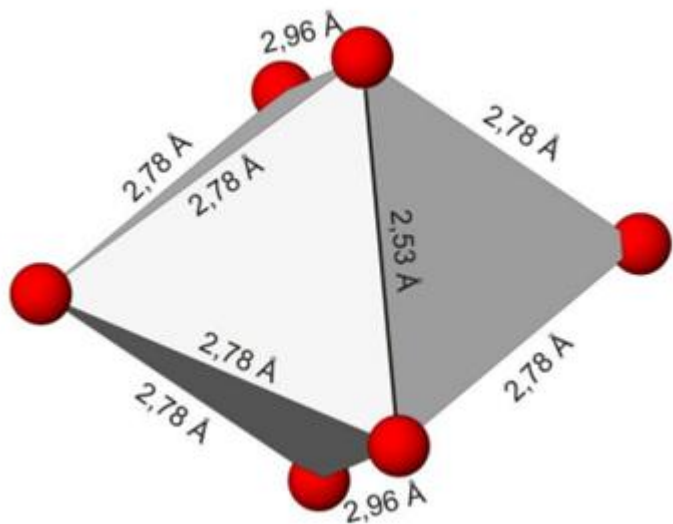
- 1. Тетраэдры могут объединяться по вершинам, ребрам и (в редких случаях) по граням. Такая возможность predetermined как геометрически, так и электростатически
- 2. Одна вершина может быть поделена между 2, 3....., но не более чем между 8 тетраэдрами! (по Кривовичеву С.В.) не более чем между 12 тетраэдрами!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



# Значения длин связей O-Cu для вершин различной степени обобществления

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





Конформация Ti-октаэдра в  
рутиле: укорочение  
общего ребра

Возможности для подобной конформации для  
анионоцентрированных комплексов еще более  
широки

## Несвязывающие, атомные и металлические радиусы в оксоцентрированных тетраэдрах

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

Системма классификации анионоцентрированных комплексов использует следующие классификационные параметры:

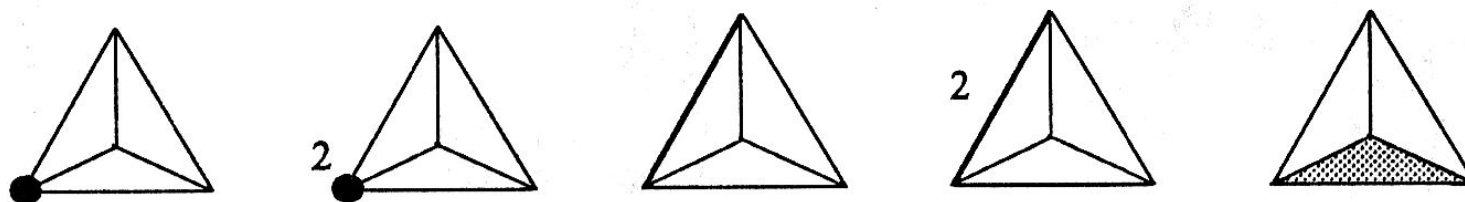
- 1. Размерность комплекса  $D$**
- 2. Тип объединения тетраэдров в комплексе  $ML$**
- 3. Число сочленений  $s$ .**
- 4. Кратность комплекса  $M$**
- 5. Периодичность  $P$ .**
- 6. Тип объединения тетраэдров  $L$**
- 7. Отношение  $X:A$**
- 8. Число классов топологической эквивалентности  $e^t$**
-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

# Размерность комплекса **D**.

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

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

## Формула связности и диаграмма связности

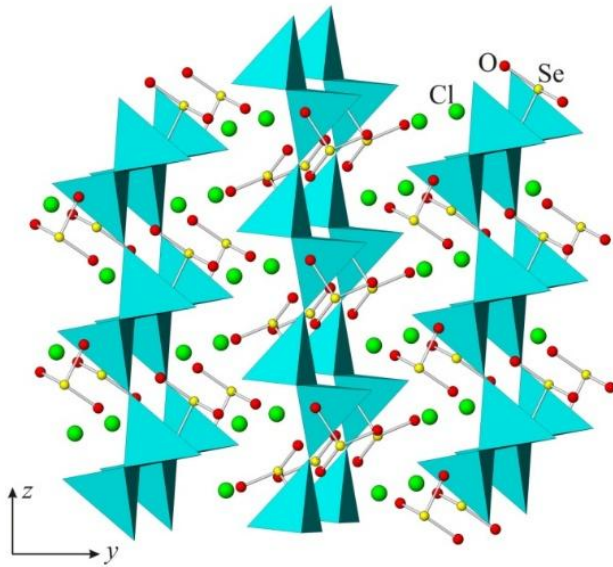


$$(s: L_1 - s_1; L_2 - s_2; L_3 - s_3)$$

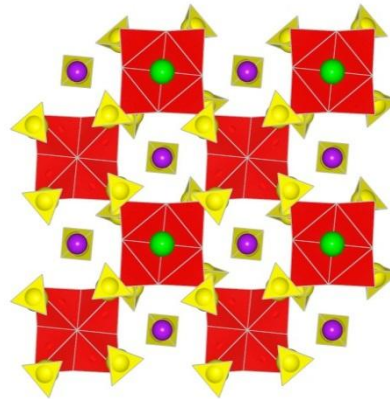
L – тип объединения тетраэдров  
s – число сочленений тетраэдров

# Тип объединения тетраэдров в комплексе ML.

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

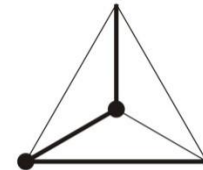
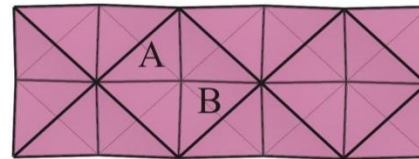


Структура георгокиита  
 $ML=1,2$



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

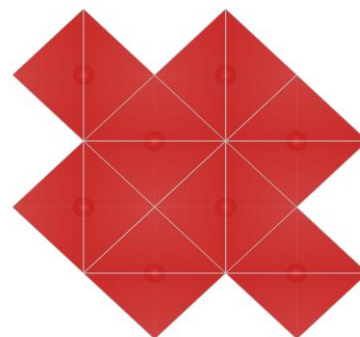
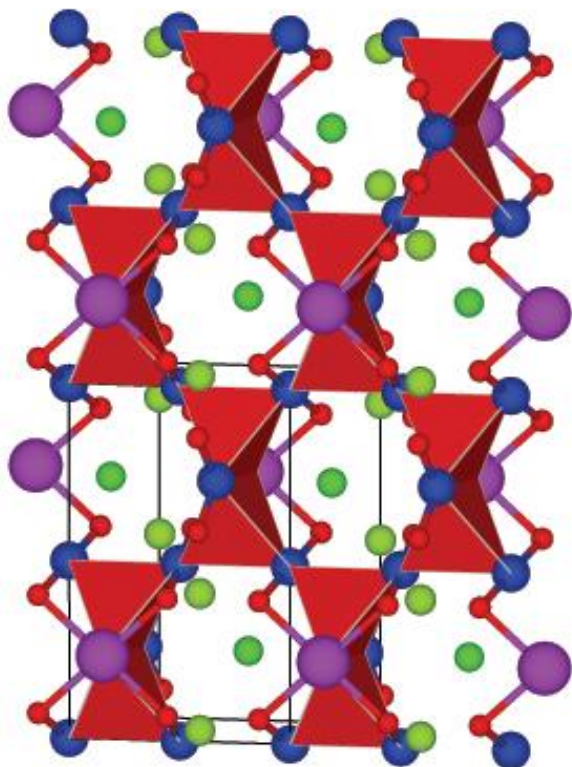
$ML = 1,2, s=4$



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

## Число сочленений $s$ .

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



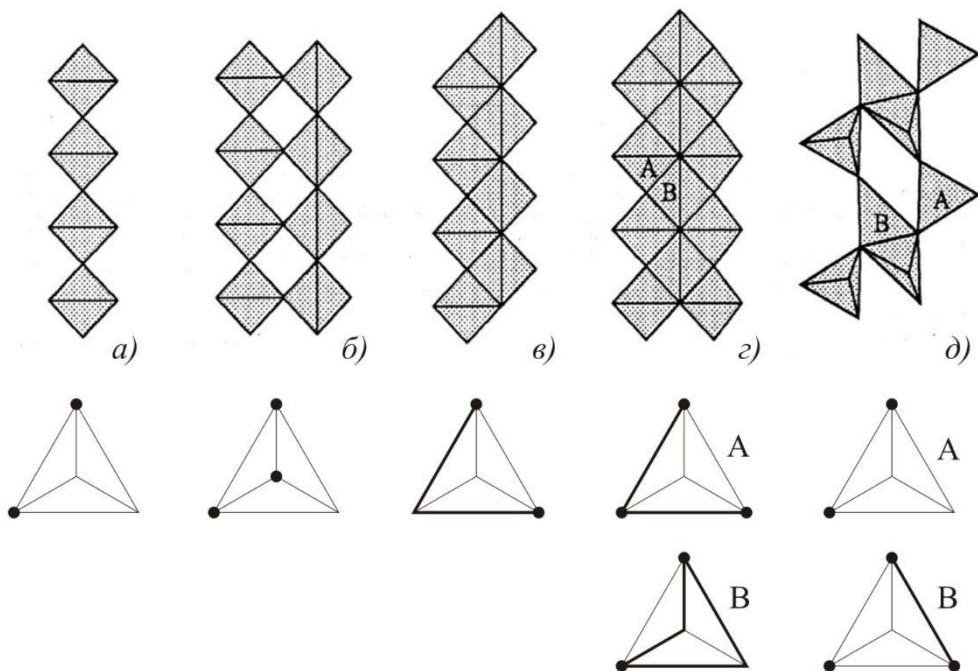
Структура литаргита  
 $\text{PbO}$ ,  $s=8$

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

## Кратность комплекса М

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

Анионноцентрированные цепочки в структурах:



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

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

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

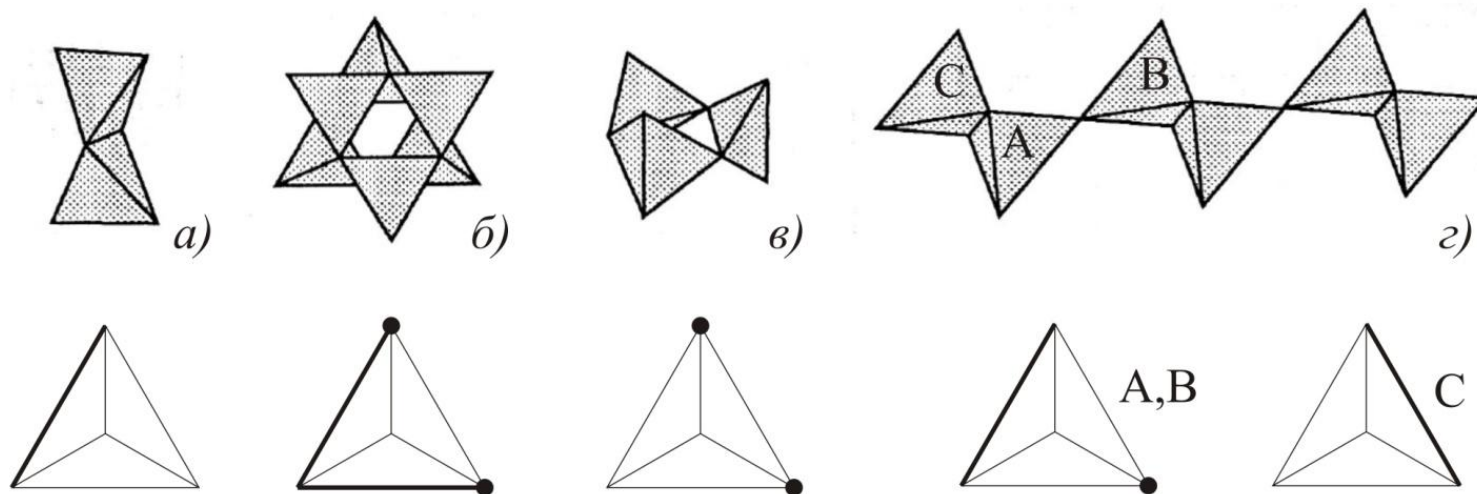
г) синтетической фазы  
 $[\text{La}_5\text{O}_3]_2\text{In}_6\text{S}_{17}$ ,

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



# Периодичность Р.

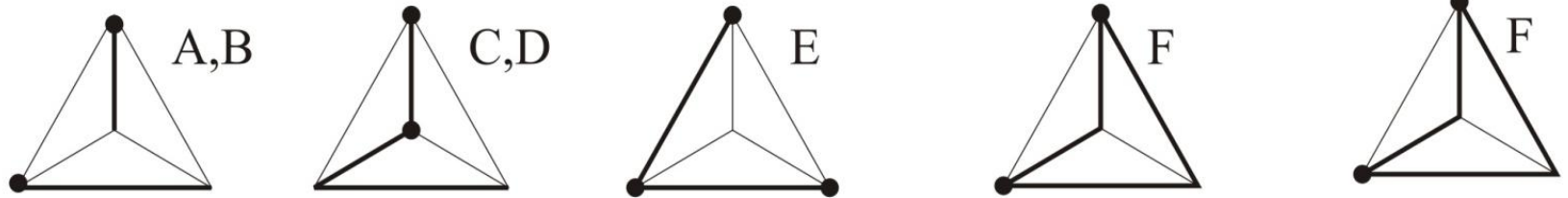
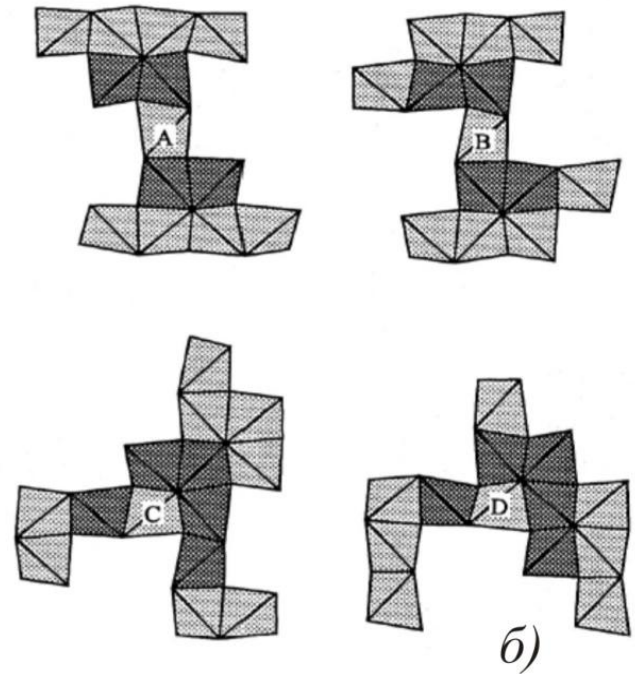
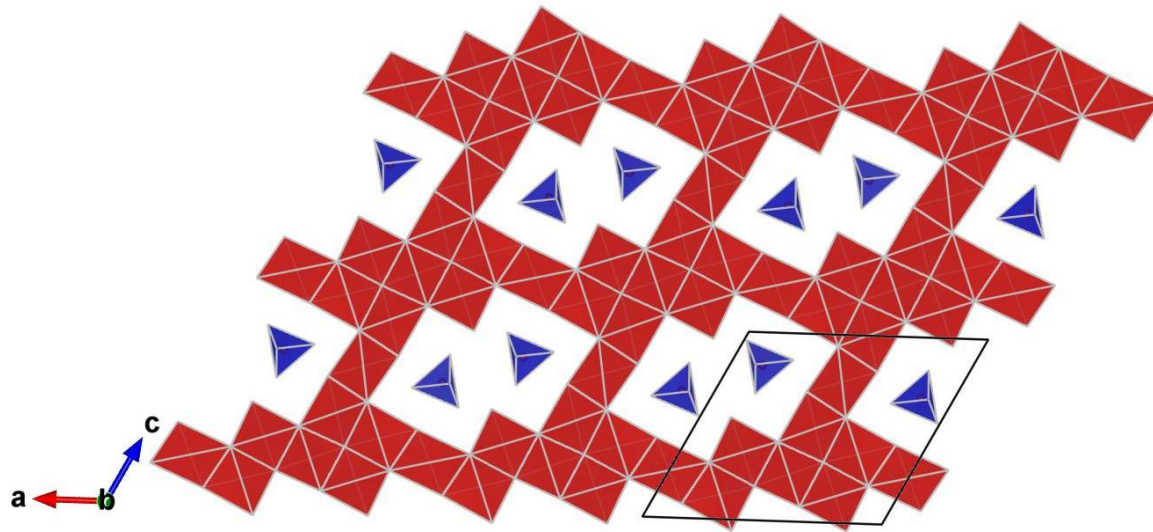
равна количеству тетраэдров в периоде идентичности цепочки, а периодичность колец – количеству тетраэдров, его слагающих (используется только для цепочек и колец).



Островные анионноцентрированные комплексы в структурах:

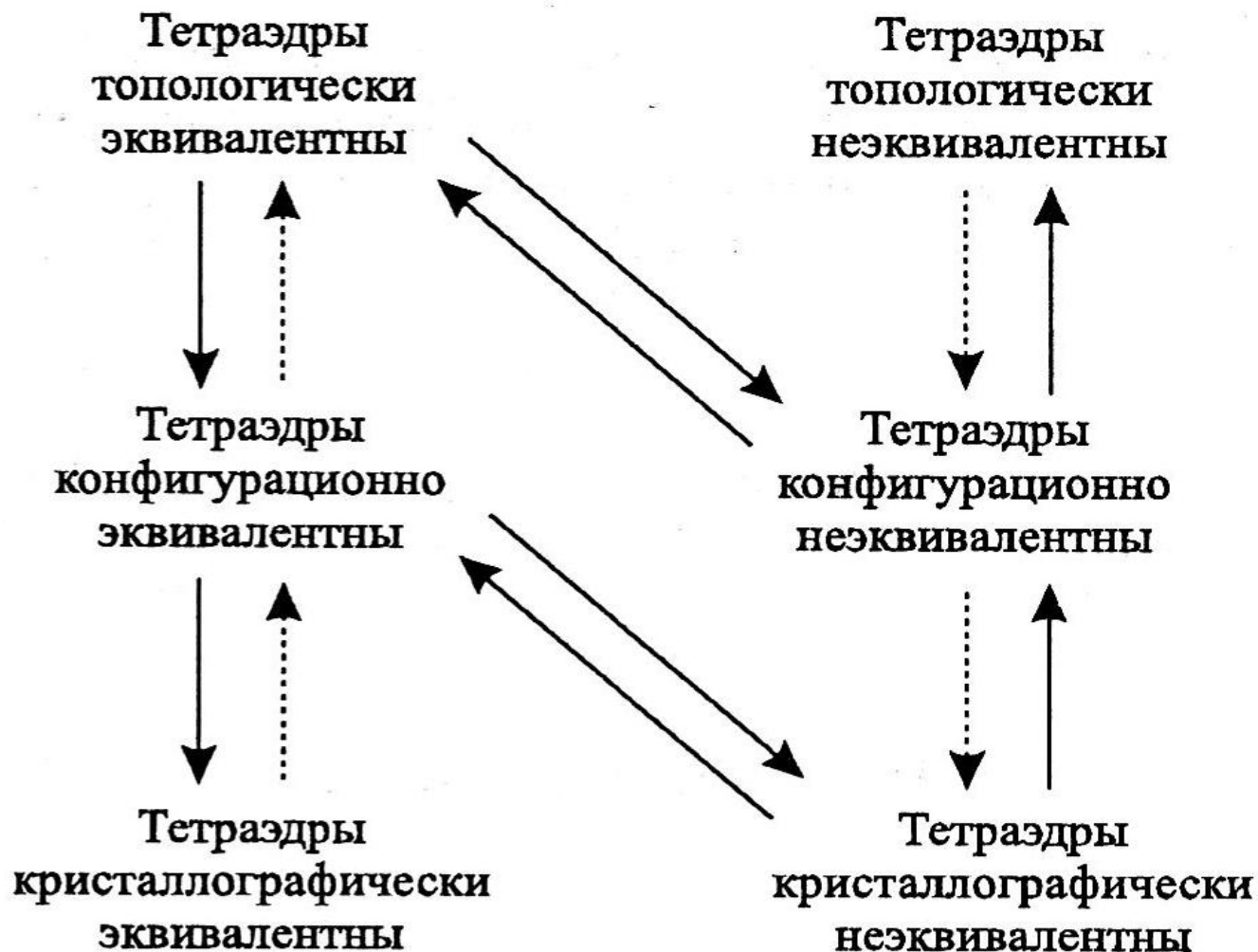
- а) федотовита  $K_2[Cu_3O](SO_4)_3$ ,
- б) синтетической фазы  $Li[Th_{12}N_6]Br_{29}$ ,
- в) синтетической фазы  $[Eu_6Ca_3O_3](BO_3)_6$ ,
- г) синтетической фазы  $[Gd_6ON_5]Se_{14}Cl_3$ .

# Топологическая, конфигурационная и кристаллографическая эквивалентность анионоцентрированных тетраэдров

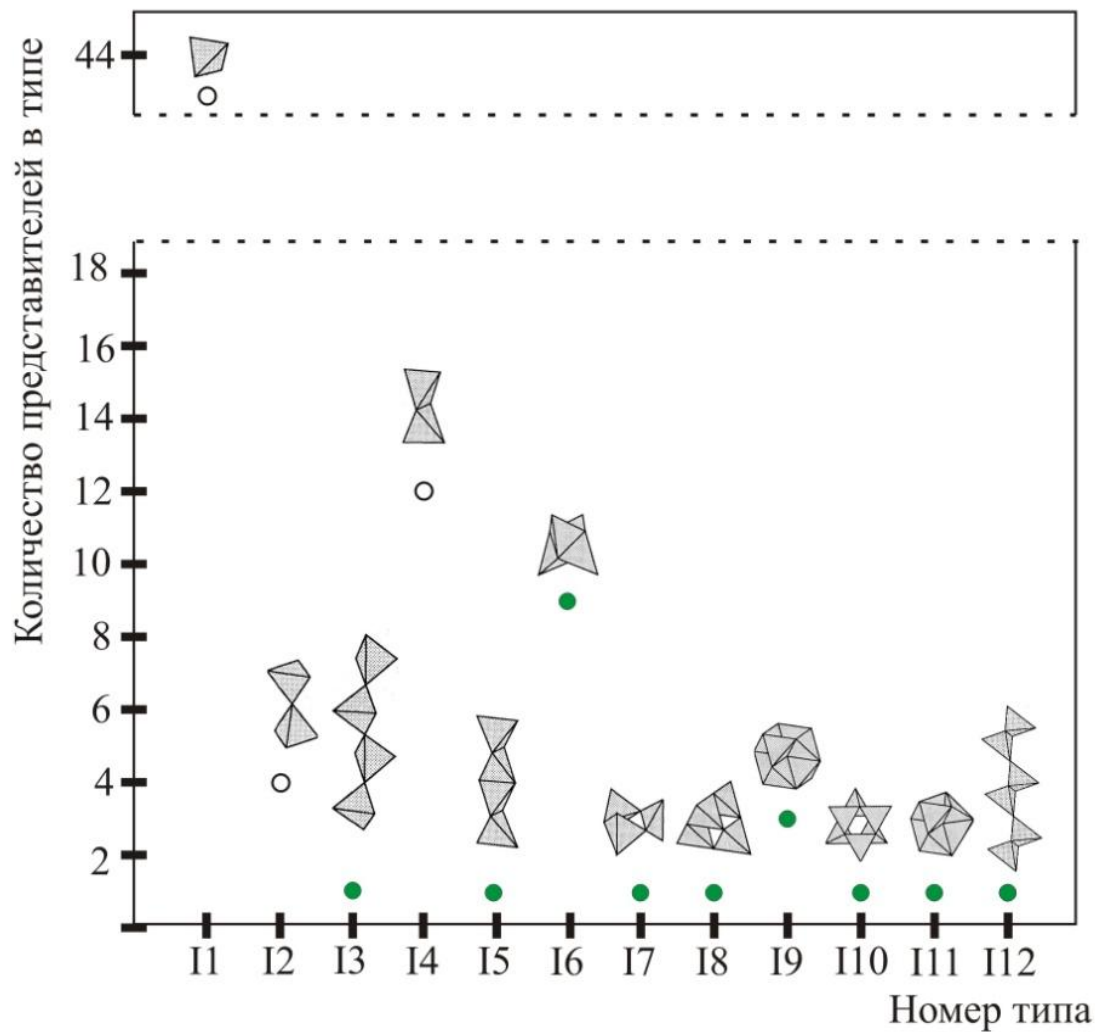


Тетраэдрический слой  $[\text{O}_9\text{Pb}_{14}]$  в структуре комбатита  $[\text{Pb}_{14}\text{O}_9](\text{VO}_4)_2\text{Cl}_4$  (a), окружение различных тетраэдров в структуре (б).

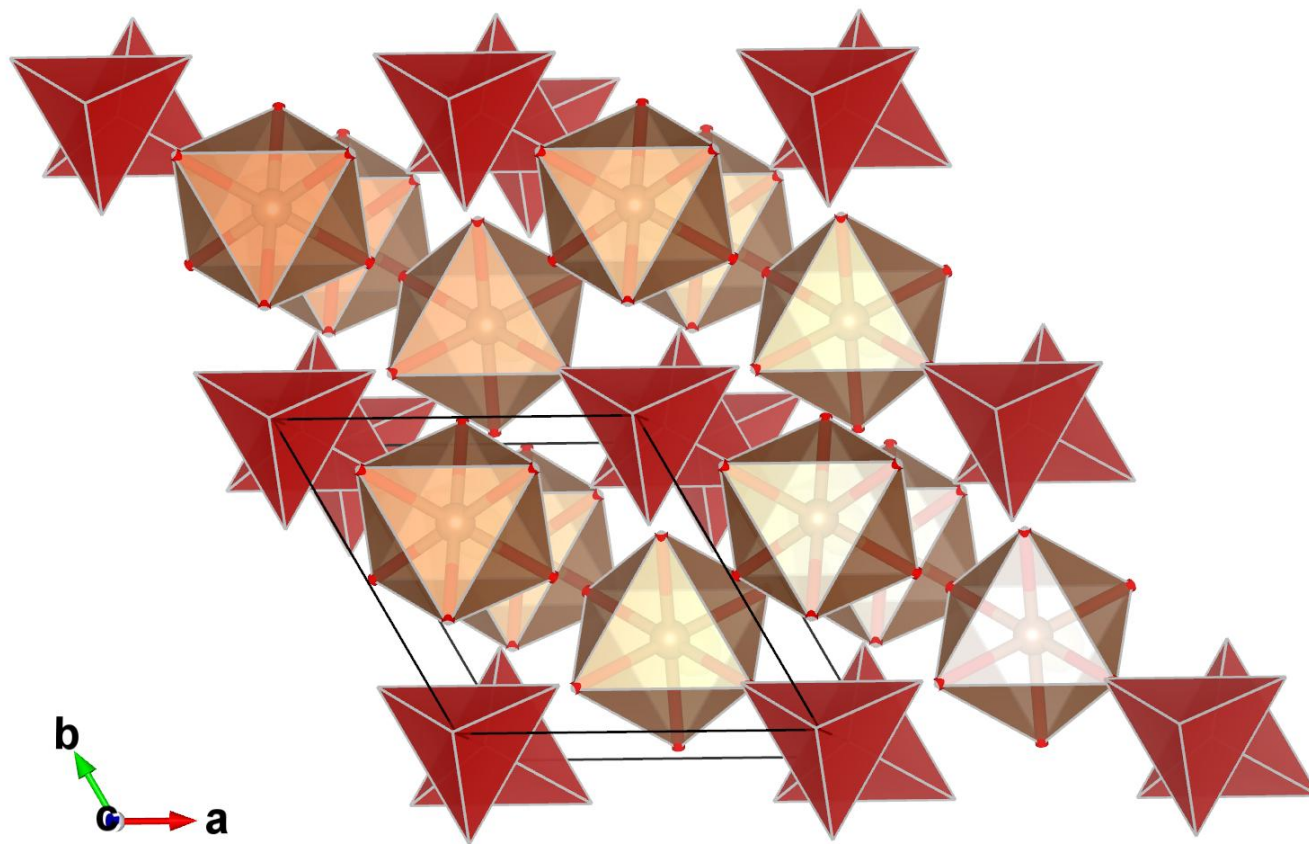
# Взаимосвязь комплексов различной эквивалентности



# Типы и распространенности изолированных анионноцентрированных комплексов.



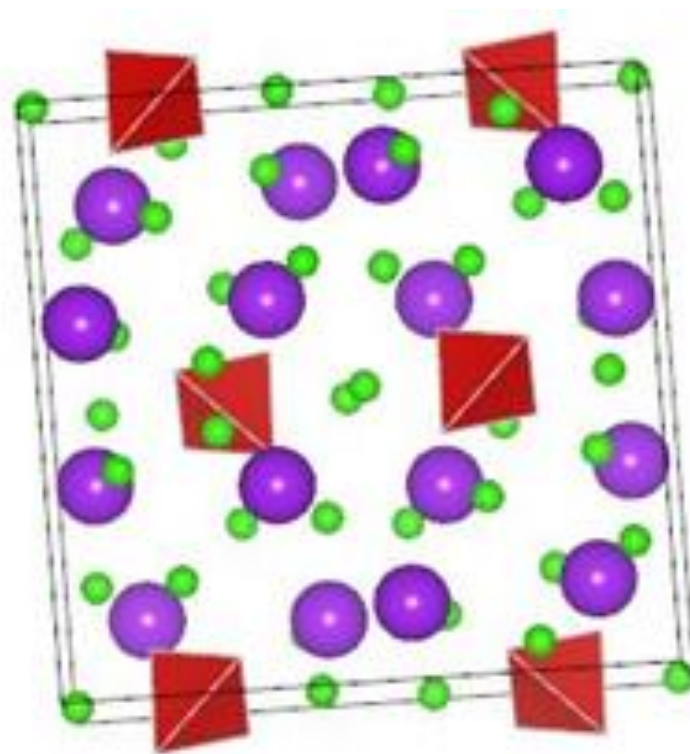
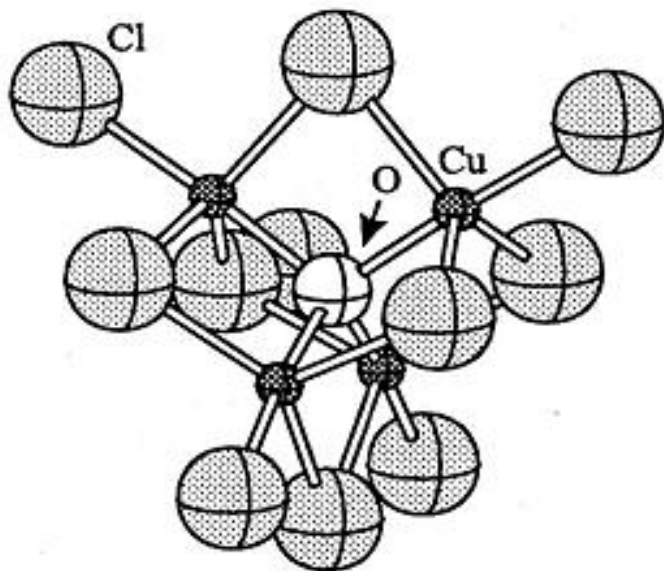
# Сведенборгит $\text{NaBe}_4\text{OSbO}_7$



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



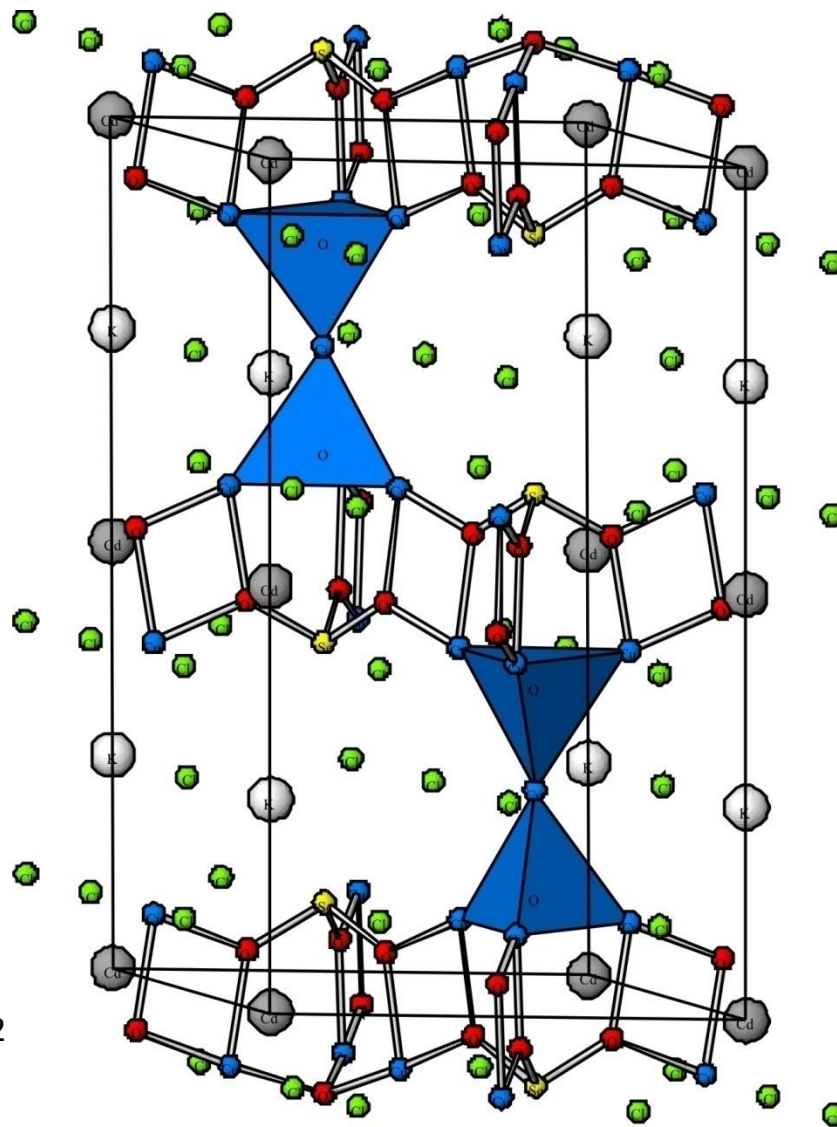
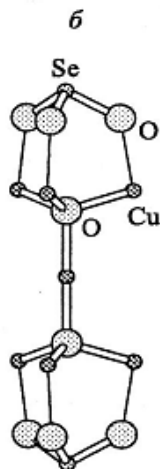
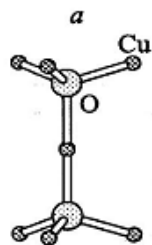
## Структура пономаревита $K_4[(Cu_4O)Cl_{10}]$



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

# Кристаллическая структура бернсита

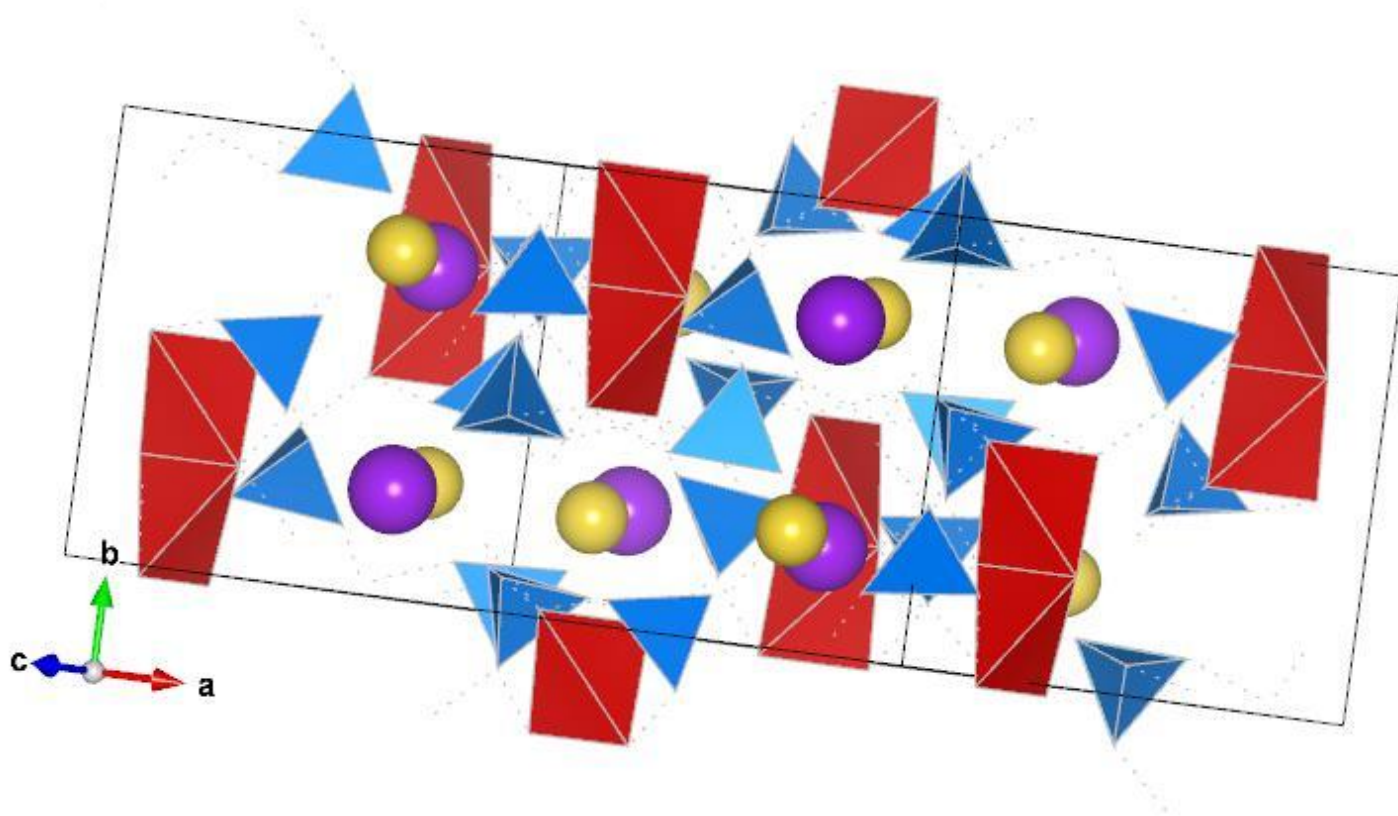
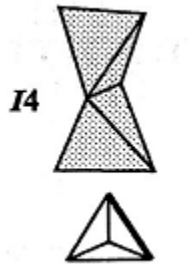
$\text{KCd}[\text{Cu}_7\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$



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

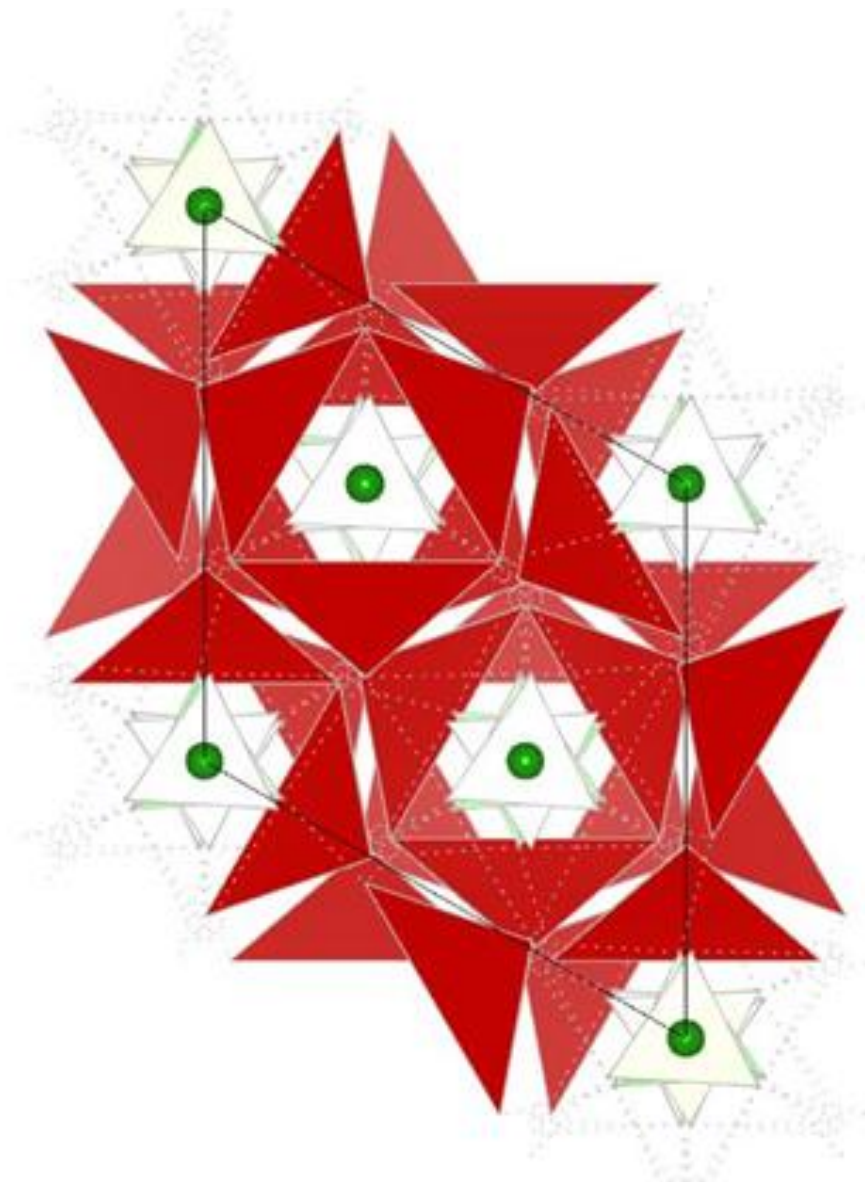
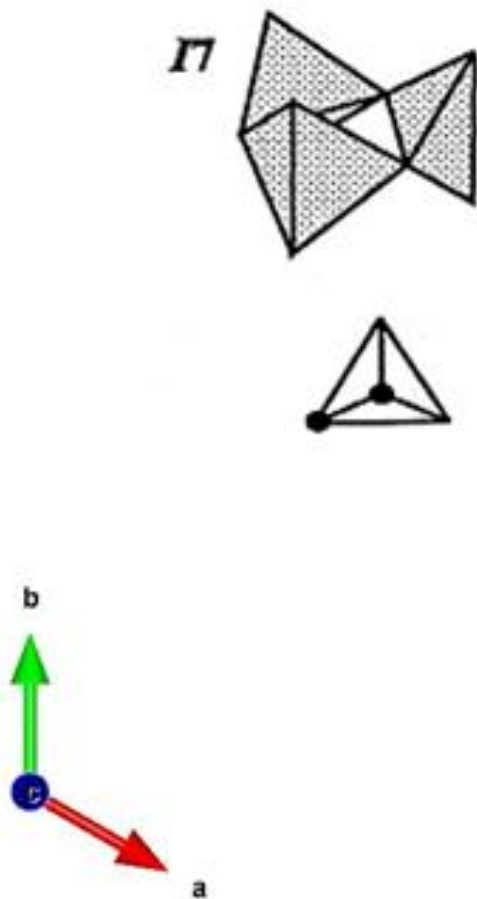
б) комплекс  $[\text{Cu}_7\text{O}_2]$  и «зонтики»  $(\text{SeO}_3)_2$

Кристаллическая структура федотовита,  
 $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}_9(\text{SO}_4)_3$  построенная  
из комплексов  $[\text{O}_2\text{Cu}_6]$ , тетраэдров  $(\text{SO}_4)$

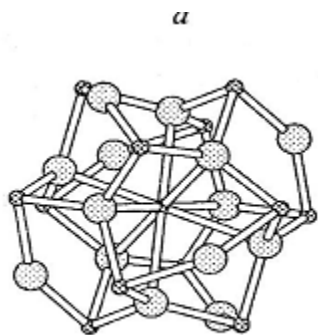
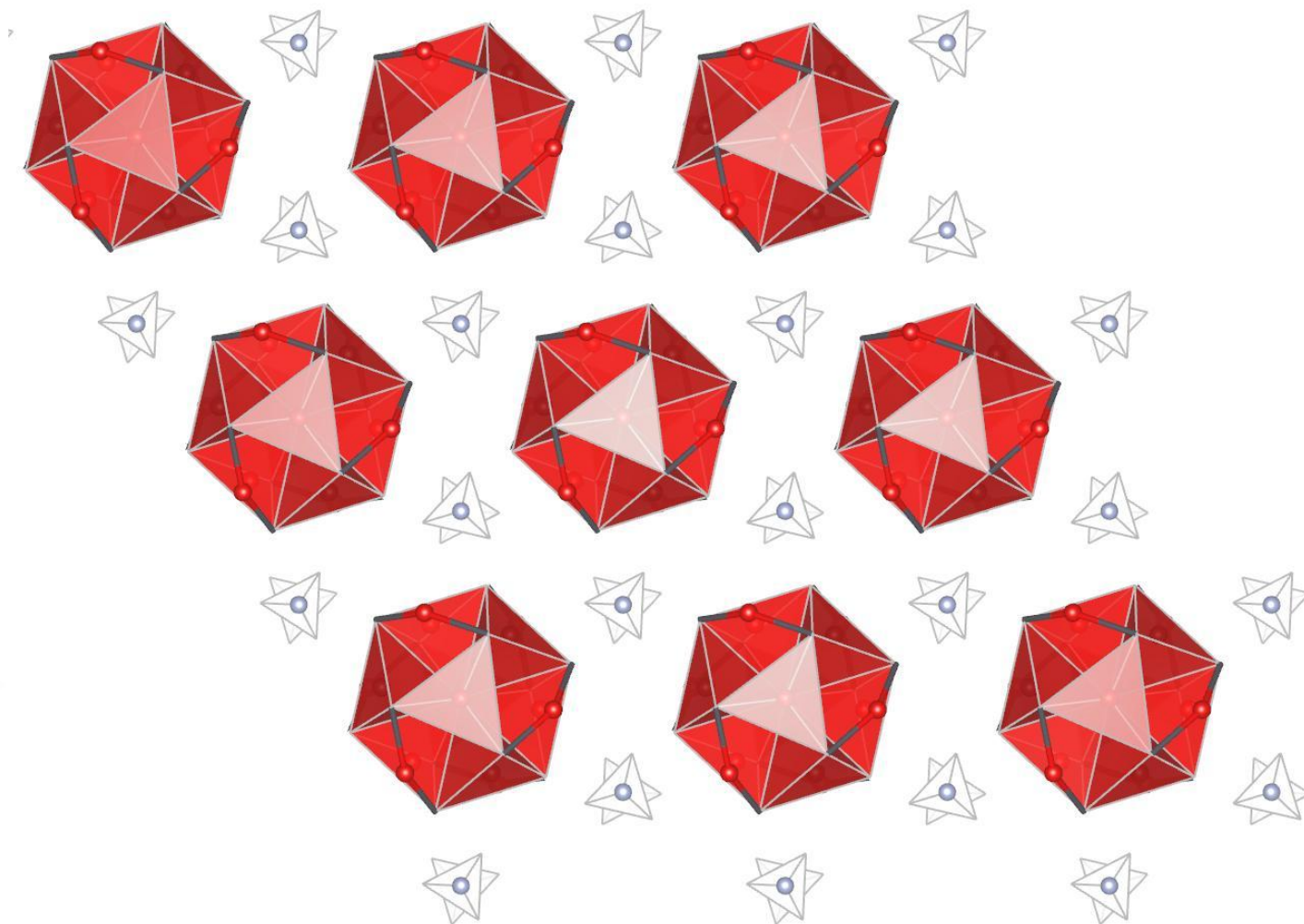




# Структура $\text{Eu}_6\text{Ca}_3\text{O}_3(\text{BO}_3)_6$

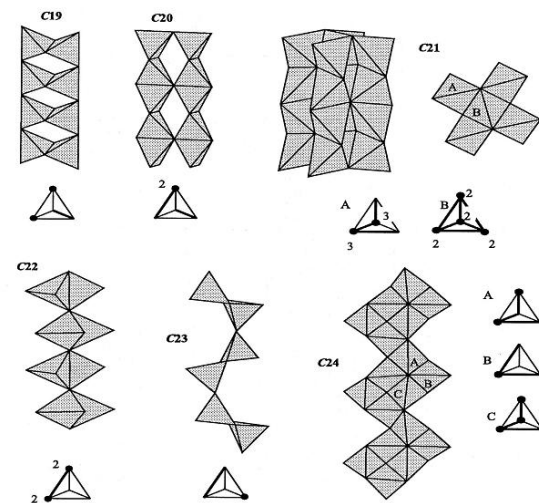
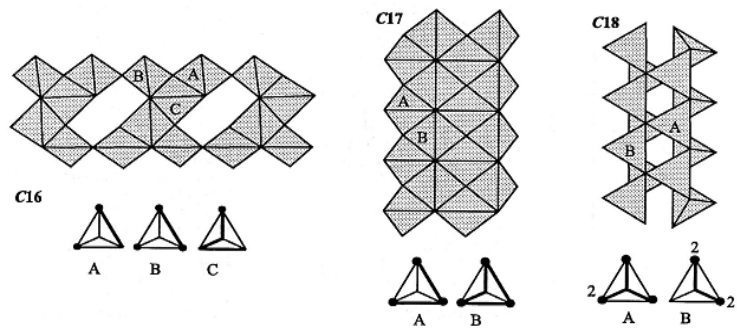
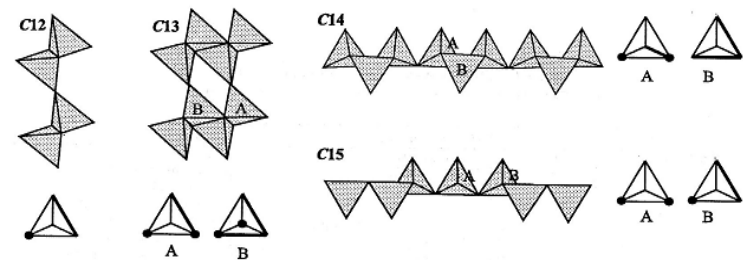
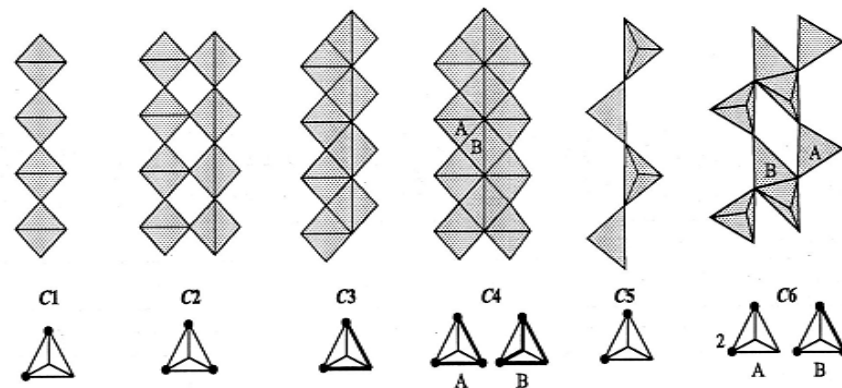
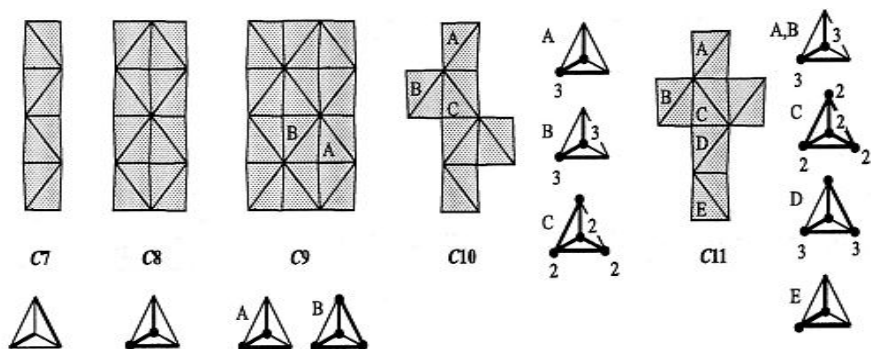


# Кристаллическая структура соединения $\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_4$

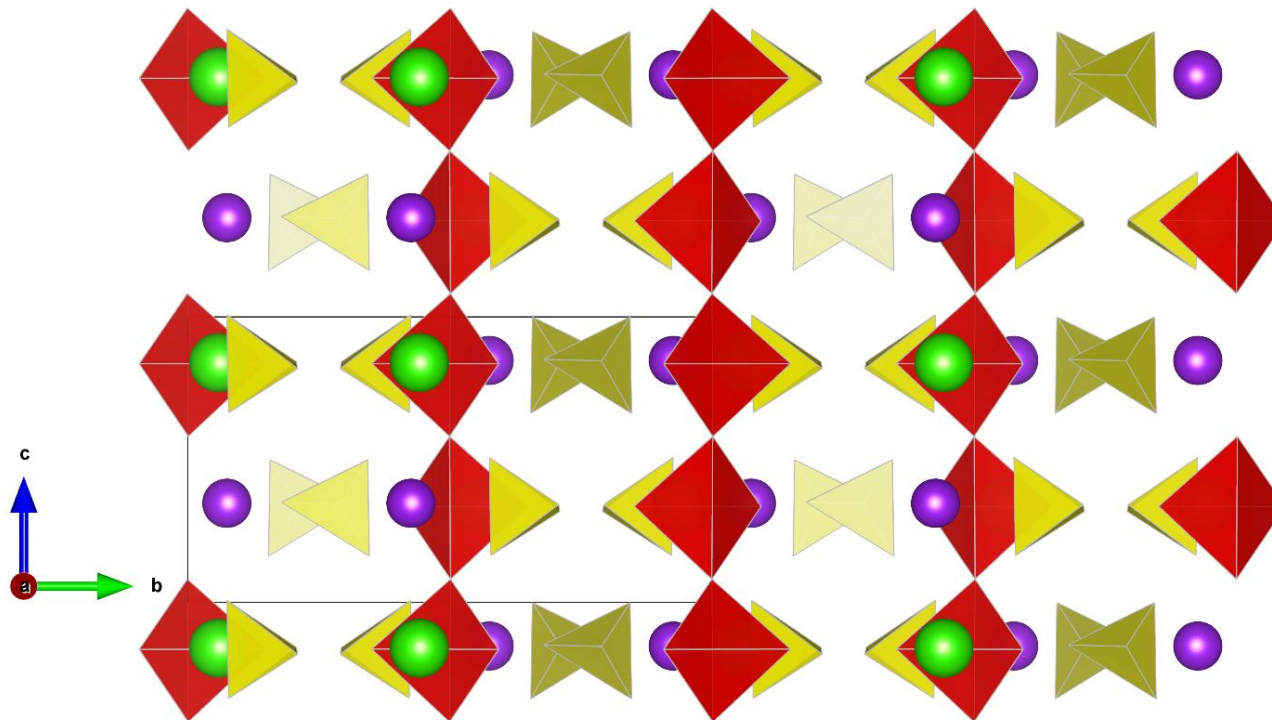
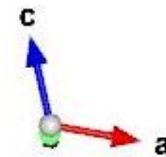
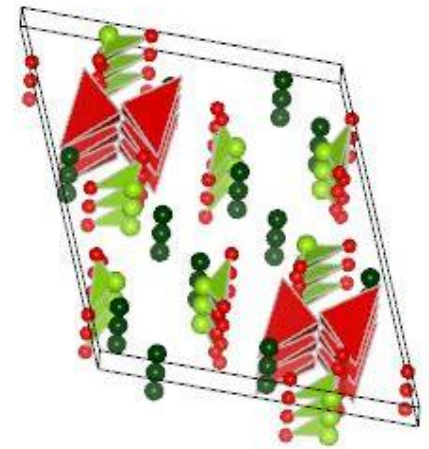


КОМПЛЕКС  
 $[\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_6]$

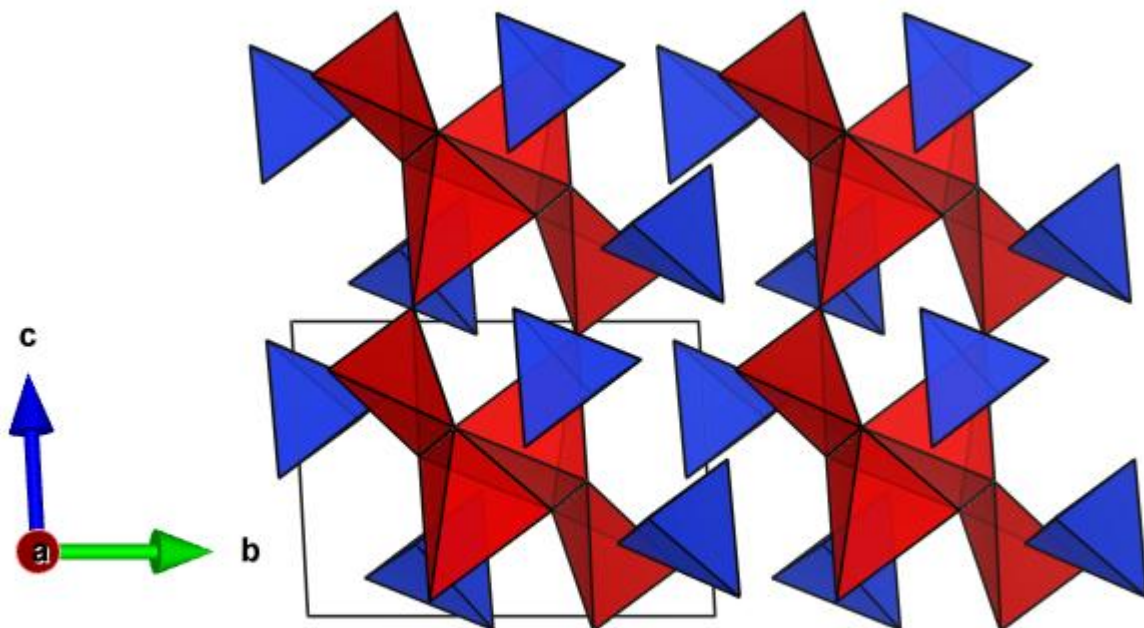
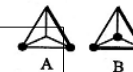
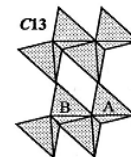
# Виды цепочечных комплексов



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



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

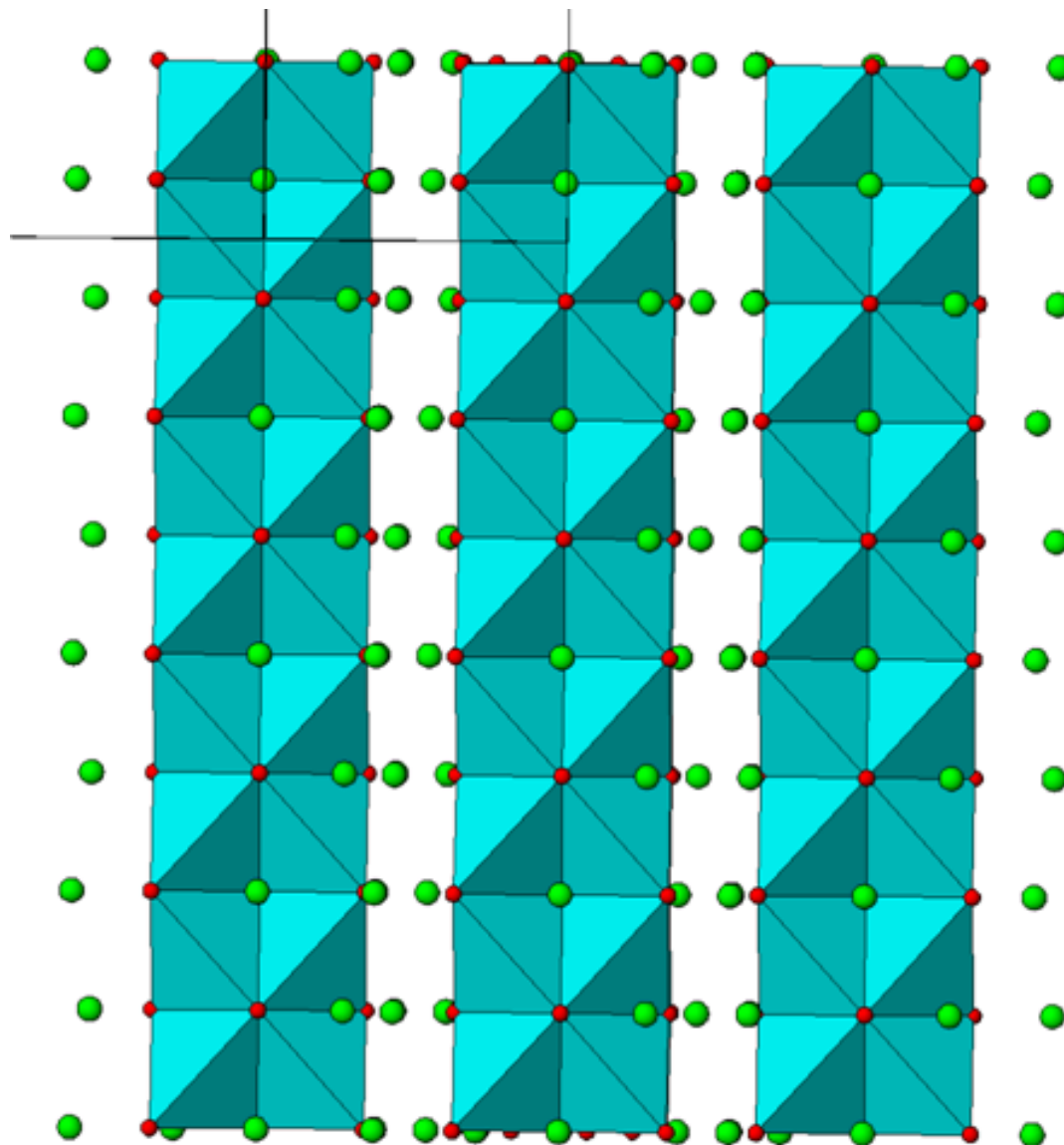
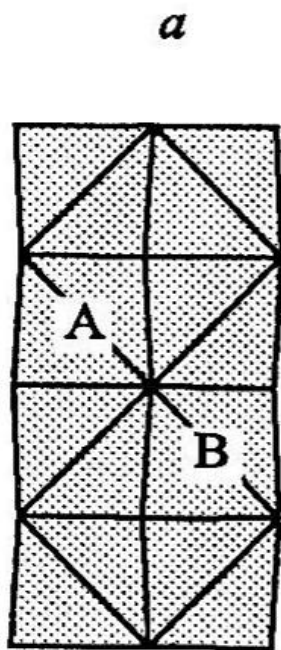


## Прочность координационных полиэдров

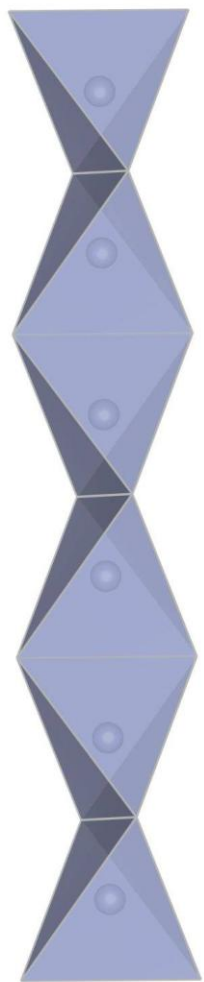
| ОКТД                                          | $\text{SiO}_4$ | $\text{OAl}_4$ | $\text{AlO}_6$ |
|-----------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| $\alpha_v \cdot 10^{-6} (\text{C}^{\circ-1})$ | 10             | 27 и 28        | 25 и 32        |



# Структура мандипита $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$



# Конформация катионных цепочек



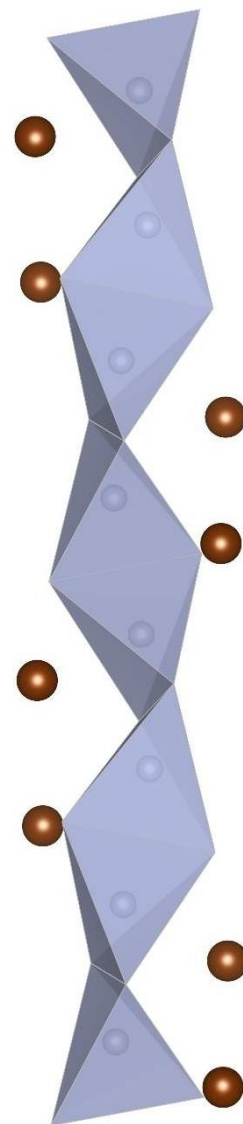
$\text{Cd}_2\text{NCl}_3$



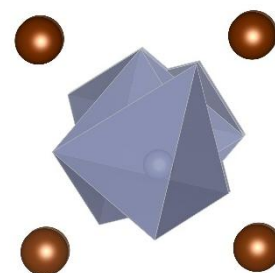
$\text{NaPr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$



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



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



# Конформация катионных цепочек

Характеристикой деформации может служить коэффициент растяжения цепочки  $f$

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

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

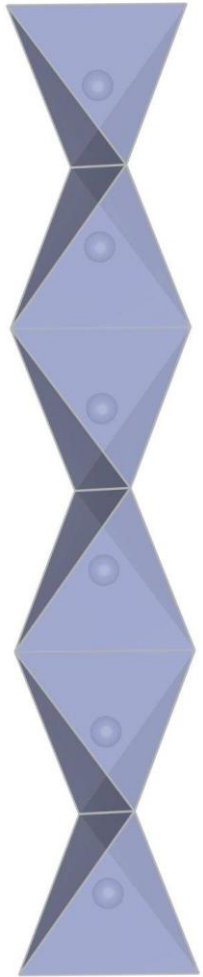
Наличие и степень конформации можно связать с геометрическим соответствием размеров анионоцентрированного тетраэдра и радиуса галогена



# Конформация катионных цепочек

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

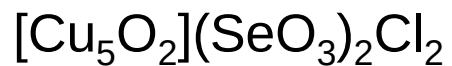
# Конформация катионных цепочек



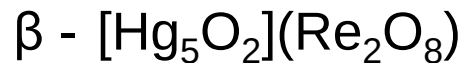
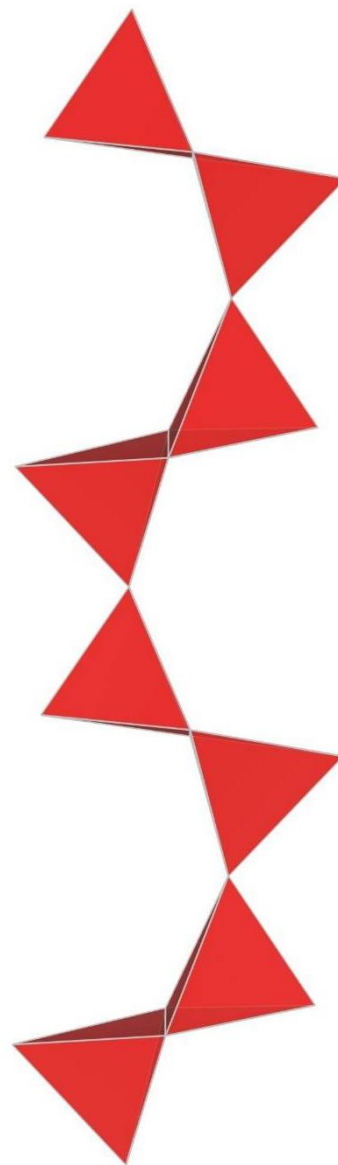
Помимо коэффициента  
растяжения, степень  
конформации можно  
также  
характеризовать углом  
конформации  $\phi$ , который  
для рассмотренных  
примеров  
меняется примерно  
между  $160^\circ$  и  $148^\circ$



# Конформация катионных цепочек

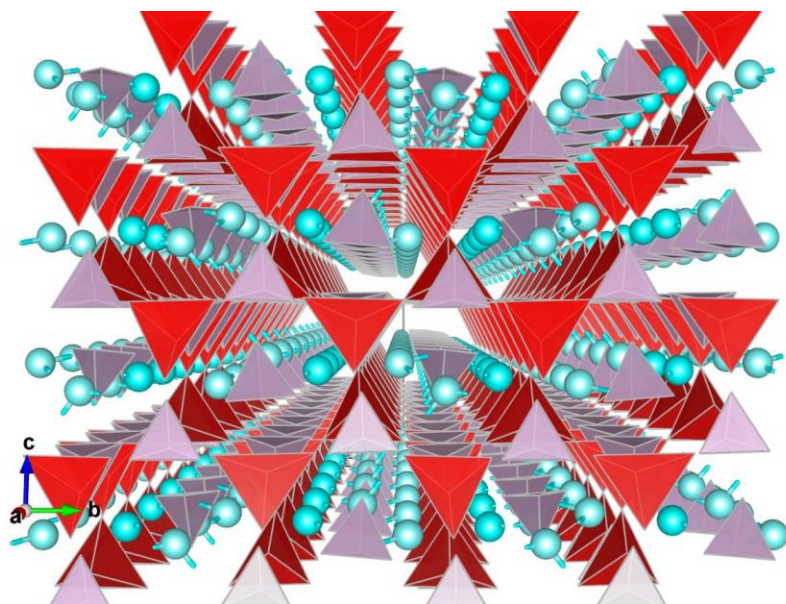
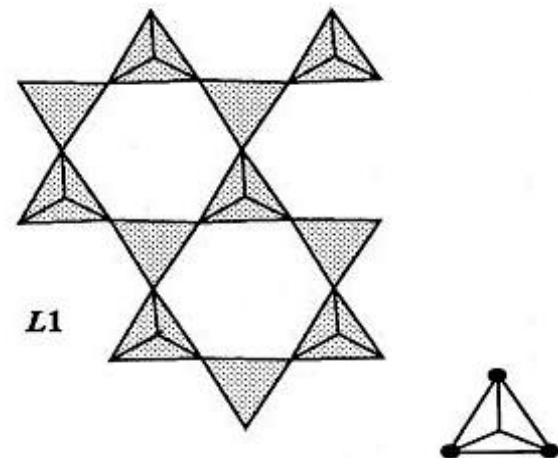
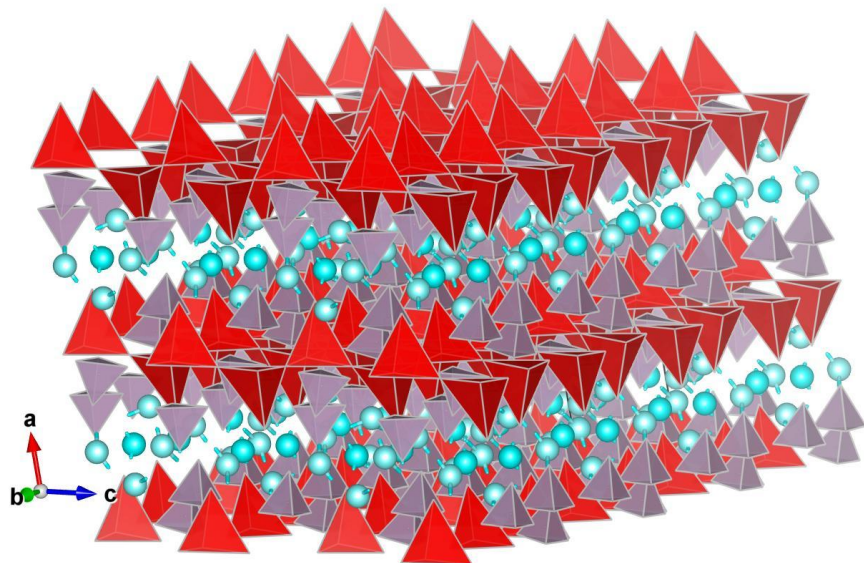


Искажение цепочки  $[\text{Hg}_5\text{O}_2]$   
георгбокиитового типа также можно  
рассматривать как конформацию.



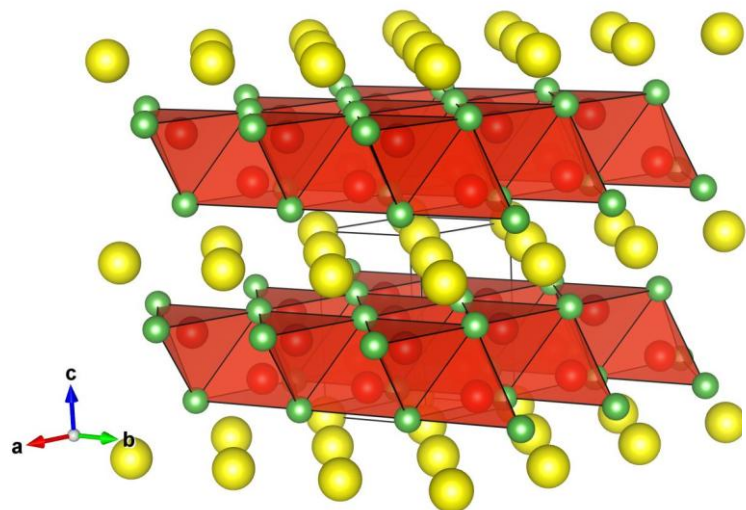
# Типы слоистых комплексов

## Структура минерала параробертсита

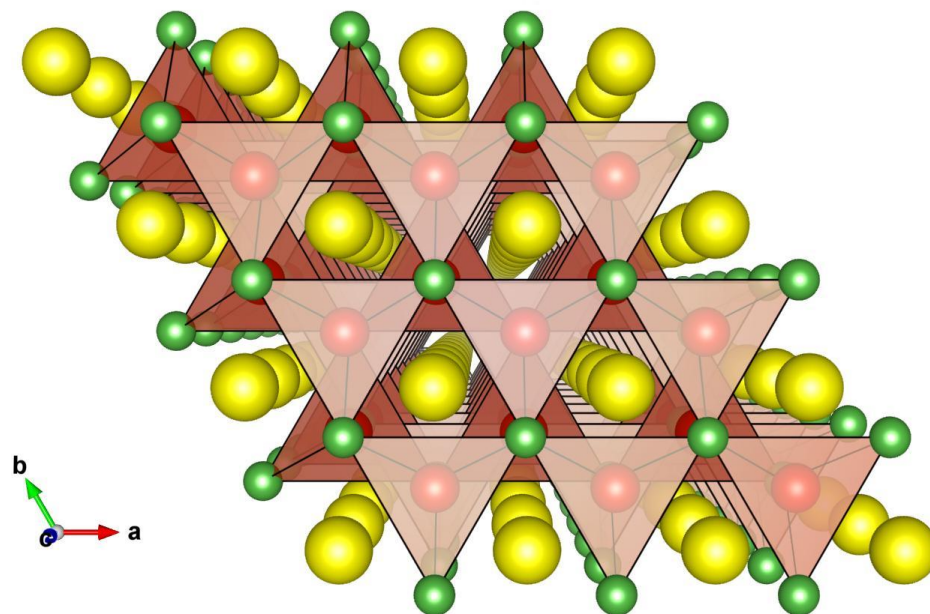
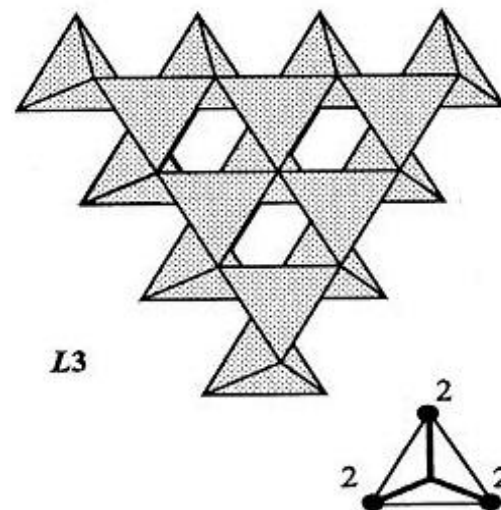




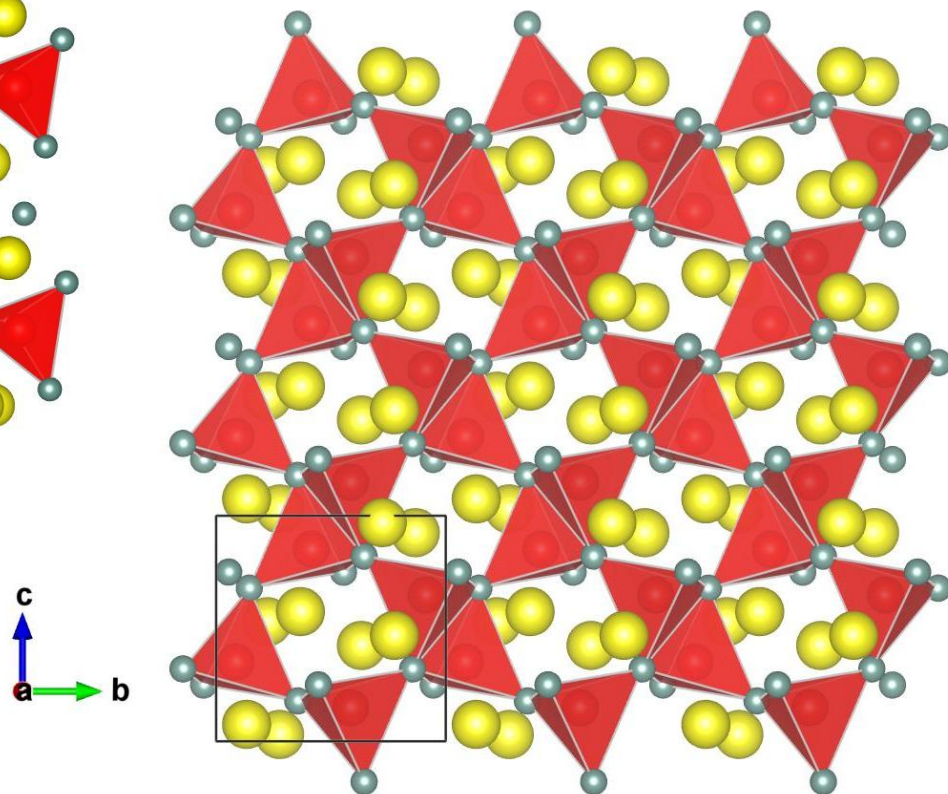
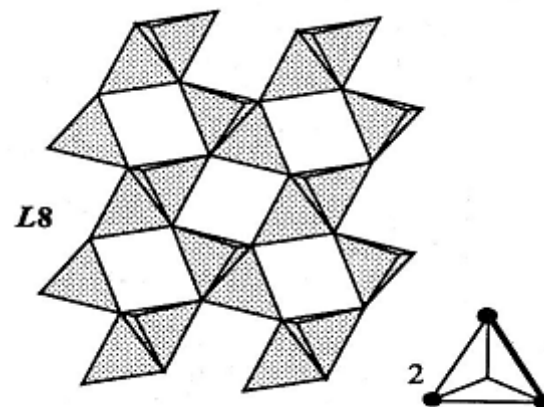
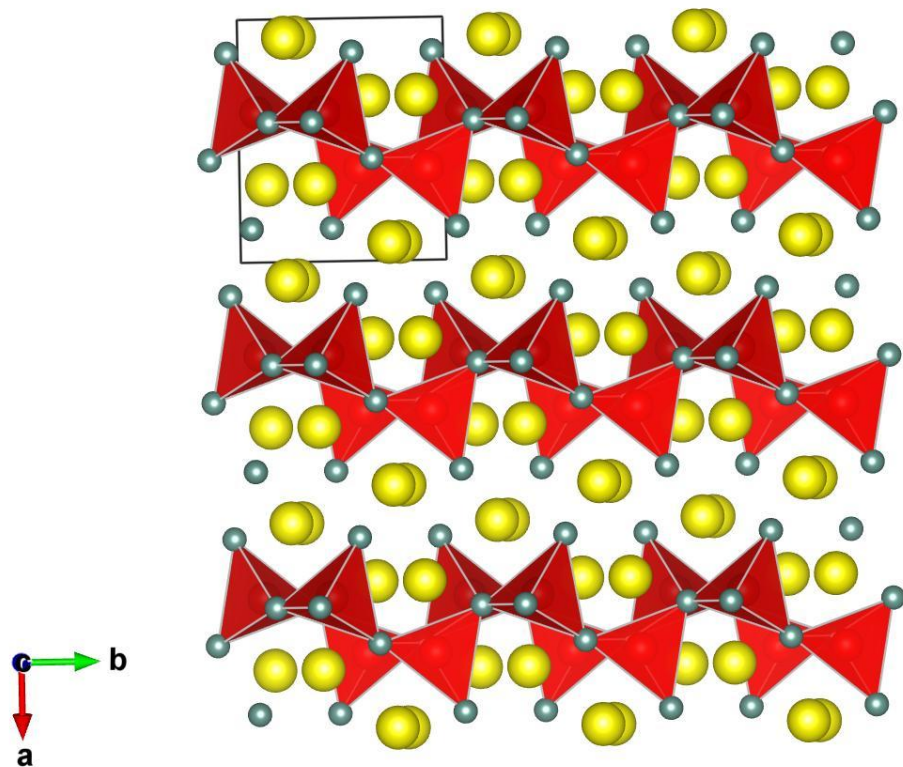
# Структура $[\text{O}_2\text{La}_2]\text{S}_2$



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

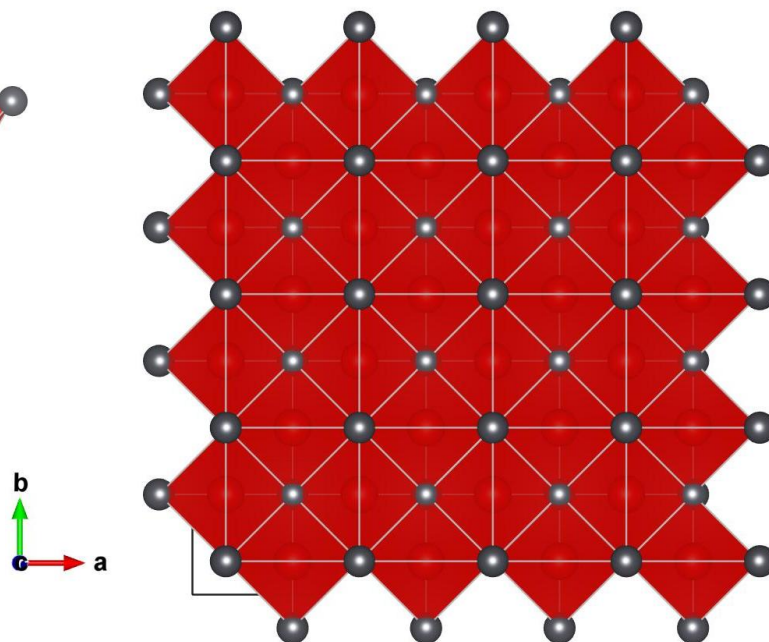
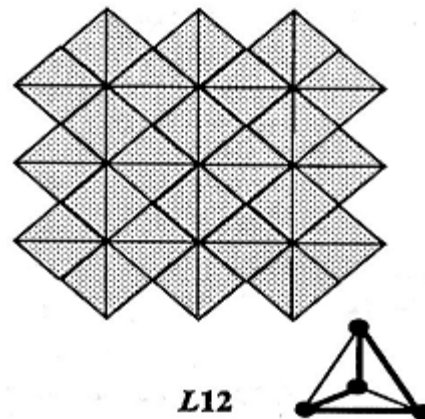
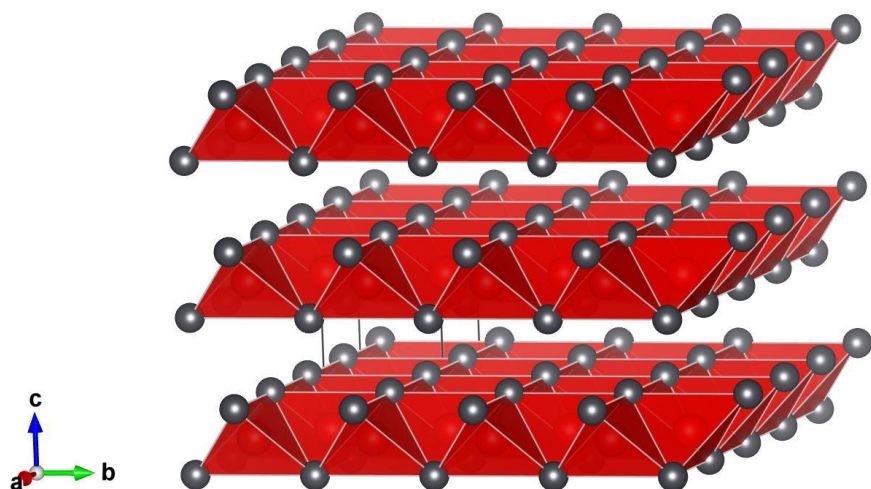


# Структура $[\text{Y}_2\text{O}]\text{S}_2$



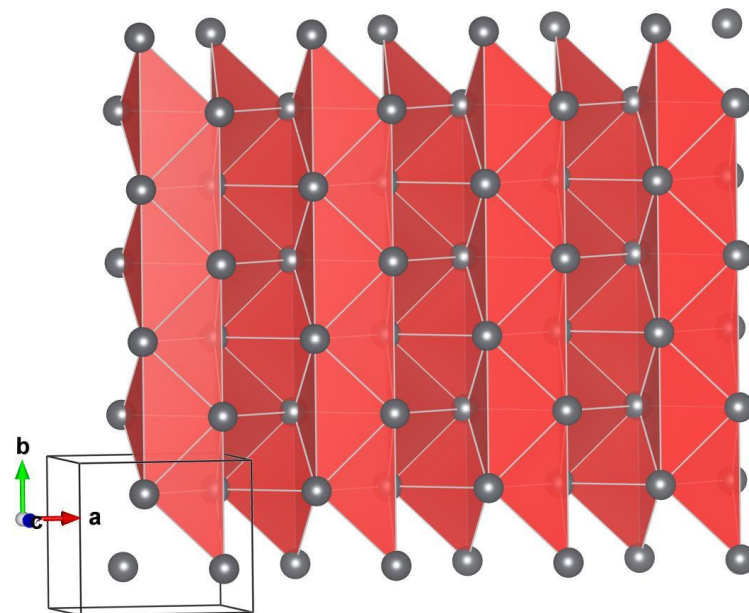
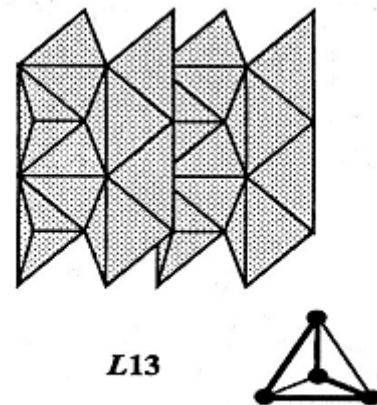
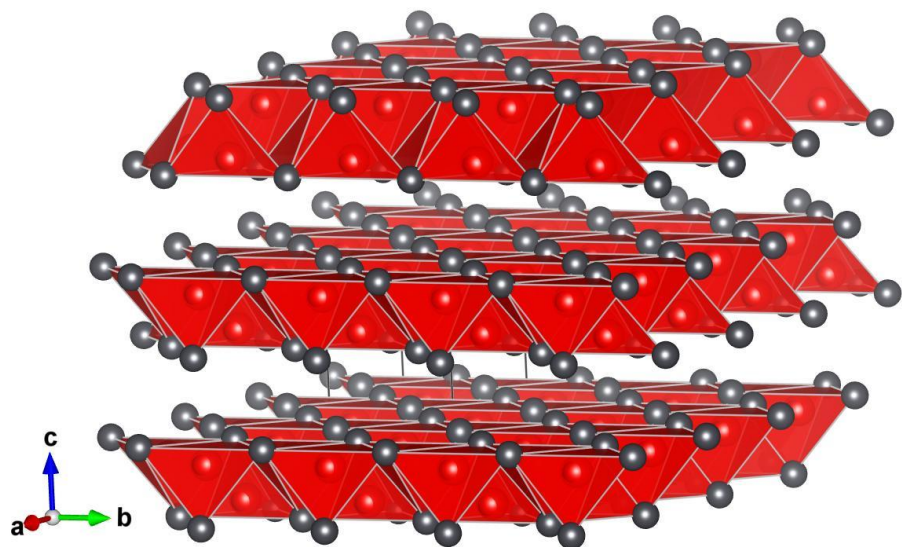


# Структура литаргита (глетта) $\text{PbO}$

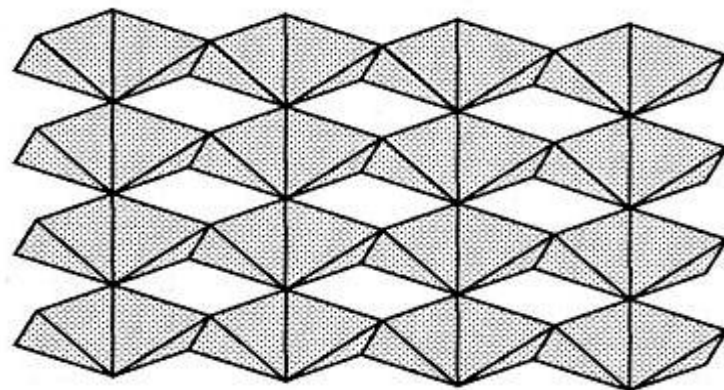
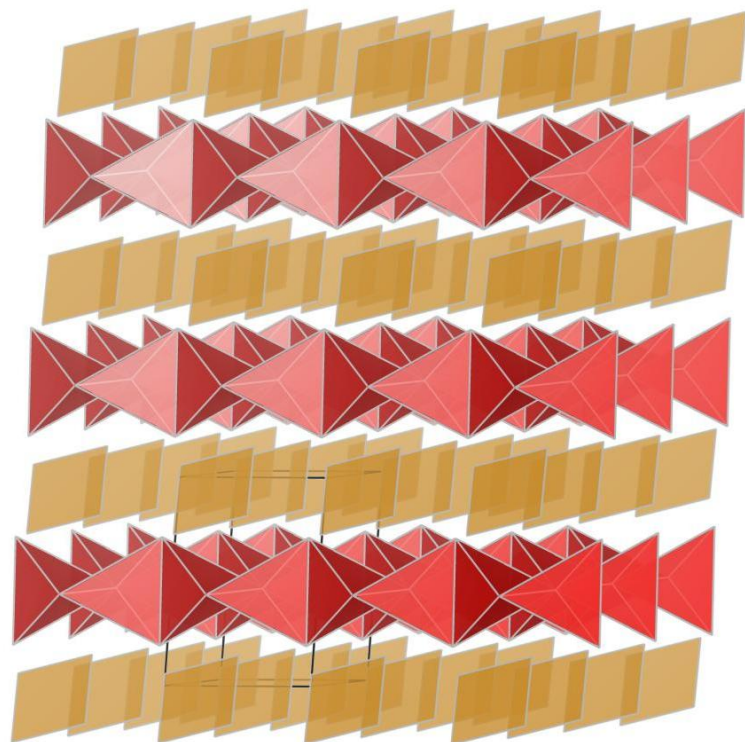




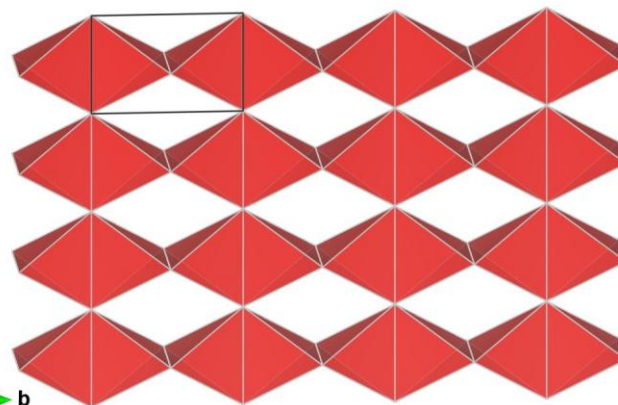
# Структура масикота PbO



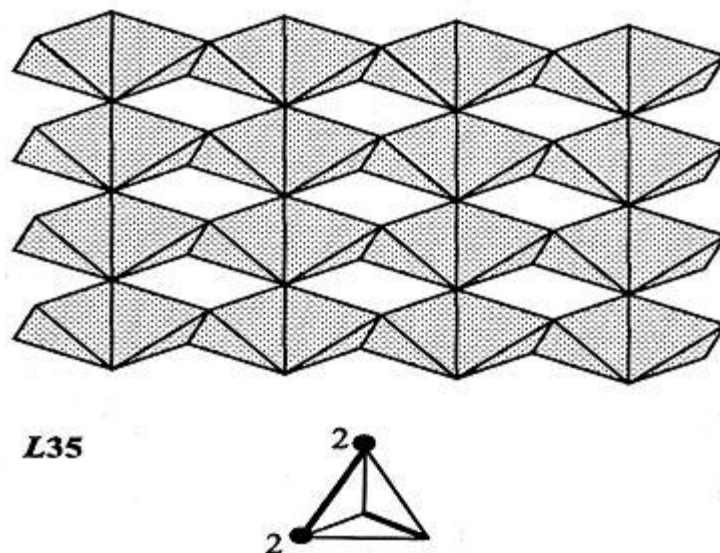
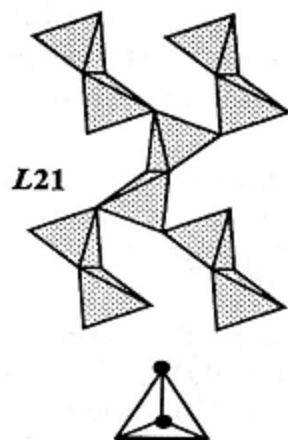
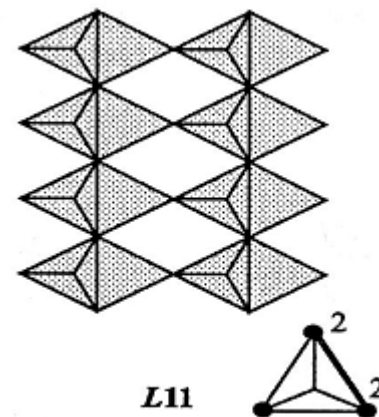
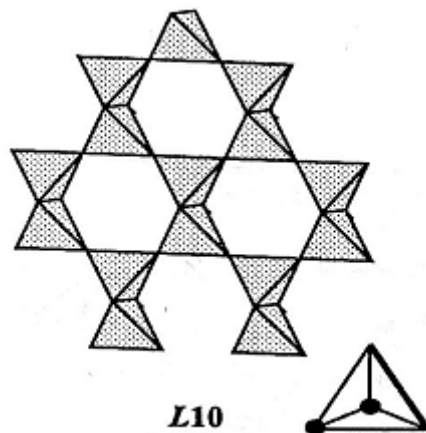
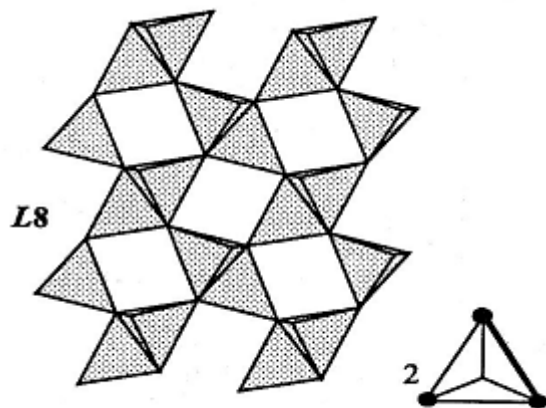
# Структура $[\text{O}_2\text{Sm}_3](\text{AuO}_4)$



*L35*

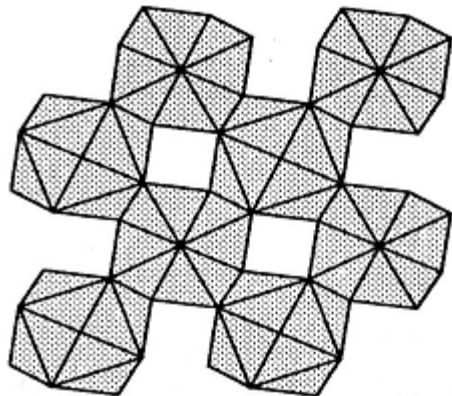
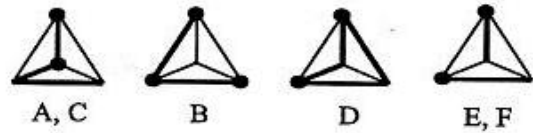
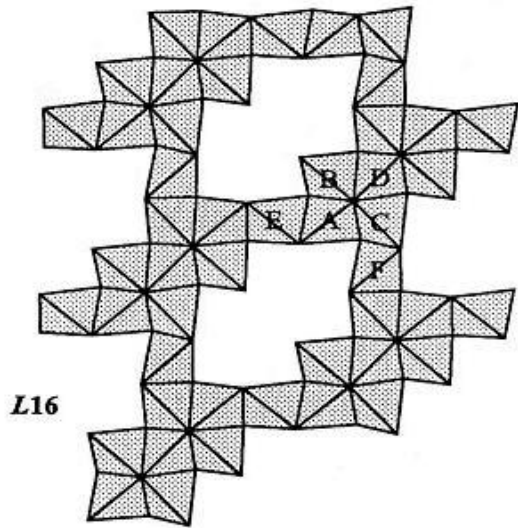


# Родственные типы слоистых комплексов

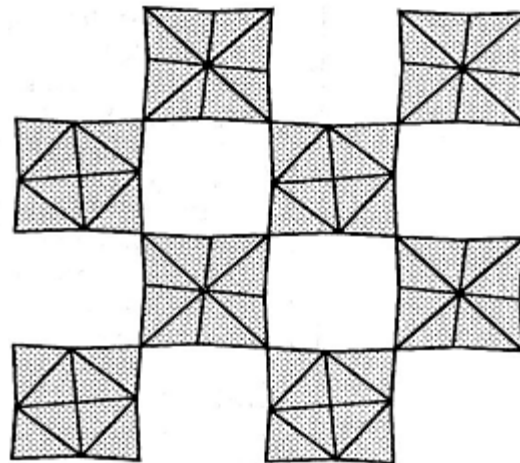
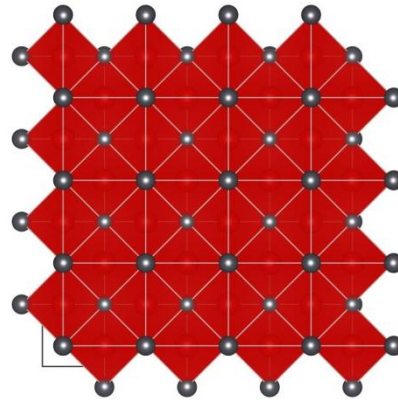




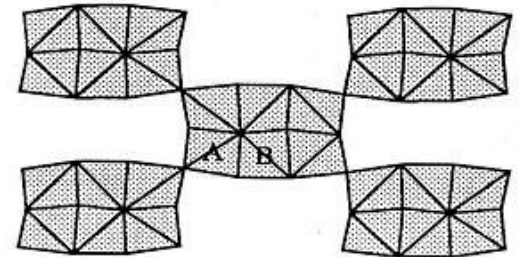
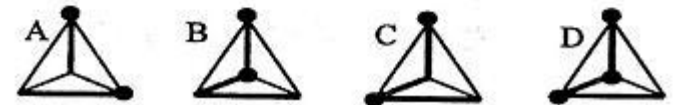
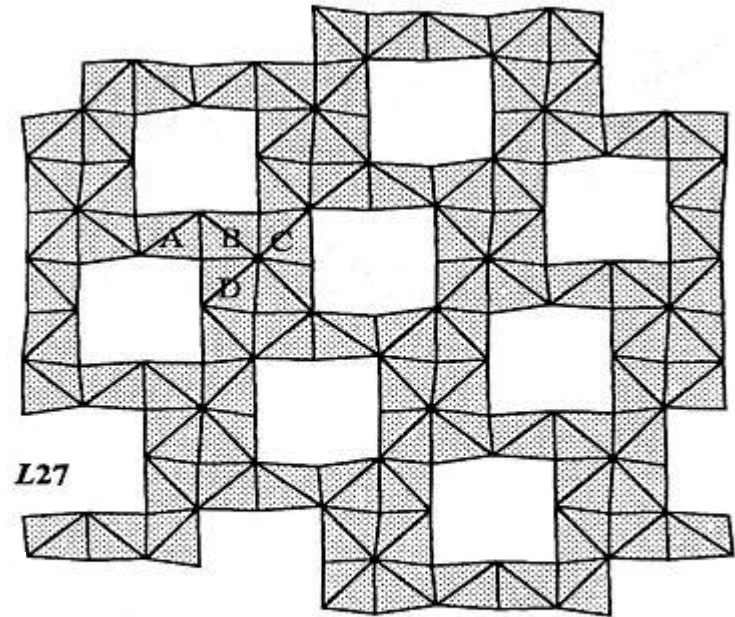
# Слоистые комплексы, родственные литаргитовому



*L14*



*L19*



*L15*



# Каркасные анионцентрированные структуры

*На сегодняшний день известно около полусотни видов каркасов.*

*Условно можно разделить на 2 группы:*

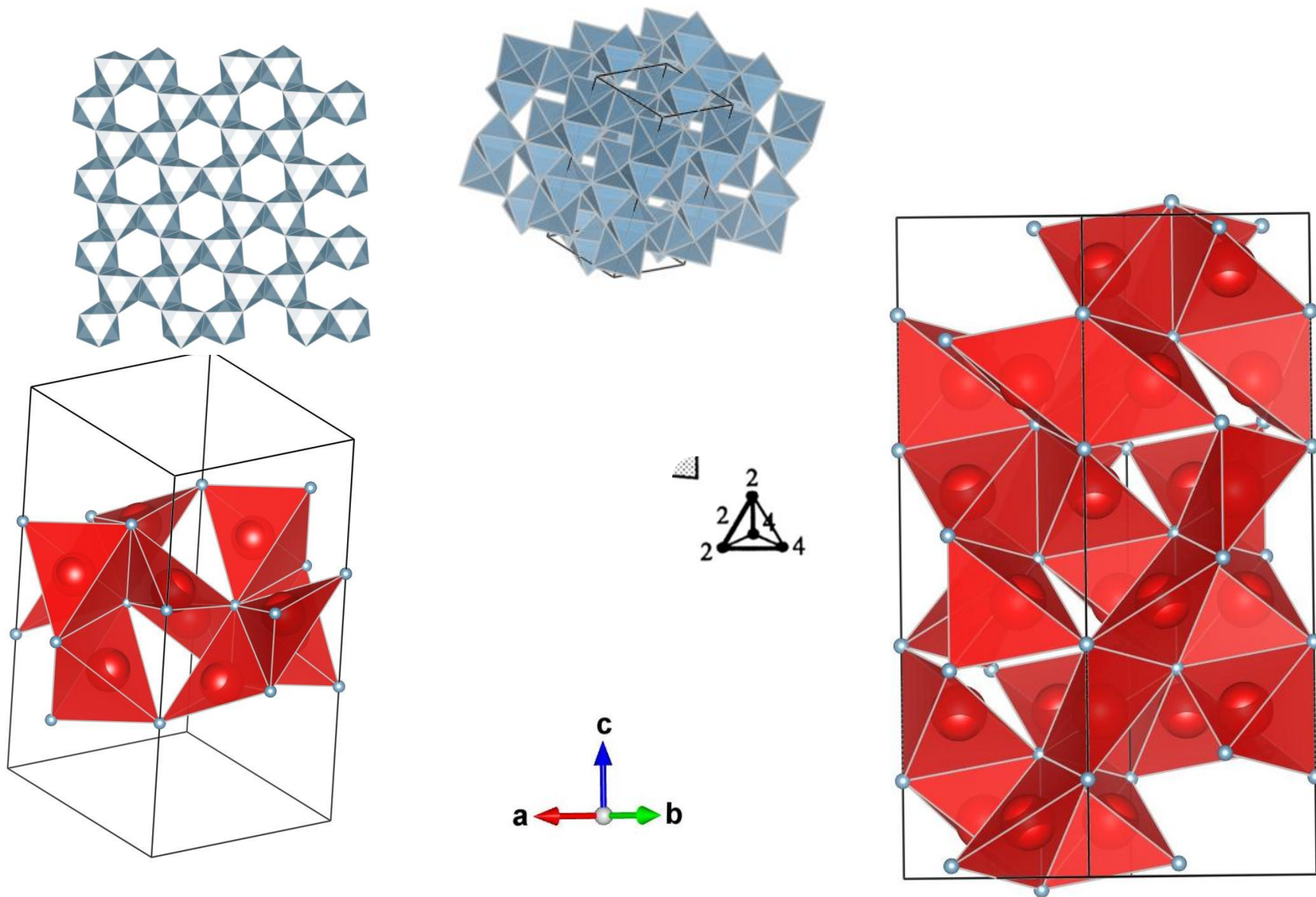
*1. Общие каркасы*

*2. Флюоритоподобные каркасы:*

*-на основе супермодулей,*

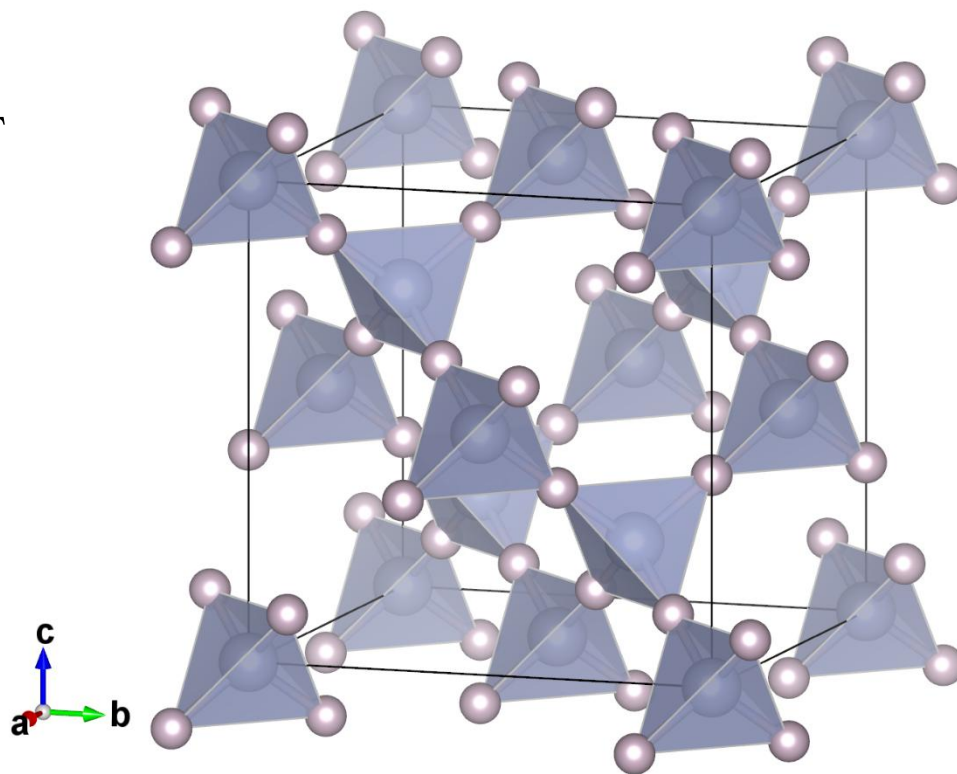
*-на основе сочленения флюоритовых модулей по четверти грани*

# Структура корунда $\text{Al}_2\text{O}_3$



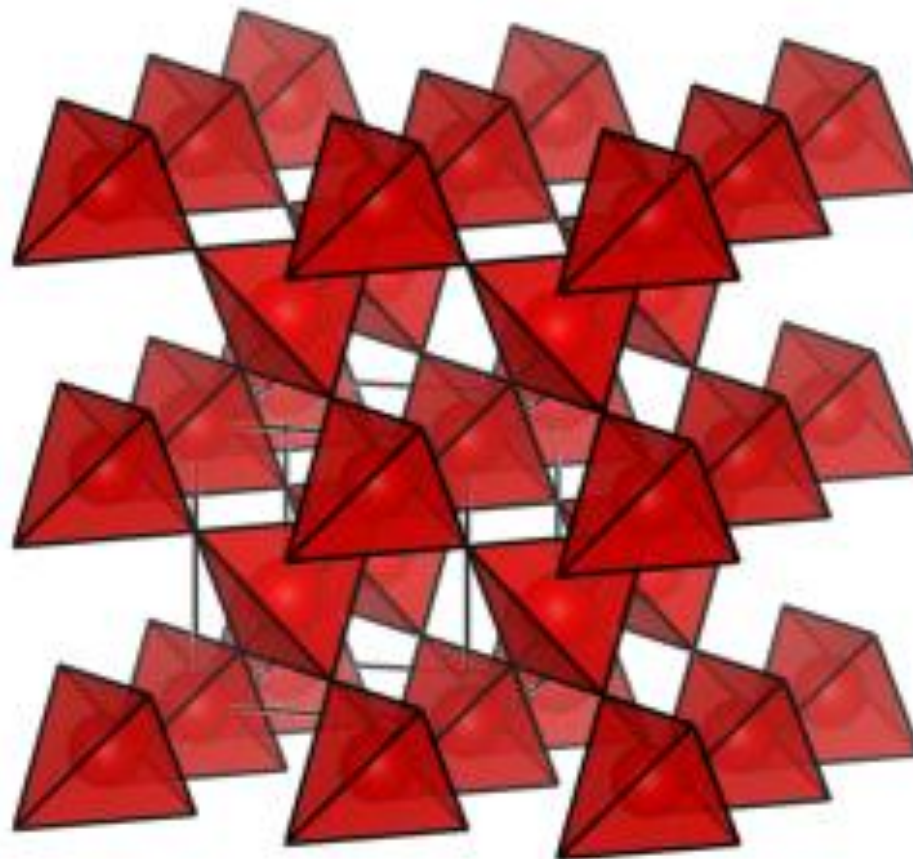
# Мозезит $(\text{Hg}_2\text{N})(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{MoO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Структура представляет собой  
анионоцентрированный  
каркас  $(\text{Hg}_2\text{N})$   
кристобалитового типа

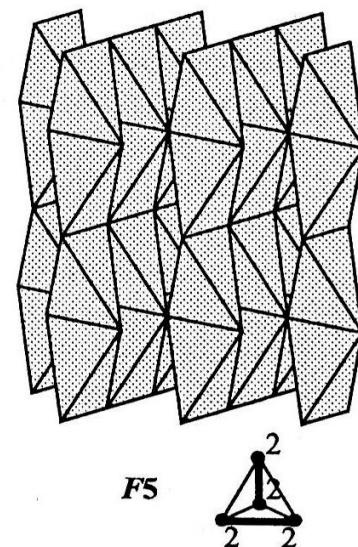
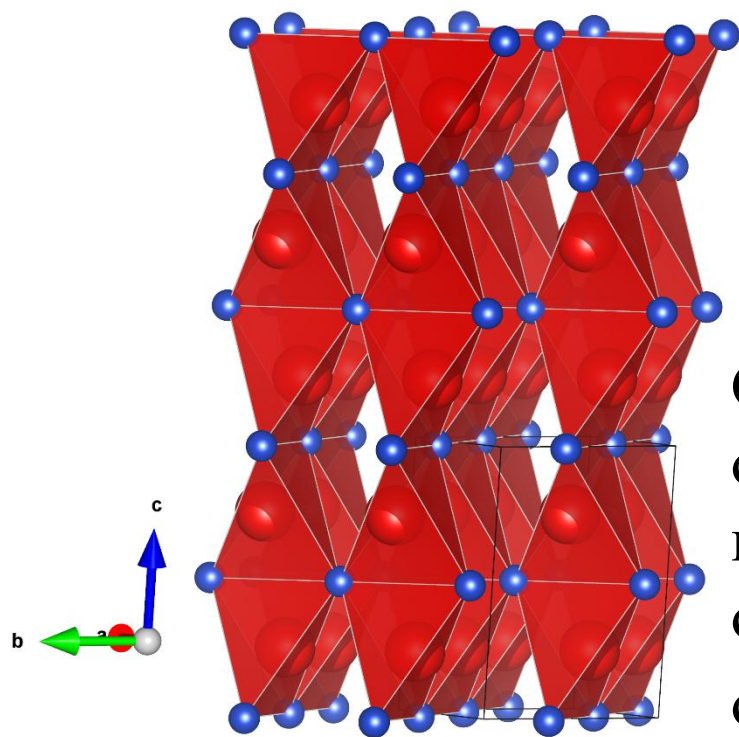




# Структура куприта $\text{Cu}_2\text{O}$

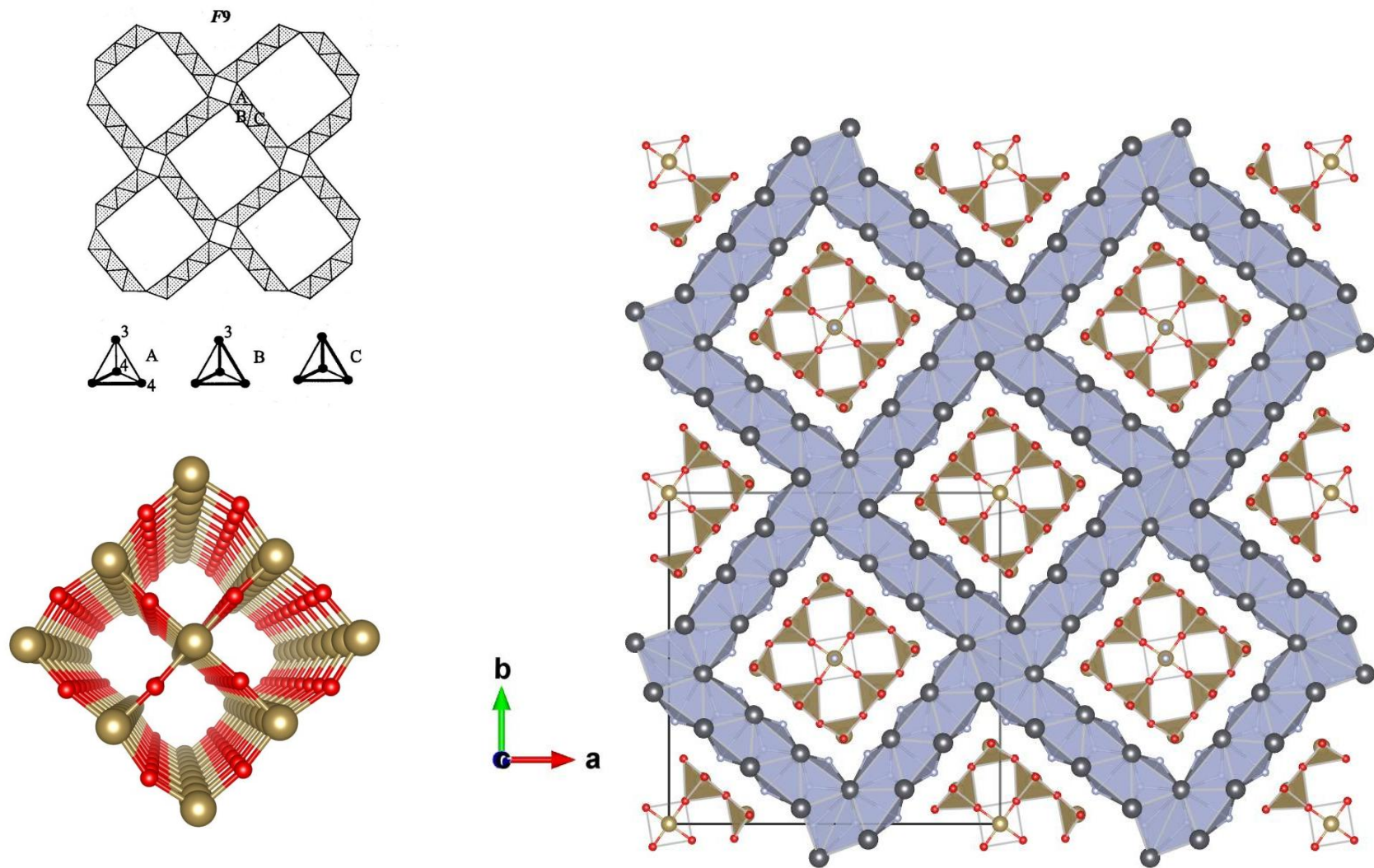


# Тенорит $\text{CuO}$



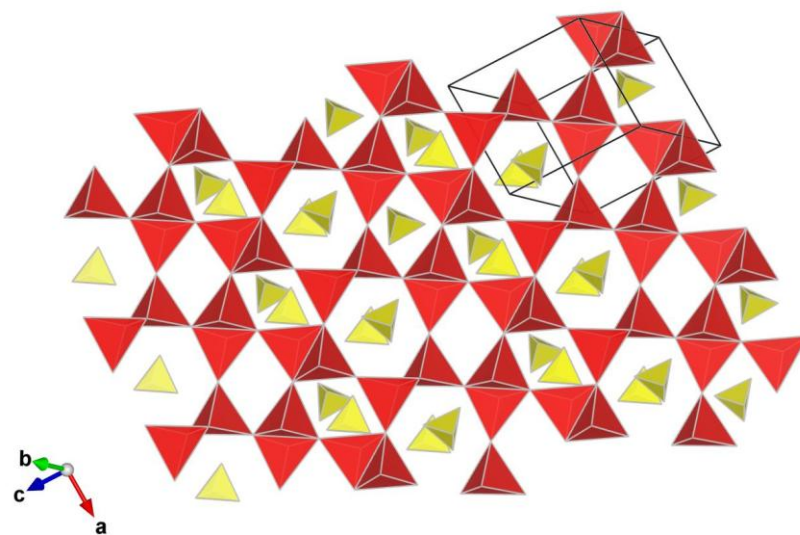
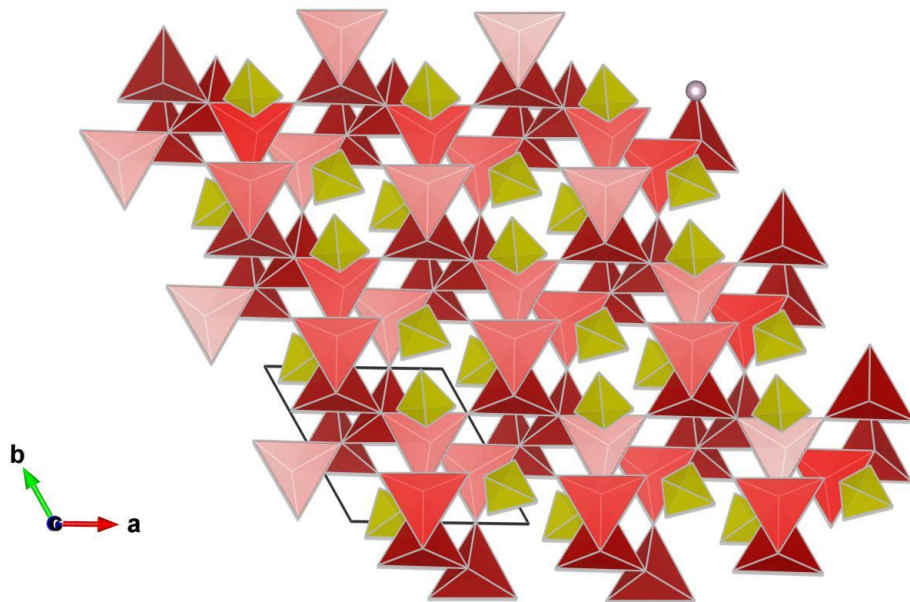
Структура представляет собой каркас оксоцентрированных тетраэдров: колонны, связанных по ребру тетраэдров объединяются в каркас через вершины обобществленных ребер.

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



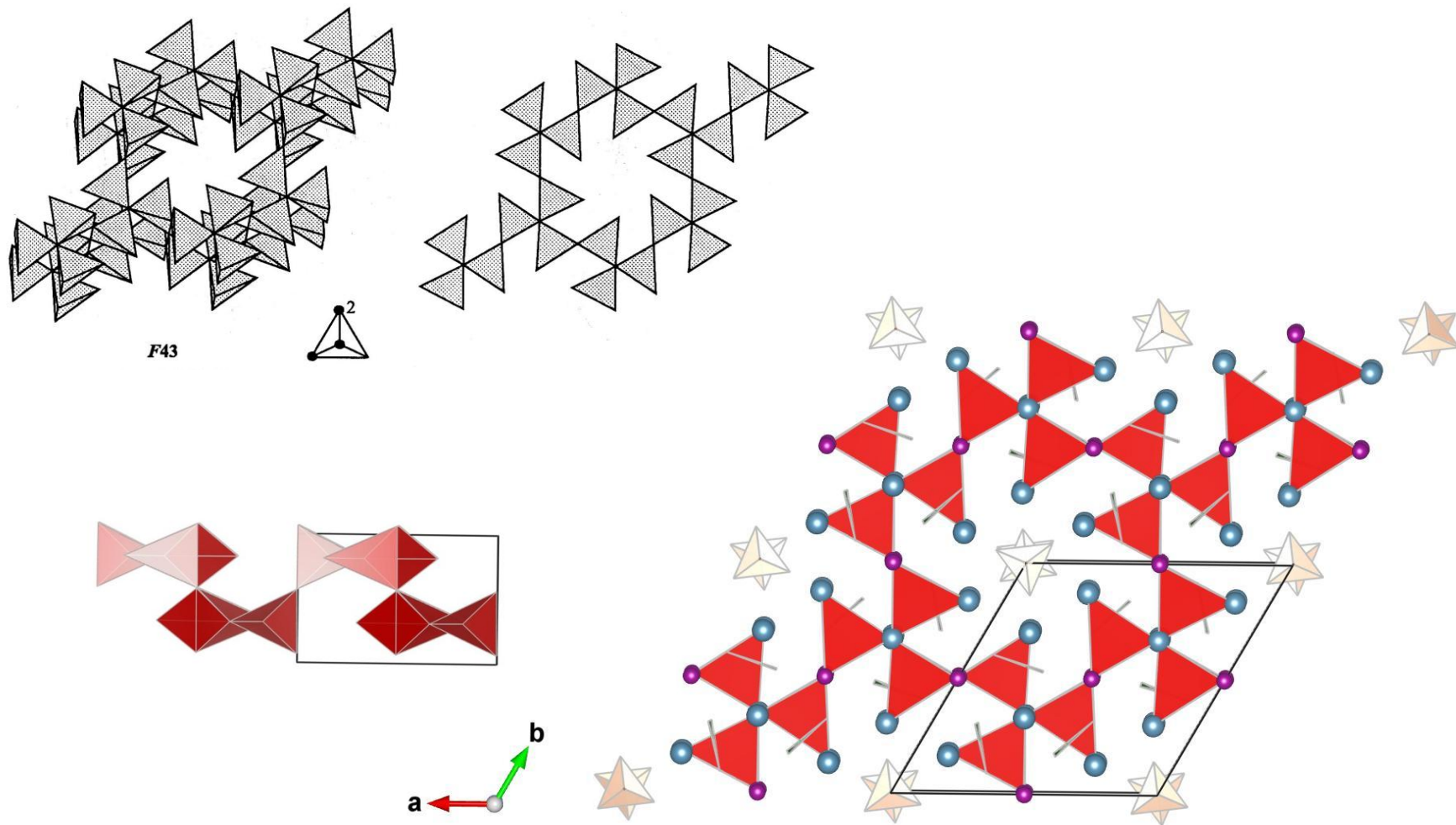


# Шутеит $[\text{O}_2\text{Hg}_3]\text{SO}_4$



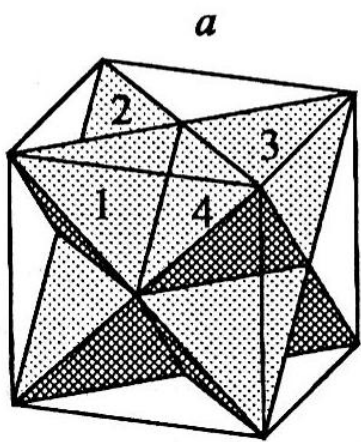
# Структура годефруайта

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

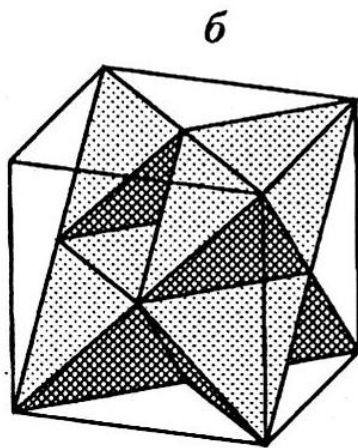


# Флюоритоподобные каркасы

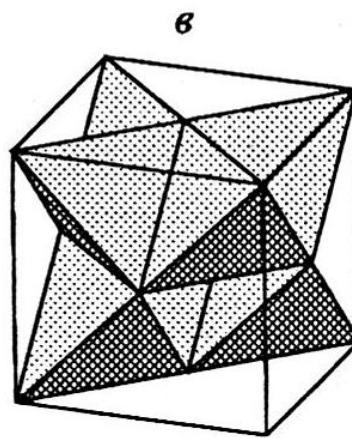
Канг и Эйринг предложили элегантный метод описания оксидов лантаноидов с переменной валентностью, основанный на использовании флюоритоподобных модулей с разным количеством вакансий.



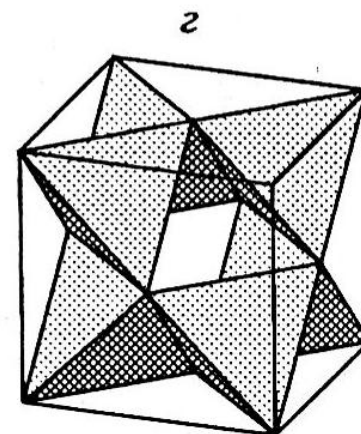
F



$U^1$



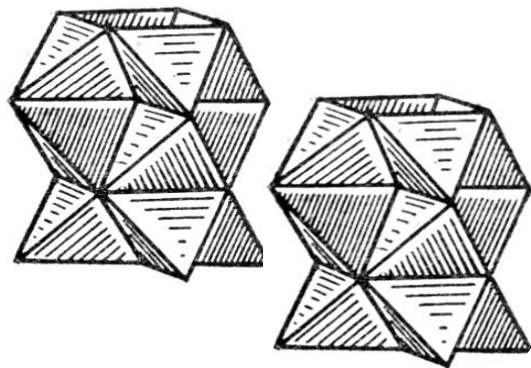
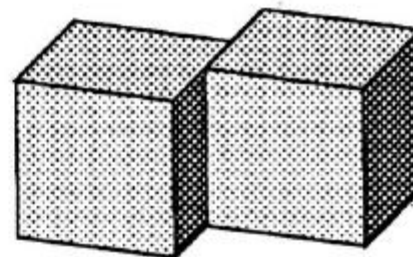
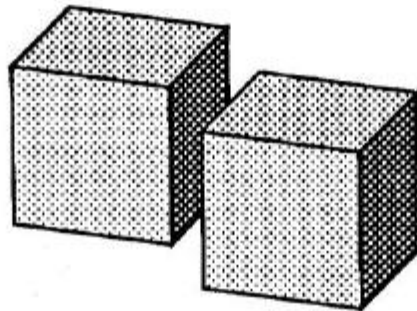
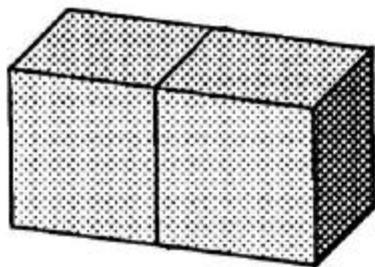
$D_4$



$W_2^4$

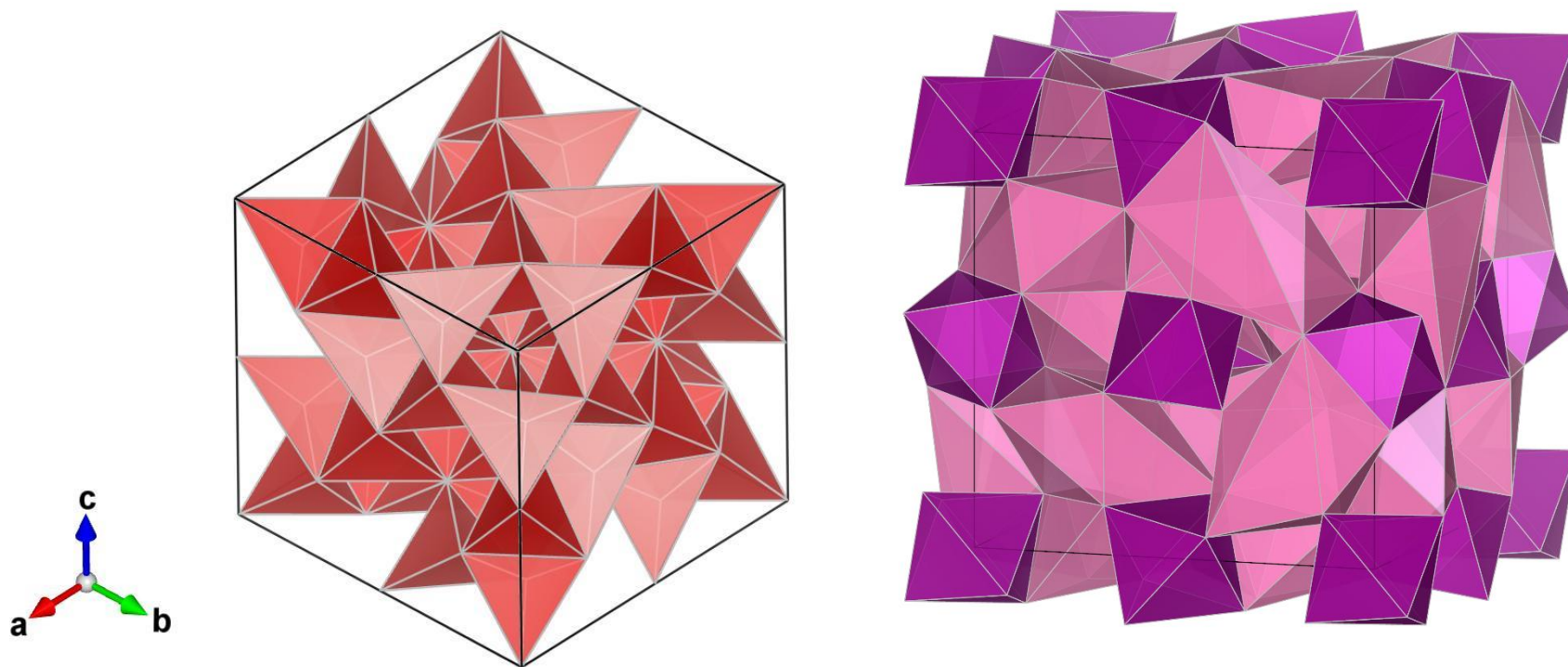


# Способы сочленения флюоритоподобных модулей

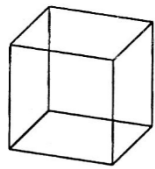


Сочленение  
флюоритоподобных модулей  
возможно только по четвертям  
граней или по целым граням.  
Иные способы несовместимы  
с каркасом

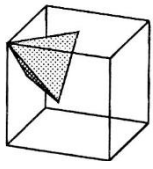
# Биксбиит $\text{Mn}_2\text{O}_3$ в анионоцентрированном и катиноцентрированном аспекте



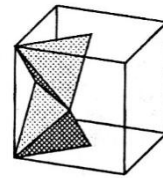
# Типы флюоритоподобных модулей



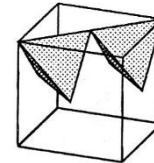
O



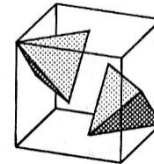
$3W_{4}^{2,3,4}$



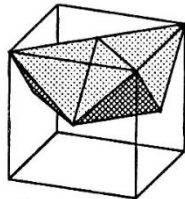
$3W_{3}^{2,3,4}$   
 $3W_{2,3,4}^{2,3,4}$



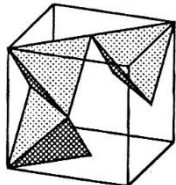
$2W_{4}^{2,4}$



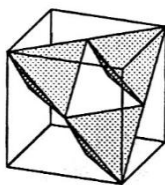
$3W_{3}^{2,3,4}$   
 $3W_{2,3,4}^{2,3,4}$



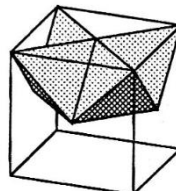
$1W_{4}^3$



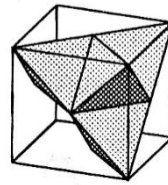
$2W_{3}^{2,3,4}$



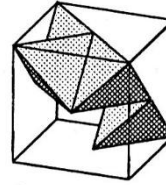
$2W_{3}^{2,4}$   
 $3W_{1,2,3}^{1,2,3}$



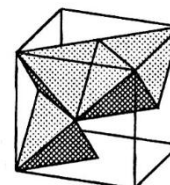
$0W_{4}$



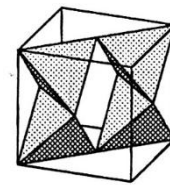
$1W_{3}^2$   
 $3W_{1,2,3}^{1,2,3}$



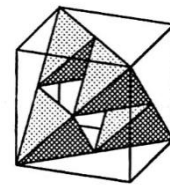
$1W_{3}^3$   
 $3W_{1,2,4}^{1,2,4}$



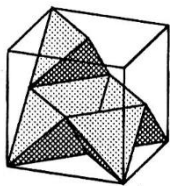
$1W_{3}^2$   
 $3W_{2,3,4}^{2,3,4}$



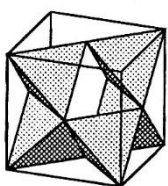
$2W_{2}^{2,4}$   
 $2W_{2,4}^{2,4}$



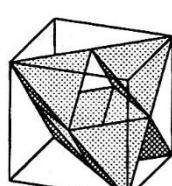
$2W_{2}^{1,3}$   
 $2W_{2,4}^{1,3}$



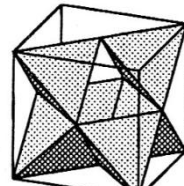
$3W_{0}^{1,3,4}$



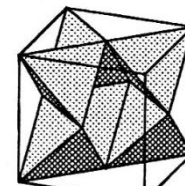
$2W_{1}^{2,4}$   
 $1W_{2}^{2,4}$



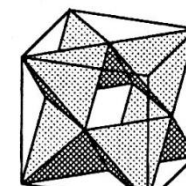
$2W_{1}^{2,4}$   
 $1W_{1}^{2,4}$



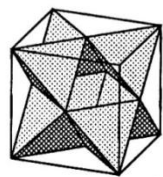
$2W_{0}^{2,4}$



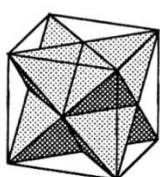
$1W_{1}^4$   
 $1W_{4}^4$



$1W_{1}^4$   
 $1W_{2}^4$



$U^4$

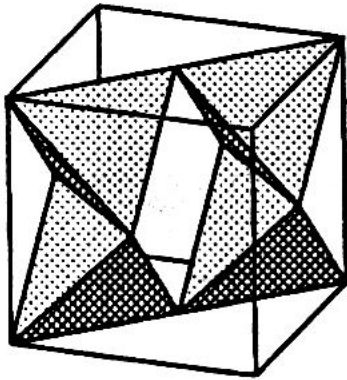


F

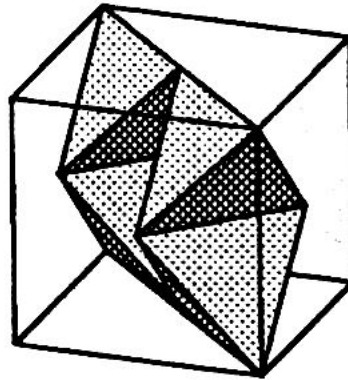
Всего найдено 22 оригинальных модуля. С учетом вариаций их ориентации – 280.

# \* Варианты различной ориентации

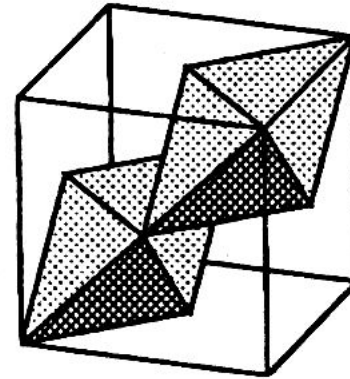
*a*



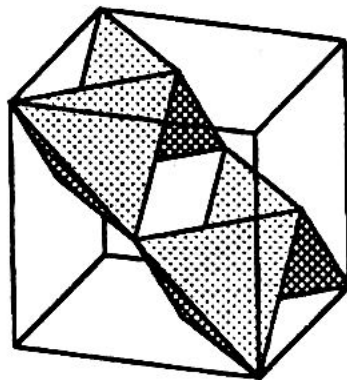
*б*



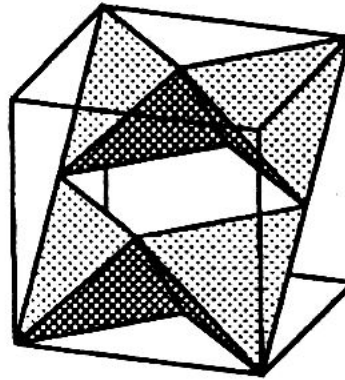
*в*



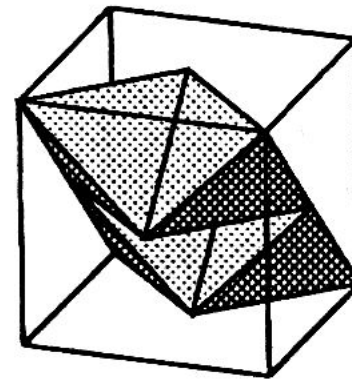
*г*



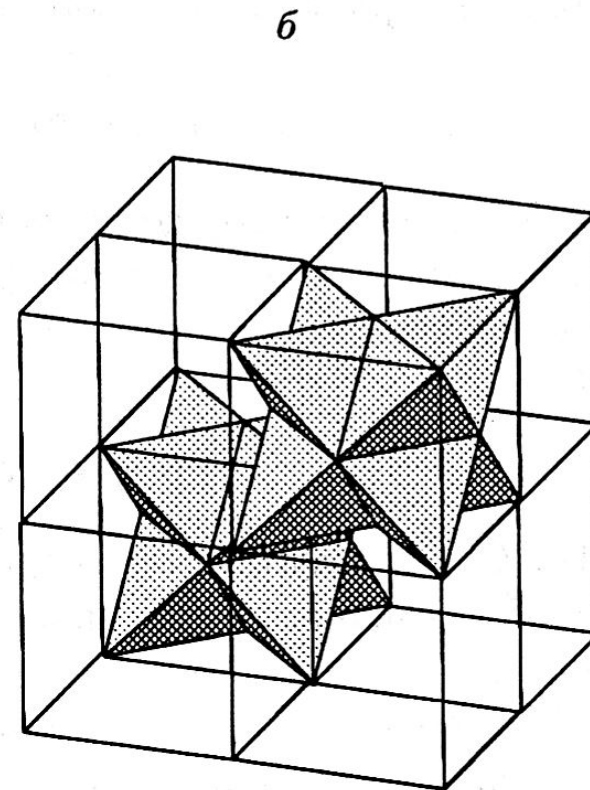
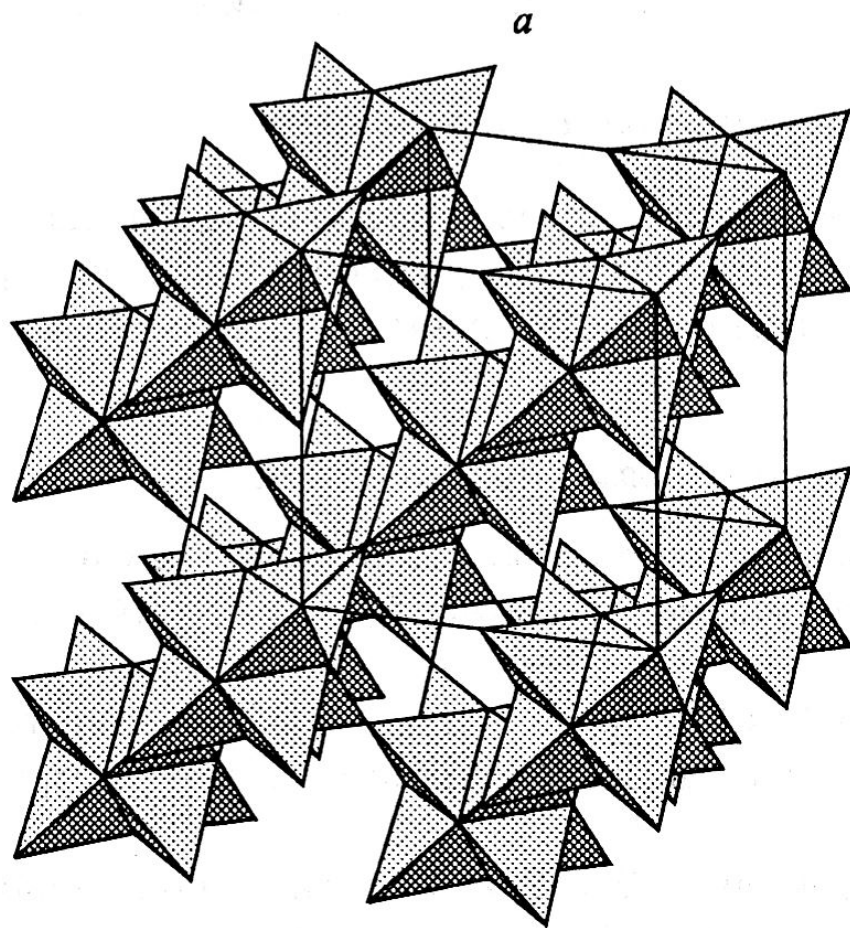
*д*



*е*

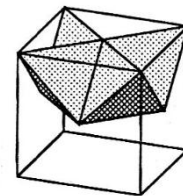
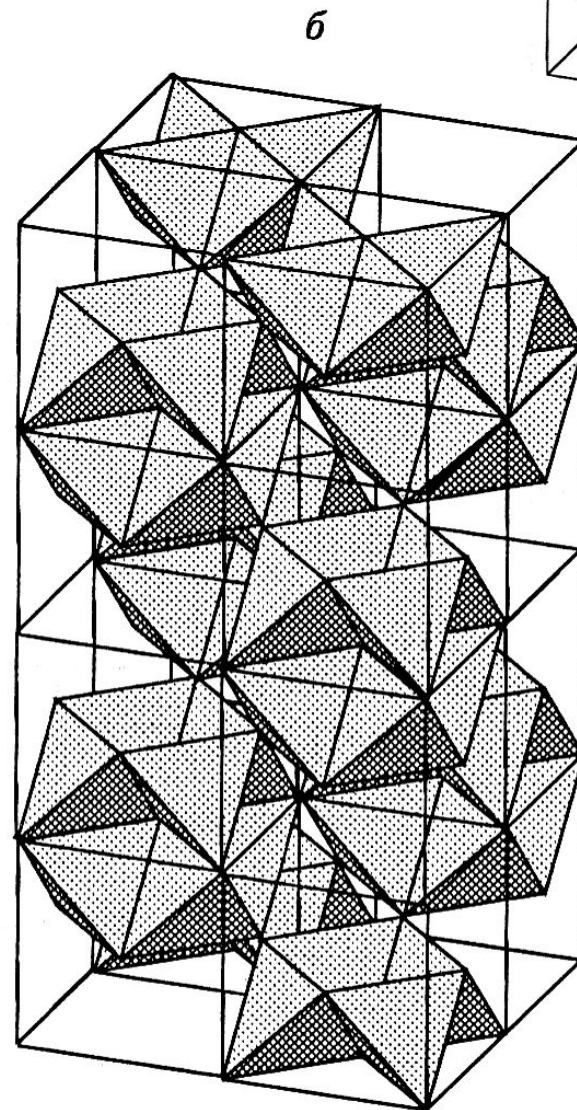
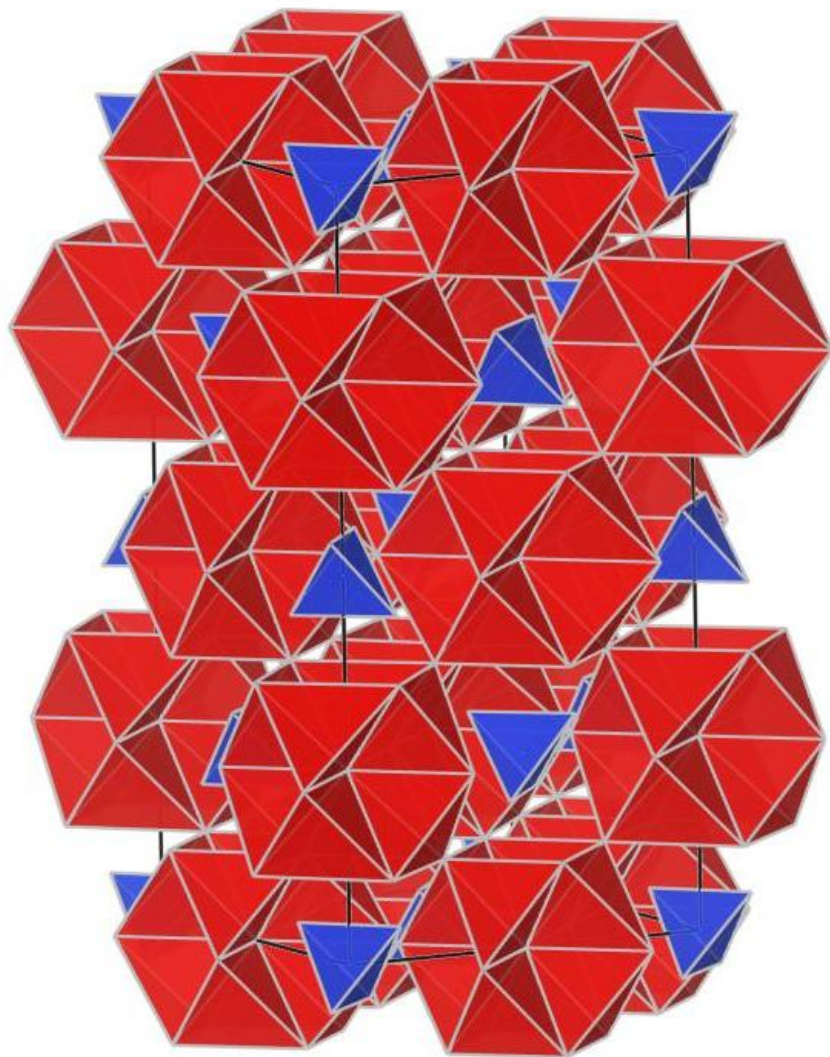


Флюоритоподобный каркас, построенный на супермодуле F в структурах  $[\text{CdY}_4\text{O}_4](\text{MoO}_4)_3$  и  $[\text{Nd}_5\text{O}_4](\text{MoO}_4)_3$



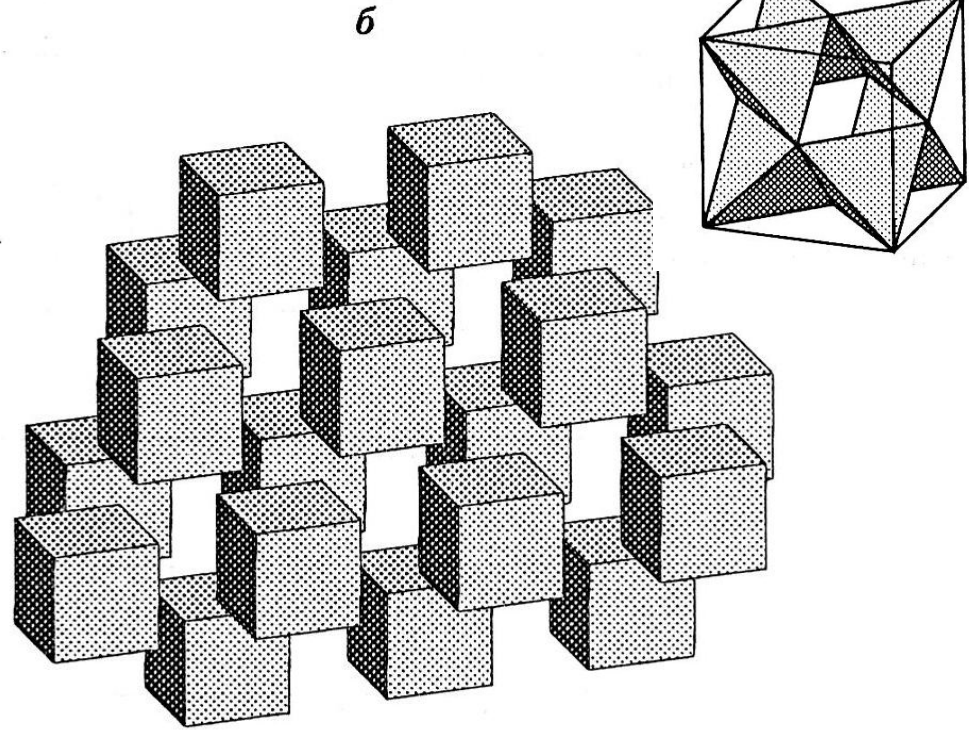
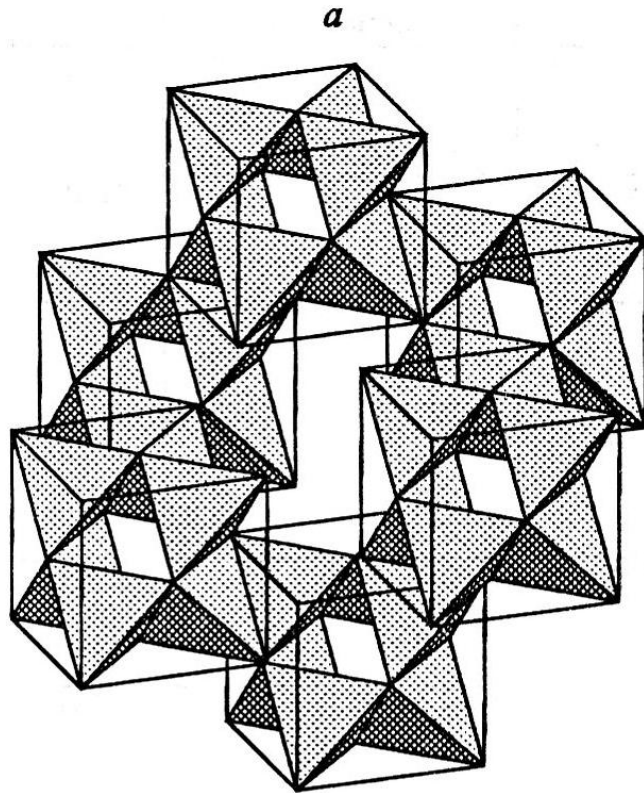


# Флюоритоподобный каркас браунита $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ и его супермодуль

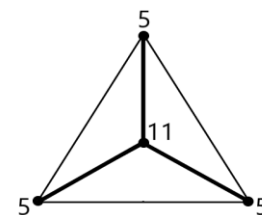
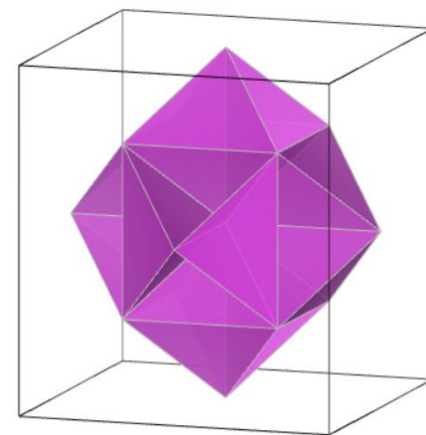
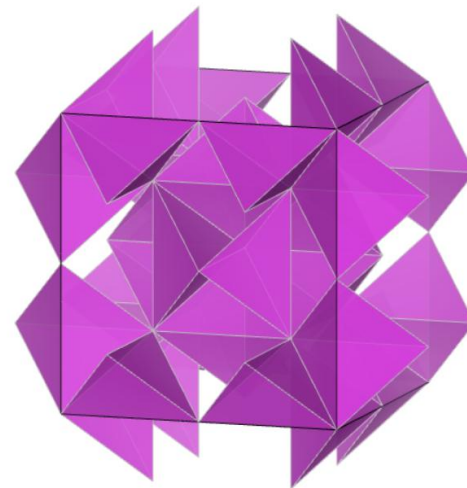
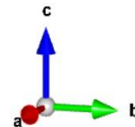
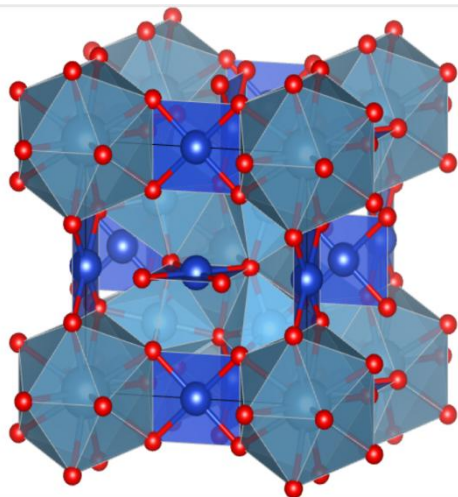
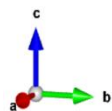
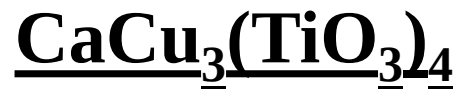




# Каркасы с флюоритоподобными модулями, объединенными через четверть грани



*Структура  $[\text{Ti}_6\text{O}_6](\text{TeO}_6)$ , : каркас биксбиитовых модулей,  
объединенных по четверти граней.*



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

# Характеристика анионцентрированных комплексов

| Химическая формула                                                  | Название минерала           | D    | ML  | M | L   | P | X:A | Формула связности         |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------|-----|---|-----|---|-----|---------------------------|
| $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$                  | <a href="#">георгбокиит</a> | 1(C) | 1,2 | 1 | 1,2 | 2 | 2:5 | (2: 1-1; 2-1)             |
| PbO                                                                 | <a href="#">литаргит</a>    | 2(L) | 2   | 1 | 1,2 | - | 1:1 | (8: 1-4; 2-4)             |
| $\text{AlO}[\text{SiO}_4]$                                          | <a href="#">кианит</a>      | 1(C) | 1,2 | 2 | 1,2 | 2 | 1:2 | (3: 1-2; 2-1)             |
| $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$                                  | <a href="#">мендипит</a>    | 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)             |
| $(\text{Mg,Fe})[(\text{Mg,Fe})_5\text{O}_2]\text{O}_3$              | людовигит                   | 1(C) | 1   | 2 | 1   | 1 | 2:5 | (3: 1-3)                  |
| $[\text{Mg}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}]\text{BO}_3$               | варвикит                    | 1(C) | 2   | 2 | 1,2 | 1 | 1:2 | (4: 1-2; 2-2)             |
| $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$                              | стойберит                   | 1(C) | 1,2 | 2 | 1,2 | 2 | 2:5 | (3: 1-3)<br>(5: 1-4; 2-1) |
| $\text{K}_2[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$                    | <a href="#">федотовит</a>   | 0(I) | 2   | 2 | 2   | - | 1:3 | (1: 2-1)                  |

# Характеристика анионцентрированных комплексов

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

## **Изучение анионоцентрированных комплексов позволяет эффективно продвигать следующие исследования:**

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