

Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров [OM₄] в кристаллических структурах неорганических соединений

С.В.Кривовичев, С.К.Филатов, Т.Ф.Семенова

Санкт-Петербургский государственный университет, Геологический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9, факс (812)218–1344

Рассмотрены кристаллические структуры неорганических соединений, содержащих катионные комплексы, в которых имеются атомы кислорода, тетраэдрически координированные атомами металла, или оксоцентрированные группы [OM₄]. Проанализировано объединение тетраэдров [OM₄] в структурах и выделены катионные комплексы различного строения. Сформулированы правила объединения тетраэдров [OM₄], и на их основе проведена подробная систематизация катионных комплексов. Приведены данные по статистике длин связей и валентных углов в тетраэдрах [OM₄].

Библиография — 317 ссылок.

Оглавление

I. Введение	155
II. Длины связей в [OM ₄]-комплексах и физические свойства соединений с тетраэдрами [OM ₄]	156
III. Систематика катионных комплексов на основе тетраэдров [OM ₄] и принципы их описания	157
IV. Типы катионных [OM ₄]-комплексов	158
V. Статистика вершинного и реберного объединения тетраэдров [OM ₄]	168
VI. Правила объединения оксоцентрированных тетраэдров [OM ₄]	169
VII. Статистика значений длин связей M—O и величин валентных углов M—O—M в комплексах [OM ₄]	170
VIII. Заключение	171

I. Введение

Одним из подходов к описанию кристаллических структур является выделение в них катионов в качестве центральных атомов, а анионов в качестве лигандов. Однако ряд кристаллических структур можно также рассматривать с точки зрения координации анионов^{1–7} и, в частности атомов кислорода (кластеры Al₂O, Al₃O,^{8,9} Mg₂O, Mg₃O,^{10–13} Li₃O, Li₄O, Li₅O,^{14,15} Na₃O, Na₄O, K₃O, K₄O^{16,17} и др.). Некоторые авторы^{18–21} используют этот подход для описания кристаллических структур, выделяя в них отдельные атомные группировки, образованные анионами как центральными атомами и катионами как лигандами. Развитие такого подхода составляет предмет кристаллохимии соединений с оксоцентрированными комплексами, в рамках которого в качестве координационных центров рассматриваются «дополнительные» атомы кислорода — атомы, не входящие

в состав традиционных анионных комплексов [T_nO_m] (T = Si, Ge, B, S, P, V, As, Se и т.д.) и молекул воды. Подчеркнем, что предлагаемый метод относится только к катионным комплексам и не меняет классификацию структур по типу анионных групп. В большинстве случаев «дополнительные» атомы кислорода имеют тетраэдрическую координацию из атомов металла и таким образом кислород является центральным атомом в катионных [OM₄]ⁿ⁺-комплексах. Заметим, что координация «дополнительного» атома кислорода в оригинальных структурных работах, как правило, не анализируется, но иногда в качестве основного или альтернативного описания структуры выделяется оксоцентрированный комплекс на основе групп [OM₄]. Например, Заль²² описал структуру ланаркита Pb₂O(SO₄) на основе цепочек [OPb₂], состоящих из тетраэдров [OPb₄], соединенных ребрами, и сульфатных групп [SO₄]. По-видимому, первой систематической работой по данной теме является работа Бергергоффа и Пэслака¹⁹, где для ряда тетраэдрических комплексов на основе групп [OM₄] авторы указали в качестве центрирующих только «дополнительные» атомы кислорода. Кристаллохимическим основанием для такого подхода явился расчет стехиометрических отношений катион/«дополнительный» атом кислорода, которые иногда значительно больше единицы. Так, в структуре долерофанита Cu₂O(SO₄)^{23,24} это отношение равно 2, что дает основание рассматривать «дополнительный» атом кислорода как координационный центр. В работе¹⁹ выделено шесть оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдров [OM₄]: одиночный тетраэдр, цепочка, три типа слоев и один каркас. Такое малое структурное разнообразие комплексов [OM₄] обусловлено тем, что во время написания работы¹⁹ (1968 г.) было

С.В.Кривовичев. Кандидат геолого-минералогических наук, инженер кафедры кристаллографии СПбГУ. Телефон: (812)218–9647, e-mail: flt@cryst.geol.pu.ru

С.К.Филатов. Доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий той же кафедрой.

Т.Ф.Семенова. Кандидат геолого-минералогических наук, доцент той же кафедры.

Область научных интересов авторов: кристаллохимия неорганических соединений и минералов, высокотемпературная кристаллохимия, структурная минералогия.

Дата поступления 11 сентября 1997 г.

известно немного структур с «дополнительными» атомами кислорода. Позднее Каррэ с соавт.²⁰ проанализировал ряд соединений с комплексами на основе оксоцентрированных тетраэдров [OLa₄]. В работе²⁰ указано пять различных типов комплексов, рассмотренных как производные от оксоцентрированного слоя [OLa]. Бенгтссон и Холмберг²¹ опубликовали обзор по структурной химии кристаллических и аморфных сред, содержащих тетраэдры [OPb₄]. В стеклах системы PbO–PbF₂ найдены оксоцентрированные тетраэдры [OPb₄],^{25–27} образующие трехмерный каркас связей O–Pb–O и, по существу, выполняющие функцию, аналогичную функции тетраэдров [SiO₄] в силикатных стеклах. Тетраэдры [OCu₄] хорошо известны в металлоорганической химии как центральные группировки μ_4 -оксо-комплексов меди(II).^{28–37} В работах^{38–41} выделено 10 типов [OCu₄]-комплексов и отмечены их особенности: катионный характер тетраэдрических комплексов [OM_n]; из-за большого размера центрального атома и его относительно низкого заряда (2–) тетраэдры соединяются между собой не только общими вершинами, но и ребрами, причем также возможны вершины, общие более чем для двух тетраэдров (последним объясняется исключительное разнообразие типов комплексов).

В настоящей работе рассмотрены неорганические соединения, включающие атом кислорода с тетраэдрической координацией за счет атомов металлов, и дано систематическое кристаллохимическое описание способов объединения оксоцентрированных групп [OM₄] в катионные [O_mM_n]-комплексы.

II. Длины связей в [OM₄]-комплексах и физические свойства соединений с тетраэдрами [OM₄]

Выделение оксоцентрированных катионных комплексов [OM₄] как структурных единиц особого типа обусловлено высокой прочностью связей M–O в этих группах. В табл. 1 приведены средние значения расстояний M–O (M = Cu, Sn, Pb, La) в структурах с тетраэдрически координированными «дополнительными» атомами кислорода O_A и анионными комплексами [TO_n], образованными центральным атомом T и атомами кислорода O_T в качестве лигандов ([TO₃], T = Se, As; [TO₄], T = S, Cr, V, P, Ge; [TO₆], T = Mo, Re). Так, для M = Cu средние значения расстояний M–O_A и M–O_T составляют 1.93 и 1.99 Å соответственно, для M = Sn — 2.23 и 2.42 Å, для M = Pb — 2.33 и 2.69 Å, для M = La — 2.42 и 2.60 Å. Заметим, что при вычислении значений длин связей Cu–O не учитывались связи длиной более 2.1 Å.

Связь O_A–M в среднем короче, чем O_T–M, что позволяет предполагать высокую прочность связей в оксоцентрированных тетраэдрических комплексах и влияет на физические свойства химических соединений.

Рассмотрим в качестве примера кристаллическую структуру георгобокита Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₂ (рис. 1). В данной структуре имеются изолированные группы (SeO₃) с атомами Se в тройной «пирамидальной» координации. Согласно традиционному кристаллохимическим представлениям, такую структуру рассматривают с точки зрения координации атомов меди и селена. Три кристаллографически неэквивалентных атома меди образуют различные по строению и составу

Таблица 1. Длины связей M–O для «дополнительного» атома кислорода O_A тетраэдров [OM₄] и кислорода O_T треугольных групп [TO₃], тетраэдров [TO₄] или октаэдров [TO₆].

Соединение	M–O _A , Å	M–O _T , Å	Ссылки	Соединение	M–O _A , Å	M–O _T , Å	Ссылки
M = Cu				M = Pb			
Cu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₂	1.95 (1.93–1.98)	2.00 (1.94–2.05)	42	Pb ₂ O(SO ₄)	2.30 (2.27–2.33)	2.66 (2.46–2.85)	22
KCu ₃ OCl(SO ₄) ₂	1.92 (1.86–1.98)	2.01 (1.93–2.08)	43, 44	Pb ₃ O ₂ (SO ₄) (P2 ₁ /m)	2.32 (2.18–2.43)	2.80 (2.69–2.95)	57, 58
Cu ₂ O(SO ₄)	1.92 (1.88–2.00)	1.99 (1.91–2.07)	23, 24	Pb ₃ O ₂ (SO ₄) (Cmcm)	2.36 (2.32–2.39)	2.62 (2.55–2.70)	59
NaKCu ₃ O(SO ₄) ₃	1.93 (1.91–1.94)	1.97 (1.92–2.03)	45	Pb ₃ O ₂ (SO ₄) (P1)	2.32 (2.12–2.49)	2.76 (2.55–2.97)	60
K ₂ Cu ₃ O(SO ₄) ₃	1.93 (1.92–1.96)	1.97 (1.93–2.03)	46, 47	Pb ₅ O ₃ (GeO ₄)	2.32 (2.19–2.68)	2.54 (2.14–2.92)	61
Na ₂ Cu ₄ O(PO ₄) ₂ Cl	1.88 (1.85–1.91)	2.00 (1.92–2.03)	48	Pb ₁₉ (VO ₄) ₂ O ₉ Cl ₄	2.32 (2.18–2.59)	2.77 (2.36–3.10)	62, 63
Cu ₄ O(PO ₄) ₂	1.91 (1.90–1.92)	1.98 (1.92–2.09)	49, 50	Pb ₂ O(CrO ₄)	2.30 (2.28–2.31)	2.78 (2.46–2.93)	64–66
Cu ₂ O(SeO ₃) (P2 ₁ /n)	1.96 (1.93–1.97)	1.97 (1.93–2.02)	51	Pb ₈ Cu(AsO ₃) ₂ O ₃ Cl ₃	2.40 (2.18–2.57)	2.57 (2.34–2.89)	67
Cu ₂ O(SeO ₃) (P2 ₁ 3)	1.94 (1.92–.97)	2.02 (1.98–2.08)		M = La			
Cu ₅ O ₂ (PO ₄) ₂	1.93 (1.91–1.94)	1.96 (1.90–2.06)	52	La ₃ O ₂ (ReO ₆) (P2 ₁ /m)	2.38 (2.32–2.45)	2.60 (2.42–2.86)	68
Cu ₄ O(AsO ₄) ₂ (P1)	1.91 (1.90–1.93)	1.97 (1.93–2.02)	53	La ₄ O ₂ (Re ₂ O ₈)	2.41 (2.41)	2.57 (2.54–2.60)	69
Cu ₅ O ₂ (VO ₄) ₂	1.94 (1.90–2.10)	1.98 (1.89–2.05)	54, 55	La ₄ O(Mo ₂ O ₁₀)	2.40 (2.39–2.41)	2.56 (2.37–2.90)	70
M = Sn				La ₃ O ₂ (ReO ₆) (C2)	2.39 (2.32–2.50)	2.60 (2.24–3.00)	71
Sn ₂ O(SO ₄)	2.23 (2.14–2.35)	2.42 (2.23–2.56)	56	La ₄ O(Re ₆ O ₁₈)	2.52 (2.52)	2.65 (2.51–2.93)	72

Примечания. Для соединений, существующих в нескольких полиморфных модификациях, указана пространственная группа. В таблице приведены средние значения длин связей и пределы их изменений (в скобках) в кристаллической структуре. Погрешность определения длин связей не превосходит 0.01 Å.

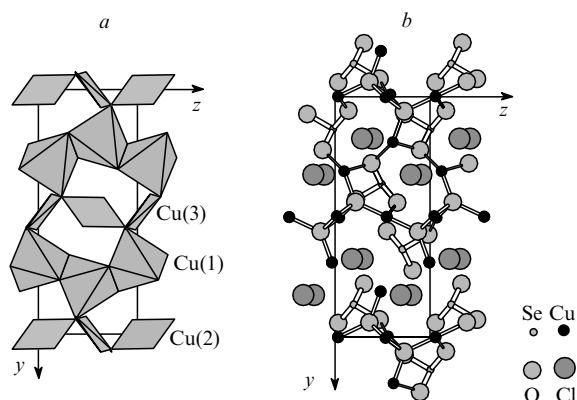


Рис. 1. Кристаллическая структура георгокиита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ в проекции на плоскость yz .⁴²
 а — изображение в координационных полиэдрах меди, б — «шариковое» изображение.

координационные полиэдры: $\text{Cu}(1)\text{O}_3\text{Cl}_2$ — тригональную бипирамиду, $\text{Cu}(2)\text{O}_4\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}(3)\text{O}_5\text{Cl}$ — октаэдры. На рис. 1,а для октаэдров показаны только экваториальные фрагменты CuO_4 как наиболее прочные группировки. Квадраты $\text{Cu}(3)\text{O}_4$, соединяясь ребрами, образуют вытянутые вдоль оси x бесконечные ленты CuO_2 , объединенные в слой, параллельный плоскости xz . Слои объединены в каркас полиэдрами $\text{Cu}(1)\text{O}_3\text{Cl}_2$. Таким образом, с точки зрения традиционных представлений наиболее прочным фрагментом структуры георгокиита является параллельная оси x лента из соединенных ребрами квадратов CuO_4 . Однако при исследовании термических деформаций георгокиита оказалось, что направлениями наименьшего и наибольшего теплового расширения соответственно являются оси z и y , расширение вдоль оси x среднее.⁷³ Кроме того, одна из плоскостей спайности (yz) в исследованном соединении проходит перпендикулярно направлению лент CuO_2 .

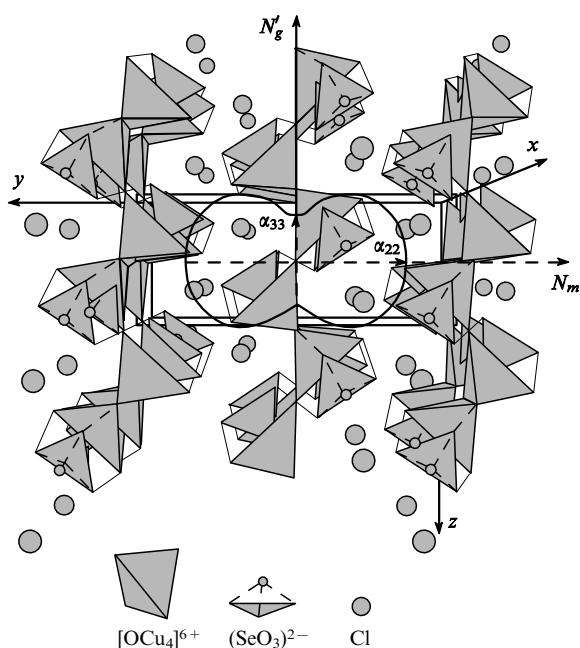


Рис. 2. Оксоцентрированные цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_5]$ в структуре георгокиита и фигура его теплового расширения.
 α_{22} и α_{33} — оси фигуры коэффициентов теплового расширения, N'_g и N_m — оси оптической индикатрисы в плоскости yz .

Анализ этой структуры с позиций кристаллохимии оксоцентрированных комплексов показал, что «дополнительные» атомы кислорода тетраэдрически координируются атомами меди (рис. 1,б). Группы $[\text{OCu}_4]$, объединяясь поочередно вершинами и ребрами, образуют оксоцентрированные цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_5]$, вытянутые параллельно оси z (рис. 2). Именно вдоль этого направления тепловое расширение оказывается наименьшим, ему параллельны обе системы спайности (xz и yz). Направлению оси z отвечает наибольший показатель преломления, как правило, соответствующий направлению наиболее плотных атомных рядов.^{74, 75}

Таким образом, выделение в структурах оксоцентрированных групп позволяет более ясно трактовать анизотропию теплового расширения и других физических свойств георгокиита, чем при традиционном подходе. В дальнейшем, перечисляя способы объединения групп $[\text{OM}_4]$ в катионный комплекс, мы будем использовать полиэдрические изображения, подобные приведенному на рис. 2. Изображения структур с точки зрения классического подхода (см. рис. 1) можно найти в оригинальных работах, указанных в ссылках.

III. Систематика катионных комплексов на основе тетраэдров $[\text{OM}_4]$ и принципы их описания

В традиционной кристаллохимии тетраэдры $[\text{TO}_4]$, как правило, объединены вершинами, и одна вершина принадлежит не более чем двум тетраэдрам.^{76, 77} Сочленение тетраэдров ребрами (и тем более гранями) встречается очень редко. Например, в силикатных анионах сочленение тетраэдров ребрами установлено в волокнистой модификации диоксида кремния⁷⁶ и в некоторых бериллосиликатах.⁷⁸ Образование «бантичных» связей,^{77, 78} т.е. объединение нескольких тетраэдров одной вершиной, также является исключительным случаем, причем «бантик» состоит, как правило, не более чем из четырех сильно искаженных тетраэдров.

При описании кристаллической структуры с использованием тетраэдров $[\text{OM}_4]$ допускается возможность их объединения ребрами, и одна вершина M может принадлежать более чем двум тетраэдрам.

В настоящей работе оксоцентрированные $[\text{OM}_x]$ -комплексы изображаются в виде совокупности тетраэдров $[\text{OM}_4]$.

Существует несколько классификаций полиэдрических структурных единиц.^{76, 79, 80} Наиболее общей является классификация признаков Либау,⁷⁶ построенная на основе традиционной систематики силикатов, заложенной Махачки, Брэггом и др. Классификация Либау предусматривает как различные геометрические типы координационных полиэдров, так и различные способы их соединения между собой (вершинами, ребрами и n -угольными гранями). Однако она несет на себе отпечаток строения силикатных анионов, для классификации которых и создавалась. Для более полной классификации полиэдрических структурных единиц, сочлененных ребрами и гранями, эта система нуждается в ряде дополнений, которые для силикатов несущественны. Ниже кратко описаны основные признаки используемой систематики и изложены основные принципы описания структур, построенных из оксоцентрированных фрагментов. Подробнее вопросы классификации полиэдрических структур изложены в работе⁸¹.

Признаки систематики. 1. Координация центрального атома — параметр, включающий как координационное число центрального атома, так и геометрию координационного полиэдра. При определении значения параметра используются рекомендации, приведенные в работах^{79, 80, 82}, в частности, для тетраэдрических групп принято обозначение $4t$.

2. Размерность комплекса D — число измерений, в которых комплекс имеет бесконечное протяжение. Возможные значения: 0 (островные комплексы), 1 (цепочечные), 2 (слоистые), 3 (каркасные).

3 и 4. Тип объединения тетраэдров в комплексе ML и тип объединения тетраэдра L .

Параметр ML указывает способ, используя который можно построить заданный комплекс путем присоединения отдельных одиночных полиэдров. Параметр ML определяется в следующем иерархическом порядке значений: $3 > 2$, $3 > 1$, 2 , $3 > 1$, $3 > 2 > 1$, $2 > 1 > 0$. При этом необходимо пользоваться правилом Уэллса: если ребро (или грань) поделено между двумя тетраэдрами, его вершины (и ребра) не считаются поделенными между двумя этими тетраэдрами. Значение ML отражает все способы соединения полиэдров между собой в комплексе. Тип объединения L равен числу вершинных атомов, поделенных между двумя координационными полиэдрами:¹⁰ $L = 0$ для изолированного полиэдра, 1 — для объединения (сочленения) вершинами, 2 — объединения ребрами, 3 и более — для объединения гранями.

5. Число сочленений полиэдров s координационного полиэдра равно числу полиэдров, с которыми данный имеет поделенные вершины независимо от типа их объединения.^{76, 82}

6. Разветвленность комплекса B . Конечные структурные единицы и простые цепочки[†] называются неразветвленными, если они не содержат субъединиц, связанных более чем с двумя другими субъединицами.⁸² В противном случае они называются разветвленными. Кроме того, сложные структурные комплексы, которые могут рассматриваться как построенные из неразветвленных (разветвленных) конечных фрагментов или неразветвленных (разветвленных) простых цепочек, описываются как неразветвленные (разветвленные). Разветвленность B катионного комплекса с бесконечной протяженностью (т.е. с $D > 0$) есть свойство его основной цепочки. Основная цепочка определяется как цепочка, из которой катионный комплекс может быть построен путем последовательного ее присоединения.⁸² Основная цепочка состоит из простой цепочки (построенной только из двусвязных полиэдров) и ветвей. Либау⁷⁶ предложил различать неразветвленные, открыто-разветвленные, циклически-разветвленные, смешанно-разветвленные и гибридные комплексы, обозначаемые соответственно символами uB , oB , lB , olB и hB .

7. Периодичность P . Периодичностью структурного фрагмента с бесконечной протяженностью называется число структурных субъединиц (исключая ветви), составляющих период цепочки, из которой этот фрагмент может быть построен путем последовательного присоединения субъединиц друг к другу.⁸² Для островных кольцевых комплексов в качестве периодичности указывается число полиэдров, составляющих кольцо. Либау⁷⁶ называет этот параметр периодичностью кольца.

8. Кратностью M комплекса называется число одиночных полиэдров, цепочек или слоев, которые, соединяясь между собой, образуют комплекс той же размерности, что и исходные комплексы.⁸²

9. Отношение $n : m$ для комплекса $[A_n B_m]$, где A — центральный атом, B — лиганд.

Формула и диаграмма связности. Следующую запись мы называем формулой связности: $(s : L_{1-s_1} ; L_{2-s_2} \dots L_{n-s_n})$, где $L_1, L_2, \dots, L_n$ — частные значения типа объединения, а $s_1, s_2, \dots, s_n$ — числа сочленений данного полиэдра с другими по указанным перед этими значениями типам. Формула связности полиэдра показывает, сколько полиэдров соединяется с данным и каким образом. Удобно использовать так называемую диаграмму связности, построенную на основе диаграммы Шлегеля данного полиэдра. Последняя представляет собой плоское изображение реберной сетки какого-либо выпуклого многогранника. Для тетраэдра диаграмма Шлегеля представляет собой вид сверху на правильный тетраэдр,

положенный на одно из своих треугольных оснований. Диаграммы Шлегеля были впервые введены в кристаллохимию Хоппе и Келером⁸³.

В дальнейшем мы будем пользоваться следующими способами изображения элементов сочленения.

1. Вершина, обозначенная кружком, объединяет данный полиэдр с другим. Если вершина объединяет данный полиэдр более чем с одним полиэдром, то число таких полиэдров указывается рядом с вершиной.

2. Выделенное полужирной линией ребро является общим для двух полиэдров.

Диаграммы связности мы называем эквивалентными, если взаимное расположение в них вершин и/или ребер сочленения одинаково (или зеркально-симметрично).

Классификация полиэдров в полиэдрическом комплексе. Для кристаллохимического описания координационных полиэдров, составляющих данный комплекс, необходимо указать не только геометрические характеристики, но и определить способ их соединения между собой. Уэллс^{84–86} предложил называть полиэдры с одинаковым взаимным расположением элементов сочленения топологически эквивалентными. В рамках используемого подхода это значит, что топологически эквивалентными полиэдрами в комплексе называются полиэдры, обладающие эквивалентными диаграммами связности.

Необходимо заметить, что описания расположения элементов сочленения в полиэдре (с помощью диаграммы связности) еще недостаточно для того, чтобы определить положение полиэдра в комплексе. В одной и той же структуре топологически эквивалентные полиэдры могут иметь различное окружение из тех полиэдров, с которыми они имеют общие вершины сочленения. В таких случаях мы говорим о конфигурационно неэквивалентных полиэдрах (более строгие определения даны в работе⁸¹).

Конфигурационно эквивалентные полиэдры всегда топологически эквивалентны, но топологически эквивалентные полиэдры могут быть конфигурационно неэквивалентны. Кристаллографически эквивалентные полиэдры всегда топологически и конфигурационно эквивалентны.

Таким образом, с этих позиций полиэдрический катионный комплекс состоит из n типов конфигурационно эквивалентных и из m классов топологически эквивалентных полиэдров. В общем случае $m < n$. Классификация полиэдров в структуре строится в порядке иерархического отношения эквивалентностей: конфигурационная — топологическая — кристаллографическая.

Дополнительные признаки систематики. 10. Число конфигурационных типов полиэдров в комплексе и их пропорциональное отношение.

11 и 12. Диаграммы и формулы связности конфигурационных типов полиэдров.

Кристаллохимические формулы. При формульной записи комплекса для его структурной характеристики используется система, рекомендованная в работах^{76, 82}. Перед химической формулой комплекса, записанной в квадратных скобках, в фигурных скобках указываются следующие параметры: $\{B, M_\infty^D\}$. Для островных структур ($D = 0$) принимаются следующие обозначения: $\{f\}$ — для цепочки конечной длины, $\{r\}$ — для кольцевого полииона, $\{c\}$ — для нелинейного комплекса.^{79, 82}

IV. Типы катионных [OM₄]-комплексов

1. Общие замечания

Описание строения оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдров [OM₄] проводится в соответствии со следующими основными принципами. С учетом сформулированных в предыдущей главе признаков классификации систематизируются типы оксоцентрированных структурных

[†] Простой цепочкой называется цепочка, состоящая из двусвязных тетраэдров.

Таблица 2. Классификация типов островных оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдра [OM₄].

Но- мер	<i>L</i>	Пара- метр	<i>n</i>	O : M	Тип ком- плекса	<i>m</i>	<i>p</i>	Формула связности
<i>I1</i>	0	—	1	1 : 4	[OM ₄]	1	1	(0)
<i>I2</i>	1	{ <i>f</i> }	2	2 : 7	{ <i>f</i> }[O ₂ M ₇]	1	1	(1: 1–1)
<i>I3</i>	1	{ <i>f</i> }	4	4 : 3	{ <i>f</i> }[O ₄ M ₁₃]	2	A1 B1	(1: 1–1) (2: 1–2)
<i>I4</i>	2	{ <i>f</i> }	2	1 : 3	{ <i>f</i> }[O ₂ M ₆]	1	1	(1: 2–1)
<i>I5</i>	2	{ <i>f</i> }	4	2 : 5	{ <i>f</i> }[O ₄ M ₁₀]	2	A1 B1	(1: 2–1) (2: 2–2)
<i>I6</i>	2	{ <i>c</i> }	4	1 : 2	{ <i>c</i> }[O ₄ M ₈]	1	1	(3: 2–3)

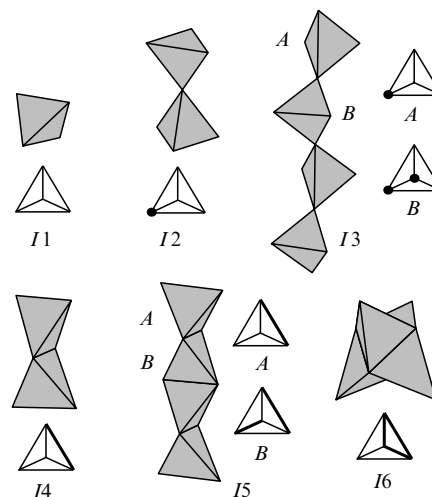
Примечание. Здесь и в других таблицах приняты следующие обозначения: *n* — число тетраэдров в комплексе, *m* — число топологических типов тетраэдров в комплексе, *p* — количество тетраэдров данного топологического типа (A и B) в комплексе.

единиц [OM₄]. Для комплексов каждого типа указываются все известные кристаллические структуры, в которых комплекс обнаружен. В качестве примеров рассматриваются некоторые из этих структур и дается их описание с точки зрения кристаллохимии соединений с оксоцентрированными группами.

Для удобства нами введена нумерация типов структурных единиц внутри каждой размерности. Перед номером комплекса ставится заглавная буква латинского алфавита, указывающая на его размерность: *I* — островные (*islands*), *C* — одномерные или цепочечные (*chains*), *L* — двумерные или слоистые (*layers*), *F* — трехмерные или каркасные (*frameworks*).

2. Островные оксоцентрированные комплексы

В табл. 2 и 3, а также на рис. 3 приведены основные типы островных оксоцентрированных комплексов, кристалличес-

**Рис. 3.** Типы островных оксоцентрированных комплексов.

A, *B* — тетраэдры, принадлежащие к различным топологическим типам.

кие структуры, в которых эти комплексы обнаружены, и топологическое описание последних.

I1. Отдельный тетраэдр [OM₄]. Оксоцентрированный тетраэдр [OM₄] известен в органической кристаллохимии,^{28–37} например, для M = Cu, Be, Zn. Среди неорганических соединений одиночный тетраэдр [OM₄] может быть выделен, в частности в кристаллической структуре пономаревита K₄Cu₄OCl₁₀,^{87–89} где имеются тетраэдерные кластеры [Cu₄OCl₁₀], образованные кислородом как центральным атомом в тетраэдрической координации.

I2. Двойная группа {*f*}[O₂T₇]. Данный оксоцентрированный комплекс состоит из двух тетраэдров [OM₄], связанных одной общей вершиной, поэтому он является «обратным» аналогом диортосиликатной группы [Si₂O₇].

Таблица 3. Островные оксоцентрированные комплексы [OM₄] в кристаллических структурах неорганических соединений.

Но- мер	Тип ком- плекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки	Но- мер	Тип ком- плекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки
<i>I1</i>	[OM ₄]	[OCu ₄]	K ₄ Cu ₄ OCl ₁₀ (пономаревит)	87–89	<i>I1</i>	[OM ₄]	[OLa ₂ Ga ₂]	La ₂ ZnGa ₂ S ₆ O	106
			Cu ₄ (PO ₄) ₂ O	49–50			[OCaLaGa ₂]	CaLaGa ₃ S ₆ O	106
			CuO(Cu,Mg) ₃ (As _x P _{1–x} O ₄) ₂ (<i>x</i> = 0.3)	90			[OSrLaGa ₂]	SrLaGa ₃ S ₆ O	106
			Cu ₄ (AsO ₄) ₂ O, <i>P1</i>	53	<i>I2</i>	{ <i>f</i> }[O ₂ M ₇]	[O ₂ Pb ₇]	Sr ₂ ZnGe ₂ S ₆ O	106
			Cu ₄ (AsO ₄) ₂ O, <i>Pnma</i>	91			[O ₂ Pb ₇]	Pb ₉ Al ₈ O ₂₁	107
			KCu ₅ V ₃ O ₁₃	92			[O ₂ Pb ₆ Sb]	Pb ₉ Ga ₈ O ₂₁	108, 109
			Cu ₁₁ O ₂ (VO ₄) ₆ (фингерит)	93			[O ₂ Cu ₇]	Pb ₆ Cu ₄ AlSbO ₂ (OH) ₁₆ Cl ₄ · (SO ₄) ₂ (маммотит)	110
	[OZn ₄]		Zn ₄ O(BO ₂) ₆	94			[O ₂ Cu ₇]	Cu ₉ O ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂	111
	[OPb ₄]		Pb ₄ O(Pb ₂ (BO ₃) ₃ Cl)	95			[O ₂ TiFe ₃ Ba ₃]	Ba ₄ Fe ₃ Ti(B ₂ Si ₈ O ₂₇)O ₂ Cl _{0.89} (тарамеллит)	112, 113
			Pb ₈ Bi ₂ (PO ₄) ₆ O ₂	96	<i>I3</i>	{ <i>f</i> }[O ₄ M ₁₃]	[O ₄ Cu ₁₃]	Cu(Cu ₁₃ O ₄)(SeO ₃) ₂ Cl ₁₆	114
	[OKBi ₃]		K ₂ Bi ₃ (PO ₄) ₂ O	97	<i>I4</i>	{ <i>f</i> }[O ₂ M ₆]	[O ₂ Zn ₆]	Zn ₄ V ₂ O ₉	115
	[OYb ₄]		Yb ₄ OCl ₆	98			[O ₂ Pb ₆]	Pb ₃ MO ₁₂ F ₂ (M = Nb, Ma)	116
	[OSm ₄]		Sm ₄ OCl ₆	99			[O ₂ Fe ₆]	Fe _{3.2} Ge _{1.8} O ₈	117
	[OEu ₄]		Eu ₄ OCl ₆	100			[O ₂ Cu ₆]	K ₂ Cu ₃ O(SO ₄) ₃ (федотовит)	46, 47
	[OLa ₄]		(La ₄ O)(Re ₆ O ₁₈)	72				NaKCu ₃ O(SO ₄) ₃	45
			La ₄ Mo ₂ O ₁₁	70				(эвхлорин)	
	[OCa ₄]		Ca ₄ OCl ₆	101				Cu ₄ O(SeO ₃) ₃ -I,II	51
			Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	102	<i>I5</i>	{ <i>f</i> }[O ₄ M ₁₀]	[O ₄ Sr ₄ Bi ₆]	Sr ₂ Bi ₃ V ₃ O ₁₄	118
	[OFe ₄]		Fe ₁₅ Ge ₈ O ₃₆	103	<i>I6</i>	{ <i>c</i> }[O ₄ M ₈]	[O ₄ Pb ₈]	Pb ₉ O ₄ Br ₉	119
	[OCe ₄]		Ce ₄ OS ₄ Cl ₂	104				TiPb ₈ O ₄ Br ₉	120
	[OM ₄]		M ₄ OS ₄ Cl ₂ (M = La–Nd)	105			[O ₄ Sn ₈]	Sn ₂ O(SO ₄)	56

Таблица 4. Островные оксоцентрированные комплексы, образованные из комплекса *I6* при замещении $n(O + M) \rightarrow n(OH)$.

<i>n</i>	Тип комплекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки
0	{ <i>c</i> }[O ₄ M ₈]	[O ₄ Pb ₈]	Pb ₉ O ₄ Br ₉	119
		[O ₄ Sn ₈]	TlPb ₈ O ₄ Br ₉	120
			Sn ₂ O(SO ₄)	56
1	{ <i>c</i> }[O ₃ (OH)M ₇]	[O ₃ (OH)Sn ₇]	Sn ₂₁ Cl ₁₆ (OH) ₁₄ O ₆	122, 123
2	{ <i>c</i> }[O ₂ (OH) ₂ M ₆]	[O ₂ (OH) ₂ Pb ₆ Hg ₂]	HgPb ₂ O(OH)Br ₃	121
4	{ <i>c</i> }[O(OH) ₄ M ₄]	[O(OH) ₄ Pb ₄]	Pb ₄ (OH) ₄ (ClO ₄) ₄ · 2H ₂ O	124
			[Pb ₄ (OH) ₄] ₃ (CO ₃)(ClO ₄) ₁₀ · 2H ₂ O	125
		[(O,OH) ₄ Pb ₄]	Pb ₇ Ca ₂ Al ₁₂ Si ₃₆ (O,OH) ₁₀₀ · <i>m</i> (H ₂ O,OH)	126, 127

I3. Фрагмент цепочки из четырех тетраэдров {*f*}[O₄M₁₃] обнаружен в кристаллической структуре соединения Cu(Cu₁₃O₄)(SeO₃)₂Cl₁₆ (см.¹¹⁴). Фрагмент состоит из четырех тетраэдров [OCu₄], связанных последовательно вершинами. В структуре указанного соединения есть атомы меди, не входящие в оксоцентрированные тетраэдры.

I4. Двойная группа {*f*}[O₂M₆] состоит из двух тетраэдров, имеющих одно общее ребро. Комплекс [O₂Cu₆] с таким строением установлен в кристаллической структуре экскаляционного минерала федотовита K₂Cu₃O(SO₄)₃.^{46,47}

I5. Фрагмент цепочки с реберной связью из четырех тетраэдров {*f*}[O₄M₁₀] выделен нами в кристаллической структуре Sr₂Bi₃V₃O₁₄, расшифрованной Бойе и Мюллер-Бушбаумом.¹¹⁸ С точки зрения используемого подхода формула данного соединения записывается как Sr₂Bi₃O₂(VO₄)₃.

I6. Оксоцентрированный комплекс из четырех тетраэдров [OM₄], в котором каждый тетраэдр связан с тремя другими ребрами, впервые был отмечен Келлером в соединениях Pb₉O₄Br₉ (см.¹¹⁹) и TlPb₈O₄Br₉ (см.¹²⁰). Позднее авторы работы¹²¹ отметили, что в комплексе такого строения атомы М, не участвующие в сочленении тетраэдров, могут быть замещены на водород.

Интересно, что комплекс [O₄Pb₄], имеющий близкое строение, но включающий только атомы Pb, участвующие в сочленении тетраэдров, был обнаружен в газовой фазе,^{128,129} а комплексы [(OH)₄M₄] (M = Mg, Co, Ni, Cd, Pb) — в водных растворах.^{130–132}

В табл. 4 приведены островные комплексы, образующиеся из комплекса *I6* при различных степенях замещения *n*.

3. Цепочечные оксоцентрированные комплексы

Оксоцентрированные цепочки удобно классифицировать по типам простых цепочек, из которых они составлены. Объединение простых цепочек приводит к образованию кратных структурных единиц. Все оксоцентрированные цепочки можно разделить на семейства по их кратности и типу объединения. В табл. 5 и 6 приведены типы цепочечных оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдров [OM₄] и химические соединения, в структурах которых найдены такие комплексы.

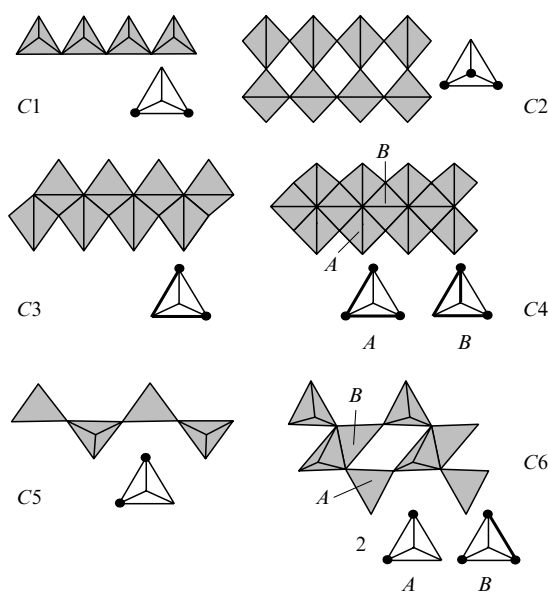
C1. Однопериодичная цепочка {*uB*, 1¹}[OM₃] (рис. 4). В этой цепочке тетраэдры связаны между собой только вершинами с периодичностью 1. Данный полиион является аналогом метагерманатной цепочки [GeO₃].

C2. Двойная цепочка {*uB*, 2¹}[O₂M₅]. Объединение двух цепочек C1 свободными вершинами приводит к образованию двойной цепочки C2. Такой фрагмент можно выделить в химических соединениях, принадлежащих к структурному типу людовигита. В кристаллических структурах этих соеди-

Таблица 5. Классификация типов цепочечных оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдра [OM₄].

Но- мер	<i>ML</i>	<i>L</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	<i>M</i>	<i>O</i> : <i>T</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	Формула связности
C1	1	1	1	<i>uB</i>	1	1:3	1	1	1	(2: 1–2)
C2	1	1	1	<i>uB</i>	2	2:5	1	1	1	(3: 1–3)
C3	2	1, 2	1	<i>uB</i>	2	1:2	1	1	1	(4: 1–2; 2–2)
C4	2	1, 2	1	<i>uB</i>	3	3:5	2	2	<i>A2</i>	(5: 1–3; 2–2)
									<i>B1</i>	(6: 1–2; 2–4)
C5	1	1	2	<i>uB</i>	1	1:3	1	1	1	(2: 1–2)
C6	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	2	2:5	2	2	<i>A1</i>	(3: 1–3)
									<i>B1</i>	(4: 1–3; 2–1)
C7	2	2	2	<i>uB</i>	1	1:2	1	1	1	(2: 2–2)
C8	2	1, 2	2	<i>uB</i>	2	2:3	1	1	1	(5: 1–2; 2–3)
C9	2	1, 2	2	<i>uB</i>	3	3:4	2	2	<i>A1</i>	(5: 1–2; 2–3)
									<i>B2</i>	(8: 1–4; 2–4)
C10	2	1, 2	2	<i>uB</i>	6	6:7	3	3	<i>A1</i>	(7: 1–4; 2–3)
									<i>B1</i>	(9: 1–6; 2–3)
									<i>C1</i>	(13: 1–8; 2–5)
C11	2	1, 2	2	<i>uB</i>	6	6:7	5	4	<i>A1</i>	(5: 1–2; 2–3)
									<i>B1</i>	(12: 1–8; 2–4)
									<i>C2</i>	(9: 1–6; 2–3)
									<i>D1</i>	(18: 1–12; 2–6)
									<i>E1</i>	(9: 1–6; 2–3)
C12	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	1	2:5	1	1	1	(2: 1–1; 2–1)
C13	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	2	1:2	2	2	<i>A1</i>	(3: 1–2; 2–1)
									<i>B1</i>	(4: 1–2; 2–2)
C14	1, 2	1, 2	4	<i>uB</i>	1	2:5	1	1	1	(2: 1–1; 2–1)
C15	1, 2	1, 2	6	<i>uB</i>	1	3:8	2	2	<i>A1</i>	(2: 1–2)
									<i>B2</i>	(2: 1–1; 2–1)
C16	1	1	1	<i>lB</i>	2	1:2	3	3	<i>A1</i>	(4: 1–1; 2–3)
									<i>B2</i>	(3: 1–2; 2–1)
									<i>C1</i>	(4: 1–3; 2–1)

нений имеется также «дополнительный» атом кислорода с тетрагонально-пирамидальной координацией, а также атомы металла, не входящие в тетраэдрический оксоцентрированный комплекс.

**Рис. 4.** Типы цепочечных оксоцентрированных комплексов (C1–C6).

A, *B* — тетраэдры, принадлежащие к различным топологическим типам.

Таблица 6. Цепочечные оксоцентрированные [OM₄]-комплексы в кристаллических структурах неорганических соединений.

Номер	Тип комплекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки
C 1	{uB, 1 ¹ _∞ }[OM ₃]	[OPb ₃]	Pb ₃ Ta ₅ O ₉ F ₁₃ (Pb ₃ O(Ta ₅ O ₈)F ₁₃)	133
		[OY ₃]	Y ₃ OCl ₂ (OH) ₅	134
		[OGd ₃]	Gd ₃ O(OH) ₅ Br ₂	135
		[OCu ₂ Zn]	Cu ₂ Zn(B ₂ O ₅)O	136
		[OCu ₂ Cd]	Cu ₂ Cd(B ₂ O ₅)O	137
		[OCu ₂ Co]	Cu ₂ Co(B ₂ O ₅)O	138
C 2	{uB, 2 ¹ _∞ }[O ₂ M ₃]	[O ₂ M ₃] (M = Fe, Mg, Ti, Sb, Sn, Ni, Cr, Mn, Al, Mo, Zn)	(Mg,Fe ²⁺) ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) (людовигит)	139 – 143
			Fe ₃ O ₂ (BO ₃) (вонсенит)	144, 145
			Mg _{1.7} Mn _{1.29} O ₂ (BO ₃) (такеучиит)	146
			(Mg,Mn) ₂ (Mn,Fe)O ₂ (BO ₃) (ортопинакиолит)	147
			(Sn,Fe,Mg)(Fe,Mg) ₂ O ₂ (BO ₃) (халсит)	148, 149
			Ni ₂ CrO ₂ (BO ₃)	140
			Ni ₂ VO ₂ (BO ₃)	140
			Ni ₂ MO ₂ (BO ₃) (M = Ga, Fe, Al, Cr)	150
			Ni ₂ FeO ₂ (BO ₃)	151
			Mg ₂ MnO ₂ (BO ₃) (фредрикссонит)	152
			Zn ₅ Mn(BO ₃) ₂ O ₄	153
C 3	{uB, 2 ¹ _∞ }[OM ₂]	[OLa ₂]	(La ₂ O)(LaGaS ₅)	154
		[OPb ₂]	Pb ₁₁ Si ₃ O ₁₇	155
			Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇	156
		[OLaCr]	LaCrOS ₂	157
		[OY ₂]	Y ₂ O(BeO ₃)	158, 159
		[OFe ₂]	Fe ₂ O(BO ₃)	160
		[OFeCo]	FeCoO(BO ₃)	158
		[OMg _{1.5} Ti _{0.5}]	Mg(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O(BO ₃) (варвикит)	161 – 163
		[OMn ₂]	Mn ₂ O(BO ₃)	164
		[OMnFe]	MnFeO(BO ₃)	165
		[OMn(Al,Y)]	MnAl _{0.5} Y _{0.5} O(BO ₃)	165
		[OC _{0.5} M _{0.5}] (M = Ti, Zr)	Co _{1.5} Mo _{0.5} O(BO ₃) (M = Ti, Zr)	166
		[OZnFe]	ZnFeO(BO ₃)	153
		[OTiNa]	Na ₅ Ti ₂ (Si ₂ O ₇)(PO ₄)O ₂ (ломоносовит, β-ломоносовит)	167 – 170
			Na ₂ Ti ₂ (Si ₂ O ₇)O ₂ (мурманит)	171, 172
		[O ₃ FCa ₇ Nb]	Ca ₇ Nb(Si ₂ O ₇) ₂ O ₃ F (ниокалит)	173, 174
		[(O,F) ₂ Ca ₂ NaZr]	Ca ₂ Na(Zr,Nb)(Si ₂ O ₇)(O,F) ₂ (велерит)	175
		[(OH,F)Ca ₂]	Ca ₄ (Si ₂ O ₇)(OH,F) ₂ (куспидин)	176, 177
		[OF(Na,Ca) ₃ Zr]	(Na,Ca,Mn) ₃ (Zr,Ti)(Si ₂ O ₇)OF (лавенит)	178, 179
C 4	{uB, 3 ¹ _∞ }[O ₃ M ₅]	[O ₃ La ₅]	In ₆ La ₁₀ O ₆ S ₁₇	180
C 5	{uB, 1 ¹ _∞ }[O ₂ M ₆]	[O ₂ Cu ₆]	KCu ₃ O(SO ₄) ₂ Cl (камчаткит)	43, 44
			Cu ₃ V ₂ O ₈ (H ₂ O)	181
			Cu ₈ ZnO ₂ (SeO ₃) ₄ Cl ₆	182
			Cu ₃ Mo ₂ O ₉	183, 184
			Na ₂ Cu(Cu ₃ O)(PO ₄) ₂ Cl	48
			Zn ₃ O(SO ₄)	185
C 6	{uB, 2 ¹ _∞ }[O ₂ M ₅]	[O ₂ Ti ₂ Y ₄]	Y ₂ (Y ₂ TiO)(SiO ₄) ₂ F ₆	186
		[O ₂ Cu ₅]	Cu ₅ V ₂ O ₁₀ (стойберит)	54, 55
C 7	{uB, 1 ¹ _∞ }[OM ₂]	[OPb ₂]	Pb ₂ OFX (X = Cl, Br, I)	187
			Pb ₂ O(SO ₄) (ланаркит)	22
			Pb ₂ O(WO ₄)	188
			Pb ₂ O(CrO ₄) (феникохроит)	64 – 66
			Pb ₂ O(XO ₄) (X = S, Cr, Mo)	66
			K ₃ Cu ₃ (Al,Fe)O ₂ (SO ₄) ₂ (ключевскит)	189, 190
			K ₃ Cu ₃ AlO ₂ (SO ₄) ₂ (алюмоключевскит)	191
			K ₂ Cu ₂ O(SO ₄) (пийпит)	192, 193
			Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	194
			(UO ₂)Bi ₄ O ₄ (AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O (вальпургит, орто-вальпургит)	195 – 197
			PbGeO(Ge ₂ O ₆)	198
			CaBiVO ₅	199
			La ₄ Re ₂ O ₁₀	69
			Nd ₄ Re ₂ O ₁₁	200
			Na ₂ (Pr ₄ O ₂)Cl ₉	201

Таблица 6 (окончание).

Номер	Тип комплекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки
C8	$\{uB, 2_{\infty}^1\}[O_2M_3]$	$[O_2Pb_3]$	$Pb_3O_2(SO_4)$ ($P2_1/m$) $Pb_3O_2(SO_4)$ ($Cmcm$) $Pb_3O_2(SO_4)$ ($P1$) $Pb_3O_2Cl_2$ (мендипит) $Pb_3O_2I_2$ $Pb_3CuO_2(OH)_2Cl_2$ (хлороксифит) $BiMg_2O_2(PO_4)$ $BiMg_2O_2(AsO_4)$	57, 58 59 60 202, 203 204 205 206
		$[O_2BiMg_2]$	$La_3O_2(ReO_6)$ ($P2_1/m$) $La_3O_2(ReO_6)$ ($C2$) $Y_3O_2(ReO_6)$ $Sm_3O_2(ReO_6)$ $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2$ (тундрит)	68 69 207 208 209, 210
		$[O_2La_3]$	$La_4O_3(AsS_3)_2$ $Bi_{14}O_{16}(SO_4)_5$ $\gamma-Bi_2MoO_6$ $Cu_2O_5(SeO_3)_2Cl_2$ $Cu_5O_2(PO_4)$ $Pb_3GeGa_{10}O_{20}$ $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$ $Pb_3GeAl_{10}O_{20}$ $Pb_3SiAl_{10}O_{20}$ $Ba_3TiAl_{10}O_{20}$ $BaSrPbMn_2Al_9O_{20}$	211 212 213 42 52 214 214 215 215 216 217
		$[O_2Y_3]$	$Al_2O(SiO_4)$ (кианит) $Fe_2O(GeO_4)$	218, 219 220
		$[O_2Sm_3]$	$Na_2(Mg,Fe)_6[(Ge,Fe)_6O_{18}]O_2$ $NaMg_2Cr(Si_3O_9)O$ (криновит) $Ca_2(Mg,Al)_6O_2[(Si,Al,B)_6O_{18}]$ (серендибит) $Na_2Fe_5TiO_2(Si_6O_{18})$ (энигматит) $Ca_2(Mg,Ti,Al,Fe)_6O_2(Si_6O_{18})$ (ренит) $(Ca,Na)_2(Mg,Al,Fe)_6O[(Si,Al,B)_6O_{18}]$ (макарошкинит)	207 208 223–225 226 227 228
		$[O_2Ce_2Ti]$		
C9	$\{uB, 3_{\infty}^1\}[O_3M_4]$	$[O_3La_4]$		
C10	$\{uB, 6_{\infty}^1\}[O_6M_7]$	$[O_6Bi_7]$		
C11	$\{uB, 6_{\infty}^1\}[O_6M_7]$	$[O_6Bi_7]$		
C12	$\{uB, 1_{\infty}^1\}[O_2M_5]$	$[O_2Cu_5]$		
		$[O_2M_5]$ ($M = Pb, Ge, Ga, Ba, Al, Sn, Fe, Ti$)		
C13	$\{uB, 2_{\infty}^1\}[OM_3]$	$[OAl_2]$ $[OF_2]$		
C14	$\{uB, 1_{\infty}^1\}[O_2M_5]$	$[O_2(Mg,Fe)_5]$ $[O_2(Mg,Cr)_5]$ $[O_2(Mg,Al)_5]$ $[O_2(Fe,Ti)_5]$ $[O_2(Mg,Ti,Al,Fe)_5]$		
C15	$\{uB, 1_{\infty}^1\}[O_3M_8]$	$[O_3Pb_8]$	$Pb_8Cu(AsO_3)_2O_3Cl_5$ (фридит)	67, 229
C16	$\{lB, 2_{\infty}^1\}[OM_2]$	$[O_3Cu_4Ti_2]$	$Cu_9Ti(B_2O_3)(BO_3)_2O_6$	230

С3. Двойная цепочка $\{uB, 2_{\infty}^1\}[OM_2]$. Объединение двух цепочек $C1$ между собой ребрами приводит к образованию оксоцентрированной цепочки типа $C3$. Основной тип объединения этой двойной цепочки ML имеет значение 2, хотя для основной цепочки $ML = 1$. Цепочка $C3$ может быть выделена в оксоборатах со структурным типом варвикита. В отличие от людвигита в структурном типе варвикита все «дополнительные» атомы кислорода имеют тетраэдрическую координацию, и все атомы металла входят в оксоцентрированный комплекс. Цепочки аналогичного строения найдены в структурах диортосиликатов групп куспидина и эпистолита (иннелит, ломоносвит, мурманит и др.). В таких соединениях «дополнительный» кислород, не входящий в анионные комплексы, может замещаться на близкий ему по свойствам фтор. Это замещение может иметь как статистический, так и упорядоченный характер. На структурное подобие оксоборатов и диортосиликатов группы куспидина впервые указал Н.В.Белов.⁷⁷

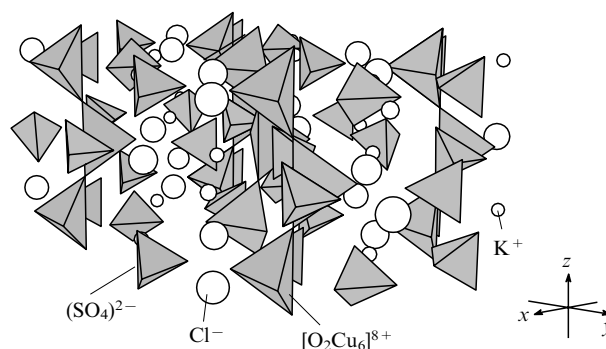
С4. Тройная цепочка $\{uB, 3_{\infty}^1\}[O_3M_5]$. В результате присоединения к цепочке $C3$ еще одной простой цепочки $C1$ образуется тройная оксоцентрированная цепочка $C4$. Такая цепочка впервые была выделена Карре с соавт.²⁰ в кристаллической структуре $In_6La_{10}O_6S_{17}$.¹⁸⁰

Цепочки $C1$, $C3$ и $C4$ могут быть отнесены к одному семейству с общей формулой $\{uB, n_{\infty}^1\}[O_nM_{n+2}]$, где n — кратность цепочки.

С5. Простая цепочка $\{uB, 1_{\infty}^1\}[O_2M_6]$. Данная цепочка топологически эквивалентна цепочке $C1$ и отличается от нее периодичностью ($P = 2$). По своему строению цепочка $C5$

является обратным аналогом пироксеновой цепочки в силикатах. Различие заключается в том, что вершины, не участвующие в объединении тетраэдров в цепочку $C5$, обращены в разные стороны по отношению к плоскости цепочки, тогда как в пироксенах они обращены в одну сторону. Комплекс $C5$ был обнаружен, в частности, в кристаллической структуре эксталяционного минерала камчаткита $KCu_3O(SO_4)_2Cl$ (рис. 5).^{43, 44}

С6. Двойная цепочка $\{uB, 2_{\infty}^1\}[O_2M_5]$ состоит из двух цепочек $C5$, объединенных ребрами. Комплекс с таким строением может быть выделен в стойберите

Рис. 5. Кристаллическая структура камчаткита $KCu_3O(SO_4)_2Cl$.

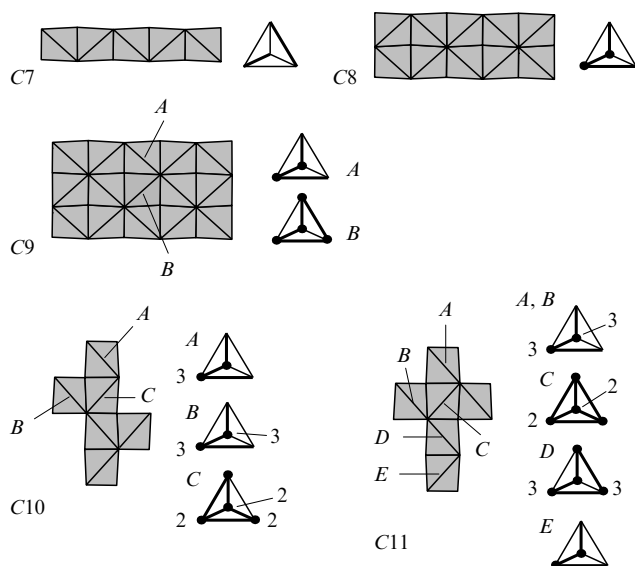


Рис. 6. Типы цепочечных оксоцентрированных комплексов (C7–C11).

A, B, C, D, E — тетраэдры, принадлежащие к различным топологическим типам.

$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$,^{54,55} структура которого в данном аспекте ранее не рассматривалась.

C7. Основная цепочка $\{uB, 1_\infty\}[\text{OM}_2]$ (рис. 6). Простая оксоцентрированная цепочка, состоящая из двувязных тетраэдров, объединенных последовательно ребрами, впервые была выделена Залем²² в кристаллической структуре ланаркита $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$. Эта одномерная структурная единица на основе тетраэдров $[\text{OM}_4]$ является одной из наиболее распространенных в оксоцентрированных комплексах. Так, она была обнаружена в трех новых минералах эксгальационного происхождения с вулкана Толбачик: ключевските,^{189,190} алюмоключевските¹⁹¹ и пийпите.^{192,193}

C8. Двойная цепочка $\{uB, 2_\infty\}[\text{O}_2\text{M}_3]$. Объединение двух цепочек C7 ребрами приводит к образованию двойной цепочки C8.

C9. Тройная цепочка $\{uB, 3_\infty\}[\text{O}_3\text{M}_4]$ образована объединением трех цепочек C7. Подобный комплекс с формулой $[\text{O}_3\text{La}_4]$ был выделен Каррэ с соавт.²⁰ в кристаллической структуре $\text{La}_4\text{O}_3\text{As}_3\text{S}_9$.²¹¹

Цепочки C7, C8 и C9 составляют семейство с общей формулой $\{uB, n_\infty\}[\text{O}_n\text{M}_{n+1}]$, где n — кратность цепочки. Можно предположить, что цепочка из этого семейства с $n = 4$ имеет место в кристаллической структуре $\text{Pb}_5\text{O}_4[\text{SO}_4]$, которую не удалось расшифровать полностью. Основанием для такого предположения является существование оксоцентрированных цепочек типа C7 ($n = 1$) и C8 ($n = 2$) в близких по составу соединениях $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (см.²²) и $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$ (см.^{57–60}) соответственно.

C10, C11. Шестикратные цепочки с общей формулой $\{uB, 6_\infty\}[\text{O}_6\text{M}_7]$ состоят из шести цепочек типа C7, объединенных различным способом. На возможность выделения полииона C10 в структуре $\text{Bi}_{14}\text{O}_{16}(\text{SO}_4)_5$ и представление его части в виде блока, вырезанного из слоя типа PbO , указал Ауривиллиус.²¹² Цепочку C11 можно выделить в структуре высокотемпературной модификации оксомолибдата висмута $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, предположительно определенной по данным электронной микроскопии высокого разрешения.²¹³ Различие цепочек C10 и C11 отражается в конфигурационных и топологических свойствах тетраэдров, из которых они составлены. В полиионе C10 имеют место три конфигурационных типа тетраэдров, каждый из которых представляет особый класс топологической эквивалентности. Цепочка C11

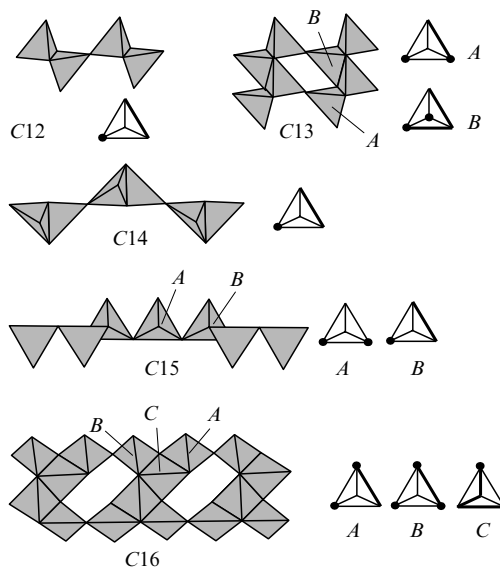


Рис. 7. Типы цепочечных оксоцентрированных комплексов (C12–C16).

A, B, C — тетраэдры, принадлежащие к различным топологическим типам.

состоит из тетраэдров пяти различных конфигураций, две из которых имеют одинаковый топологический тип. Пример этих цепочек показывает, что использование конфигурационных и топологических свойств тетраэдров является существенным для классификации структурных единиц.

C12. Простая цепочка $\{uB, 1_\infty\}[\text{O}_2\text{M}_3]$ (рис. 7). В данной цепочке связи вершинами и ребрами чередуются. Примером соединения с такой цепочкой является георгобит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ (в оригинальной работе⁴² координация дополнительного атома кислорода не рассматривалась).

C13. Двойная цепочка $\{uB, 2_\infty\}[\text{OM}_2]$, состоящая из двух цепочек типа C12, была впервые выделена Бергергоффом и Пэслаком¹⁹ в кианите $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$.²¹⁸

C14. Топологическим аналогом цепочки C12, но с периодичностью 4, является оксоцентрированная цепочка $\{uB, 1_\infty\}[\text{O}_2\text{M}_3]$, которую можно найти в соединениях структурного типа энigmatита.^{221–228}

C15. Простая цепочка $\{uB, 1_\infty\}[\text{O}_6\text{M}_{16}]$ с периодичностью 6 представляет собой интересный пример чередования двух связей по соседним вершинам с одной связью по ребру. Этот любопытный полиион с формулой $[\text{O}_3\text{Pb}_8]$ может быть выделен в структуре фридита $\text{Pb}_8\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\text{O}_3\text{Cl}_5$, определенной Пертликом,⁶⁷ который, однако, не рассматривал ее в рамках используемого нами подхода.

C16. Двойная циклически-разветвленная цепочка $\{lB, 2_\infty\}[\text{OM}_2]$ обнаружена в структуре оксобората меди и титана $\text{Cu}_5\text{Ti}(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_6$. Она состоит из двух цепочек типа C1, соединенных двумя дополнительными тетраэдрами, примыкающими к ним двумя ребрами каждый. Необходимо отметить, что в указанном соединении присутствуют также «дополнительные» атомы кислорода нететраэдрической (тройной) координации и атомы меди, не входящие в рассматриваемый комплекс. Цепочка C16 является единственным примером разветвленного комплекса для оксоцентрированных цепочек.

4. Слоистые оксоцентрированные комплексы

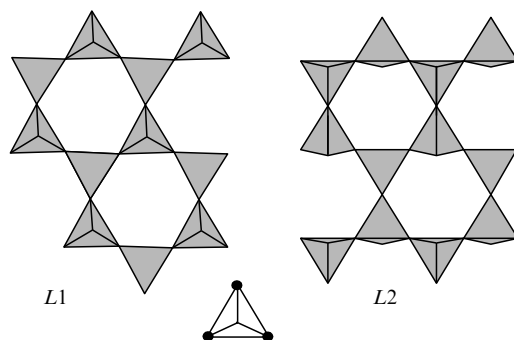
Ряд слоев можно описать как производные тетраэдрического слоя типа PbO . Каррэ с соавт.²⁰ предложил рассматривать в этом аспекте также некоторые цепочки на основе тетраэдра $[\text{OLa}_4]$. Однако данный принцип имеет ограничения, так как существует большое число структурных единиц, которые

Таблица 7. Классификация типов слоистых оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдра [OM₄].

Но- мер	ML	L	P	B	M	O:T	m	n	p	Формула связности
L1	1	1	2	uB	1	2:5	1	1	1	(3: 1–3)
L2	1	1	2	uB	1	2:5	1	1	1	(3: 1–3)
L3	2	1, 2	1	uB	2	1:1	1	1	1	(9: 1–6; 2–3)
L4	2	1, 2	1	uB	4	4:3	2	2	A1	(13: 1–10; 2–3)
									B1	(18: 1–12; 2–6)
L5	1, 2	1, 2	2	uB	1	4:5	1	1	1	(7: 1–4; 2–3)
L6	1, 2	1, 2	2	uB	1	6:7	2	2	A1	(7: 1–4; 2–3)
									B1	(8: 1–4; 2–4)
L7	1, 2	1, 2	2	uB	1	8:9	2	2	A1	(7: 1–4; 2–3)
									B1	(8: 1–4; 2–4)
L8	1, 2	1, 2	4	lB	1	1:2	1	1	1	(5: 1–4; 2–1)
L9	1, 2	1, 2	4	uB	1	2:3	1	1	1	(5: 1–3; 2–2)
L10	1, 2	1, 2	2	uB	1	1:2	1	1	1	(3: 1–2; 2–1)
L11	1, 2	1, 2	2	uB	1	1:2	1	1	1	(6: 1–5; 2–1)
L12	2	1, 2	2	uB	1	1:1	1	1	1	(8: 1–4; 2–4)
L13	2	1, 2	4	uB	1	1:1	1	1	1	(8: 1–4; 2–4)
L14	2	1, 2	3	lB	1	4:5	1	1	1	(6: 1–3; 2–3)
L15	1, 2	1, 2	4	lB	1	3:5	2	2	A2	(4: 1–2; 2–2)
									B1	(5: 1–2; 2–3)
L16	2	1, 2	2	lB	1	9:14	6	4	A1	(4: 1–2; 2–2)
									B1	(4: 1–2; 2–2)
									C1	(5: 1–2; 2–3)
									D1	(5: 1–2; 2–3)
									E1	(5: 1–3; 2–2)
									F1	(6: 1–2; 2–4)
L17	2	1, 2	2	lB	1	7:8	5	3	A2	(7: 1–4; 2–3)
									B2	(7: 1–4; 2–3)
									C1	(6: 1–2; 2–4)
									D1	(7: 1–3; 2–4)
									E1	(7: 1–3; 2–4)
L18	1, 2	1, 2	2	hB	1	11:12	5	5	A2	(9: 1–4; 2–5)
									B4	(11: 1–8; 2–3)
									C1	(12: 1–8; 2–4)
									D2	(8: 1–8)
									E2	(9: 1–8; 2–1)
L19	1, 2	1, 2	2	lB	1	4:7	5	5	A1	(4: 1–2; 2–2)
									B1	(4: 1–2; 2–2)
									C1	(3: 1–1; 2–2)
									D1	(4: 1–3; 2–1)
									E1	(4: 1–2; 2–2)
L20	2	1, 2	2	uB	2	4:3	1	1	1	(15: 1–10; 2–5)

нельзя обнаружить среди производных слоя PbO, каким бы образом он не «разрезался». Поэтому мы используем этот подход только для некоторых слоистых структур. В табл. 7 и 8 приведены характеристики типов слоистых оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдров [OM₄] и химические соединения, в структурах которых обнаружены эти комплексы.

L1. Слой $\{uB, 1_{\infty}^2\}[O_2M_5]$ (рис. 8) может быть рассмотрен как образованный из простых цепочек C5. По своему строению он напоминает тетраэдрические сетки [Si₂O₅], слагающие (наряду с октаэдрическими сетками) структуры слоистых силикатов.⁷⁶ Однако топологическое строение рассматриваемого и силикатного слоев различается, так как неподеленные вершины соседних тетраэдров в слое L1 обращены в разные стороны по отношению к плоскости слоя. Различие между силикатной тетраэдрической сеткой и слоем L1 аналогично различию пироксеновой цепочки и цепочки C5. Структурная единица [O₂Cu₅] типа L1 была обнаружена в кристаллической структуре аверьевита Cu₅O₂(VO₄)₂·MCl (M = K, Rb, Cs) (рис. 9).^{232, 233} В такой структуре оксоцентрированные слои расположены в точности один под другим,

**Рис. 8.** Типы слоистых оксоцентрированных комплексов L1 и L2.

группы [VO₄] «прилеплены» к основаниям тетраэдров [OCu₄] и образуют вместе со слоями основной электронейтральный каркас [Cu₅O₂](VO₄)₂. Вследствие расположения слоев одного под другим в структуре образуются широкие полости с радиусом больше 3.0 Å, в которые входят ионы щелочных металлов K⁺, Rb⁺, Cs⁺ и хлора Cl[–].

L2. Слой этого типа является «гофрированным» аналогом слоя L1. Искажение его происходит таким образом, что периодичность основной цепочки слоя меняется с 2 на 3. Данный слой обнаружен Шуваловым с соавт.²³⁴ в кристаллической структуре NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃.

L3. Оксоцентрированный слой $\{uB, 2_{\infty}^2\}[OM]$ с химической формулой [OLa] был выделен Бергергоффом и Пэслаком¹⁹ в структуре La₂O₂S, расшифрованной Захариасеном.²³⁵ Кратность этого слоя равна 2, так как его можно рассматривать состоящим из двух связанных вершинами слоев, имеющих периодичность 1.

L4. Структурная единица [O₄M₃] этого типа состоит из двух слоев L3, «склеенных» друг с другом, или из четырех простых связанных вершинами одноперiodичных слоев. За счет «склеивания» отношение O : M становится равным 1.333, т.е. больше 1.

L5, L6, L7. Слои этих типов можно рассмотреть как результат последовательного объединения цепочек C7. Сначала цепочки C7 объединяются ребрами в кратные цепочки, подобные C8 и C9, затем происходит объединение этих кратных цепочек через боковые вершины в бесконечные слои. Так, слой L5 можно рассмотреть состоящим из цепочек C8, слой L6 — из цепочек C9. Слой L7 образован из 4-кратной цепочки C7, отдельные фрагменты которой в химических соединениях пока не обнаружены. На возможность выделения слоя L7 в кристаллической структуре Bi₂₆O₂₇(SO₄)₁₂ указано в работе²¹², слои L5 и L6 в оригинальных работах не рассматривались. Интересно, что два

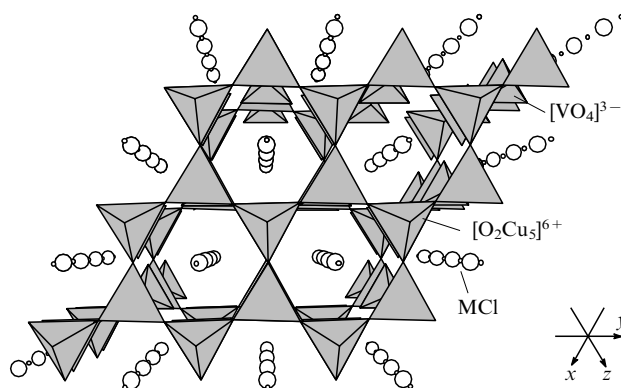
**Рис. 9.** Кристаллическая структура аверьевита Cu₅O₂(VO₄)₂·MCl.

Таблица 8. Слоистые оксоцентрированные [OM₄]-комплексы в кристаллических структурах неорганических соединений.

Номер	Тип комплекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки
L1	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[O ₂ M ₅]	[O ₂ Cu ₃ Pb ₂] [O ₂ Cu ₅]	Pb ₂ Cu ₃ O ₂ (NO ₃) ₂ (SeO ₃) ₂ Cu ₅ O ₂ (VO ₄) ₂ ·MCl (M = K, Rb, Cs) (аверьевит)	231 232, 233
L2	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[O ₂ M ₅]	[O ₂ Cu ₅]	NaCu ₅ O ₃ (SeO ₃) ₂ Cl ₃	234
L3	{ <i>uB</i> , 2 _∞ ² }[OM]	[OX] (X = La, Ce, Pu)	La ₂ O ₂ S, Ce ₂ O ₂ S, Pu ₂ O ₂ S La ₂ O ₂ Se LaOF	235 236 237
L4	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[O ₄ M ₃]	[O ₄ (Bi,Sr) ₃]	Bi _{0.765} Sr _{0.235} O _{1.383}	238
L5	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[O ₄ M ₃]	[O ₄ Cu ₃ Bi ₂]	Na ₂ [(Bi ₂ Cu ₃ O ₄ (AsO ₄) ₂)·H ₂ O K ₂ [Bi ₂ Cu ₃ O ₄ (AsO ₄) ₂]·2H ₂ O	239 239
L6	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[O ₆ M ₇]	[O ₆ Cu ₃ Bi ₄]	Cu ₃ Bi ₄ V ₂ O ₁₄	240
L7	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[O ₈ M ₉]	[O ₈ Bi ₉]	Bi ₂₀ O ₂₇ (SO ₄) ₁₂	212
L8	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[OM ₂]	[OY ₂]	Y ₂ OS ₂	241
L9	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[O ₂ M ₃]	[O ₂ Ce ₂ Cr] [O ₂ HgPb ₂]	(Ce ₂ CrO ₂)CrS ₄ HgPb ₂ O ₂ Cl ₂	242 243
L10	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[OM ₂]	[OCu ₂] [O ₂ Cu ₃ Bi]	Cu ₂ O(SO ₄) (долерофанит) Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl (францисит)	23, 24 244
L11	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[OM ₃]	[O(Mg,Mn) ₂] [(O,F) ₄ (Ca,Na) ₆ ZrTi]	(Mg,Mn) ₂ Mn(BO ₃) ₂ Ca _{3.5} Na _{2.5} Zr(Ti,Mn,Nb)(Si ₂ O ₇) ₂ ·F ₂ O(F,O) (розенбушит)	142, 245 246
		[(O,F) ₂ (Na,Ca,Ce) ₃ Ti]	(Na,Ca,Ce) ₃ Ti(Se ₂ O ₇)(O,F) ₂ (мозандрит)	247
		[(O,F) ₂ (Na,Ca) ₂ (Zr,Ti,Mn) ₂]	(Na,Ca) ₂ (Zr,Ti,Mn) ₂ (Si ₂ O ₇)(O,F) ₂ (сейдозерит)	248, 249
		[O ₄ Ti ₃ CaBa ₄]	Na ₂ Ba ₃ (Ba,K,Mn)(Ca,Na)Ti(TiO ₂) ₂ [Si ₂ O ₇] ₂ (SO ₄) ₂ (иннэлит)	250
L12	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[OM]	[(O,F) ₄ (Ti,Al) ₂ (Ca,Na) ₆] [OPb]	(Ca,Na) ₇ (Ti,Al) ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ O(O,F) ₃ (гетценит) PbO, <i>P4/nmm</i> PbO, <i>Cmma</i> Pb ₇ O ₈ Cl ₂ (асисит) FeO(OH) (лепидокрокит) AlO(OH) (бемит) Bi ₂ CoO ₃ SO ₄ PbBiO ₂ Cl (перит) PbSbO ₂ Cl (надорит) (MO)(CuSe) (M = Bi, Nd, Gd, Dy) Pb ₃ Sb _{0.6} As _{0.4} (O ₃ OH)Cl ₂ (торикосит) Pb ₂ (O,OH) ₂ Cl (бликсит) Bi ₂ O ₂ (CO ₃) (бисмутит) CaBi ₂ O ₂ (CO ₃) ₂ (бейерит) BiOF (заварицкит) BiOCl (бисмоклит) Bi ₂ O ₂ (MoO ₄) (кехлинит) Bi ₂ O ₂ (WO ₄) (русселит) CaBiOF(CO ₃) (кеттнерит)	251 252 252 253 254 255 256 257, 258 259 260 261 261 262 262 263, 264 265 266–268 269 270
L13	{ <i>uB</i> , 1 _∞ ² }[OM]	[OPb]	PbO, <i>Pbcm</i>	271
L14	{ <i>lB</i> , 1 _∞ ² }[O ₄ M ₅]	[O ₄ Pb ₄ Ag]	AgPb ₄ O ₄ Cl	272
L15	{ <i>lB</i> , 1 _∞ ² }[O ₃ M ₅]	[O ₃ Pb ₅]	Pb ₅ O ₃ (GeO ₄)	61
L16	{ <i>lB</i> , 1 _∞ ² }[O ₉ M ₁₄]	[O ₉ Pb ₁₄]	Pb ₁₄ (VO ₄) ₂ O ₉ Cl ₄ (комбатит) Pb ₁₄ (AsO ₄) ₂ O ₉ Cl ₄ (салинит) Ag ₂ Pb ₈ O ₇ Cl ₄	62, 63 273 274
L17	{ <i>lB</i> , 1 _∞ ² }[O ₇ M ₈]	[O ₇ Pb ₈]		275
L18	{ <i>hB</i> , 1 _∞ ² }[O ₁₁ M ₁₂]	[O ₈ F ₃ (Ca,Na) ₈ (Ti,Nb) ₄]	(Ca,Na) ₈ (Ti,Nb) ₄ (Si ₂ O ₇) ₂ O ₈ F ₃ (ферсманит)	275
L19	{ <i>lB</i> , 1 _∞ ² }[O ₄ M ₇]	[O ₄ Pb ₇]	Pb ₁₁ Si ₃ O ₁₇ Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇	155 156
L20	{ <i>uB</i> , 2 _∞ ² }[O ₄ M ₃]	[O ₄ Ba ₂ Bi]	BaBi ₄ O ₄ I ₂	276

последних слоя в соединениях имеют близкий химический состав — [O₄Cu₃Bi₂] и [O₆Cu₃Bi₄] соответственно. В этих комплексах атомы Bi участвуют только в объединении цепочек C7 в кратные цепочки ребрами, тогда как атомы Cu — только в объединении образованных кратных фрагментов в слой вершинами. Таким образом, функции катионов в топологической структуре слоев L5 и L6 различны.

L8. Слой {*uB*, 1_∞²}[OM₂] может быть рассмотрен состоящим из островных комплексов I4.

L9. Слой типа L9 впервые описан Келлером и Лангером²⁴³ в структуре HgPb₂O₂Cl₂. Слой построен из цепочек C3

путем их объединения вершинами тетраэдров, не участвующими в реберной связи.

L10. Слой {*uB*, 1_∞²}[OM₂] отмечался Бергергоффом и Пэслаком¹⁹ в кристаллической структуре долерофанита Cu₂O(SO₄). Данный слой также может быть выделен в структуре францисита²⁴⁴ (в работе²⁴⁴ строение оксоцентрированного слоя не рассматривалось).

L11. Слой типа L11 можно найти в кристаллической структуре пинакиолита (Mg,Mn)₂Mn³⁺(BO₃)O₂. Наряду с тетраэдрически координированными «дополнительными» атомами кислорода в пинакиолите имеют место «дополни-

тельные» атомы кислорода координации $[4+1]$ — «тетрагональная пирамида», а также атомы металла, не входящие в оксоцентрированные группы. В структуре ряда диортосиликатов группы мозандрита – розенбушита,^{246–251} напротив, все «дополнительные» атомы кислорода имеют тетраэдрическую координацию, а все катионы (за исключением иннелита и гетценита) участвуют в образовании оксоцентрированных тетраэдров. Как и в случае структур куспидинового ряда (с цепочкой C3) центральный атом кислорода в тетраэдрах $[OM_4]$ частично замещается на фтор, что не нарушает общей структуры комплекса.

L12. Слой $[OM]$ — один из наиболее распространенных слоев с реберным типом сочленения тетраэдрических комплексов. Например, в структуре монооксида свинца (тетрагональной и одной из ромбических (*Cmma*) модификаций) слой $[OPb]$ образован тетраэдрами $[OPb_4]$.²⁵² Оксоцентрированный слой этого типа обнаружен в структурах множества химических соединений (см. обзор²⁷⁷, а также табл. 8).

L13. Слой в ромбическом (*Pbcm*) PbO (см.²⁷¹) отличается по строению от L12 сильной «гофрировкой» слоев PbO . Топологическое строение этих слоев также различно, хотя составляющие их тетраэдры $[OPb_4]$ топологически эквивалентны.

L14, L15 (рис. 10), **L16.** Данные слои легко получить, «вырезав» из тетрагонального слоя PbO различные блоки тетраэдров $[OPb_4]$. В $AgPb_4O_4Cl$ (см.²⁷²) «вырезается» по одному тетраэдру, в $Pb_5O_3(GeO_4)$ (см.⁶¹) — блоки в шесть тетраэдров (размерами три на два), в структурах комбатита^{62,63} и салинита²⁷³ — «бабочки» из семи тетраэдров $[OPb_4]$. В образовавшихся после «вырезания» слоях происходит искажение симметрии групп $[OPb_4]$ вследствие изъятия соседних с ними тетраэдров.

L17. Слой $[O_7Pb_8]$ этого типа является сильно «гофрированным» вариантом слоев L12 и L13 с «вырезанными» отдельными тетраэдрами $[OPb_4]$. Отношение $O:M$ в таком слое равно 7:8.

L18. В кристаллической структуре минерала ферсманиита²⁷⁵ можно выделить оксофторцентрированный слой $[O_8F_3(Ca,Na)_8(Ti,Nb)_4]$, образованный из дефектного (с «вырезами» в один тетраэдр) слоя L12, к которому сверху и снизу присоединение происходит таким образом, что направление цепочки C1 с верхней стороны слоя перпендикулярно направлению такой же цепочки с нижней стороны. При этом каждый второй тетраэдр цепочки находится над или под «вырезом» в основном слое. Между слоями такого строения в ферсманиите располагаются диортосиликатные группы $[Si_2O_7]$. В оригинальной работе²⁷⁵ оксоцентрированные комплексы не выделены.

Л19. Слой этого типа составлен из трехпериодичных цепочек с чередованием: две связи ребрами, одна связь вершиной. Такие цепочки являются циклически-разветвленными, так как соединены двумя дополнительными тетраэдрами.

L20. Двойной слой $[O_4M_3]$ составлен из двух слоев L12, объединенных друг с другом ребрами.

5. Каркасные оксоцентрированные комплексы

Классификация трехмерных полиэдрических структур является одной из важных проблем кристаллохимии неорганических соединений. В табл. 9 и 10 приведены типы каркасных оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдров $[OM_4]$ и содержащие их химические соединения.

F1 (рис. 11). Оксоцентрированный каркас типа F1 является обратным аналогом каркаса кристобалита, что неоднократно отмечалось многими авторами (см., например,⁷⁷). Кристаллическая структура куприта Cu_2O ^{277,278} состоит из двух взаимопроникающих электронейтральных антикристобалитовых каркасов $[OCu_2]$ (рис. 11,а). При замене одновалентной меди на двухвалентную каркас $[OCu_2]$ (рис. 11,б) приобретает заряд 2+ из расчета на один тетраэдр. Добавление к данному каркасу дополнительных анионов для компенсации заряда приводит к кристаллическим структурам меланоталлита Cu_2OCl_2 (см.²⁷⁹) и

Таблица 9. Характеристики каркасных оксоцентрированных комплексов на основе тетраэдров $[OM_4]$.

Но- мер	<i>ML</i>	<i>L</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	<i>O:T</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	Формула связности
F1	1	1	2	<i>uB</i>	1:2	1	1	1	(4: 1–4)
F2	1	1	2	<i>uB</i>	1:2	1	1	1	(4: 1–4)
F3	1	1	1	<i>uB</i>	1:1	1	1	1	(12: 1–12)
F4	1	1	1	<i>lB</i>	6:11	2	1	A1	(5: 1–5)
								B2	(5: 1–5)
F5	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	1:1	1	1	1	(10: 1–8; 2–2)
F6	1, 2	1, 2	4	<i>lB</i>	2:3	1	1	1	(6: 1–5; 2–1)
F7	1, 2	1, 2	1	<i>uB</i>	1:1	1	1	1	(13: 1–10; 2–3)
F8	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	2:3	1	1	1	(7: 1–6; 2–1)
F9	1, 2	1, 2	1	<i>uB</i>	1:1	3	2	A1	(8: 1–4; 2–4)
								B1	(8: 1–4; 2–4)
								C1	(10: 1–8; 2–2)
F10	2	1, 2	2	<i>uB</i>	2:1	1	1	1	(22: 1–16; 2–6)
F11	2	1, 2	2	<i>lB</i>	3:2	1	1	1	(16: 1–12; 2–4)
F12	2	1, 2	5	<i>lB</i>	1:1	1	1	1	(9: 1–6; 2–3)
F13	1, 2	1, 2	4	<i>lB</i>	2:3	1	1	1	(4: 1–1; 2–3)
F14	1, 2	1, 2	4	<i>uB</i>	2:3	2	2	A1	(8: 1–7; 2–1)
								B1	(6: 1–6)
F15	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	3:2	1	1	1	(16: 1–12; 2–4)
F16	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	2:3	1	1	1	(7: 1–6; 2–1)
F17	1, 2	1, 2	2	<i>hB</i>	3:4	3	3	A1	(8: 1–7; 2–1)
								B1	(10: 1–9; 2–1)
								C1	(10; 1–10)
F18	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	2:3	4	2	A1	(9: 1–8; 2–1)
								B1	(8: 1–8)
								C1	(8: 1–8)
								D1	(8: 1–8)
F19	1, 2	1, 2	2	<i>uB</i>	6:7	1	1	1	(15: 1–14; 2–1)
F20	1, 2	1, 2	2	<i>oB</i>	9:14	2	2	A1	(10: 1–8; 2–2)
								B2	(7: 1–6; 2–1)
F21	1, 2	1, 2	3	<i>lB</i>	10:13	5	5	A1	(4: 1–2; 2–2)
								B1	(5: 1–2; 2–3)
								C1	(6: 1–3; 2–3)
								D1	(7: 1–3; 2–4)
								E1	(8: 1–4; 2–4)

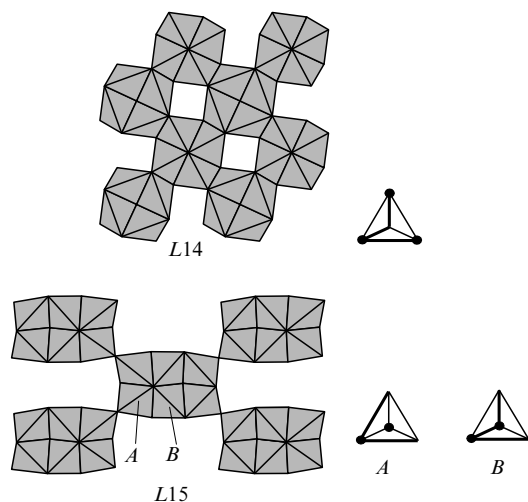
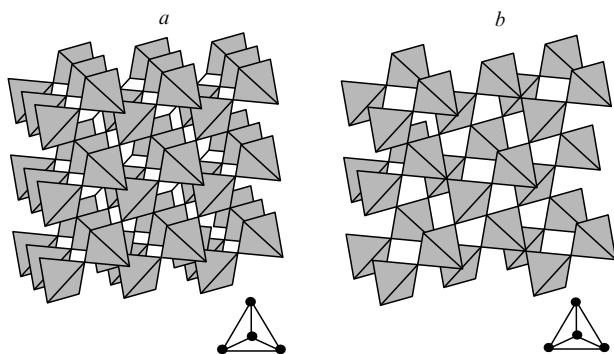


Рис. 10. Слоистые оксоцентрированные комплексы L14 и L15.

Таблица 10. Химические соединения, содержащие каркасные оксоцентрированные комплексы на основе тетраэдров [OM₄].

Но- мер	Тип ком- плекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки	Но- мер	Тип ком- плекса	Химическая формула комплекса	Химическое соединение	Ссылки
F1	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[OM_2]$	[OCu ₂] [OCu ₂]	Cu ₂ O (куприт) Cu ₂ OCl ₂ (меланоталлит) Cu ₂ O(SeO ₃), P ₂ /n Cu ₂ O(SeO ₃), P ₂ 13 Pb ₂ O Pb ₂ OF ₂ Pd ₂ OCl ₂ β-Fe ₂ O(PO ₄) NiCrO(PO ₄) [OA ₂] (A = Hg, Cd, Ag, Bi, Pb и др.)	278 279 51 51 280 281 282 283, 284 283 285, 286, 287	F7	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[OM]$	[O ₂ CuMn]	CuAlO ₂ CuMnO ₂ (креднерит) Cu ₅ Sn(BO ₃) ₂ O ₄ Pb ₁₂ Ta ₉ O ₂₀ F ₂₉ CeO ₂ FeMnO ₃ Cu _{1-x} Ti _{1-x} Fe _{2x} O ₃ In ₆ O ₆ (WO ₆) La ₃ Ir ₃ O ₁₁ Bi ₃ Ru ₃ O ₁₁ Co _{2.1} Al _{0.9} BO ₅ Ni ₂ AlBO ₅ Cu ₂ AlBO ₅ Al ₂ O ₃ (корунд) Ag ₂ PbO ₂ PbCu ₂ O ₂ Ag ₃ BiO ₃ Ag ₅ BiO ₄ Ag ₅ Pb ₂ O ₆ Ag ₂₅ Bi ₃ O ₁₈ Pb ₁₃ O ₁₀ Br ₆	299 301 302 303 304 305 306 307 308, 309 310 310 310 311 312, 313 314 315 315 312 316 317
F2	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[OM_2]$	[O ₂ MgAl ₃]	MgAl ₃ O ₂ (SiO ₄)(BO ₃)	288	F8	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_2M_3]$	[O ₄ Cu ₅ Sn]		
F3	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[OM]$	[OZn] [OBe]	ZnO (цинкит) BeO (бромеллит)	289, 290 291	F9	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[OM]$	[(F,O)Pb]		
F4	$\{lB, \frac{3}{\infty}\}[O_6M_{11}]$	[O ₁₂ Bi ₄ Ag ₁₈]	Bi ₄ Ag ₁₈ O ₁₂	292	F10	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_2M]$	[O ₂ Ce]		
F5	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[OM]$	[OCu]	CuO (тенорит) AgO	293 293	F11	$\{lB, \frac{3}{\infty}\}[O_3M_2]$	[O ₃ FeMn] [O ₃ CuTi]		
F6	$\{lB, \frac{3}{\infty}\}[O_2M_3]$	[O ₂ Cd ₃]	Cd ₃ O ₂ Cl ₂	294	F12	$\{lB, \frac{3}{\infty}\}[OM]$	[OIn]		
F7	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[OM]$	[O ₂ CuFe] [O ₂ AgFe] [O ₂ CuM] (M = Al, GaSc, Y)	CuFeO ₂ (делафоссит) AgFeO ₂ CuMO ₂ (M = Al, GaSc, Y)	295, 296 297 298	F13	$\{lB, \frac{3}{\infty}\}[O_2M_3]$	[O ₂ La ₃] [O ₂ Bi ₃]		
					F14	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_2M_3]$	[O ₂ Co _{2.1} Al _{0.9}] [O ₂ Ni ₂ Al] [O ₂ Cu ₂ Al]		
					F15	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_3M_2]$	[O ₃ Al ₂]		
					F16	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_2M_3]$	[O ₂ Ag ₂ Pb] [O ₂ Cu ₂ Pb]		
					F17	$\{hB, \frac{3}{\infty}\}[O_3M_4]$	[O ₃ Ag ₃ Bi]		
					F18	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_2M_3]$	[O ₄ Ag ₅ Bi]		
					F19	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_6M_7]$	[O ₆ Ag ₅ Pb ₂]		
					F20	$\{uB, \frac{3}{\infty}\}[O_9M_4]$	[O ₁₈ Ag ₂₅ Bi ₃]		
					F21	$\{lB, \frac{3}{\infty}\}[O_{10}M_{13}]$	[O ₁₀ Pb ₁₃]		

Cu₂O(SeO₃)₂ (две модификации⁵¹). Аналогичные каркасы с дополнительными анионами имеются также в структурах Pd₂OCl₂ (см.²⁸²) и Pb₂OF₂ (см.²⁸¹). Последняя структура была рассмотрена Бергергоффом и Пэслаком¹⁹ как оксоцентрированный каркас. Паннетье и Лукас²⁸⁶ предложили рассматривать структурный тип пирохлора A₂B₂O₆O', в частности, как содержащий купритоподобный каркас A₂O' (A = Sc, Y, Ln, Bi, Cd, Hg, Pb и др.). В пользу такой модели были приведены следующие соображения: во-первых, модель позволяет рассматривать особенности расположения атома O' (позиция 8b), орбитали которого имеют sp³-гибридизацию и координация представляет собой правильный тетраэдр; во-вторых, искажение кубической структуры пирохлора можно сравнивать с наблюдаемыми искажениями полиморфных модификаций кремнезема SiO₂; в-третьих, если позицию A занимает d¹⁰-атом типа Hg²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, связь A—O' становится сильнее, чем связь A—O, а кислород O' — менее подвижным. На возможность описания структуры пирохлора с учетом тетраэдрической координации кислорода O' указано также в работе²⁸⁷.

Рис. 11. Кристаллическая структура куприта Cu₂O как двойной каркас [OCu₂] из тетраэдров [OCu₄] (a) и каркас F1 (b).

F2. В кристаллической структуре грандидьерита²⁸⁸ может быть выделен оксоцентрированный каркас [O₂MgAl₃], составленный из слоев L1, соединенных вершинами, не участвующими в образовании слоя.

F3. Каркас F3 является оксоцентрированным вариантом структуры вюртцита. В каждой вершине этого каркаса сходятся четыре тетраэдра [OZn₄].

F4. Оксоцентрированный каркас [O₆M₁₁] был обнаружен в структуре Bi₄Ag₁₈O₁₂.²⁹² Этот каркас состоит из двух типов основных цепочек — двупериодичной цепочки C5 и четырех-периодичной цепочки, образованных за счет сочленения тетраэдров вершинами. В структуре указанного соединения эти цепочки проходят параллельно оси 0y. Данная структура показывает, что топологическая эквивалентность всех тетраэдров в полиионе еще не обеспечивает их конфигурационной эквивалентности. В структуре имеются два конфигурационных типа тетраэдров, принадлежащих к одному топологическому классу.

F5. Оксоцентрированный каркас этого типа построен из ланаркитовых цепочек C7, объединенных вершинами тетраэдров так, что в одной вершине сходятся четыре тетраэдра.

F6. Каркас F6 образован слоями L8, объединенными неподеленными вершинами тетраэдров.

F7. Структурный тип делафоссита CuFeO₂ представляет собой каркас из сплошных гексагональных слоев тетраэдров [OCuFe₃], объединенных вершинами, в которых находятся атомы меди; внутри слоя объединение происходит через атомы железа.^{295, 296}

F8. Каркас [O₂M₃] может быть представлен состоящим из простых цепочек типа C12.

F9. Каркас типа F9 построен из цепочек C1, объединенных следующим образом: шесть цепочек C1, совмещаясь ребрами, образуют 6-кратную цепочку семейства O_nM_{n+2}. Сочлененные таким образом сложные цепочки соединяются вершинами тетраэдров в каркас, разделяющий пространство на ряд широких параллельных каналов с квадратным сечением. В кристаллической структуре соединения

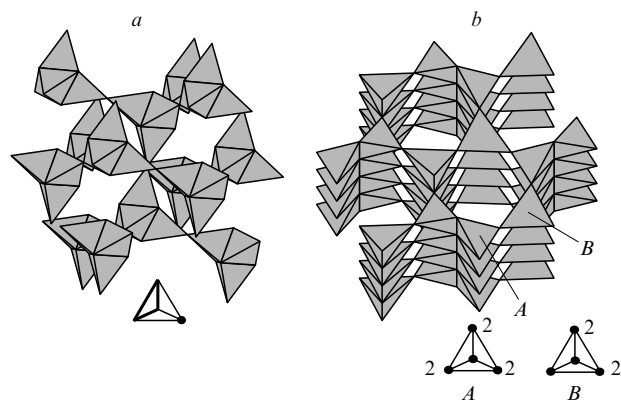


Рис. 12. Оксоцентрированные каркасы F13 (a) и F14 (b).

$Pb_{12}Ta_9O_{20}F_{29}$ в эти каналы входят бесконечные колонки из октаэдров $[TaO_6]$.³⁰²

F10, F11, F12. Каркасы этих типов могут быть рассмотрены как производные структуры флюорита CaF_2 , которую в свою очередь можно представить состоящей из тетраэдров $[FCa_4]$. Аналогом флюорита является CeO_2 (см.³⁰³), структура которого построена из тетраэдров $[OCe_4]$. Структурный тип биксбиита^{304, 305} соответствует дефектному флюоритовому каркасу, как и каркас $[OIn]$ в кристаллической структуре $In_6O_6(WO_6)$.³⁰⁶

F13 (рис. 12,a). Каркас типа F13 составлен из островных групп I6, объединенных неподеленными вершинами. Структура $La_3Ir_3O_{11}$ (см.³⁰⁷) включает два взаимопроницающих каркаса состава $[O_2La_3]$.

F14 (рис. 12,b). Трехмерная структура $[O_2M_3]$, характерная для кристаллических структур алуминоборатов M_2AlBO_5 ($M = Co, Cu, Ni$) имеет одномерные искаженные гексагональные полости, в которых располагаются анионы (BO_3) .³¹⁰

F15. Каркас типа F15 описывает кристаллическую структуру корунда Al_2O_3 , если рассматривать ее с учетом тетраэдрической координации атомов кислорода.³¹¹ Известен способ описания этой структуры как гексагональной плотнейшей упаковки атомов кислорода с заполнением октаэдрических пустот атомами алюминия. Однако последние значительно смещены из центров октаэдрических пустот, что обусловлено склонностью кислорода к приобретению идеальной тетраэдрической координации. Структура корунда примечательна еще и тем, что в ней имеет место объединение трех тетраэдров $[OAl_4]$ одним ребром $[Al-Al]$.

F16. Каркас $[O_2M_3]$ состоит из простых цепочек C12, объединенных вершинами, участвующими в реберной связи внутри цепочки.

F17. Анализ структуры Ag_3BiO_4 показал, что она содержит сложный оксоцентрический каркас из тетраэдров $[OAg_3Bi]$ трех конфигурационных типов.³¹⁵

F18. В кристаллической структуре Ag_5BiO_4 имеется сложный каркас с отношением $O:M = 2:3$.³¹⁵ Этот каркас образован переплетением простых цепочек C5, так что образуются пятилепестковые «цветки» из оксоцентрированных тетраэдров, сходящихся в одной вершине.

F19. В структуре $Ag_3Pb_2O_6$ цепочки C12 соединяются по три в колонки с тригональной симметрией и объединяются в каркас через вершины тетраэдров, не участвующие в сочленении.³¹²

F20. При рассмотрении кристаллической структуры $Ag_{25}Bi_3O_{18}$ (см.³¹⁶) в рамках используемого подхода обнаружено одно общее ребро $([Bi-Ag])$ между тремя тетраэдрами $[OAgBi]$. Данный каркас состоит из тетраэдров $[OAg_3Bi]$ двух топологических типов. Тетраэдры типа A, объединенные в тройные реберные «бантики», составляют вертикальные

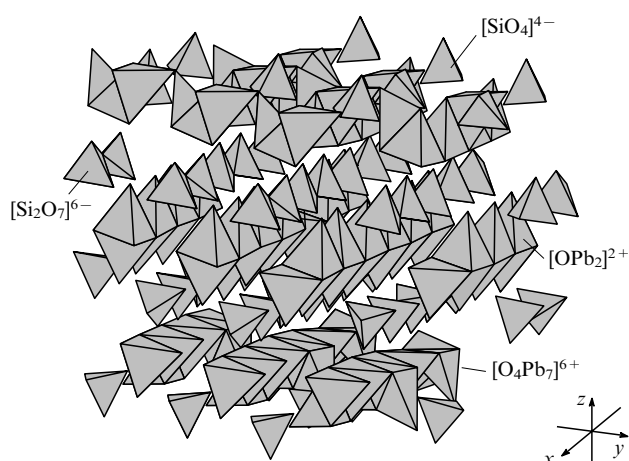


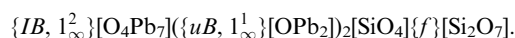
Рис. 13. Кристаллическая структура $Pb_{11}Si_3O_{17}$.

колонки с симметрией 3. Тетраэдры типа B образуют группы из шести тетраэдров, сходящихся в одной вершине. Эти группы объединяют вертикальные «бантические» колонки в трехмерный каркас.

F21. Каркас типа F21 был выделен Риббе и Келлером³¹⁷ в кристаллической структуре $Pb_{13}O_{10}Br_6$. Он состоит из бесконечных лент, связанных ребрами тетраэдров $[OPb_4]$. Эти сложные ленты, располагаясь в структуре крест-накрест, объединяются вершинами тетраэдров в трехмерный каркас.

6. Структуры с разнородными оксоцентрированными комплексами

В заключение описания топологических типов оксоцентрированных комплексов необходимо отметить наличие структурного типа с двумя разнородными комплексами на основе тетраэдров $[OM_4]$. В кристаллических структурах соединений $Pb_{11}Si_3O_{17}$ (см.¹⁵⁵) (рис. 13) и $Pb_{11}Ge_3O_{17}$ (см.¹⁵⁶) имеются два оксоцентрированных полииона различной размерности — цепочка C3 и слой L19. C3-Цепочки $[OPb_2]$ уложены в плоскости (001) в слой (без взаимного объединения), а L19-слой $[O_4Pb_7]$ параллелен той же плоскости. Эти слои чередуются между собой, в пространстве между ними расположены орто- и диортосиликатные группы $[SiO_4]^{4-}$ и $[Si_2O_7]^{6-}$. Кристаллохимическую формулу структуры $Pb_{11}Si_3O_{17}$ следует записывать так:



Факт присутствия в этой структуре разнородных поликатионов и полианионов можно объяснить их взаимной стабилизацией. Наличие силикатных анионов двух типов и различных оксоцентрированных структурных единиц ослабляет возникающие напряжения.

V. Статистика вершинного и реберного объединения тетраэдров $[OM_4]$

Способность оксоцентрированных тетраэдров к двум способам объединения (вершинами и ребрами) обуславливает статистический анализ разных типов объединения среди описанных 63 полиионов.

Определим индекс сочлененности элемента тетраэдрической группы (вершины, ребра) как число тетраэдров, между которыми он поделен, независимо от способа деления. Средним индексом сочлененности вершин тетраэдра v назовем среднее из индексов поделенности его вершин. Таким образом, если v_1, v_2, v_3, v_4 — индексы сочлененности вершин тетраэдра, то

$$v = \frac{\sum v_i}{4}, \quad i = 1-4.$$

По аналогии с v определим средний индекс сочлененности ребер тетраэдра e

$$e = \frac{\sum e_i}{6}, \quad i = 1-6,$$

где e_i — индекс поделенности i -го ребра в тетраэдре.

Средним индексом сочлененности элемента (вершины ($\bar{v}$), ребра ($\bar{e}$)) в комплексе назовем среднее арифметическое индексов сочлененности элементов топологически различных тетраэдров. Учитывается количество тетраэдров данного топологического типа в комплексе. Так, если в комплексе имеют место два топологических типа тетраэдров A и B в соотношении 2:1, то средний индекс сочлененности вершин в полиионе рассчитывается по формуле

$$\bar{v} = \frac{2v_A + v_B}{3},$$

где v_A , v_B — средние индексы сочлененности вершин для тетраэдров A и B .

Средние индексы сочлененности вершин и ребер в оксоцентрированных комплексах приведены в табл. 11. Для каждой размерности проведено усреднение величин по числу полиионов. Оказалось, что значения $\bar{v}$, естественно, возрастают при переходе от островных комплексов к каркасным: I — 1.604, C — 2.437, L — 3.376, F — 3.886 (рис. 14). Что касается реберного объединения, то значения $\bar{e}$ при переходе от островных комплексов к слоистым возрастают от 1.153 до 1.427 (1.278 для цепочек), но для каркасов наблюдается понижение $\bar{e}$ до 1.328. Это свидетельствует о том, что реберное объединение наиболее выгодно для сочленения тетраэдров $[OM_4]$ в слой, т.е. в двумерную структуру. Для каркасных комплексов такой тип объединения менее рас-

Таблица 11. Средние индексы сочлененности вершины (v) и ребра (e) в оксоцентрированных комплексах.

Но- мер	$\bar{v}$	$\bar{e}$	Но- мер	$\bar{v}$	$\bar{e}$	Но- мер	$\bar{v}$	$\bar{e}$
I1	1	1	L1	1.750	1	F1	2	1
I2	1.25	1	L2	1.750	1	F2	2	1
I3	1.375	1	L3	4	1.500	F3	4	1
I4	1.50	1.167	L4	6	1.750	F4	2.250	1
I5	2	1.250	L5	3.500	1.500	F5	4	1.333
I6	2.500	1.500	L6	3.667	1.556	F6	2.750	1.167
	1.604 ^a	1.153 ^a	L7	3.750	1.583	F7	5	1.500
C1	1.500	1	L8	2.500	1.167	F8	3	1.167
C2	1.750	1	L9	2.750	1.333	F9	4	1.556
C3	2.500	1.333	L10	2	1.167	F10	8	2
C4	3	1.444	L11	2.750	1.167	F11	6	1.667
C5	1.500	1	L12	4	1.667	F12	4	1.500
C6	2.000	1.083	L13	4	1.667	F13	2.750	1.500
C7	2.000	1.333	L14	3.250	1.500	F14	2.875	1.083
C8	3	1.500	L15	2.667	1.389	F15	6	1.667
C9	3.333	1.556	L16	2.875	1.444	F16	3	1.167
C10	4.333	1.611	L17	3.571	1.619	F17	3.500	1.111
C11	4.333	1.611	L18	4.091	1.424	F18	3.125	1.042
C12	1.750	1.167	L19	2.450	1.267	F19	5	1.167
C13	2.250	1.250	L20	6	1.833	F20	5	1.222
C14	1.750	1.167		3.376 ^a	1.427 ^a	F21	3.350	1.533
C15	1.667	1.111					3.886 ^a	1.328 ^a
C16	2.33	1.278						
	2.437 ^a	1.278 ^a						

^a Среднее значение.

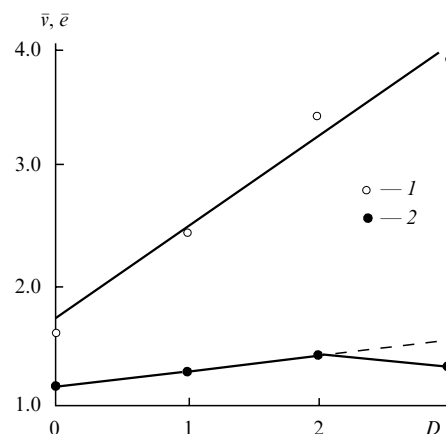


Рис. 14. Зависимость средних индексов сочлененности вершин (1) и ребер (2) от размерности оксоцентрированных комплексов.

пространен, видимо, по той причине, что вовлечение в тетраэдрическую структуру большого числа ребер приводит к чрезмерной концентрации атомов кислорода и понижению стабильности каркаса. Каркасы формируются предпочтительно путем объединения тетраэдров вершинами.

Средние индексы сочлененности вершин и ребер для оксоцентрированных комплексов в целом, рассчитанные по данным, представленными в табл. 11, оказались соответственно равными 3.139 и 1.330. Таким образом, в оксоцентрированных комплексах на основе тетраэдров $[OM_4]$ каждая вершина принадлежит в среднем трем тетраэдрам, а каждое ребро — $1\frac{1}{3}$ тетраэдра.

Отметим, что реберное объединение тетраэдров неизбежно повышает индекс сочлененности их вершин. Так, одно (из шести) поделенное ребро тетраэдра повышает средний индекс сочлененности $\bar{e}$ на $1/6$ и, создав две (из четырех) общие вершины, повышает $\bar{v}$ на 0.5. Если вычесть из v эту долю, обусловленную реберным объединением, то получим следующие значения v для чисто вершинного объединения: I — 1.145, C — 1.603, L — 2.098, F — 2.902. Это еще раз показывает важность вершинного объединения в организации оксоцентрированных каркасов.

VI. Правила объединения оксоцентрированных тетраэдров $[OM_4]$

Описание установленных типов катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров $[OM_4]$ целесообразно завершить правилами, по которым отдельные тетраэдры объединяются в структурный фрагмент.

1. Тетраэдры $[OM_4]$ могут объединяться между собой вершинами (М) и/или ребрами (ММ).

2. Одна вершина может быть поделена более чем между двумя оксоцентрированными тетраэдрами, но как правило, не более чем между восемью тетраэдрами.

3. Одно ребро обычно поделено не более чем между двумя оксоцентрированными тетраэдрами, в исключительных случаях — между тремя тетраэдрами.

4. Объединение тетраэдров $[OM_4]$ вершинами характерно для полиионов любой размерности, объединение ребрами — прежде всего для конечных цепочечных и слоистых структурных единиц, каркасы формируются в основном в результате сочленения тетраэдров вершинами.

Интересной проблемой является выяснение максимального числа тетраэдров, сходящихся в одной вершине. Если назвать «цветком» совокупность тетраэдров («лепестков»), сходящихся в одной вершине, то максимальное число «лепестков» (8) было отмечено в топологически идентичных «цветках» из 4-кратного слоя $L4$, двойного слоя $L20$ и

флюоритоподобного каркаса $F10$. Центральными атомами этих «цветков» являются Bi , Ba и Ce соответственно. Как оказалось, среди известных нам оксоцентрированных комплексов насчитывается 11 топологически различных «цветков» с числом «лепестков» от 5 и выше. Очевидно, что «цветок» с восемью «лепестками» является предельным, добавление к нему еще одного тетраэдра невозможно без образования гранной связи.

Случай сочленения трех тетраэдров по одному ребру, по-видимому, не встречался в кристаллических структурах анионных комплексов с тетраэдрическими структурными единицами, но имеет место в оксоцентрированных каркасах корунда $[O_3Al_2]$ и $[O_{18}Ag_{25}Bi_3]$. В последнем стерические взаимодействия не участвующих в трехкратном реберном сочленении вершин M двух соседних тетраэдров уменьшаются за счет наклона ребра $M-M$ относительно горизонтали. Если одно ребро в тетраэдрических комплексах может быть поделено не более чем между тремя тетраэдрами, то расстояние R между неподеленными вершинами M соседних тетраэдров в точности соответствует длине ребра $M-M$. При объединении в одном ребре четырех тетраэдров (без гранной связи) расстояние R не может быть больше или равно ребру $M-M$ без полной потери тетраэдрической геометрии объединяющихся комплексов.

Примерами соединений, в которых химический состав катионов влияет на топологию оксоцентрированного полииона могут служить $Sn_2O(SO_4)$, $Pb_2O(SO_4)$ (ланаркит), $Cu_2O(SO_4)$ (долерофанит). В первом соединении имеют место островные группы I_6 состава $[O_4Sn_8]$, в ланарките — $C7$ -цепочки $[OPb_2]$, в долерофаните — слои $[OCu_2]$ типа $L10$.

Анализ встречаемости различных структурных единиц на основе тетраэдров $[OM_4]$ показывает, что наиболее распространенными являются комплексы, построенные из конфигурационно и топологически эквивалентных тетраэдров. Это вполне согласуется с пятым правилом Полинга.

VII. Статистика значений длин связей $M-O$ и величин валентных углов $M-O-M$ в комплексах $[OM_4]$

Выше указывалось, что вследствие объединения двух тетраэдров ребрами уменьшается величина противолежащего ему валентного угла. Средние значения валентного угла $M-O-M$, опирающегося на поделенное между двумя тетраэдрами $[OM_4]$ ребро $M-M$, для $M = Cu, Sn, Pb, La$

Таблица 12. Средние значения валентных углов $M-O-M$ в комплексах $[OM_4]$.

Связь	$M-O, \text{\AA}$	$M-O-M, \text{град}$ (см. ^a)		$M-O-M, \text{град}$ (см. ^b)	
		I	II	I	II
$Cu-O$	1.94	93.5 (91.4–95.9)	12	109.6	72
$Sn-O$	2.26	101.8 (98.1–104.4)	3	109.0	6
$Pb-O$	2.33	103.1 (94.4, 98.2–109.2)	83	109.5	120
$La-O$	2.36	104.4 (101.6–107.6)	32	109.4	48
		Среднее значение		109.5	246

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — средние значения углов, в скобках приведены пределы вариаций значений угла в структуре; II — количество учтенных значений.

^a Значения для угла, опирающегося на общее ребро.

^b Значения для всех углов в тетраэдре.

Таблица 13. Значения длин связей $M-O$ для вершин M различной сочлененности в тетраэдрах $[OM_4]$.

Вершина тетраэдра ^a	Количество тетраэдров, сходящихся в одной вершине M	Количество учтенных соединений	Количество учтенных связей	$(M-O)_{\text{ср}}, \text{\AA}$	Пределы вариаций $(M-O), \text{\AA}$
$Cu-O$					
	1	15	43	1.92	1.90–1.95
	2	13	38	1.92	1.86–2.00
	2	10	36	1.94	1.81–2.00
	4	2	8	1.96	1.91–2.02
$Pb-O$					
	1	5	11	2.26	2.18–2.32
	2	5	7	2.25	2.20–2.34
	2	11	38	2.27	2.23–2.32
	3	5	15	2.27	2.19–2.34
	3	3	19	2.35	2.34–2.37
	4	8	33	2.40	2.39–2.41

^a Точкой обозначена вершина сочленения двух тетраэдров, число два у точки означает, что к данному тетраэдру присоединены еще два тетраэдра через вершину; полужирное ребро означает, что к данному тетраэдру присоединен еще один тетраэдр по ребру.

приведены в табл. 12.[‡] Видно, что величина валентного угла $M-O-M$ зависит от размера атома M . Чем больше длина связи $M-O$, тем меньше сокращение угла $M-O-M$. Интересно, что среднее значение $\langle M-O-M \rangle$ для всех рассмотренных M близко к «идеальной» величине — 109.5° . Сокращение одного или нескольких углов $M-O-M$, вызванное наличием общего ребра тетраэдра, компенсируется увеличением валентных углов, опирающихся на неподеленные ребра.

Другой принципиальной особенностью $[OM_4]$ -комплексов является возможность объединения на одном атоме M нескольких тетраэдров $[OM_4]$. В табл. 13 приведены средние значения длин связи $M-O$ для вершин M различной сочлененности в комплексах с $M = Cu, Pb$. Значения $M-O$ для неподеленной вершины M и для вершины M , связывающей два тетраэдра $[OM_4]$, фактически не различаются. При делении ребра $M-M$ и увеличении числа тетраэдров, сходящихся на атоме M , длина связи $M-O$ увеличивается. Для $M = Pb$ при делении вершины между тремя тетраэдрами так, что один тетраэдр связан с двумя ребрами, а с третьим — вершиной (см. табл. 13), значение $M-O$ резко возрастает (2.35 Å). При объединении четырех тетраэдров $[OPb_4]$ одним ребром так, что тетраэдр связан с двумя другими ребрами, а с четвертым — вершиной, длина связи также увеличивается (2.40 Å). Заметим, что в последнем случае при вычислении $M-O$ мы не учитывали слоистые комплексы $[OPb]$ типа $L12$, в которых все вершины тетраэдра $[OPb_4]$ поделены таким образом. Для этих комплексов длина связи $M-O$ составляет в среднем 2.34 Å (24 учтенных связи) (пределы вариаций 2.31–2.36 Å), т.е. величину на 0.06 Å меньшую, чем для

[‡] Для анализа были использованы только данные по $[OM_4]$ -комплексам с одним катионом M .

аналогичных вершин в остальных комплексах. В целом можно сказать, что увеличение числа тетраэдров $[\text{OM}_4]$, сходящихся в одной вершине М, вызывает увеличение длины связи М—О.

VIII. Заключение

В данном обзоре описаны топологические типы структурных единиц на основе оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OM}_4]$. Всего выделено 63 различных $[\text{OM}_4]$ -полиона: 6 островных, 16 цепочечных, 20 слоистых и 21 каркасный. Поскольку целью настоящей работы являлось выявление и топологическая систематика оксоцентрированных комплексов, мы почти не касались анализа геометрических и энергетических характеристик конкретных кристаллических структур и их связи с типом организации тетраэдров $[\text{OM}_4]$ в комплекс. Проиллюстрирована лишь связь физических свойств соединений, содержащих группы $[\text{OM}_4]$, с особенностями объединения этих тетраэдров в комплекс (на примере георгобокита). Продолжением начатых исследований будет детальный анализ длин и углов в различных типах оксоцентрированных комплексов, рассмотрение корреляции структур соединений, описанных с позиций кристаллохимии оксоцентрированных комплексов, со свойствами этих соединений, выявление соотношения традиционного и предложенного методов описания структур, вопросы существования оксоцентрированных комплексов в некристаллических средах, например в газах.

При составлении обзора авторы широко использовали банк структурных данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), безвозмездно предоставленный кафедре кристаллографии Санкт-Петербургского университета профессором Свободного университета Берлина Х.Брадачком. Авторы благодарны профессору П.М.Зоркому за ценные советы, высказанные при обсуждении статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-05-65576), а также секции «Центральная Европа» Российской академии естественных наук.

Литература

1. B.Holmberg. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **30**, 680 (1976)
2. B.Holmberg. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **30**, 797 (1976)
3. L.Bengtsson, B.Holmberg, A.Iverfeldt, M.Maeda, H.Othaki. *Inorg. Chim. Acta*, **146**, 233 (1988)
4. L.Bengtsson, B.Holmberg. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 305 (1989)
5. L.Bengtsson, B.Holmberg. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 317 (1989)
6. L.Bengtsson, F.Frostemark, S.Ulvelund. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1141 (1991)
7. F.Frostemark, L.Bengtsson, B.Holmberg. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2401 (1994)
8. A.I.Boldyrev, P. von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9045 (1991)
9. D.M.Cox, D.J.Trevor, R.L.Whetten, E.A.Rohlfing, A.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4651 (1986)
10. A.I.Boldyrev, I.L.Shamovsky, P. von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6469 (1992)
11. A.I.Boldyrev, J.Simons, P. von R.Schleyer. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 266 (1995)
12. P.J.Ziemann, A.W.Castleman Jr. *Phys. Rev.*, **B46**, 13480 (1992)
13. H.T.Deng, Y.Okada, M.Foltin, A.W.Castleman Jr. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9350 (1994)
14. C.H.Wu, H.Kudo, H.R.Ihle. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1815 (1979)
15. C.H.Wu. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 157 (1987)
16. P.D.Dao, K.I.Petersen, A.W.Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **80**, 563 (1984)
17. E.-U.Wurthwein, P. von R.Schleyer, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6973 (1984)
18. G.B.Kauffman, M.Karbassi, G.Bergerhoff. *J. Chem. Educ.*, **61**, 729 (1984)
19. G.Bergerhoff, J.Paeslack. *Z. Kristallogr.*, **126**, 112 (1968)
20. D.Carre, M.Guittard, S.Jaulmes, A.Mazurier, M.Palazzi, M.P.Pardo, P.Laurelle, J.Flahaut. *J. Solid State Chem.*, **55**, 287 (1984)
21. L.Bengtsson, B.Holmberg. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 351 (1990)
22. K.Sahl. *Z. Kristallogr.*, **132**, 99 (1970)
23. E.Fluegel-Kahler. *Acta Crystallogr.*, **16**, 1009 (1963)
24. H.Effenberger. *Monatsh. Chem.*, **116**, 927 (1985)
25. K.V.Damodaran, K.J.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 57 (1988)
26. B.G.Rao, K.J.Rao, J.Wong. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1173 (1988)
27. B.G.Rao, K.J.Rao, J.Wong. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1179 (1988)
28. G.Davies, M.A.El-Sayed, A.El-Toucky, M.Henary. *Inorg. Chem.*, **25**, 4479 (1986)
29. C.F.George Jr. *Inorg. Chem.*, **27**, 635 (1988)
30. R.E.Norman, N.J.Rose, R.E.Stenkamp. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **45**, 1707 (1989)
31. F.S.Keij, J.G.Haasnoot, A.J.Oosterling, J.Reedijk, C.J.O'Connor, J.H.Zang, A.L.Spek. *Inorg. Chim. Acta*, **181**, 185 (1991)
32. S.Teipel, K.Griesar, W.Haase, B.Krebs. *Inorg. Chem.*, **33**, 456 (1994)
33. L.Chen, S.R.Breese, R.J.Rousseau, S.Wang, L.K.Thompson. *Inorg. Chem.*, **34**, 454 (1995)
34. J.Reim, K.Griesar, W.Haase, B.Krebs. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2649 (1995)
35. R.C.Dickinson, F.T.Helm, W.A.Baker Jr., T.D.Black, W.H.Watson Jr. *Inorg. Chem.*, **16**, 1530 (1977)
36. L.Hiltunen, M.Leskelä, M.Mäkelä, L.Niistö. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **41**, 548 (1987);
37. Ю.А.Симонов, М.А.Ямпольская, М.И.Белинский, А.А.Дворкин. В кн. *Структурные исследования неорганических и органических соединений*. Кишинев, Штиинца, 1985. С.40
38. С.К.Филатов, Т.Ф.Семенова, Л.П.Вергасова. *Докл. АН*, **322**, 536 (1992)
39. С.К.Филатов, Т.Ф.Семенова, Л.П.Вергасова. *Прогр. Университеты России. Геология*, **2**, 16 (1994)
40. С.К.Филатов, С.В.Кривовичев, Т.Ф.Семенова. В кн. *XIII Междунар. Совец. по рентгенографии минер. сырья (Тез. докл.)*. Белгород, 1995. С.35
41. С.В.Кривовичев, С.К.Филатов, Т.Ф.Семенова. В кн. *VII Совец. по кристаллохимии неорг. и коорд. соед. (Тез. докл.)*. Санкт-Петербург, 1995. С.52
42. J.Galy, J.J.Bonnet, S.Andersson. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **33**, 383 (1979)
43. Л.П.Вергасова, С.К.Филатов, Е.К.Серафимова, Т.В.Вараксина. *Зан. Всесоюз. Минер. о-ва*, 459 (1988)
44. T.V.Varaksina, V.S.Fundamensky, S.K.Filatov, L.P.Vergasova. *Mineral. Mag.*, **54**, 613 (1990)
45. F.Scordari, F.Stasi. *Neues Jhrb. Mineral. Abh.*, **161**, 241 (1990)
46. G.L.Starova, S.K.Filatov, V.S.Fundamensky, L.P.Vergasova. *Mineral. Mag.*, **55**, 613 (1991)
47. Л.П.Вергасова, С.К.Филатов, Е.К.Серафимова, Г.Л.Старова. *Докл. АН СССР*, **299**, 961 (1988)
48. K.M.S.Etheredge, S.-J.Hwu. *Inorg. Chem.*, **35**, 5278 (1995)
49. M.Brunel-Laugt, A.Durif, J.Guitel. *J. Solid State Chem.*, **25**, 39 (1978)
50. J.B.Anderson, G.L.Shoomaker, E.Kostiner. *J. Solid State Chem.*, **25**, 49 (1978)
51. H.Effenberger, F.Pertlik. *Monatsh. Chem.*, **117**, 887 (1986)
52. M.Brunel-Laught, J.C.Guitel. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 3465 (1977)
53. M.Staack, Hk.Muller-Buschbaum. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **51**, 1279 (1996)
54. R.D.Shannon, C.Calvo. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1338 (1973)
55. R.W.Birnie, J.M.Hughes. *Am. Mineral.*, **64**, 941 (1979)
56. G.Lundgren, G.Wernfors, T.Yamaguchi. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 2357 (1982)
57. K.Sahl. *Z. Kristallogr.*, **156**, 209 (1981)
58. A.Latrach, B.F.Mentzen, J.Bouix. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 853 (1985)

59. B.F.Mentzen, A.Latrach, J.Bouix, P.Boher, P.Garnier. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 925 (1984)
60. A.Latrach, B.F.Mentzen, J.Bouix. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1081 (1985)
61. K.Kato. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 795 (1979)
62. M.Cooper, F.C.Hawthorn. *Am. Mineral.*, **79**, 550 (1994)
63. R.C.Rouse, P.J.Dunn. *Neues Jhrb. Mineral. Abh.*, 519 (1986)
64. S.Morita, K.Toda. *J. Appl. Phys.*, **55**, 2733 (1984)
65. J.C.Ruckman, R.T.W.Morrison, R.H.Buck. *J. Chem. Soc., Dalton Trans., Inorg. Chem.*, 426 (1972)
66. B.F.Mentzen, A.Latrach, J.Bouix, A.W.Hewat. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 549 (1984)
67. F.Pertlik. *Mineral. Petrol.*, **36**, 85 (1987)
68. A.R.Rae-Smith, A.K.Cheetham, H.Fuess. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **510**, 46 (1984)
69. K.Waltersson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, 1485 (1976)
70. H.-J.Meyer, G.Meyer, M.Simon. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596**, 89 (1991)
71. G.Baud, J.P.Besse, R.Chevalier, M.Gasperin. *J. Solid State Chem.*, **29**, 267 (1979)
72. P.Gall, P.Gougeon. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1915 (1992)
73. S.V.Krивовичев, T.F.Semenova, S.K.Filatov. In *Powder Diffraction and Crystal Chemistry (Abstracts of Reports)*, S.Petersburg, Russia, 1994. P.91
74. С.К.Филатов. *Высокотемпературная кристаллохимия*. Недра, Ленинград. 1990
75. Д.Ю.Пушаровский. *Структура и свойства кристаллов*. Изд-во МГУ, Москва. 1985
76. Ф.Либай. *Структурная химия силикатов*. Мир, Москва, 1988
77. Н.В.Белов. *Очерки по структурной минералогии*. Недра, Москва, 1976
78. П.А.Сандомирский, Н.В.Белов. *Кристаллохимия смешанных анионных радикалов*. Наука, Москва, 1984
79. Э.Партэ. *Некоторые главы структурной неорганической химии*. Мир, Москва, 1993
80. E.Parthé, L.Gelato, B.Chabot, M.Penzo, K.Cenzual, R.Gladyshevskii. In *Typix: Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Vol.1*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993
81. S.V.Krивовичев, S.K.Filatov, T.F.Semenova. *Z. Kristallogr.* **212**, 411 (1997)
82. J.Lima-de-Faria, E.Hellner, F.Liebau, E.Makovicky, E.Parthe. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46**, 1 (1990)
83. R.Hoppe, J.Köhler. *Z. Kristallogr.*, **183**, 77 (1988)
84. A.F.Wells. *Models in Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, New York. 1970
85. A.F.Wells. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39**, 39 (1983)
86. A.F.Wells. *Philos. Trans. Royal Soc. (London)*, **319**, 291 (1986)
87. J.J.de Boer, D.Bright, J.N.Helle. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 3436 (1972)
88. Т.Ф.Семенова, И.В.Рождественская, С.К.Филатов, Л.П.Вергасова. *Докл. АН СССР*, **304**, 427 (1989)
89. Л.П.Вергасова, С.К.Филатов, Е.К.Серафимова, Т.Ф.Семенова. *Докл. АН СССР*, **300**, 1197 (1988)
90. D.Frerichs, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **51**, 25 (1996)
91. R.D.Adams, R.Layland, C.Payen. *Inorg. Chem.*, **34**, 5397 (1995)
92. F.-D.Martin, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **49**, 1137 (1994)
93. L.W.Finger. *Am. Mineral.*, **70**, 197 (1985)
94. P.Smith, S.Garcia-Blanco, L.Rivoir. *Z. Kristallogr.*, **115**, 460 (1961)
95. H.Behm. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 1317 (1983)
96. E.P.Moore, H.Y.Chen, L.H.Brixner, C.M.Foris. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 653 (1982)
97. M.F.Debreuille-Gresse, M.Drache, F.Abraham. *J. Solid State Chem.*, **62**, 351 (1986)
98. T.Schleid, G.Meyer. *J. Less-Comm. Met.*, **127**, 161 (1987)
99. T.Schleid, G.Meyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 231 (1987)
100. T.Schleid, G.Meyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **554**, 118 (1987)
101. N.L.Morrow, L.Katz. *Acta Crystallogr.*, **24**, 1466 (1968)
102. B.Dickens, W.Brown, G.Kruger, J.Stewart. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 2046 (1973)
103. K.Kato, E.Takayama, N.Kimizuka. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 151 (1983)
104. T.Schleid. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 737 (1991)
105. T.Schleid, F.Lissner. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **49**, 340 (1994)
106. C.L.Teske. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **531**, 52 (1985)
107. K.B.Ploetz, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **480**, 149 (1981)
108. K.B.Ploetz, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **37**, 108 (1982)
109. K.B.Ploetz, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **484**, 153 (1982)
110. H.Effenberger. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **34**, 279 (1985)
111. A.Yamashita, A.Kawahara, N.Sasaki. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1483 (1995)
112. F.Mazzi, G.Rossi. *Z. Kristallogr.*, **121**, 243 (1965)
113. F.Mazzi, G.Rossi. *Am. Mineral.*, **65**, 123 (1980)
114. Т.Ф.Семенова, И.В.Рождественская, И.И.Баннова, С.К.Филатов. В кн. *V Вес. Совец. по кристаллохимии неорг. и коорд. соед. (Тез. докл.)*. Владивосток, 1989. С.81
115. M.Waburg, Hk.Müller-Buschbaum. *Monatsh. Chem.*, **117**, 131 (1986)
116. O.Savborg, M.Lundberg. *J. Solid State Chem.*, **57**, 135 (1985)
117. K.Kato, E.Takayama, N.Kimizuka. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 148 (1983)
118. J.Boje, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **618**, 39 (1992)
119. H.L.Keller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **491**, 191 (1982)
120. H.L.Keller. *Angew. Chem.*, **95**, 318 (1983)
121. H.J.Riebe, H.L.Keller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **574**, 191 (1989)
122. H.G.von Schnering, R.Nesper, H.Pelshenke. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **36**, 1551 (1981)
123. R.Edwards, R.D.Gillard, P.A.Williams. *Mineral. Mag.*, **56**, 221 (1992)
124. S.H.Hong, A.Olin. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **28**, 233 (1974)
125. S.H.Hong, A.Olin. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **27**, 2309 (1973)
126. R.C.Rouse, D.R.Peacor. *Am. Mineral.*, **79**, 175 (1994)
127. D.R.Peacor, P.J.Dunn, W.B.Simons, F.J.Wicks, M.Rausdepp. *Can. Mineral.*, **26**, 309 (1988)
128. J.S.Ogden, M.J.Ricks. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1058 (1972)
129. R.K.Khanna, Y.J.Park. *Spectrochim. Acta*, **42A**, 603 (1986)
130. C.F.Baes, R.E.Mesmer. In *The Hydrolysis of Cations*. Wiley, New York, 1978. P.420
131. G.Johansson, A.Olin. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 3197 (1968)
132. C.Ronay, K.Seff. *Zeolites*, **13**, 97 (1993)
133. O.Sävborg. *J. Solid State Chem.*, **57**, 148 (1985)
134. Р.Ф.Клевцова, Л.П.Козеева, П.В.Клевцов. *Изв. АН СССР, Георг. материалы*, **3**, 1430 (1967)
135. E.T.Lance-Gomez, J.M.Haschke. *J. Solid State Chem.*, **35**, 357 (1980)
136. S.Busche, K.Blumh. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **50**, 1854 (1995)
137. S.Münchau, K.Blumh. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **50**, 1151 (1995)
138. J.Schaefer, K.Blumh. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1051 (1994)
139. R.Norrestam, S.Dahl, J.O.Bovin. *Z. Kristallogr.*, **187**, 201 (1989)
140. R.Norrestam, M.Kritikos, K.Nielsen, I.Sotofte, N.Thorup. *J. Solid State Chem.*, **111**, 217 (1994)
141. Y.Takeuchi, T.Kogure. *Z. Kristallogr.*, **200**, 161 (1992)
142. Y.Takeuchi, T.Watanabe, T.Ito. *Acta Crystallogr.*, **3**, 98 (1950)
143. В.И.Мокеева. *Геохимия*, 975 (1968)
144. Y.Takeuchi. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **66**, 1624 (1955)
145. M.Federico. *Periodica di Mineral.*, **26**, 191 (1957)
146. R.Norrestam, J.-O.Bovin. *Z. Kristallogr.*, **181**, 135 (1987)
147. Y.Takeuchi, N.Haga, T.Kato, Y.Miura. *Can. Mineral.*, **16**, 475 (1978)
148. J.A.Konnert, D.E.Appleman, J.R.Clark, L.W.Finger, T.Kato, Y.Miura. *Am. Mineral.*, **61**, 116 (1976)
149. Н.А.Ямянова, М.А.Симонов, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **238**, 1094 (1978)
150. K.Blumh, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **582**, 15 (1990)
151. D.A.Perkins, J.P.Attfield. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 229 (1991)
152. P.C.Burns, M.A.Cooper, F.C.Hawthorne. *Can. Mineral.*, **32**, 397 (1994)
153. S.Busche, K.Blumh. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **50**, 1450 (1995)
154. S.Jaulmes, A.Mazurier, M.Guittard. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 1594 (1983)

155. K.Kato. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 57 (1982)
156. K.Kato, K.Hirota, Y.Kanke, A.Sato, K.Ohsumi, T.Takase, M.Uchida, O.Jarchow, K.Friese, G.Adiwidjaja. *Z. Kristallogr.*, **210**, 188 (1995)
157. J.Dugue, T.Vovan, J.Villers. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 1291 (1980)
158. M.J.Buerger, V.Venkatakrishnan. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 1201 (1972)
159. L.A.Harris, H.L.Yakel. *Acta Crystallogr.*, **22**, 354 (1967)
160. J.P.Attfield, J.F.Clarke, D.A.Perkins. *Physik*, **180**, 581 (1992)
161. Н.А.Ямнова, Д.Ю.Пушаровский, С.В.Малинко. *Кристаллография*, **33**, 349 (1988)
162. А.А.Бровкин, Е.В.Польшин, В.С.Бровкина, Ю.М.Новоселов. *Кристаллография*, **23**, 107 (1978)
163. В.Мооре, Т.Араки. *Am. Mineral.*, **59**, 985 (1974)
164. R.Norrestam, M.Kritikos, A.Sjödin. *J. Solid State Chem.*, **114**, 311 (1995)
165. A.Utzolino, K.Bluhm. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **50**, 1146 (1995)
166. A.Utzolino, K.Bluhm. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **50**, 1653 (1995)
167. Р.К.Расцветаева, В.И.Симонов, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **197**, 81 (1971)
168. Р.К.Расцветаева, М.И.Сирота, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **20**, 259 (1975)
169. Р.К.Расцветаева. *Кристаллография*, **31**, 1070 (1986)
170. Р.К.Расцветаева. *Зап. Всесоюз. минер. о-ва*, **1988**, 696 (1988)
171. Р.К.Расцветаева, В.И.Андрянов. *Кристаллография*, **31**, 82 (1986)
172. А.Д.Халилов. *Минерал. журн.*, **11**, 19 (1989)
173. Ю.-Т.Ли, В.И.Симонов, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **167**, 566 (1966)
174. M.Mellini. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **30**, 249 (1982)
175. Р.П.Шиббаева, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **146**, 897 (1962)
176. Р.Ф.Смирнова, И.М.Руманова, Н.В.Белов. *Зап. Всесоюз. минер. о-ва*, **84**, 159 (1955)
177. S.Saburi, A.Kawahara, C.Henmi, T.Kusachi, K.Kihara. *Mineral. J. (Jpn)*, **8**, 286 (1977)
178. В.И.Симонов, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **130**, 1333 (1960)
179. M.Mellini. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **28**, 99 (1981)
180. L.Gastaldi, D.Carre, M.P.Pardo. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 2365 (1982)
181. M.Lebanc, G.Ferey. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 15 (1990)
182. С.В.Кривовичев, Т.Ф.Семенова, И.В.Баннова, И.В.Рождественская, С.К.Филатов. В кн. *VII Совец. по кристаллохимии неорг. и коорд. соед. (Тез. докл.)*. Санкт-Петербург, 1995. С.27
183. L.Kihlborg, R.Norrestam, B.Olivecrona. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27**, 2066 (1971)
184. L.Kihlborg, R.Norrestam. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 3097 (1972)
185. L.Bald, R.Gruen. *Naturwissenschaften*, **68**, 39 (1981)
186. В.П.Балко, В.В.Бакакин. *Журн. структ. химии*, **16**, 837 (1975)
187. V.Aurivillius. *Chem. Scr.*, **11**, 208 (1977)
188. F.Bosselet, B.F.Mentzen, J.Bouix. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1329 (1985)
189. Л.П.Вергасова, С.К.Филатов, М.Г.Горская, В.В.Ананьев, А.С.Шаров. *Зап. Всесоюз. минер. о-ва*, **1989**, 70 (1989)
190. M.G.Gorskaya, S.K.Filatov, I.V.Rozhdestvenskaya, L.P.Vergasova. *Mineral. Mag.*, **52**, 411 (1992)
191. M.G.Gorskaya, L.P.Vergasova, S.K.Filatov, D.V.Rolich, V.V.Ananiev. *Зап. Всесоюз. минер. о-ва*, 95 (1995)
192. Л.П.Вергасова, С.К.Филатов, Е.К.Серафимова, Г.Л.Старова. *Докл. АН СССР*, **275**, 714 (1984)
193. H.Effenberger, J.Zemann. *Mineral. Mag.*, **48**, 541 (1984)
194. Г.Л.Старова, С.В.Кривовичев, И.И.Баннова, Л.П.Вергасова, С.К.Филатов, А.Велиш, В кн. *VII Совец. по кристаллохимии неорг. и коорд. соед. (Тез. докл.)*. Санкт-Петербург, 1995. С.39
195. W.Krause, H.Effenberger, F.Brandstatter. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1313 (1995)
196. K.Mereiter. *Fortschr. Mineral.*, **59**, 126 (1981)
197. K.Mereiter. *Tschermaks miner. petrogr. Mitt.*, **30**, 129 (1982)
198. H.N.Otto. *Z. Kristallogr.*, **149**, 197 (1979)
199. J.Boje, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 521 (1993)
200. K.-A.Wilhelmi, E.Lagerwall, O.Muller. *Acta Chem. Scand.*, **24**, 3406 (1970)
201. H.Mattfeld, G.Meyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 85 (1994)
202. O.Gabrielson. *Ark. Mineral. Geol.*, **2**, 299 (1958)
203. H.Vincent, G.Perrault. *Bull. Soc. franç. miner. cristallogr.*, **94**, 323 (1971)
204. V.Kramer, E.Post. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 407 (1985)
205. J.J.Finney, E.J.Graeber, A.Rosenzweig, R.D.Hamilton. *Mineral. Mag.*, **41**, 357 (1977)
206. J.Huang, Q.Gu, A.W.Sleight. *J. Solid State Chem.*, **105**, 599 (1993)
207. G.Baud, J.P.Besse, R.Chevalier, M.Gasparin. *J. Solid State Chem.*, **38**, 186 (1981)
208. J.P.Besse, M.Bolte, G.Baud, R.Chevalier. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, 3045 (1976)
209. Н.Г.Шумятская, А.А.Воронков, В.В.Илюхин, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **21**, 705 (1969)
210. Н.Г.Шумятская, В.В.Илюхин, А.А.Воронков, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **185**, 1289 (1969)
211. M.Palazzi, S.Jaulmes. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37**, 1340 (1981)
212. V.Aurivillius. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **41**, 415 (1987)
213. A.Watanabe, S.Horiuchi, H.Kodama. *J. Solid State Chem.*, **67**, 333 (1987)
214. M.C.Cadee, G.C.Verschoor, D.J.W.Ijdo. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 921 (1983)
215. H.Vinek, H.Vollenkle, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **101**, 275 (1970)
216. M.C.Cadee, D.J.W.Ijdo, G.Blasse. *J. Solid State Chem.*, **41**, 39 (1982)
217. A.Teichert, Hk.Müller-Buschbaum. *J. Alloys Compd.*, **182**, 19 (1992)
218. C.W.Burnham. *Z. Kristallogr.*, **118**, 337 (1963)
219. P.H.Ribbe. *Rev. Mineral.*, **5**, 189 (1982)
220. V.Agonov, A.Kahn, D.Michel, M.Perez, Y.Jorba. *J. Solid State Chem.*, **62**, 397 (1986)
221. J.Barbier. *Z. Kristallogr.*, **210**, 19 (1995)
222. E.Bonaccorsi, S.Merlino, M.Pasero. *Z. Kristallogr.*, **187**, 133 (1989)
223. M.J.Buerger, V.Venkatakrishnan. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **71**, 4348 (1974)
224. M.P.Machin, P.Suesse. *Neues Jhrb. Mineral. Monatsh.*, 435 (1974)
225. D.G.van Derveer, G.H.Swhart, P.K.Sen Gupta, E.S.Grew. *Am. Mineral.*, **78**, 195 (1993)
226. E.Cannillo, F.Mazzi, J.H.Fang, P.D.Robinson, Y.Ohya. *Am. Mineral.*, **56**, 427 (1971)
227. E.Bonaccorsi, S.Merlino, M.Pasero. *Eur. J. Mineral.*, **2**, 203 (1990)
228. О.В.Якубович, Ю.А.Малиновский, В.О.Поляков. *Кристаллография*, **35**, 1388 (1990)
229. R.J.Dunn, R.C.Rouse. *Am. Mineral.*, **70**, 845 (1985)
230. J.Schaefer, K.Bluhm. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1583 (1994)
231. H.Effenberger. *Monatsh. Chem.*, **117**, 1099 (1986)
232. Г.Л.Старова, С.В.Кривовичев, В.С.Фундаменский, С.К.Филатов. *Mineral. Mag.*, **61**, 441 (1997)
233. Г.Л.Старова, В.С.Фундаменский, С.В.Кривовичев, С.К.Филатов. В кн. *VII Совец. по кристаллохимии неорг. и коорд. соед. (Тез. докл.)*. Санкт-Петербург, 1995. С.40
234. Р.Р.Шувалов, Т.Ф.Семенова, С.К.Филатов, И.И.Баннова. В кн. *VII Совец. по кристаллохимии неорг. и коорд. соед. (Тез. докл.)*. Санкт-Петербург, 1995. С.26
235. W.H.Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **2**, 60 (1949)
236. H.A.Eick. *Acta Crystallogr.*, **13**, 161 (1960)
237. W.H.Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **4**, 231 (1951)
238. P.Conflant, J.-C.Boivin, D.Thomas. *J. Solid State Chem.*, **35**, 192 (1980)
239. H.Effenberger, R.Miletich. *Z. Kristallogr.*, **210**, 421 (1995)
240. G.B.Deacon, B.M.Gatehouse, G.N.Ward. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 1178 (1994)
241. T.Schleid. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 1015 (1992)
242. J.Dugue, T.Vovan, J.Villers. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 1294 (1980)
243. H.-L.Keller, R.Langer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 977 (1994)
244. A.Pring, B.M.Gatehouse, W.D.Birch. *Am. Mineral.*, **75**, 1421 (1990)
245. R.Norrestam, S.Hansen. *Z. Kristallogr.*, **191**, 105 (1990)
246. Р.П.Шиббаева, В.И.Симонов, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **8**, 506 (1963)

247. М.Б.Хейров, К.С.Мамедов, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **150**, 162 (1963)
248. В.И.Симонов, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **4**, 163 (1959)
249. С.М.Скшат, В.И.Симонов. *Кристаллография*, **10**, 591 (1965)
250. А.Н.Чернов, В.В.Илюхин, Б.А.Максимов, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **16**, 87 (1971)
251. Э.Канилло, Ф.Мацци, Дж.Росси. *Кристаллография*, **16**, 1167 (1971)
252. P.Boher, P.Garnier, J.R.Gavarri, A.W.Hewat. *J. Solid State Chem.*, **57**, 343 (1985)
253. R.C.Rouse, D.R.Peacor, P.J.Dunn, A.J.Criddle, C.J.Stanley, J.Innes. *Am. Mineral.*, **73**, 643 (1988)
254. F.J.Ewing. *J. Chem. Phys.*, **3**, 420 (1935)
255. P.P.Reichert, Y.W.Jacque. *J. Chem. Phys.*, **14**, 495 (1946)
256. I.A.Fanariotis, P.J.Rentzeperis. *Z. Kristallogr.*, **180**, 189 (1987)
257. M.Gillberg. *Ark. Mineral. Geol.*, **2**, 565 (1961)
258. J.Ketterer, V.Kraemer. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1031 (1985)
259. L.G.Sillen, L.Melander. *Z. Kristallogr.*, **103**, 420 (1941)
260. A.M.Kusainova, P.S.Berdonov, L.G.Akselrud, L.N.Kholodkovskaya, V.A.Dolgikh, B.A.Popovkin. *J. Solid State Chem.*, **112**, 189 (1994)
261. R.C.Rouse, P.J.Dunn. *J. Solid State Chem.*, **57**, 389 (1985)
262. A.Lagercrantz, L.G.Sillen. *Ark. Kemi, Mineral. Geol.*, **25**, 1 (1948)
263. B.Aurivillius. *Ark. Kemi, Mineral. Geol.*, **26**, 1 (1948)
264. Е.И.Доломанова, В.М.Сендерова, М.Т.Янченко. *Докл. АН СССР*, **146**, 680 (1962)
265. F.A.Bannister, M.H.Hey. *Mineral. Mag.*, **24**, 49 (1935)
266. F.Pertlik, J.Zemann. *Fortschr. Mineral.*, **60**, 162 (1982)
267. F.Theobald, A.Laarif, A.W.Hewat. *Ferroelectr.*, **56**, 219 (1984)
268. J.Zemann. *Beitr. Miner. Petrogr.*, **5**, 139 (1956)
269. R.W.Wolfe, R.E.Newham, M.I.Kay. *Solid State Commun.*, **7**, 1797 (1969)
270. V.Synecek, L.Zak. *Czech. J. Phys.*, **10**, 195 (1960)
271. R.J.Hill. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **41**, 1281 (1985)
272. H.J.Riebe, H.L.Keller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **566**, 62 (1988)
273. R.C.Rouse, P.J.Dunn. *Neues Jhrb. Mineral. Monatsch.*, **1985**, 127 (1985)
274. C.Langecker, H.L.Keller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1229 (1994)
275. Ю.Н.Сафьянов, Р.И.Бочкова, В.В.Илюхин. *Кристаллография*, **29**, 56 (1984)
276. B.Aurivillius. *Chem. Scr.*, **27**, 397 (1987)
277. В.А.Долгих, Л.Н.Холодковская. *Журн. неорг. химии*, **37**, 970 (1992)
278. R.Restori, D.Schwarzenbach. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **42**, 201 (1986)
279. R.Arpe, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **32**, 380 (1977)
280. A.Ferrari. *Gazz. Chim. Ital.*, **56**, 630 (1926)
281. B.Aurivillius. *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1823 (1964)
282. B.Dannecker, G.Thiele. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **41**, 1363 (1986)
283. B.Ech-Chaned, F.Jeannot, B.Malaman, C.Gleitner. *J. Solid State Chem.*, **74**, 47 (1988)
284. B.Ech-Chaned, F.Jeannot, B.Malaman, C.Gleitner. *J. Solid State Chem.*, **86**, 195 (1990)
285. M.A.Subramanian, S.Aravamudan, G.V.Subba Rao. *Prog. Solid State Chem.*, **15**, 55 (1983)
286. J.Pannetier, J.Lucas. *Mater. Res. Bull.*, **5**, 797 (1970)
287. Н.В.Белов, А.А.Годовиков, В.В.Бакакин. В кн. *Очерки по теоретической минералогии*. Наука, Москва, 1982. С.152
288. D.A.Stephenson, P.B.Moore. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**, 1518 (1968)
289. O.Garcia-Martinez, R.M.Rojas, E.Vila, J.L.Martin de Vidales. *Solid State Ion.*, **63**, 442 (1993)
290. E.H.Kisi, M.M.U.Elcombe. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **45**, 1867 (1989)
291. G.Aminoff. *Z. Kristallogr.*, **62**, 113 (1925)
292. R.Masse, I.Tordjman, A.Durif. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **9**, 631 (1986)
293. N.E.Brese, M.O'Keeffe, B.L.Ramakrishna, R.B.von Dreele. *J. Solid State Chem.*, **89**, 184 (1990)
294. C.Stalhandske. *Cryst. Struct. Commun.*, **11**, 1543 (1982)
295. H.Effenberger. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 2644 (1991)
296. C.T.Prewitt, R.D.Shannon, D.B.Rogers. *Inorg. Chem.*, **10**, 719 (1971)
297. S.I.Okamoto, T.Ito. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 1774 (1972)
298. B.U.Koehler, M.Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **543**, 73 (1986)
299. T.Ishiguro, N.Ishizawa, N.Mizutani, M.Kato. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39**, 564 (1983)
300. Ю.Д.Кондрашев. *Кристаллография*, **3**, 696 (1958)
301. J.Schaefer, K.Bluhm. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1578 (1994)
302. O.Savborg. *J. Solid State Chem.*, **57**, 154 (1985)
303. M.Wolczyr, L.Kepinski. *J. Solid State Chem.*, **99**, 409 (1992)
304. H.Dachs. *Z. Kristallogr.*, **107**, 370 (1956)
305. P.Mouron, P.Odier, J.Choisnet. *J. Solid State Chem.*, **60**, 87 (1985)
306. D.Michel, A.Kahn. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 1437 (1982)
307. F.Abraham, J.Trehoux, D.Thomas. *J. Less-Comm. Met.*, **63**, 57 (1979)
308. G.R.Facer, M.M.Elcombe, B.J.Kennedy. *Aust. J. Chem.*, **46**, 1897 (1993)
309. F.Abraham, D.Thomas. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1975**, 25 (1975)
310. J.A.Hriljac, R.D.Brown, A.K.Cheetham, L.C.Satek. *J. Solid State Chem.*, **84**, 289 (1990)
311. E.N.Maslen, V.A.Streltsov, N.R.Streltsova, N.Ishizawa, Y.Satow. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **49**, 937 (1993)
312. A.Bystrom, L.Evers. *Acta Chem. Scand.*, **4**, 613 (1950)
313. M.Jansen, M.Bortz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **579**, 123 (1989)
314. H.Szillat, C.L.Teske. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1307 (1994)
315. M.Bortz, M.Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1446 (1993)
316. M.Bortz, M.Jansen. *Angew. Chem.*, **103**, 841 (1991)
317. H.-J.Riebe, H.-L.Keller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **571**, 139 (1989)

TYPES OF CATIONIC COMPLEXES BASED ON OXO-CENTERED TETRAHEDRA [OM₄] IN CRYSTAL STRUCTURES OF INORGANIC COMPOUNDS

S.V.Krivovichev, S.K.Filatov, T.F.Semenova

St. Petersburg State University, Department of Geology

7/9, Universitetskaya nab., 190034 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)218-9079

Crystal structures of inorganic compounds containing cationic complexes with oxygen atoms inside a tetrahedron of metal atoms, or oxygen-centered groups [OM₄], are reviewed. Types of a linkage of [OM₄] tetrahedra into the structures were analysed, and a number of the differently built cationic complexes were identified. Rules for a linkage of [OM₄] tetrahedra were formulated, and a detailed systematics of the cationic complexes in inorganic crystals was derived on their ground. A formation and a linkage of oxo-centered tetrahedra in most of the crystal structures were considered for a first time. Statistics of bond distances and bond angles in [OM₄] tetrahedra was discussed.

Bibliography — 317 references.

Received 11th September 1997