

А. А. ВОРОНКОВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

О ПРИНЦИПАХ ФОРМИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КАРКАСОВ И ИХ ФОРМУЛЕ

Результаты химических реакций, возможности получения кристаллов новых соединений, проявление специфических физических и химических свойств обусловлены взаимодействием индивидуальных атомов или их группировок и подчиняются закономерностям не столько статической, сколько динамической кристаллохимии, изучающей поведение и роль катионов в момент зарождения кристаллической структуры. Среди многих факторов, влияющих на характер возникающих кристаллических построений, следует выделить прежде всего химический — еще не устаревшее представление о химической индивидуальности атомов, который определяет силу их взаимосвязи, и на втором месте — стерический, характеризующий число таких связей, иначе — число партнеров, окружающих выбранный катион, который на некоторое время будем считать центральным.

Весьма распространенным и общим результатом указанного взаимодействия будут трехмерные каркасы* — такие постройки из полигональных полиэдров, в которых: 1) имеет место функциональное равноправие (с химической точки зрения) заселяющих трехмерную вязь катионов и 2) вершины всех полиэдров разделены между партнерами по каркасу таким образом, что каждый анион-лиганд принадлежит двум и только двум каркасным катионам (стереохимическое условие). Если на первый план выходит химический фактор, то за кристаллической постройкой сохраним термин гетерогенный каркас, если же стереохимический (т. е. определяющим будет число связей и, как следствие, вязь может быть образована разными координационными многогранниками), то, разбирая такой случай, будем говорить о смешанных каркасах. Таким образом, для последних наиболее существенный признак — это сочетание разных сортов координационных полиэдров: октаэдров и тетраэдров, пирамид и тетраэдров и т. д.**. При этом оба (и более) типа полиэдров могут контактировать как с себе подобными, так и с многогранниками другого сорта.

Данное выше определение смешанного трехмерного каркаса позволяет предложить его общую формулу (независимо от типа полиэдров и с учетом стехиометрии). Примем, не уменьшая общности, что смешанный каркас образован полиэдрами двух сортов М и Т с числом вершин p и q соответственно. Из условия раздельности вершин следует, что каждый М-полиэдр стал «собственником» $p/2$ лигандов, а Т-полиэдр — $q/2$ лигандов. При соотношении $M : T = m : n$ приходим к комплексу бесконечному радикалу

$$m[MX_{p/2}] \cdot n[TX_{q/2}] = [M_m T_n X_{(m p + n q)/2}]_{\infty \infty} \quad (1)$$

Заряд данного комплекса определяется химической природой центральных ядер (в частном случае валентностью): у компонента $MX_{p/2}$ он равен сумме валентностей $p/2$ лигандов X минус валентность М-ядра, т. е.

$$- [1/2 p W_X - W_M] = W_M - 1/2 p W_X \quad (2)$$

* 65% земной коры представлено трехмерными каркасами полевых шпатов.

** В такой постановке вопроса гетерогенные каркасы можно представить предельным случаем смешанных, в которых полиэдры одного сорта заселены катионами разной химической индивидуальности.

Аналогично для второго компонента

$$W_T^{-1/2}qW_X \quad (3)$$

и суммарная валентность (заряд) комплексного радикала записывается

$$Q = [m(W_M^{-1/2}pW_X) + n(W_T^{-1/2}qW_X)]. \quad (4)$$

Таким образом, приходим к общей формуле смешанных каркасов

$$[M_m T_n X_{(mp+nq)_2}]_{\infty\infty}^{[m(W_M^{-1/2}pW_X) + n(W_T^{-1/2}qW_X)]}, \quad (5)$$

от которой легко перейти к формуле для наиболее часто встречающейся постройке — трехмерной вязи из октаэдров и тетраэдров ($p=6, q=4, W_X=2$, лиганд — атом O):

$$[M_m T_n O_{3m+2n}]_{\infty\infty}^{[m(W_M-6) + n(W_T-4)]}. \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) достаточно полно отражают основные закономерности формирования кристаллических структур, в частности смешанных каркасов, а именно: 1) смешанные каркасы возникают не при любых, но при дискретных сочетаниях химически индивидуальных центральных в полиэдрах катионов; 2) смешанные каркасы могут существовать лишь для определенных сортов полиэдров; 3) устойчивость кристаллических построек определяется возможностью вхождения в пустоты смешанных каркасов дополнительных (щелочных, щелочноземельных) катионов для компенсации общего заряда комплексного радикала.

Открываются также пути и для решения обратной задачи, а именно: задаваясь зарядом каркаса Q и сортом полиэдров, можно определить, будет ли устойчивой данная кристаллическая структура и при каком стехиометрическом отношении сортов полиэдров. Предварительный расчет пустот каркаса позволит выбрать оптимальный катион-компенсатор. Так, например, в классе фосфатов (арсенатов и т. д., $W_T=5, q=4$) с четырехвалентным центральным ядром ($W_M=4, p=6$) возможно существование нейтрального каркаса ($Q=0$) при $m:n=1:2$, что и реализуется в соединении ZrP_2O_7 . Напротив, такой же несложный расчет показывает, что при $W_M=4$ и $p=6$ для силикатов (германатов и т. д.) реализуются лишь смешанные каркасы с собственным зарядом: $Q=-2$ при $m=1, n$ — любое целое число и $Q=-4$ при $m=2, n=3, 5, 7, 9, 11, \dots$ (см. табл. 1, в которой приведены теоретически возможные смешанные каркасы цирконосиликатов и реальные структуры, где они встречены).

Таблица 1

Возможные смешанные каркасы из М-октаэдров и Т-тетраэдров при $W_M = W_T = 4$

I		II	
$Q = -2, m = 1, n$ — любое целое		$Q = -4, m = 2, n \geq 2t + 1, t=1, 2, 3, \dots$	
$m:n$	стехиометрия каркаса	$m:n$	стехиометрия каркаса
	примеры структур		примеры структур
1:1	МТО ₈	2:3	М ₂ Т ₃ О ₁₂
1:2	МТ ₂ О ₇	2:5	М ₂ Т ₅ О ₁₆
1:3	МТ ₃ О ₉	2:7	М ₂ Т ₇ О ₂₀
1:4	МТ ₄ О ₁₁	2:9	М ₂ Т ₉ О ₂₄
1:5	МТ ₅ О ₁₃	2:11	М ₂ Т ₁₁ О ₂₈
1:6	МТ ₆ О ₁₅	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.

Некоторые частные случаи смешанных анионных радикалов из М-октаэдров и Т-тетраэдров в кислородных соединениях

№ п. п.	Значения параметров							Формула анионного радикала	Сортность и характер сочетания полиэдров	Примеры соединений различных классов		
	$m:n$	p	p_1	p_2	q	q_1	q_2			силикаты, германаты, станиаты ($W_T = 4$)	фосфаты, арсенаты, ванадаты... ($W_T = 5$)	сульфиды, молибдаты, вольфраматы... ($W_T = 6$)
1	$2:3$	6	—	—	4	—	—	$[M_2T_3O_{12}]_{\infty \infty}$	Дискретные М-октаэдры и Т-тетраэдры	Гранат $A_3M_2(FO_4)_3$ $M = Mg, Ni, Al, Sc, Fe, Ge, Ti, Zr, Nb, Ta$ $T = Si, Ge, Sn, Ti$	$T = P, As, V$	Лангбейнит $K_2[Mg_2(SO_4)_2]$ $[Fe_2(MoO_4)_3]$ $[Sc_2(WO_4)_3]$
2	$<2:3$	6	—	—	4	—	—	$[MT_nO_{3+2n}]_{\infty \infty}$	Нет дискретных Т-тетраэдров	$Na_3[Sc(Si_2O_7)]$ бешитойт $Ba[Ti(Si_3O_9)]$ $Ba[Ge(Ge_3O_9)]$	$[Zr(P_2O_7)]$ $[Ti(P_2O_7)]$ $[Si(P_2O_7)]$	—
3	$>2:3$	6	—	—	4	—	—	$[M_mTO_{3m+2}]_{\infty \infty}$	Нет дискретных М-октаэдров	$Na_2[ZrO(GeO_4)]$ сфен $Ca[TiO(SiO_4)]$	$[MoO(PO_4)]$	$[VO(MoO_4)]$
4	$m = 0$	—	—	—	4	—	—	$[TO_2]_{\infty \infty}$	Каркас из Т-тетраэдров	SiO_2, GeO_2 (кварц, тридимит, кристобалит)	—	—
5	$n = 0$	6	—	—	—	—	—	$[MO_4]_{\infty \infty}$	Каркас из М-октаэдров	перовскит $Ca[TiO_3]$ ($W_M = 4$)	лушеит $Na[NbO_3]$ ($W_M = 5$)	$[ReO_3]$ Мо- и W-бронзы $A_x[MoO_3]$ ($W_M = 6$)
6	m, n любые	—	4	2	—	3	1	$[M_mT_nO_{4m+2,5n}]_{\infty \infty}$	Сетка из М-октаэдров и Т-тетраэдров	бафертисит, астрофилиит	—	—
7	$1:2$	—	4	1	—	3	1	$[MT_2O_8]_{\infty \infty}$	Сетка из М-полуоктаэдров и диортогрупп $[T_2O_7]$	фресноит, иннозит, лампрофилиит	—	—

В общей формуле (6) содержатся более частные случаи. Полагая m (или n) = 0, приходим к гомогенным, а при $p=q$ — к гетерогенным каркасам, но из полиэдров одного сорта. В принятых выше обозначениях для хорошо известных многочисленных модификаций кремнезема — нейтральной трехмерной визии из SiO_4 -тетраэдров получаем ($m=0, q=4, W_T=4$):

$$n[\text{TO}_2]_{\infty\infty\infty}^{W_T-4} \Rightarrow n[\text{TO}_2]_{\infty\infty\infty}. \quad (7)$$

При $n=0$ (и $p=6, W_M=4, X=O^{2-}$) приходим к каркасу из одних октаэдров (перовскит):

$$m[\text{MO}_3]_{\infty\infty\infty}^{W_M-6} \Rightarrow m[\text{MO}_3]_{\infty\infty\infty}^{-2}. \quad (8)$$

Отрицательный заряд каркаса (-2) компенсируется ионами Ca^{2+} в кубооктаэдрических пустотах.

Возвращаясь к смешанным каркасам, рассмотрим еще один вариант, когда М- и Т-полиэдры дискретны, т. е. взаимно окружены один другим. В пределе ($p=6, q=4$) каждый М-октаэдр имеет соседями 6 Т-тетраэдров, а каждый тетраэдр — 4 октаэдра. Условие дискретности принимает вид

$$m : n = 4 : 6 = 1 : 1,5, \quad (9)$$

т. е. в каркасе со стехиометрией $m : n > 1 : 1,5$ не может быть дискретных октаэдров (они обязаны иметь общие вершины или ребра), в то время как при $m : n < 1 : 1,5$ и $p=6$ возможны и дискретные, и связанные между собой октаэдры при любом сочетании тетраэдров.

Еще раз подчеркиваем, что полученные закономерности и формулы (5) — (9) справедливы для смешанных каркасов, подчиняющихся условиям 1) и 2). Нарушение второго условия приводит к появлению свободных (висячих) вершин и смешанный каркас расчленяется на плоские сетки, если число таких вершин, в частности, равно двум. Соответствующая формула, описывающая сетку из М-полиэдров и Т-тетраэдров, принимает вид

$$[\text{M}_m \text{T}_n \text{X}_{(p_1 m + q_1 n)/2 + m p_2 + n q_2}]_{\infty\infty}^{m [W_M - W_X (p_2 + 1/2 p_1)] + n [W_T - W_X (q_2 + 1/2 q_1)]}, \quad (10)$$

где p_1, q_1 — число поделенных, а p_2 и q_2 — число свободных вершин М- и Т-полиэдра соответственно.

Наиболее характерные типы смешанных каркасов и сеток сведены в табл. 2.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 VI 1974