

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(Al, V)_4(P_4O_{12})_3$ – АРХЕТИПА ДВОЙНЫХ
КУБИЧЕСКИХ КОЛЬЦЕВЫХ ТЕТРАФОСФАТОВ

© 2012 г. О. В. Якубович, Г. В. Бирало, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: yakubol@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 10.02.2011 г.

Рентгенографически (дифрактометр Xcalibur-S-CCD, $R = 0.0257$) решена кристаллическая структура твердого раствора $(Al, V)_4(P_4O_{12})_3$, полученного в виде монокристаллов методом гидротермального синтеза в системе $Al(OH)_3-VO_2-NaCl-H_3PO_4-H_2O$: $a = 13.7477(2) \text{ \AA}$, пр. гр. $I\bar{4}3d$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2.736 \text{ г/см}^3$. Показано, что кристаллическая структура материнской кубической модификации $Al_4(P_4O_{12})_3$ формально может рассматриваться в качестве архетипа для формирования на его основе двойных изосимметричных тетрафосфатов.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты алюминия составляют обширную группу соединений, кристаллизующихся в различных структурных типах. Природные фазы – ортофосфаты, которые реализуются в рамках составов $Al-P-O-(H)$, как правило, представляют собой гипергенные минералы осадочных пород; они встречаются также в зонах выветривания и позднегидротермальных формациях. Несмотря на то что эти минералы содержат воду в том или ином виде, они часто характеризуются достаточно плотными кристаллическими структурами, образованными катионными слоями (аугелит $Al_2(OH)_3[PO_4]$) или колонками (сенегалит $Al_2(OH)_3[PO_4] \cdot H_2O$) из делящих ребра октаэдров и пятивершинников алюминия либо колонками из алюминиевых октаэдров, делящих грани и вершины (троллит $Al_4(OH)_3[PO_4]_3$). Тетраэдры фосфора объединяют катионные конструкции из полиэдров Al в трехмерные постройки. Для высоководных представителей в этой минеральной группе характерны микропористые структуры с пустотами и каналами, содержащими молекулы H_2O (вавеллит $Al_3(OH)_3[PO_4]_2 \cdot 5H_2O$, кингит $Al_3(OH)_3[PO_4]_2 \cdot 9H_2O$ и др.). В кристаллических структурах минералов, для которых характерно отношение $Al:P = 1$ (варисцит и метаварисцит $AlPO_4 \cdot 2H_2O$), все вершины октаэдров Al оказываются поделенными с фосфатными тетраэдрами; т.е. октаэдры Al в этом случае не имеют общих кислородных вершин [1]. В кристаллической структуре минерала берлинита $AlPO_4$ – индикатора высокотемпературных условий фазообразования [2] – с отношением $Al:P = 1$, представляющей собой сверхструктуру на основе кварца, атомы Al находятся в тетраэдрической координации.

С момента первой обобщающей публикации 1982 г., посвященной микропористым алюмофосфатам – новому классу материалов с нейтральными каркасами $AlPO_4$ [3], появилось огромное число работ с результатами синтеза, структурного анализа и изучения свойств кристаллов алюмофосфатного состава, перспективных для использования в различных технологиях в качестве молекулярных сит, катализаторов, сорбентов, ионообменников и пр. Как правило, цеолитоподобные соединения $AlPO_4n$ (n – конкретный структурный тип) синтезируют из низкотемпературных растворов с использованием различных темплатов. При уменьшении величины отношения Al/P формируются кристаллические структуры другого типа с контактами $P-O-P$ либо с “висячими” вершинами ортофосфатных тетраэдров. Фосфаты Al с относительно плотными кристаллическими структурами, для которых характерно наличие мостиковых взаимодействий $P-O-P$ между тетраэдрами PO_4 , известны в качестве огнеупорных материалов, а также материалов, обладающих абразивной и коррозионной стойкостью [4].

В ряду относительно малочисленных безводных соединений такого рода, для которых $Al/P < 1$, известна фаза состава $Al(PO_3)_3$. Согласно данным [5], добавка небольшого количества $Al(PO_3)_3$ в состав фторфосфатных стекол улучшает их термическую стабильность и оптическую эмиссию в диапазоне 2 мкм. Это соединение имеет три полиморфных модификации, которым отвечают моноклинная кристаллическая структура с одномерными цепочками из фосфатных тетраэдров [6], тригональная разновидность с кольцевым анионным радикалом из девяти тетраэдров PO_4 [7], а также кубическая модификация с кольцевым островным анионным радикалом из четырех

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $(Al_{0.85}V_{0.15})_4(P_4O_{12})_3$

<i>M</i>	428.12
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $I\bar{4}3d$, 4
<i>a</i> , Å	13.7477(2)
<i>V</i> , Å ³	2598.30(7)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.736
Излучение λ , Å	MoK α ; 0.71073
Размер кристалла, мм	0.09 × 0.09 × 0.10
μ , мм ⁻¹	1.27
<i>T</i> , К	293
Дифрактометр	Xcalibur-S-CCD
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	Эмпирический
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.911, 0.926
θ_{max} , град	29.99
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19,
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/ <i>c I</i> > 1.96σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	35 694/645/628
Метод уточнения	по <i>F</i> ²
Число параметров	41
Весовая схема	$1/[s^2(F_o^2) + (0.0370P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Параметр Флэка	-0.00(13)
<i>R_{вн}</i> , <i>R_σ</i>	0.093, 0.022
<i>R</i> 1/ω <i>R</i> 2 по <i>N</i> ₁	0.0583/0.0588
<i>R</i> 1/ω <i>R</i> 2 по <i>N</i> ₂	0.0257/0.0276
<i>S</i>	1.104
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$, э/Å ³	0.375, -0.247

фосфатных тетраэдров. Исследование условий образования кубической фазы $Al(PO_3)_3$ из кислого раствора [4] показало, что ее синтез происходит при $t > 250^\circ C$ и описывается многоступенчатой реакцией, проходящей через формирование промежуточных фаз, а именно: $Al(H_2PO_4)_3$ ($t \sim 150^\circ C$) и $Al(H_2PO_4)_2(PO_3)_3$ ($t \sim 200-250^\circ C$). Оптимальная температура синтеза отвечает значению 300–400°C.

Структурная модель кубической полиморфной разновидности $Al(PO_3)_3$ – тетрафосфата алюминия $Al_4(P_4O_{12})_3$ предложена в 1937 г. Л. Полингом и Д. Шерманом [8] на основании понятий симметрии и характера координации атомов фосфора анионами по тетраэдру. Последующее исследование структуры статистическими методами не дало более точных результатов: структурной модели из [9] отвечал фактор недостоверности (53%).

В гидротермальных условиях синтезированы монокристаллы тетрафосфата алюминия, допированные ванадием. В настоящей работе приводятся результаты уточнения его кристаллической структуры, а также сравнительный кристаллохимический анализ структурно-родственных соединений с кольцевыми анионами $[P_4O_{12}]^{4-}$.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ, РЕНТГЕНОВСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСШИФРОВКА СТРУКТУРЫ

Кристаллы новой фазы синтезированы в гидротермальных условиях при $t = 280^\circ C$ и $P = 70$ атм в избытке ортофосфорной кислоты в стандартных автоклавах объемом 4 см³, футурованных фторопластом. Весовые отношения исходных компонентов системы $Al(OH)_3:VO_2:NaCl:H_3PO_4:H_2O = 1:1:1:3:30$. Длительность опытов – 18 дней. Полученные кристаллы представляют собой прозрачные изометричные желто-зеленые ограниченные индивиды кубического габитуса с максимальным линейным размером до 0.3 мм; они составляют около 20% от массы опыта. По данным качественного рентгеноспектрального микроанализа¹ (Jeol JSM-6480LV, энергодисперсионный дифракционный спектрометр INCA-Wave 500) в их составе присутствуют атомы Al, V, P и O. Основная масса опыта сформирована золотистыми слюдоподобными агрегатами фосфатного стекла этого же состава (Al, V, P, O).

Параметры элементарной ячейки и симметрия изученных кристаллов, условия проведения рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры приведены в табл. 1. Зарегистрированные интенсивности отражений (полная сфера обратного пространства) скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Эмпирическая поправка на поглощение введена при моделировании формы исследованного монокристалла. Все вычисления выполнены с помощью комплекса программ SHELX [10, 11]. Использованы кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию из [12]. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов. Уточнение заселенности катионной позиции в октаэдрическом окружении атомов кислорода показало смешанный характер ее заселения атомами Al и V. Координаты базисных атомов с тепловыми поправками приведены в табл. 2, межатомные расстояния – в табл. 3.

¹ Проведен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры Петрологии геологического факультета МГУ.

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экв}
P	0.12003(4)	0.33104(4)	0.04698(4)	0.0090(1)
Al/V*	0.10587(4)	0.10587	0.10587	0.0072(3)
O1	0.14967(12)	0.23198(12)	0.07583(12)	0.0138(4)
O2	0.01887(12)	0.36200(13)	0.05838(14)	0.0159(4)
O3	0.18613(11)	0.40891(13)	0.10017(13)	0.0142(4)

* Количество атомов в позиции: 0.848(7)Al + 0.152V.

АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ И ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Независимый фрагмент кристаллической структуры (Al,V)₄(P₄O₁₂)₃ представлен на рис. 1. Октаэдры *M*, изоморфно заселенные на 85% атомами Al и на 15% атомами V, близки к правильным: три межатомных расстояния *M*–O равны 1.881(2) и три других – 1.887(2) Å. Характер искажения *M*-полиэдров и желто-зеленая окраска кристаллов свидетельствуют о степени окисления ионов ванадия до состояния +3; добавим, что и требование электронейтральности вещества допускает “разбавление” октаэдров Al лишь ионами V³⁺. Смешанный характер заселения частной позиции 16с атомами Al и V приводит к некоторому увеличению размера координационного полиэдра (так, в кристаллической структуре тригональной модификации Al₃(P₉O₂₇) расстояния в двух независимых октаэдрах равны: Al1–O = 1.874 и Al2–O = 1.875 и 1.888 Å [7]), что проявляется в увеличении параметра кубической элементарной ячейки смешанного кристалла до величины 13.75 Å в сравнении со значением 13.63 Å для “чистой” фазы Al₄(P₄O₁₂)₃ [13].

Атомы фосфора формируют сильно искаженные анионные тетраэдры [PO₄]³⁻. Длины связей P–O разбиваются на две группы: две укороченные – 1.463(2) и 1.476(2) Å относительно среднего значения в полиэдре, равного 1.526 Å, и две увеличенные – 1.583(2) и 1.584(2) Å. Наибольшие значения межатомных расстояний отвечают вершинно-мостиковым контактам P–O–P. Углы P–O–P в четырехчленных кольцах одинаковы и равны 136.94(12)°.

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å), углы (град)

P-тетраэдр		<i>M</i> (Al/V)-октаэдр		Углы	
P–O2	1.4629(17)	<i>M</i> –O1	1.8812(17) × 3	P–O3–P	136.94(12)
O5	1.4758(18)	O2	1.8873(18) × 3	P–O1–Al	145.19(12)
O1	1.5832(16)	⟨ <i>M</i> –O⟩	1.884	P–O2–Al	165.69(13)
O4	1.5840(15)				
⟨P–O⟩	1.526				

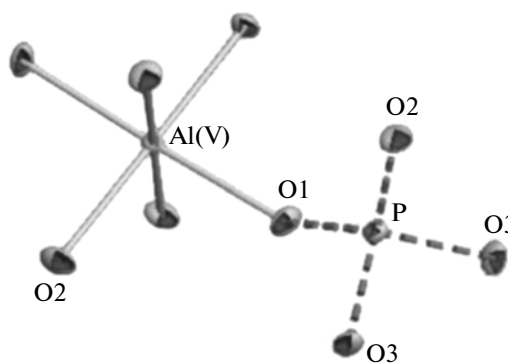


Рис. 1. Независимый фрагмент кристаллической структуры (Al,V)₄(P₄O₁₂)₃. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 90%.

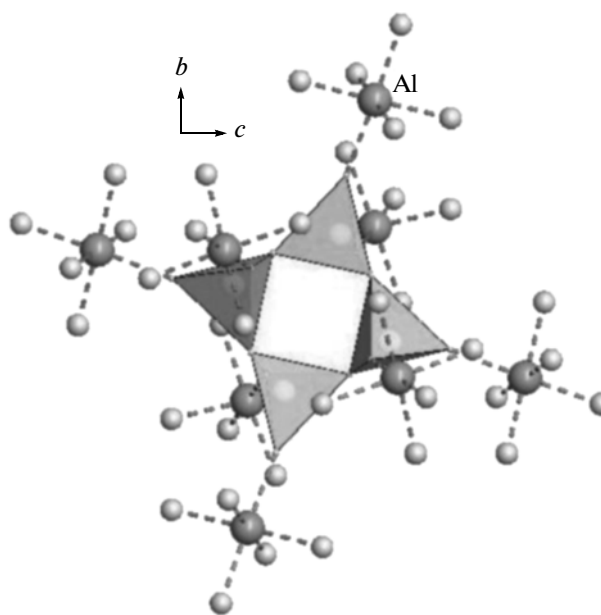


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры (Al,V)₄(P₄O₁₂)₃: четырехчленное кольцо из делящих вершины фосфатных тетраэдров “вершинной” ориентации и его окружение октаэдрами Al/V.

В кристаллической структуре рассматриваемой фазы анионные фосфатные радикалы представляют собой островные четырехчленные кольца с собственной симметрией $\bar{4}$ (рис. 2). Каждый тетраэдр в кольце делит две вершины с соседними тетраэдрами, а две другие – с двумя Al(V)-октаэдр-

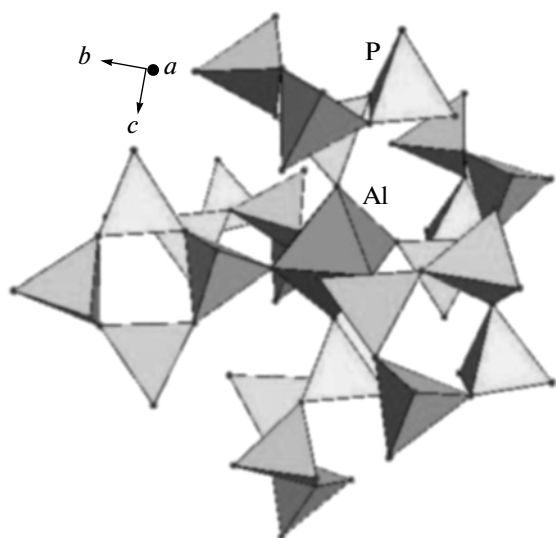


Рис. 3. Характер окружения октаэдров кольцами из фосфатных тетраэдров в структуре $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$.

рами. Al(V)-октаэдры, расположенные на осях третьего порядка, не имеют общих вершин; каждый из них окружен шестью кольцевыми конструкциями из тетраэдров PO_4 (рис. 3). В трехмерной кристаллической постройке $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$ осуществляется только вершинно-мостиковое сочленение октаэдров и тетраэдров; при этом на каждом атоме кислорода кристаллической структуры сходятся по два полиэдра (рис. 4).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ КУБИЧЕСКИХ ТЕТРАФОСФАТОВ С ОСТРОВНЫМИ КОЛЬЦЕВЫМИ АНИОНАМИ $[P_4O_{12}]^{4-}$

По данным [14] известны четыре фазы, изоструктурные кубической модификации $Al(PO_3)_3$ – тетрафосфата алюминия. Это фосфаты Cr, Fe, Ti и Sc. Лишь для последнего соединения $Sc_4(P_4O_{12})_3$ проведено полное рентгеноструктурное исследование, причем одновременно двумя группами авторов [14, 15]. В кристаллической структуре $Sc_4(P_4O_{12})_3$, изотипной $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$, октаэдры более крупные (среднее расстояние Sc–O = 2.076 Å [15]) в соответствии с большей величиной ионного радиуса $r(Sc^{3+}) = 0.745$ Å по сравнению с радиусами $r(Al^{3+}) = 0.535$ и $r(V^{3+}) = 0.640$ Å [16]. Средние значения длин связей P–O близки по величине и равны 1.535 Å в структуре $Sc_4(P_4O_{12})_3$ и 1.526 Å в структуре $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$. Угол P–O–P = 137.1(2)° в четырехчленном кольце из тетраэдров фосфора в Sc-фазе в пределах ошибки совпадает с таковым в топологически эквивалентном фосфатном радикале в структуре

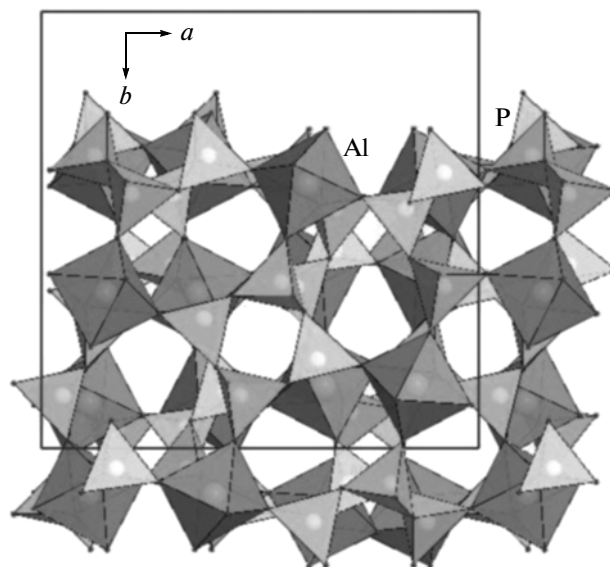


Рис. 4. Кристаллическая структура $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$ в проекции ху.

Al,V -тетрафосфата, равным 136.9(1)° (табл. 4). Сопоставляя геометрические характеристики рассмотренных изоструктурных фосфатов с кольцевыми анионными радикалами $[P_4O_{12}]^{4-}$, описываемых формулой $M_4^{3+}(P_4O_{12})_3$, можно сделать вывод, что увеличение размера катиона M^{3+} не влияет на топологию тетрафосфатного аниона, а сказывается только на размерах элементарных ячеек изотипных соединений.

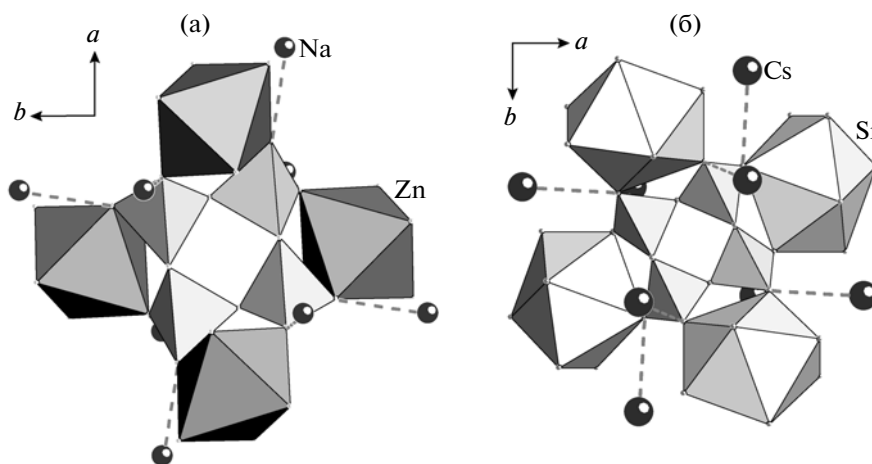
В [17, 18] описаны некоторые аналогии в кристаллохимии фаз $Al_4(P_4O_{12})_3/Sc_4(P_4O_{12})_3$, с одной стороны, и двойных тетрафосфатов $Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$, $CeNH_4P_4O_{12}$ и $Cs_4Sr_3H_2(P_4O_{12})_3$, с другой. Согласно этим работам, для кристаллических структур перечисленных соединений характерно одинаковое строение кольцевых анионных радикалов из тетраэдров фосфора, однако распределение катионов различно. В табл. 4 представлены структурно изученные к настоящему моменту кубические тетрафосфаты, кристаллизующиеся в рамках “алмазной” пр. гр. $I\bar{4}3d$. Параметры их кубических элементарных ячеек изменяются от 13.748 до 15.455 Å в зависимости от изменения химического состава конкретной фазы. Сопоставление позиций, занимаемых атомами фосфора в кристаллических постройках соединений из табл. 4, показывает, что их координаты близки. Тетрафосфатные анионы $[P_4O_{12}]^{4-}$, образованные делящими кислородные вершины тетраэдрами, во всех рассматриваемых структурах характеризуются собственной симметрией $\bar{4}$, однако топология этих кольцевых конструкций различна.

Таблица 4. Кристаллографические и некоторые кристаллохимические характеристики кубических кольцевых тетрафосфатов (пр. гр. $\bar{1}43d$)

Формула	Параметр элементарной ячейки, Å	Z	$V, \text{Å}^3$	Угол P–O–P, град	Характер катионной постройки	Литература
$(Al, V)_4(P_4O_{12})_3$	13.7477(2)	4	2598.3	136.9(1)	Изолированные октаэдры $(Al_{0.85}V_{0.15})$	Наши данные
$Sc_4(P_4O_{12})_3$	14.360(5)	4	2961.2	137.1(2)	Изолированные октаэдры Sc	15
$Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$	14.570(7)	4	3099.4	128.8(4)	Колонки из делящих ребра октаэдров Na и Zn	19
$Sr_3Cs_4H_2(P_4O_{12})_3$	15.455(5)	4	3691.5	129.2(4)	Каркас из делящих грани полиэдров Sr и Cs	18
$CeNH_4P_4O_{12}$	15.23(1)	16	3532.6	125.1(3)	Каркас из делящих грани полиэдров Ce и аммония	17
$NdCsP_4O_{12}$	15.233(3)	16	3534.7	123.2(2)	Каркас из делящих грани полиэдров Nd и Cs	20
$NdRbP_4O_{12}$	15.241(7)	16	3540.3	125.0(4)	Каркас из делящих грани полиэдров Nd и Rb	21
$SmCsP_4O_{12}$	15.1225(8)	16	3458.4	124.0(1)	Каркас из делящих грани полиэдров Sm и Cs	22

На рис. 2 и 5 показаны фрагменты кристаллических структур тетрафосфатов с различными катионами в одной проекции вдоль инверсионной оси четвертого порядка. Хорошо видно, что в структурах изотипных соединений $M_4^{3+}(P_4O_{12})_3$ тетраэдры в кольце имеют “вершинную” ориентацию (рис. 2), тогда как для кристаллических построек двойных тетрафосфатов характерна “реберная” ориентация тетраэдров (рис. 5). Особенности топологии четырехчленного кольца P_4O_{12} коррелируют со значениями мостиковых углов P–O–P. Как отмечено выше, для $(Al, V)_4(P_4O_{12})_3$ и $Sc_4(P_4O_{12})_3$ величины этих углов в пределах ошибки совпадают и равны $\sim 137^\circ$. Для двойных

фосфатов соответствующие значения лежат в интервале 123° – 129° (табл. 4). Из сопоставления строения структурных фрагментов на рис. 2 и 5 следует, что M^{3+} -катионы в структурном типе $M_4^{3+}(P_4O_{12})_3$ и катионы щелочных металлов в структурах двойных фосфатов занимают симметрически эквивалентные и близкие по координатам позиции 16c на оси третьего порядка, но характер их окружения атомами кислорода различен. Это октаэдры Al/V, Sc или Na в случае соединений $(Al, V)_4(P_4O_{12})_3$, $Sc_4(P_4O_{12})_3$ и $Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$ и крупные полиэдры (12-вершинники) вокруг атомов Cs, Rb или ионов аммония.

**Рис. 5.** Фрагменты кристаллических структур $Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$ (а) и $Sr_3Cs_4H_2(P_4O_{12})_3$ (б).

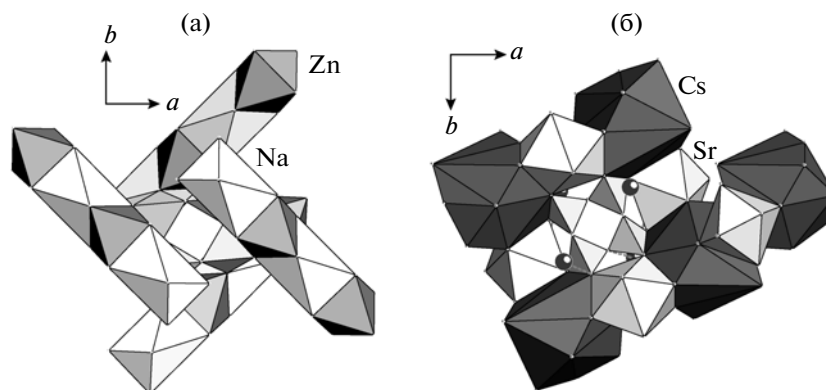


Рис. 6. Скрещивающиеся колонки из октаэдров Zn и Na, объединенные фосфатными тетрагруппами, в структуре $Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$ (а) и каркас из 8-вершинников Sr и 12-вершинников Cs в структуре $Sr_3Cs_4H_2(P_4O_{12})_3$ (б).

На каждом атоме кислорода в структурах $M_4^{3+}(P_4O_{12})_3$ сходятся по два полиэдра (два тетраэдра фосфора или тетраэдр фосфора и *M*-октаэдр), причем перераспределение валентных усилий осуществляется за счет искажения фосфатных тетраэдров. При эквивалентной с точки зрения заряда замене $Al^{3+} \rightarrow Na^+ + Zn^{2+}$ атомы Na оказываются в позициях Al; “дополнительные” атомы Zn в октаэдрическом окружении атомов кислорода располагаются также на осях третьего порядка между атомами Na на расстоянии от них 3.15 Å. В результате вместо островных октаэдров в структурах $M_4(P_4O_{12})_3$ формируются колонки из чередующихся вдоль осей 3, делящих грани октаэдров Na и Zn (рис. 6а). Локальный баланс валентности в структуре $Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$ соблюдается за счет вклада в половину атомов кислорода валентных усилий от трех катионов: фосфора, цинка и натрия. Мостиковые атомы кислорода в четверном кольце из тетраэдров по-прежнему координированы двумя атомами фосфора, однако «внедрение» атомов цинка в октаэдрические пустоты на осях 3-го порядка обуславливает уменьшение угла P—O—P тетрафосфатного аниона и сопровождается изменением его топологии, поскольку соседние в кольце тетраэдры оказываются замкнутыми на ребре Zn-октаэдра, равно 3.08 Å (рис. 5а). Для сравнения: расстояние между ближайшими неподеленными кислородными вершинами в четверном кольце из тетраэдров фосфора другой конформации в структуре $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$ равно 4.63 Å.

При существенном увеличении размера иона щелочного металла происходит дальнейшее преобразование катионной части кристаллической структуры вследствие заселения также более крупными, чем атомы Zn, атомами редкоземельных элементов или Sr высокосимметричных позиций $12b$ (симметрия позиции $\bar{4}$) (табл. 4). В результате степень полимеризации полиэдров в ка-

тионной части структуры увеличивается до трехмерного каркаса из делящих грани 8-вершинников Sr (или редких земель) и 12-вершинников Cs, Rb или аммония (рис. 6б). Примечательно, что характер взаимодействия четверного кольца из тетраэдров фосфора с полиэдрами стронция (рис. 5б) или редкоземельных элементов сохраняется аналогичным способом связи тетрафосфатного аниона с октаэдрами цинка в структуре $Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$. В обоих структурных типах соседние в кольце тетраэдры PO_4 “замыкаются” на ребре соответствующего полиэдра. Компромисс осуществляется за счет изменения конформации “гибкого” аниона и искажения катионного полиэдра. Как показано выше, изменению ориентации тетраэдров с “вершинной” на “реберную” при переходе от простых тетрафосфатов к двойным отвечает уменьшение углов P—O—P в четверном кольце; при этом близким значениям углов 128.8° в структуре $Zn_4Na_4(P_4O_{12})_3$ и 129.2° в структуре $Sr_3Cs_4H_2(P_4O_{12})_3$ отвечают равные длины ребер полиэдров Zn и Sr (3.085(8) и 3.084(11) Å соответственно).

Резюмируя этот раздел, отметим, что материнская кристаллическая структура кубической модификации $Al_4(P_4O_{12})_3$ формально может рассматриваться в качестве архетипа для формирования на его основе кристаллохимически более сложных соединений. Гибкость анионного кольцевого радикала из четырех тетраэдров фосфора является необходимым базисом, допускающим образование новых структурных типов в рамках той же “алмазной” пр. гр. $I\bar{4}3d$. Производные структуры двойных фосфатов наследуют симметричные особенности архетипа в плане заселения катионами одного сорта тех же правильных систем точек на осях 3-го порядка с близкими значениями координат, что и атомы Al. Распределение катионов второго сорта в позициях различной симметрии (3 или $\bar{4}$) приводит к

формированию новых типов кристаллических структур на основе $Al_4(P_4O_{12})_3$.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за участие в получении экспериментального материала на рентгеновском дифрактометре и Е.В. Гусевой за анализ кристаллов на микронзонде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-01068а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strunz H., Nickel E.H.* Strunz mineralogical tables. E. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlag, 2001. 870 p.
2. *Onac B.P., Effenberger H.S.* // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1998.
3. *Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1146.
4. *De Jongh P.E., Van Tilborg P.J.A., Wondergem H.J.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. V. 31. P. 241.
5. *Wang M., Yi L., Zhang L. et al.* // Chin. Opt. Lett. 2009. V. 7. P. 1035.
6. *Van der Meer H.* // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. P. 2423.
7. *Fratzky D., Schneider M., Meisel M.* // Z. Kristallogr. NCS. 2000. B. 215. S. 341.
8. *Pauling L., Sherman J.* // Z. Kristallogr. 1937. B. 96. S. 481.
9. *Wappler G.* Diplom-Arbeit Miner. Petr. Inst. Humboldt Univ. 1958. 50 p.
10. *Sheldrick G.M.* SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures. Universität Göttingen, Germany, 1997.
11. *Sheldrick G.M.* SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data. Universität Göttingen, Germany, 1997.
12. *Prince E. Ed.* International Tables. 2004 p. 3rd edth. Tables 4.2.6.8 and 6.1.14.
13. *D'Yvoire F.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1962. P. 1237.
14. *Bagieu-Beucher M., Guitel J.C.* // Acta Cryst. B. 1978. V. 34. P. 1439.
15. *Смолин Ю.И., Шенелев Ю.Ф., Доманский А.И., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. Вып. 1. С. 187.
16. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
17. *Rzaigui M., Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* // Acta Cryst. C. 1983. V. 39. P. 1612.
18. *Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* // Acta Cryst. C. 1985. V. 41. P. 1557.
19. *Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. P. 341.
20. *Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. С. 357.
21. *Дорохова Г.И., Филиппенко О.С., Атовмян Л.О., Литвин Б.Н.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1581.
22. *Мурашова Е.В., Чудинова Н.Н., Илюхин А.Б.* // Нерган. материалы. 2008. Т. 44. С. 1358.