

На правах рукописи

Закуткин Юрий Александрович

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СИСТЕМАТИКА  
БЕЗВОДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ ТРЕУГОЛЬНЫЕ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ  
ОКСОАНИОНЫ**

**02.00.01 - неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

*Заку*

Самара  
2004

Работа выполнена на кафедре неорганической химии  
Самарского государственного университета

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Блатов Владислав Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Демьянец Людмила Николаевна

доктор химических наук Сергиенко Владимир Семенович

Ведущая организация:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится 3 ноября 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.218.04 при Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Самарского государственного университета.

Автореферат разослан, 27 сентября 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Бахметьева Л.М.

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы.** В настоящее время накоплен обширный материал по строению неорганических соединений, и одной из важнейших задач кристаллохимии является поиск корреляций между их составом, структурой и свойствами. Нахождение таких корреляций позволит предсказывать строение веществ с нужными свойствами, а также выявлять соединения с ценными сочетаниями физико-химических и кристаллографических характеристик.

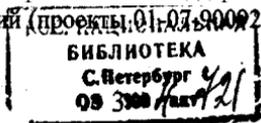
Неорганические соединения с треугольными и тетраэдрическими оксоанионами широко распространены в природе в качестве породообразующих минералов и обладают важными практическими свойствами. Для веществ этого класса до сих пор в рамках единой схемы не исследована взаимосвязь их химического состава и кристаллической структуры. Кроме того, для большинства из них не установлены структурно-генетические связи с другими классами неорганических соединений. Как правило, их систематику проводят на основе сравнения геометрических моделей кристаллических структур, что не позволяет находить соответствия при существенном геометрическом искажении.

Прогресс в решении указанных проблем может быть достигнут с помощью разработанных в последнее десятилетие компьютерных геометрико-топологических методов кристаллохимического анализа, позволяющих обрабатывать большие массивы кристаллоструктурной информации и находить родство в строении соединений, системы межатомных связей в которых не являются полностью изоморфными или имеют существенные геометрические искажения. Анализ неорганических соединений с треугольными и тетраэдрическими оксоанионами с помощью указанных методов является первым примером их масштабного применения.

**Цель работы заключается:**

- в создании единой классификации структур безводных неорганических солей  $M_3(LO_3)_2$  и  $M_3(TO_4)_2$ , содержащих треугольные  $LO_3$  ( $L=B, C, N$ ) или тетраэдрические  $TO_4$  ( $T=Si, Ge, P, As, S, Se, Mo, Cl, Br, I$ ) оксоанионы и одноатомные катионы  $M$ ;
- в формулировке геометрико-топологических закономерностей кристаллического строения соединений указанного класса;
- в установлении структурно-топологического родства соединений  $M_3(LO_3)_2$  и  $M_3(TO_4)_2$  с бинарными неорганическими соединениями  $A_3X_2$  и в выявлении факторов, обуславливающих их сходство на различных уровнях детализации кристаллического строения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 01-07-90092, 16861 и 03-02-06256).



**Основными новыми научными результатами и положениями**, которые автор выносит на защиту, являются:

- совокупность впервые полученных данных по топологии кристаллических структур безводных неорганических солей  $M_y(LO_3)_z$  и  $M_y(TO_4)_z$ , содержащих треугольные  $LO_3$  ( $L=B, C, N$ ) или тетраэдрические  $TO_4$  ( $T=Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I$ ) оксоанионы;
- единая систематика указанных соединений на основе концепции топологического типа, демонстрирующая структурное родство соединений, содержащих химически различные атомы  $M, L$  и  $T$ ;
- установленные взаимосвязи между особенностями кристаллического строения безводных неорганических солей и бинарных неорганических соединений состава  $A_yX_z$ ;
- зависимость между размером и зарядом катионов  $M$ , треугольных и тетраэдрических оксоанионов и их способностью формировать кристаллические структуры с определенной топологией.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что найденные корреляции «химический состав-структура кристалла» могут быть использованы для поиска и обоснования структурного родства неорганических веществ и материалов (в том числе породообразующих минералов) различного химического и стехиометрического состава. Успешно апробированные новые принципы кристаллохимической систематики могут быть применены для классификации других неорганических соединений и выявления общих принципов их структурной организации.

**Апробация работы и публикации.** Результаты диссертационной работы представлялись на II и III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2000, 2003 г.), III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001 г.), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г.), XIX Конгрессе и генеральной ассамблее международного союза кристаллографов (Женева, 2002 г.), а также на ежегодных научных конференциях Самарского государственного университета. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 6 статей в журналах «Журнал структурной химии», «Журнал неорганической химии», «Zeitschrift für Kristallographie», «Acta Crystallographica» и тезисы 5 докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованных источников (127 наименований) и приложения. Текст диссертации изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 47 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость работы, сформулирована цель работы, приведены основные новые научные результаты и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертационной работы представляет собой обзор литературы и состоит из двух частей. В *первой части* дана краткая характеристика особенностей строения кристаллических структур безводных неорганических соединений  $M_y(\text{Шз})_2$  и  $M_y(\text{ТО}_4)_z$ , содержащих треугольные  $\text{BO}_3$  ( $L=\text{B, C, N}$ ) или тетраэдрические  $\text{TO}_4$  ( $T=\text{Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I}$ ) оксоанионы и одноатомные катионы  $M$ . Кроме того, рассмотрены примеры их структурного родства с другими классами неорганических соединений в рамках следующих моделей:

- модель представления кристаллической структуры в виде графа атомной сетки, в которой атомы объединены в трехмерный каркас посредством химических связей;

- модель представления кристаллической структуры в виде пространственной упаковки атомов или ионов (ионно-атомной *матрицы* [1]). В этом случае анализируемые структурные единицы могут быть не связаны между собой химически и даже не касаться друг друга (не образовывать прямых контактов).

Анализ литературных источников позволил выделить следующие варианты структурного родства:

- между неорганическими солями с одним типом оксоаниона;
- между неорганическими солями, производными от разных кислот;
- между неорганическими солями  $M_y(\text{Шз})_2$  или  $M_y(\text{ТО}_4)_z$  и бинарными соединениями состава  $A_xX_z$ ;
- в структурной организации отдельных компонент указанных соединений (в частности, в способах упаковки атомов кислорода оксоанионов или в пространственном расположении самих оксоанионов).

Современные работы по кристаллоструктурной тематике содержат, как правило, подробную информацию о межатомных расстояниях, валентных углах и координационных числах (КЧ), взаимной ориентации различных атомных фрагментов, или, иначе говоря, стереохимическое описание атомов и многоатомных структурных группировок. Однако, как показывает обзор, на глобальном уровне, на уровне организации кристалла как целого, закономерности их строения выявляются достаточно редко. Недостаточно информации в литературе и по описанию структурного родства, структурно-генетических связей между соединениями. В большинстве современных работ по сравнительному кристаллохимическому анализу поиск структурных

аналогов проводится на основе сопоставления геометрических моделей кристаллических структур, что порождает неоднозначность в выводах.

Во второй части рассмотрены наиболее известные классификационные схемы кристаллохимии, которые разбиты на следующие группы:

1) Схемы, не учитывающие особенности кристаллической структуры вещества. Такие классификации появились еще в глубокой древности и основывались на сходстве внешних признаков минералов, таких как цвет, твердость, плотность, форма кристаллов и т.д. Позднее, с развитием методик химического анализа, появились классификации химических соединений по химическому составу. В современной кристаллохимии данные классификационные схемы используются редко.

2) Схемы, учитывающие геометрические свойства кристаллической структуры. Одной из наиболее распространенных в данной группе является классификация по структурным типам. Описание структурного типа ограничивается указанием КЧ атомов, формы координационных полиэдров и способов их сочленения, т.е. локальных топологических характеристик. Однако нерешенной остается проблема описания топологии кристаллической структуры в целом.

3) Схемы, учитывающие топологические свойства кристаллической структуры. В последнее время классификации неорганических соединений, основанные на топологических свойствах кристаллической структуры, получают все большее распространение. С химической точки зрения они являются наиболее естественными, так как оперируют характеристиками системы межатомных связей, формирующих кристалл. Между тем, во многих случаях, авторы описывают лишь топологию катионного остова, оставляя без внимания топологию кристаллической структуры в целом.

В нашей работе особое внимание уделено топологическому методу классификации, основанного на концепции «свернутого» графа [2] и позволяющего проводить как полное описание топологии кристаллической структуры, так и отдельных ее составляющих (ионно-атомных матриц). Важнейшим средством описания топологических свойств кристаллической структуры являются *координационные последовательности* атомов [3], каждая из которых представляет собой набор чисел  $\{Ш_k\}$ , где  $N_k$  — число атомов в  $k$ -ой координационной сфере данного атома структуры. Соединения, образованные топологически одинаковыми сетками межатомных связей, независимо от химического состава и симметрии их кристаллов, в [2] рассматривались в качестве представителей одного *топологического типа*.

Для реализации данного метода кристаллохимической классификации в [2] была разработана программа IsoTest, включенная в состав комплекса программ для многоцелевого кристаллохимического анализа TOPOS [4] и позволяющая проводить автоматическое сравнение топологии для больших

групп химически разнородных соединений. Кроме того, программа IsoTest может быть использована для определения типа упаковки частиц (атомов, молекул, ионов), образующих некоторую матрицу в рассматриваемой структуре. Атомы, не входящие в эту матрицу, не учитываются при построении «свернутого» графа структуры. Так как атомы матрицы в ряде случаев не образуют химических связей друг с другом, то для восстановления связности такого «неполного» графа нужно учитывать невалентные (слабые ионные или ван-дер-ваальсовы) контакты между ними. Рассчитанные координационные последовательности для матриц, входящих в состав «свернутого» графа, следует сравнить с наборами  $\{Nk\}$ , характерными для известных типов упаковок (например, плотнейших). В результате можно установить тип упаковки, соответствующий выбранной матрице, а также осуществлять поиск плотноупакованных структур при любой степени искажения кристаллической решетки.

Вторая глава посвящена методическим аспектам работы и состоит из трех частей. В *первой части* кратко охарактеризованы объекты исследования, в качестве которых был выбран описанный в первой главе класс безводных неорганических ортоструктур  $M_y(LOz)_2$  и  $M_y(TO4)_z$ , содержащих изолированные оксоанионы (ортогруппы). Рассматривали только соединения с полностью определенной структурой, не содержащие статистически разупорядоченных атомов L (L=B, C, N), T (T=Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I) или O. В результате были изучены структуры 419 веществ (табл. 1), информация по которым была взята из базы данных по неорганическим структурам (ICSD, версия 2001/1) [5].

Таблица 1

Количество изученных соединений в различных классах ортоструктур

Соединения	Общее количество	Число топологических типов	Число ортоструктур, для которых найдены аналоги среди бинарных соединений	
			«Серый» изоморфизм	Частичная изотипность
Бораты	26	14	0	13
Карбонаты	25	13	0	21
Нитраты	24	12	0	17
Ортосиликаты	31	17	6	12
Ортогерманаты	21	10	10	7
Ортофосфаты	82	44	18	22
Ортоарсенаты	38	27	7	10
Сульфаты	56	25	3	46
Селенаты	16	10	0	11
Простые ортомолибдаты	23	13	0	11
Двойные ортомолибдаты	49	36	0	19
Перхлораты	20	9	0	15
Перброматы	3	2	0	2
Периодаты	5	3	3	0

Кроме того, для проведения сравнительного анализа средствами программного комплекса TOPOS была создана база данных по структуре 2920 соединений состава  $A_nX_m$ .

Во второй части рассмотрены программные средства и методы исследования, использованные в работе. Сравнительный анализ и классификацию соединений проводили с помощью комплекса прикладных программ TOPOS [4], алгоритм включал следующие стадии:

1. Расчет матрицы смежности для атомной сетки каждой структуры с помощью программы AutoCN [4]. На этой стадии учитывали только прочные катион-анионные взаимодействия, которым отвечали «основные»<sup>1</sup> грани полиэдров Вороного-Дирихле атомов с телесными углами  $n > 5\%$  от полного телесного угла  $4\pi$  стерадиан.

2. Расчет координационных последовательностей  $\{N_k\}$  для всех кристаллографических сортов атомов каждой структуры на глубину  $k=3$  и их сравнение с помощью программы IsoTest [2]. На этой стадии проводили классификацию ортоструктур по признаку сходства графов их атомных сеток и отнесение их к одному топологическому типу (рис. 1).

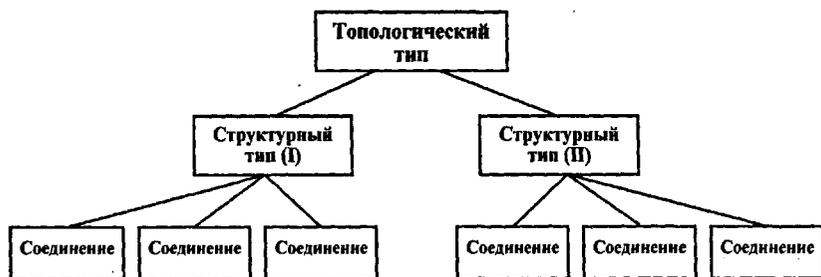


Рис. 1. Схема классификации исследуемых соединений по топологическим типам.

3. Сравнение рассчитанных  $\{N_k\}$  для топологических типов ортоструктур и бинарных соединений. При помощи программы IsoTest [2] все 2920 бинарных соединений были распределены по 1134 топологическим типам, из которых наиболее представительными (с частотой встречаемости более 0.5%) оказались типы, приведенные в табл. 2.

<sup>1</sup> "Основная" грань полиэдра Вороного-Дирихле разделяет пару атомов, причем отрезок, соединяющий атомы, пересекает эту грань.

Таблица 2

Родоначальники наиболее представительных топологических типов среди 2920 каркасных бинарных соединений

Родоначальник топологического типа	Число структурных типов	Число соединений
NaCl	31	299
FeS (NiAs)	20	101
CaF <sub>2</sub> (флюорит)	9	71
ZnS (сфалерит)	10	51
TiO <sub>2</sub> (рутил)	12	50
ReO <sub>3</sub>	18	47
USi <sub>2</sub>	1	47
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	40
FeS <sub>2</sub> (пирит)	4	37
CsCl	8	36
PbCl <sub>2</sub>	1	30
CaC <sub>2</sub>	2	30
FeS <sub>2</sub> (марказит)	3	27
Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	1	26
ThSi <sub>2</sub>	2	26
GdO <sub>2</sub>	9	24
ZnS (вюртцит)	3	21
LaF <sub>3</sub>	5	18

Сходство атомных сеток в структурах анализировали на двух уровнях топологического родства, соответствующих различным уровням детализации кристаллического строения. *Первый* уровень проявляется в «сером» *изоморфизме* графов рассматриваемых соединений, то есть топологической эквивалентности, по крайней мере, двух сортов атомов в структуре, которые соответствуют одному сорту атомов в структуре бинарного соединения. *Второй* уровень может быть рассмотрен как случай *частичной изотипности* [2] исследуемых соединений и соединений состава  $A_nX_z$  и представлен следующими схемами топологического соответствия:

а) для соединений, содержащих треугольные оксоанионы:  $M \leftrightarrow A$  (или X);  $LO_3 \leftrightarrow X$  (или A).

б) для соединений, содержащих тетраэдрические оксоанионы:  $M \leftrightarrow A$  (или X);  $TO_4 \leftrightarrow X$  (или A).

В этих случаях химическое соответствие ортоструктур бинарному соединению достигается стягиванием атомов кислорода к L- или T-атомам и представлением L-треугольников и T-тетраэдров в виде бесструктурных частей, что позволяет описать ортоструктуры  $M_y(LO_3)_z$  и  $M_y(TO_4)_z$  в виде квазибинарных соединений  $M_y[L]_z$  и  $M_y[T]_z$ , соответственно.

4. Анализ топологии ионной матрицы в структурах исследуемых соединений. На этой стадии была использована методология построения графа

атомной упаковки [2], который в данной работе мы называем графом ионной (атомной) матрицы. Связность компонентов (ионов или атомов) матрицы определяли при помощи построения ее разбиения Вороного-Дирихле. Считали, что между компонентами имеется контакт, если их полиэдры Вороного-Дирихле имеют общую "основную" грань с  $\Omega \geq 1.5\%$ , что соответствует утроенной погрешности  $\sigma(\Omega)$ , обусловленной ошибками структурного эксперимента. Идентификацию топологии матриц проводили путем сравнения рассчитанных координационных последовательностей с наборами  $\{N_k\}$ , характерными для плотнейших упаковок или ОЦК решетки. В результате выявляли атомные и ионные матрицы с высокой структурообразующей ролью, имеющие специальную топологию (то есть топологию ОЦК, ГПУ или ГЦК упаковок) и обладающие высокой равномерностью. Оценку равномерности матрицы проводили с помощью критерия G3, представляющего собой усредненный по всем атомам нормализованный безразмерный второй момент инерции их полиэдров Вороного-Дирихле (чем меньше значение G3, тем равномернее матрица и сферичнее окружение атомов матрицы).

В *третьей части* описана модификация программы IsoTest комплекса TOPOS, проведенная в рамках данной работы<sup>2</sup>. Хотя в [2] были рассмотрены примеры анализа топологии отдельных ионных и атомных матриц, программа IsoTest не была ориентирована на такого рода анализ и не предусматривала возможности исследования выборок большого объема. Алгоритм анализа топологии атомных матриц в новой версии программы IsoTest включает следующие шаги:

1. Автоматическая генерация всех вариантов формирования атомных матриц из заданного набора химически разнородных атомов.
2. Определение контактов между атомами в каждой из матриц.
3. Расчет координационных последовательностей на заданную пользователем глубину (и) и классификация атомных матриц на основе описанных выше принципов для атомных сеток.

Третья глава диссертации - обсуждение полученных результатов - состоит из двух частей. *Первая часть* посвящена сравнительному топологическому анализу и классификации соединений, содержащих треугольные и тетраэдрические оксоанионы. Обнаружено, что 419 изученных соединений распределяются по 187 топологическим типам, наиболее часто встречающиеся типы (более 2% случаев) приведены в табл. 3.

Результаты проведенного сравнительного топологического анализа и классификации представлены в табл. 1. «Серый» изоморфизм для соединений  $M_y(LO_3)_z$  и  $A_yX_z$  обнаружен не был, поскольку атомы M всегда имеют

<sup>2</sup> Текст программы IsoTest написан В.А.Блатовым. Автор принимал участие в разработке алгоритма и отладке программы.

более высокую координацию, чем атомы L ( $KЧ_M > 3$ ). Для ортоструктур  $M_y(TO_4)_z$  "серый" изоморфизм найден в следующих случаях:



$Tl_2Cl_4$  [CC=4031],  $ZrGeO_4$  (шеелит),  $BiAsO_4$  (тетрарузвеллит) и  $MIO_4$  ( $M=Na, K, Rb$ ).

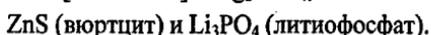
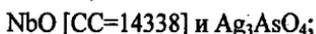


Таблица 3

Наиболее часто встречающиеся топологические типы соединений  $M_y(Шз)_2$  и  $M_x(TO)_z$ .

Родоначалник топологического типа	Число структурных типов	Число соединений
$CaCO_3$ (кальцит)	3	20
$ZrSiO_4$ (циркон)	2	19
$Fe_2(SO_4)_3$	4	14
$BaSO_4$ (барит)	2	13
$MgSO_4$	2	13
$ThSiO_4$ (хутгонит)	2	11
$CaMoO_4$ (шеелит)	1	10
$K_2SO_4$ (арканит)	2	10
$ZnSO_4$ (цинкосит)	2	9
$Co_2SiO_4$ (оливин)	1	9

Все случаи частичной изотипности систематизированы в табл. 4, где демонстрируются как известные в кристаллохимии структурные взаимосвязи, так и новые, ранее не отмеченные исследователями. Наиболее характерные примеры топологического родства обсуждаются ниже.

Подобие топологическому типу  $NaCl$ , наиболее многочисленному среди бинарных соединений (табл. 2), было обнаружено для большинства рассмотренных солей: это соединения топологического типа кальцита, бораты и нитраты состава  $MLO_3$ , ортофосфаты висмута (пр.гр.  $P21$  и  $P21/m$ ), ряд сульфатов и перхлоратов. Данное родство обычно проявляется не только топологически, но и геометрически (рис. 2). Топологически изоморфные атомы разных структур на рис. 2-6 показаны одинаковым цветом, атомы кислорода обозначены светлыми кружками.

<sup>1</sup> В скобках указаны Collection Codes (CC) соединений в ICSD.

Таблица 4  
Топологическое родство тернарных соединений, содержащих оксоанионы  $\text{TO}_4$  и  $\text{LO}_3$ , и соединений состава  $\text{A}_y\text{X}_z$

$\text{A}_y\text{X}_z$	КЧ		Состав оксоаниона тернарного соединения												
	A	X	$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{GeO}_4^{4-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{BrO}_4^-$	$\text{IO}_4^-$	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{BO}_3^{3-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
NaCl	6	6	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+
$\text{FeS (NiAs)}$	6	6	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-
$\text{ZnS (сфалерит)}$	4	4	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeB	7	7	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-
CdTe	4	4	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnTe	5	5	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PtS	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SnP	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CsCl	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
$\text{BaF}_2$	11	5 и 6	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-
$\text{TiSi}_2$	10	5	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
$\text{CaF}_2$	8	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{NdS}_2$	12	6	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{SiO}_2$ (моганит)	4	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{PdF}_2$	6	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{PbCl}_2$	7	3 и 4	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
$\text{WGe}_2$	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
$\text{UCl}_3$	9	3	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
$\text{UH}_3$	12	4	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Cu}_3\text{Sb}$	12	4	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{ReO}_3$	6	2	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Rh}_2\text{O}_3$	6	4	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6	4	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Rh}_3\text{P}_2$	7	5 и 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
$\text{Ho}_2\text{C}_3$	9	6	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Th}_3\text{P}_4$	8	6	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Топологические типы бинарных соединений данного стехиометрического состава упорядочены в соответствии со степенью распространенности случаев их топологического родства с ортоструктурами.

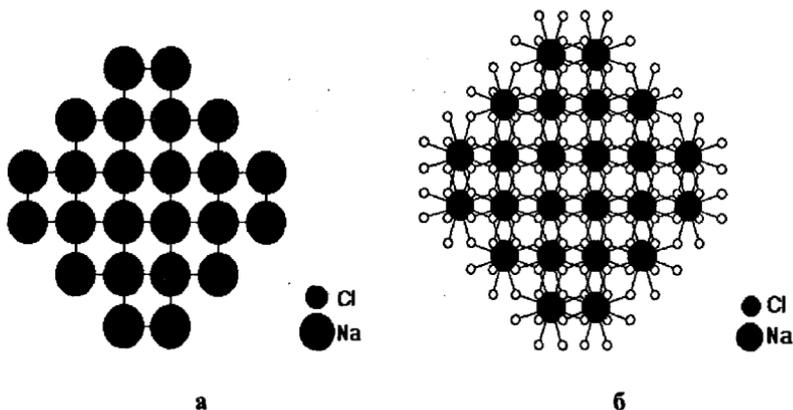


Рис. 2. Проекция структур а) NaCl на плоскость (010) б) NaClO<sub>4</sub> на плоскость (001).

Интересный пример «инверсии» топологически изоморфных ионных матриц представляют собой структуры карбонатов и боратов, родственных топологическому типу FeS (NiAs). Так, для ватерита (метастабильная модификация CaCO<sub>3</sub>) и α-BaBO<sub>3</sub> наблюдается «нормальное» ( $M \leftrightarrow Fe; LO_3 \leftrightarrow S$ ), а не инвертированное соответствие ионных матриц. Инвертированным аналогом FeS (FeoLCV,  $M \leftrightarrow S$ ) является топологический тип арагонита и ТтВОз. Топологически схожими с соединениями типа FeS оказались 7 ортофосфатов и 2 ортоарсената, принадлежащие двум топологическим типам CrPO<sub>4</sub> и InPO<sub>4</sub>. Для ионных матриц в указанных ортоструктурах реализуется «нормальный» вариант соответствия (рис. 3), как и для изученных ранее простых сульфатов [2].

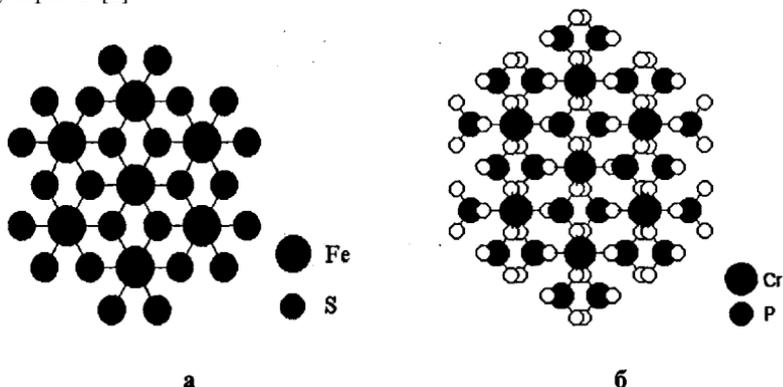


Рис. 3. Проекция структур а) FeS на плоскость (001) б) CrPO<sub>4</sub> на плоскость (001).

Инвертированное соответствие между противоположно заряженными атомными матрицами найдено также для щелочных карбонатов  $M_2CO_3$  ( $M=K, Rb$ ), ряда ортосиликатов,  $Sr_2GeO_4$ , сульфатов  $M_2SO_4$  ( $M=Cs, K, Na, Rb, Tl$ ), селенатов  $M_2SeO_4$  ( $M=Cs, K, Tl$ ) и недавно синтезированной фазы высокого давления  $BaF_2$  [CC=41651] (рис. 4).

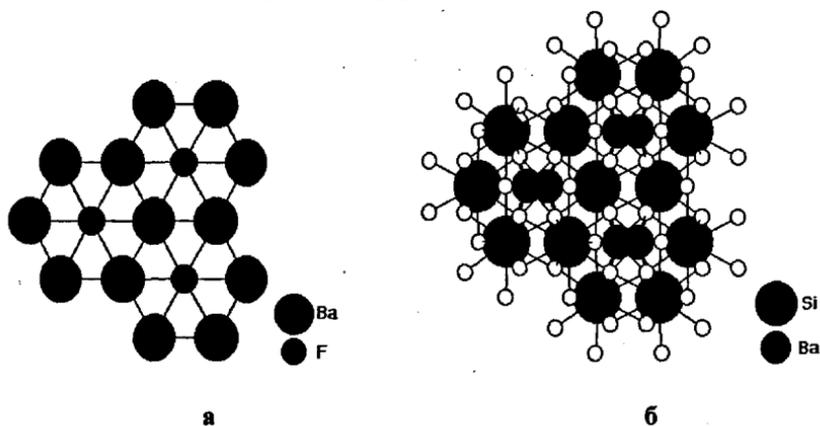


Рис. 4. Проекция структур а)  $BaF_2$  на плоскость (100) б)  $Ba_2SiO_4$  на плоскость (001).

Ортоборат  $Hg_3(BO_3)_2$  и ортофосфат  $M_2(PO_4)_3$  оказались топологически подобными корунду  $\alpha-Al_2O_3$  (рис. 5), тогда как молибдаты аналогичного стехиометрического состава  $M_2(MoO_4)_3$  ( $M=Fe, Al, Cr$ ) образуют другой топологический тип, схожий по строению с  $Rh_2O_3$  [CC=21045] и  $Rh_2S_3$  [CC=15344] (рис. 6).

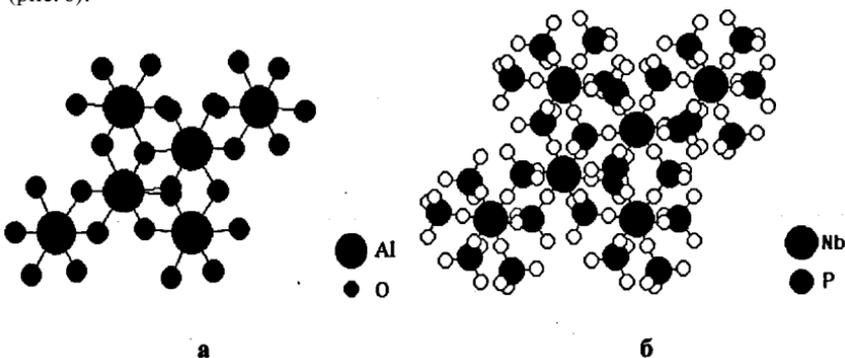


Рис. 5. Проекция структур а)  $Al_2O_3$  на плоскость (001) б)  $M_2(PO_4)_3$  на плоскость (001).

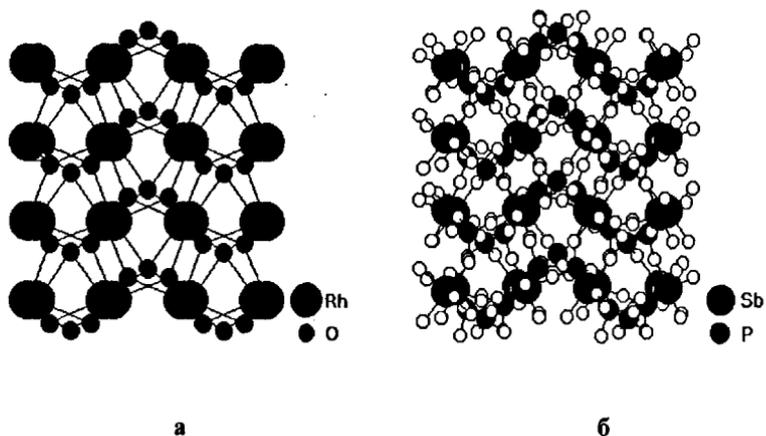


Рис. 6. Проекция структур а)  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  на плоскость (001) б)  $\text{Fe}_3(\text{MoO}_4)_3$  на плоскость (100).

В результате проведенного топологического анализа выяснилось, что 47 (11.2%) изученных солей проявляют «серый» изоморфизм с бинарными соединениями состава  $A_nX_n$  (табл. 1). В тоже время почти половина (49.2%) ортоструктур топологически соответствуют 26 распространенным топологическим типам бинарных соединений (табл. 4) на уровне частичной изотипности.

*Вторая часть* посвящена обсуждению общих закономерностей в строении кристаллов рассматриваемых соединений и установлению корреляций между особенностями их химического состава и кристаллической структуры.

Топологический анализ графов упаковки для всех вариантов состава ионных матриц показал, что многие из рассмотренных неорганических солей оказываются подобными бинарным соединениям, в основе структуры которых лежит одна из плотнейших шаровых упаковок или ОЦК-решетка.

Все ионные матрицы, для которых была установлена указанная закономерность строения, имели один из следующих вариантов химического состава:

- ионная матрица атомов кислорода (O);
- ионная матрица атомов металла (M);
- ионная матрица ( $\text{BO}_3$ ) или ( $\text{TO}_4$ ) анионов;
- смешанная катион-анионная матрица (M,  $\text{BO}_3$ ), (M,  $\text{TO}_4$ ) или (M, O).

Дополнительные исследования равномерности указанных типов ионных матриц с помощью критерия G3 показали, что структурообразующая роль ионов зависит от следующих их свойств:

1) *Заряд иона.* С увеличением эффективного заряда атома L в ряду  $\{BO_3^{3-} \rightarrow CO_3^{2-} \rightarrow NO_3^-\}$ , критерий  $G_3$  для матрицы атомов кислорода возрастает (рис. 7а). То же явление наблюдается и при увеличении эффективного заряда атома T в ряду  $\{SiO_4^{4-} \rightarrow PO_4^{3-} \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow ClO_4^-\}$  (рис. 7б).

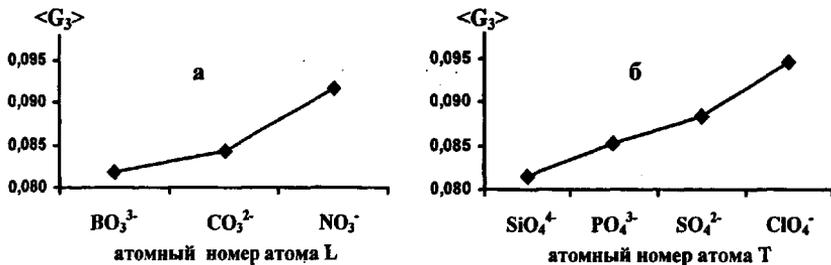


Рис. 7. Уменьшение равномерности кислородной матрицы при увеличении эффективных зарядов атомов L и T в рядах, содержащих: а) треугольные; б) тетраэдрические оксоанионы.

Данный факт говорит об уменьшении структурообразующей роли матрицы атомов кислорода и обусловлен упрочнением связей атомов кислорода с L и T атомами, а также ослаблением обменных взаимодействий между атомами кислорода.

Кроме того, во многих соединениях с высокозарядными катионами ( $M^{4+}$ ,  $№\Gamma^4$ ) формируется катион-анионная (M,  $BO_3$ ) и (M,  $TO_4$ ) ОЦК матрица, либо такая матрица, не обладая специальной топологией, является самой равномерной. Этот результат указывает на стремление катионов с высоким зарядом расположиться в пространстве как можно дальше друг от друга, по-видимому, вследствие кулоновского отталкивания, и подтверждает выводы [6] о ведущей структурообразующей роли тяжелых высокозарядных катионов.

2) *Размер иона.* Увеличение размера иона, как правило, способствует увеличению равномерности образуемой матрицы и повышению ее структурообразующей роли. Так, в ряду карбонатов, ортосиликатов и ортогерманатов щелочных металлов критерий равномерности  $G_3$  для матриц (M) уменьшается при увеличении размера катиона (рис. 8а). Аналогичная картина наблюдается и в ряду ортосиликатов, ортофосфатов и карбонатов щелочноземельных металлов (рис. 8б).

При увеличении размера иона металла происходит изменение кристаллической структуры, проявляющееся в морфотропных переходах. Например, в карбонатах, при сравнительно небольших катионах  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  формируется структура типа кальцита, родственная NaCl. При более круп-

ных катионах  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  характерной становится структура типа арагонита, родственная NiAs.

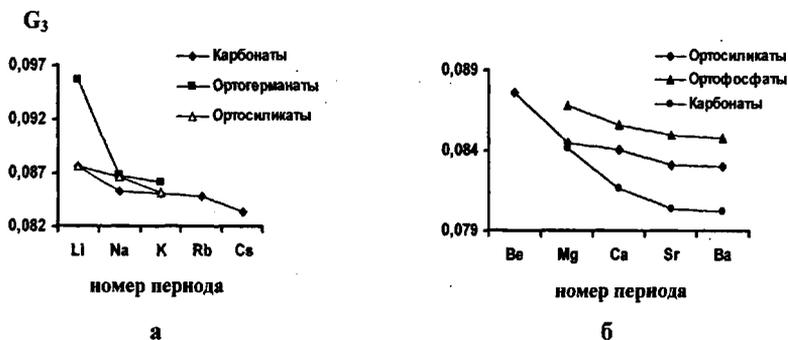


Рис. 8. Зависимость значений критерия равномерности  $G_3$  от размеров катионов а) щелочных и б) щелочноземельных металлов в структуре некоторых безводных неорганических соединений.

При обнаружении структурного сходства тернарных и бинарных соединений важен еще один размерный фактор, связанный с рассмотрением структуры неорганической соли как упаковки катионов металла и комплексных оксоанионов. В этом случае оксоанион ( $An$ ) удобно аппроксимировать сферой радиуса  $R_j(An)$ , объем которой совпадает с объемом соответствующего молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле, представляющего собой совокупность полиэдров Вороного-Дирихле атомов, образующих группировку  $LO_3$  или  $TO_4$  (рис. 9). В соединениях с треугольными оксоанионами  $R_{sd}(An)$  слабо зависит от природы атома  $L$ , и составляет в среднем  $2.25\text{\AA}$ ; размеры анионов  $TO_4$  варьируют более существенно (табл. 5). Если рассмотреть наиболее многочисленную группу солей с соотношением  $(M):(An)=1:1$ , обращает на себя внимание зависимость координационных чисел ионов от соотношения их радиусов  $\rho = R_{sd}(M)/R_{sd}(An)$ , подобная известной зависимости для одноатомных ионов. Анализ значений  $\rho$  показывает:

1) Для соединений, содержащих треугольные оксоанионы, все атомы  $M$  можно разделить на две совокупности:

- для атомов Rb, Cs и Tl  $R_{sd}(M) > 1.64\text{\AA}$  и  $\rho > 0.73$ ;

- для остальных атомов  $1.19\text{\AA} < R_{sd}(M) < 1.64\text{\AA}$  (минимальное значение  $R_{sd}(M) = 1.19\text{\AA}$  имеют атомы алюминия в структуре  $AlBO_3$ ) и  $0.53 < \rho < 0.73$ .

Таким образом, в приближении упаковки квазисферических ионов можно ожидать, что катионы  $M$  первой и второй совокупностей должны быть окружены соответственно 8 и 6 оксоанионами. Полученные данные по числу оксоанионов в первой координационной сфере атомов  $M$  в целом подтверждают этот вывод. Действительно, именно нитраты Rb, Cs и Tl имеют

катион-анионную упаковку с топологией CsCl. Для остальных атомов М (за исключением атомов меди в структуре  $\text{SiCO}_3$ , определенной с фактором расходимости 14%) такие координационные числа также равны 6, что соответствует принятой модели.

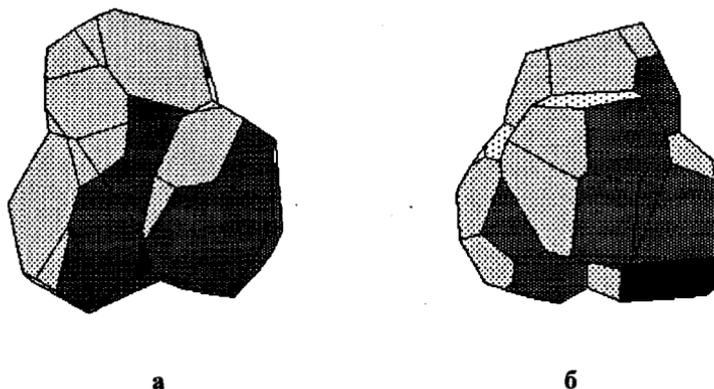


Рис. 9. Типичный вид молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле: а) треугольного оксоаниона (на примере карбонато группы в структуре кальцита) б) тетраэдрического оксоаниона (на примере перхлорато группы в структуре  $\text{KClO}_4$ ).

Таблица 5

Радиусы сферических доменов ( $R_{sd}$ ) и типы координации оксоанионов

Состав оксоаниона	$R_{sd}$ (Å)	Тип координации *	Состав оксоаниона	$R_{sd}$ (Å)	Тип координации *
$\text{BO}_3^{3-}$	2.2(1)	$T^6; T^{33}$	$\text{SO}_4^{2-}$	2.5(1)	$K^6; K^{25}$
$\text{CO}_3^{2-}$	2.2(1)	$T^6; T^{33}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	2.6(1)	$K^6$
$\text{NO}_3^-$	2.33(8)	$T^6; T^{33}; T^{44}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	2.70(7)	$K^6; K^8$
$\text{SiO}_4^{4-}$	2.3(1)	$K^{42}$	$\text{ClO}_4^-$	2.5(3)	$K^{06}$
$\text{GeO}_4^{4-}$	2.4(1)	$K^8$	$\text{BrO}_4^-$	2.73(7)	$K^{43}$
$\text{PO}_4^{3-}$	2.46(9)	$K^4; K^{42}; K^{43}$	$\text{IO}_4^-$	2.7(1)	$K^8$
$\text{AsO}_4^{3-}$	2.48(9)	$K^4; K^{42}$			

\* Указан наиболее распространенный тип координации (с частотой встречаемости более 30% случаев) для соединений, в составе которых катионы металла и оксоанионы содержатся в эквимольном соотношении (1:1). Обозначения типов координации даны в соответствии с [7].

2) Для соединений, содержащих тетраэдрические оксоанионы, также наблюдается общая тенденция для заданного Т: малое отношение  $[R_{sd}(M)]/[R_{sd}(\text{TO}_4)]$  соответствует меньшим  $\text{KЧ}_M$ , и наоборот. Так, при  $\rho < 0.50$  всегда реализуется  $\text{KЧ}_M = 4$ , в диапазоне  $\rho = 0.50 \pm 0.60$  реализуется  $\text{KЧ}_M = 5, 6$ , а при  $\rho > 0.60$   $\text{KЧ}_M = 7, 8$ . В каждой из этих групп имеются исключения, так,

например, атомы М в сульфатах палладия и олова из-за специфической электронной структуры обладают координацией по ортогруппам, отличной от тетраэдрической (соответственно квадратной и сфеноидальной) и, следовательно, менее сферичной. Поэтому при  $KЧ_M = 4$  диапазон  $\rho$  для них равен  $0.58 \div 0.63$ .  $KЧ = 8$  реализуется для ортогерманатов при достаточно низких отношениях  $\rho = 0.55$ – $0.58$ . Видимо, это связано с высокими зарядами катионов М и соответственно сильным притяжением к ним анионов, что вызывает уменьшение  $R_{sd}(M) = 1.283 \div 1.405 \text{ \AA}$ . Границы значения диапазона  $\rho$ , вообще говоря, не являются универсальными и зависят от соотношения заряда ионов М и Т. Однако, при заданном соотношении зарядов наблюдается закономерное увеличение  $KЧ$  ионов М с ростом  $\rho$ .

Несмотря на то, что значения  $R_{sd}(M)$  в рассматриваемых ортоструктурах весьма различны, для большинства соединений, в составе которых катионы (М) и оксоанионы ( $BO_3$  и  $TO_4$ ) содержатся в эквимольном соотношении (1:1),  $KЧ_M$  по ортогруппам составляет 6. Проведенное исследование показывает, что это становится возможным благодаря хелатной координации ортогрупп при больших  $R_{sd}(M)$  (табл. 5). Например, в структурах карбонатов двухвалентных металлов со сравнительно небольшими по размерам катионами  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$   $KЧ_M$  по кислороду равно 6 и для карбонатогрупп характерен тип координации  $T^6$  (рис. 10а). В тоже время для карбонатов с более крупными катионами  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$   $KЧ_M$  по кислороду равно 9, а тип координации иона  $CO_3^{2-}$  меняется на  $T^{33}$  (рис. 10б).

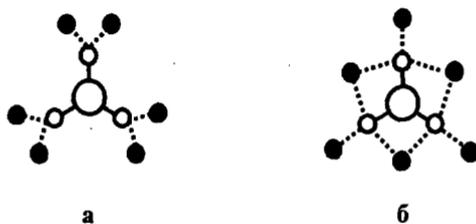


Рис. 10. Типы координации карбонатогрупп атомами металла (обозначены черными кружками) в структурах карбонатов двухвалентных металлов: а)  $T^6$ ; б)  $T^{33}$ .

При рассмотрении топологического родства тернарных и бинарных соединений возникает вопрос: почему тернарные соединения имеют аналоги только среди небольшого числа (26) топологических типов бинарных соединений, представленных в табл. 4. Наши исследования показывают, что на выбор способа упаковки ионов в первую очередь влияет размерный фактор. Именно,  $KЧ$  ионов зависит от величины  $\rho$ , при заданном соотношении  $KЧ$  важным может оказаться размер атома М ( $R_{JM}$ ), определяющий  $KЧ_M$  по атомам кислорода. Так, например, топологические типы кальцита и арагонита

та, родственные соответственно NaCl и NiAs, характеризуются различными  $KЧ_M$  по атомам кислорода (6 и 9), что обусловлено разными размерами атомов M или влиянием внешнего давления (в случае собственно арагонита  $CaCO_3$ ). Для соединений с тетраэдрическими оксоанионами (фосфатов, сульфатов, перхлоратов) тенденция противоположная - при  $KЧ_M$  по атомам кислорода, большем 6, реализуется мотив NaCl, при  $KЧ_M = 6$  - NiAs. Хотя природа указанных корреляций в настоящее время остается неясной, они могут быть использованы для прогнозирования структур соединений заданного химического состава по схеме, приведенной на рис. 11. Наиболее надежным является прогноз для соединений со стехиометрическим составом 1:1, поскольку для них накоплено больше всего экспериментальных данных и они присутствуют во всех классах исследуемых соединений.

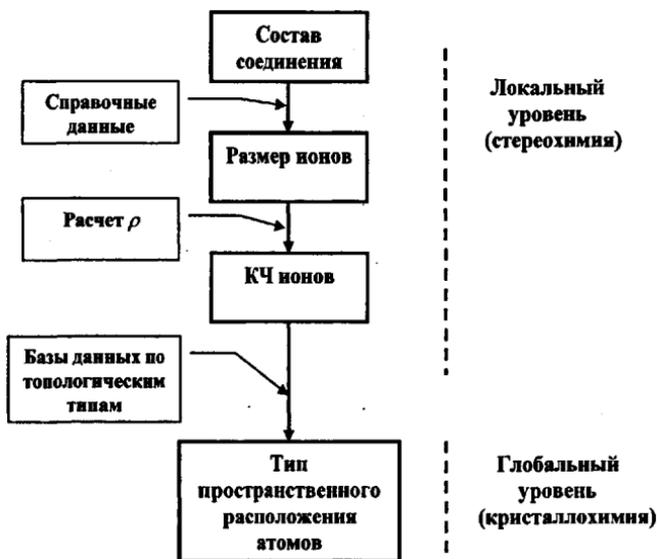


Рис. 11. Схема прогнозирования особенностей кристаллического строения тернарных неорганических соединений.

Согласно схеме (рис. 11), в начале анализа по заданному химическому составу необходимо определить значения  $R_j$  для катиона металла и оксоаниона, используя справочные данные (табл. 5). Затем находим отношение  $\rho = R_{sd}(M)/R_{sd}(An)$ , по которому оцениваем  $KЧ$  ионов по отношению друг к другу. На этой стадии можно выделить группу бинарных соединений с данным соотношением  $KЧ_A:KЧ_X$  (табл. 4), мотив ионной упаковки с структуре которых может отвечать пространственному расположению катионов металла и оксоанионов. Наконец, внутри найденной группы можно провести

дальнейший выбор, оценив  $KЧ_M$  по атомам кислорода (на основе значения  $R_{sc}(M)$  и используя корреляции между  $KЧ_M$  и реализацией конкретного топологического типа, подобные описанным выше для типов NaCl и NiAs.

### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В. О кристаллическом состоянии. // Журн. структ. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123-130.
2. Blatov V. A. Search for isotypism in crystal structures by means of the graph theory. // Acta Cryst. 2000. V. B56. № 2. P. 178-188.
3. Brunner G.O. & Laves F. Zum Problem der Koordinationszahl. // Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden. 1971. V. 20. P.387-390.
4. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. Автоматизация кристаллохимического анализа - комплекс компьютерных программ TOPOS. // Координац. химия. 1999. Т. 25. №7. С. 483-497.
5. Inorganic crystal structure database. Release 2001/1. FIZ Karlsruhe & NIST Gaithersburg. 2001.
6. Борисов С.В. Сравнительная кристаллохимия фторидов тяжелых металлов и сложных ниобатов и танталатов с позиций новой концепции кристаллического состояния. //Журн. структ. химии. 1996. Т. 37. №5. С. 907-915.
7. Порай-Кошиц М.А., Серезкин В.Н. Кристаллохимическая роль лигандов в структурах диаминовых комплексонов с несколькими топологическими типами атомов-комплексообразователей // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. №12. С 1967-1984.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен кристаллохимический анализ и классификация 419 неорганических соединений  $M_y(LO_3)_z$  и  $M_y(TO_4)_z$ , содержащих треугольные  $LO_3$  ( $L=B, C, N$ ) или тетраэдрические  $TO_4$  ( $T=Si, Ge, P, As, S, Se, Mo, Cl, Br, I$ ) ортогруппы и одноатомные катионы  $M$ . Выявлено 187 топологических типов строения кристаллов соединений указанных классов. Впервые на большой выборке разнообразных по химическому составу и кристаллическому строению веществ продемонстрирована работоспособность топологического метода кристаллохимического анализа, основанного на представлении кристаллической структуры в виде «свернутого» графа.

2. Впервые на единой основе проведена топологическая классификация 2920 бинарных соединений состава  $A_xX_z$ , для которых найдено 1134 топологических типов кристаллического строения.

3. Обнаружено, что почти половина (49.2%) ортоструктур  $M_y(BO_3)_z$  и  $M_y(TO_4)_z$  топологически соответствуют 26 распространенным топологическим типам бинарных соединений (**NaCl, NiAs, FeB,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** и др.).

4. Выявлены основные факторы, обуславливающие конкуренцию ионных матриц различного химического состава при структурообразовании. При прочих равных условиях структурообразующая роль ионов  $M, L, T, LO_3$  и  $TO_4$ , оцениваемая с учетом равномерности и топологии соответствующих матриц, тем больше выражена, чем выше их заряд и размер. Сделан вывод о корректности рассмотрения строения ортоструктур как матрицы ионов металла и квазисферических оксоанионов, в которой атомы кислорода, как правило, играют подчиненную кристаллохимическую роль.

5. На примере наиболее многочисленной группы ортоструктур с соотношением  $M:An = 1:1$  ( $An = Sz$  или  $TO_4$ ), установлена зависимость координационных чисел ионов от соотношения их радиусов  $\rho = [R_{sd}(M)]/[R_{sd}(An)]$ , подобная известной зависимости для одноатомных ионов.

6. Проведен анализ типов координации ортогрупп в структурах с соотношением  $M:An = 1:1$  и выявлены типы, наиболее характерные для каждой ортогруппы. Показано, что при существенно различных  $\rho$  топологическое сходство ортоструктур с бинарными соединениями достигается за счет изменения типа координации ортогруппы.

7. На основе проведенной кристаллохимической классификации и найденных корреляций между особенностями структуры бинарных и тернарных соединений предложена схема прогнозирования особенностей кристаллического строения ортоструктур  $M_y(LO_3)_z$  и  $M_y(TO_4)_z$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Закуткин Ю.А., Блатов В.А. Сравнительный анализ топологии кристаллических решеток молибдатов и бинарных соединений. В кн. «И Национальная кристаллохимическая конференция», Черноголовка, 22-26 мая 2000 г. Тез. докл., С. 77-78.
2. Закуткин Ю.А., Блатов В.А. Сравнительный анализ топологии кристаллических решеток карбонатов и бинарных соединений. В кн. «III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов», Москва, 21-25 мая 2001 г. Тез. докл., С. 72.
3. Закуткин Ю.А., Блатов В.А. Сравнительный анализ топологии кристаллических решеток нитратов и бинарных соединений. В кн. «XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии», Ростов-на-Дону, 25-29 июня 2001 г. Тез. докл., С. 228-229.
4. Zakutkin Yu.A. A comparative topological analysis of simple anhydrous borates, carbonates and nitrates. In book: XIX Congress and general assembly of the International union of crystallography, Geneva, Switzerland, August 6-15, 2002, V.I, P. 156.
5. Закуткин Ю.А. Сравнительный анализ топологии кристаллических решеток безводных неорганических солей, содержащих оксоанионы  $\text{TO}_4$  (T=Si, Ge, P, As) В кн. «III Национальная кристаллохимическая конференция», Черноголовка, 19-23 мая 2003 г. Тез. докл., С. 48.
6. Закуткин Ю.А., Блатов В.А. Сравнительный анализ топологии кристаллических решеток молибдатов и бинарных соединений. // Журн. структ. химии. 2001. Т.43. № 3. С. 524-535.
7. Закуткин Ю.А., Блатов В.А. Сравнительный анализ топологии кристаллических решеток карбонатов и бинарных соединений. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1102-1111.
8. Закуткин Ю.А., Блатов В.А. Топологический анализ кристаллических решеток безводных нитратов. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 9. С. 1490-1496.
9. Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. Comparative topological analysis of simple anhydrous borates, carbonates and nitrates. // Z. Kristallogr. 2002. V.217. N 9. P. 464-473.
10. Ilyushin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. Crystal chemistry of orthosilicates and their analogs: the classification by topological types of suprapolyhedral structural units. // Acta Cryst. 2002. V. B58. N 6. P.948-964.
11. Ilyushin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. Orthotetrahedral crystal structures  $\text{M}_y(\text{TO}_4)_z$  (T=Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I): geometrical-topological analysis, quasi-binary representation, and comparison with the  $\text{A}_y\text{X}_z$  compounds by the method of coordination sequences. // Z. Kristallogr. 2004. V. 219. N 8. P. 468-478.

№ 18017

РНБ Русский фонд

2005-4

16703

Подписано в печать 22 сентября 2004 г.  
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.  
Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 1084  
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, 1  
Отпечатано УОП СамГУ