



им. Л.В.Киренского

Безносиков Б. В.
Александров К. С.

КЛАССИФИКАЦИЯ
И ПРОГНОЗ ПРАФАЗ
СЛОИСТЫХ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ
СТРУКТУР

часть 1, часть 2

**Препринты 800Ф, 801Ф
Красноярск, 2000**

© Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

УДК 548.3

Для решения проблемы прогноза кристаллов со слоистыми перовскитоподобными структурами (СЛПС) использован способ сортировки структурных данных по составам соединений. Строение слоистых кристаллов можно идеализировать, сведя к симметричным воображаемым фазам – прафазам, и изобразить в виде комбинаций прорастания пакетов, унаследованных от структур типа перовскита, с несколькими десятками промежуточных блоков.

Таким образом удалось представить не только все известные СЛПС, но и построить сотни новых прафаз. Приведены пространственные группы, общие химические и координационные формулы, рисунки, возможных прафаз. Результаты публикуются в двух препринтах: № 800 Ф (1-я часть) прафазы с одним типом блоков и пакетами, не содержащими вакансий на граничных плоскостях; № 801 Ф (2-я часть) прафазы с двумя типами блоков, анионными и катионными вакансиями на граничных плоскостях.

Часть материала этих препринтов опубликована в двух статьях:

1. Безносиков Б.В., Александров К.С. Прогноз прафаз слоистых перовскитоподобных структур с пакетами А и В // перспективные материалы. 2001. № 4. С. 37–42.

2. Безносиков Б.В., Александров К.С. Прогноз пр-фаз слоистых перовскитоподобных структур с катионными вакансиями // Журнал структурной химии. 2002. Т. 42, № 1. С. 184–187.

Оглавление

Препринт № 800 Ф. Часть 1	стр.
1. Введение	2
2. Структуры слоистых перовскитоподобных кристаллов	4
3. Прафазы, не имеющие вакансий на границах пакетов с блоками	9
Препринт № 801 Ф. Часть 2	34
4. Прафазы, с анионными вакансиями на границах пакетов с блоками	34
5. Прафазы, содержащие по два типа блоков	39
6. Прафазы, с катионными вакансиями на границах пакетов с блоками	47
7. Заключение	52
8. Литература	58

Работы по данной тематике выполняются в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 00–15–96790, 99–02–17375), гранта INTAS 97–10177

Геометрия – часть математики, первоначальным предметом которой являются пространственные отношения и формы тел.

В современном общем смысле геометрия охватывает любые отношения и формы, которые возникают при рассмотрении однородных объектов, явлений, событий. . .

(Математическая энциклопедия)

1. Введение

Минерал перовскит CaTiO_3 , названный в честь вице-президента Российской Академии наук графа Л.А. Перовского, согласно определителя минералов [1] практического значения не имеет. Однако считается прародителем огромного структурного семейства кристаллов, представители которого широко исследуются и имеют практическое применение. Многие соединения, содержащие

элементы этой структуры, получили название перовскитоподобных.

Оказалась популярной идея разделения слоистых перовскитоподобных структур (СЛПС) на слои, в зависимости от того какие свойства объясняются авторами [2–6].

Но более общим следует считать подход, когда в основу систематики слоистых структур положена их перовскитоподобность [8]: выделение в рассматриваемых структурах перовскитоподобных пакетов. В этом случае остальные атомы, составляющие структуру, можно считать промежуточными блоками.

Понятие прафаза у исследователей имеет разное толкование: от геометрического до термодинамического. Мы следуем определению прафазы из энциклопедического словаря по физике твердого тела [7].

“Прафаза – воображаемая фаза симметричной структуры, из которой с помощью небольших смещений атомов, может быть получена данная структура кристалла.”

Большинство СЛПС содержат вакансии. Вакансия (пустующий, свободный, *лат.*) [7] – точечный дефект в элементарной ячейке, представляющий собой незанятый атомом узел кристаллической решетки. Наличие вакансий в кристалле существенно влияет на его физические свойства и

устойчивость структуры. Они обозначаются символом \square . В СЛПС реализуются как анионные \square^- , так и катионные \square^+ вакансии.

Итак:

Пакет – это элемент слоистой структуры, унаследованный от прототипа и содержащий максимальное число слоев анионных октаэдров, пирамид, квадратов. При заполнении вакансий атомами его мысленно можно достроить до n -слоев структуры типа перовскита.

Блоки – промежуточные слои между пакетами, которые в ряде случаев можно считать элементами других структурных типов, например, NaCl, CsCl, CaF₂, BiF₃, а иногда результатом вырождения перовскитной ячейки.

Все слоистые перовскитоподобные кристаллы удобно рассматривать как системы прорастания таких пакетов и блоков. Внешние слои атомов в пакетах и блоках являются общими. Методом компоновки пакетов и блоков удается представить не только все известные слоистые перовскитоподобные структуры, но и построить сотни новых. Что авторы и начали делать в работах [8–18].

Что дают построенные прафазы?

1. Визуальное представление структуры.
2. Вывод общих химических и координационных формул соединений.
3. Определение правильных пространственных групп симметрии прафаз.

4. На основании рисунков прафаз можно определить относительные размеры элементарных ячеек а иногда и примерные координаты атомов.

Подобие построенных прафаз с реально существующими структурами подтверждает результативность такого метода конструирования. СЛПС в зависимости от химического состава и термодинамических условий могут иметь более низкую симметрию, чем прогнозируемые (чаще тетрагональные) прафазы.

2. Структуры перовскитоподобных слоистых кристаллов

Анализ структурных данных [8, 17] показал, что все известные пакеты и блоки можно подразделить на несколько типов. Количество которых, по сравнению с представленными в работах [8, 14, 17], постепенно увеличивается и приведено на рис. 1, 34, 39, 42. Обозначения пакетов и блоков взяты из работ [2, 8]. Структуры, содержащие в своем составе тетраэдрические группы BX_4 , SO_4 треугольные группы CO_3 , NO_3 , BO_3 здесь не рассматриваются. Кристаллы с этими элементами строения будут анализироваться отдельно.

Ассортимент блоков разнообразен (см. рис. 1).

Блок R1 является фрагментом структуры типа NaCl. Блоки F1 и F2 содержат по два типа катионов и тоже подобны фрагментами структуры

типа NaCl. Блок F3 можно представить фрагментом структуры типа кубического BiF_3 . Блоки Cu1, Cu2, Cu3 образуются с участием меди, а блоки P с участием свинца и меди (рис. 1)..

В некоторых блоках видны признаки перовскитоподобности. Ряд блоков содержат пустоты.

Координационные многогранники

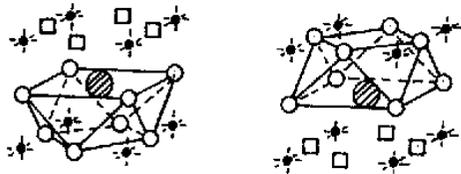
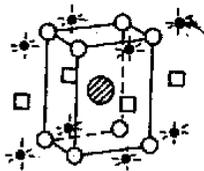
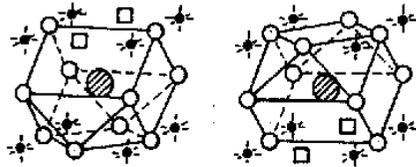
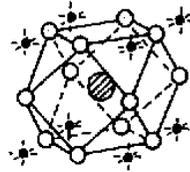
Все обилие прафаз СЛПС можно представить комбинациями упаковок относительно небольшого числа координационных полиэдров. Некоторые из них при одинаковом числе анионов имеют разные геометрические конфигурации. Поэтому в этих случаях мы были вынуждены ввести двойные обозначения координационных чисел, которые приводятся в скобках.

Итак, все известные и прогнозируемые прафазы СЛПС насчитывают (на данный момент) порядка 15 типов координационных полиэдров.

По "происхождению" их можно подразделить на три группы:

1. Полиэдры, как наследство от структуры типа перовскита.
2. Полиэдры, внесенные конструкцией блоков.
3. Полиэдры, как результат "содружества" пакетов и блоков.

- A
- B
- X
- вакансия



Кубооктаэдр, КЧ = 12, унаследован от кубической структуры типа перовскита, встречается в пакетах типа А, В, С. На рисунке приведена одна ячейка кубического перовскита ABX_3 (катион В находится в начале координат)

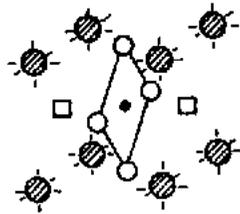
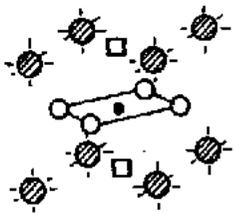
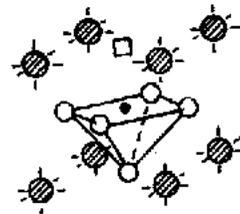
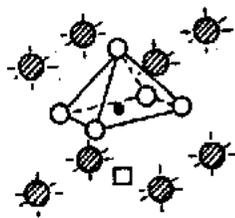
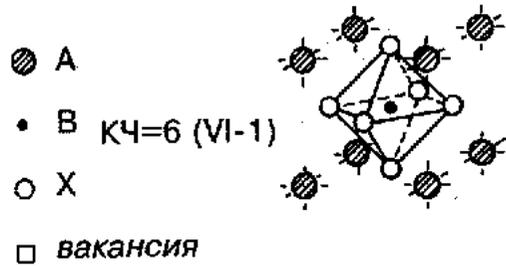
Ряд координационных полиэдров с КЧ < 12 можно представить результатом вырождения такого анионного кубооктаэдра

КЧ = 10 (X) – вместо двух анионов основания кубооктаэдра образовались вакансии.

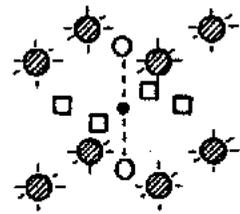
КЧ = 8 (VIII-2) – 4 анионных вакансии образовались в базисной плоскости кубооктаэдра.

КЧ = 8 (VIII-1) – 4 вакансии появились в основании кубооктаэдра.

В перечисленных полиэдрах координационные числа катионов А понижаются от 12 до 8, но при этом есть одна особенность. Вместо анионов образуются вакансии, т.е. как бы анионно-вакансионное окружение катионов остается в сумме двенадцатикратным.



КЧ=2 (II)



Еще четыре варианта координации катиона В можно представить как результат вырождения анионного октаэдра BX_6 , унаследованного от перовскита.

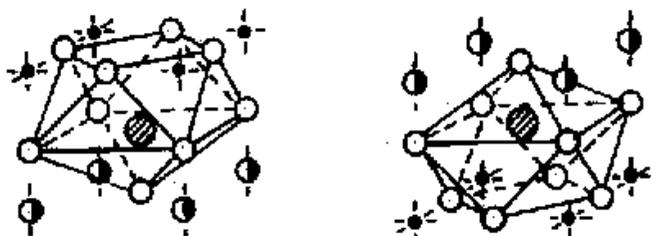
На рисунке приведена кубическая ячейка перовскита с октаэдром BX_6 в центре. Остальные варианты понижения координационного числа от 6 до 2-х, приведенные ниже, – это результат появления анионных вакансий.

В октаэдре одна анионная вакансия.

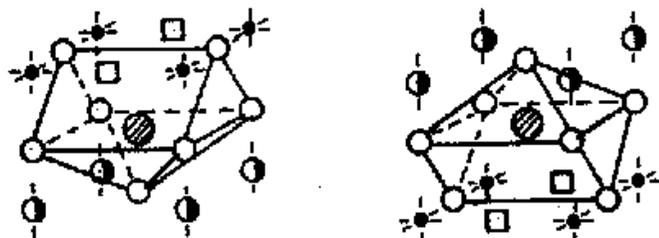
В октаэдре две анионных вакансии.

В базисной плоскости октаэдра четыре анионных вакансии.

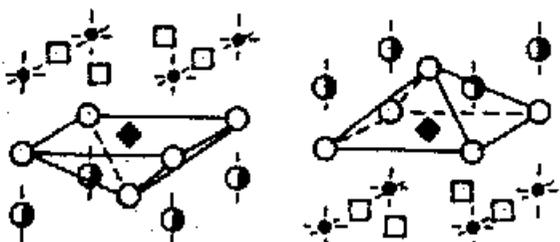
КЧ=9 (IX)



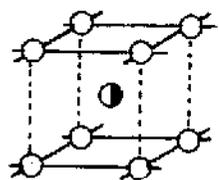
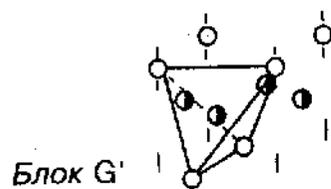
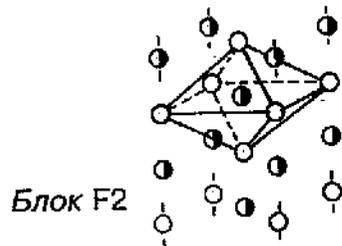
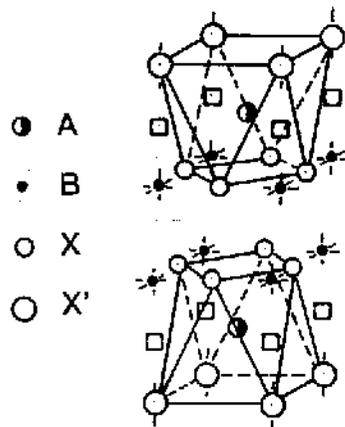
Такой девятивершинник образуется на границе пакетов типов А, В и блоков типа R1 или в которых два пограничных слоя атомов подобны этому блоку (структуре типа NaCl).



КЧ = 7 (VII) – результат вырождения предыдущего полиэдра. Эти два многогранника – пограничные.



КЧ = 5 (V-2) присущи блокам типа Р, со свинцом в качестве центрального катиона.



Третий вариант “пограничного” координационного полиэдра подобен свернутому кубу, встречается в оксигалогенидах с блоками типа Cs1. Одно основание в нем образуют кислороды (анионы X), другое – крупные галогены Cl, Br (анион X'). Это тоже как бы результат вырождения анионного кубооктаэдра

КЧ = 6 (VI-2) встречается в блоках типа F2.

КЧ = 4 (IV-2) есть только в блоках типов G'1 и G'2, которые можно представить элементами структуры антифлюорита

КЧ = 8 (VIII) – это блок типа Cs'1. Встречается в пограничном слое атомов с пакетами A* и B*.

В одной прафазе содержится от 2-х до 8-ми катионных полиэдров.

Кодирование составов

В основу систематики структур соединений, для определения общих химических и координационных формул мы ввели кодирование составов по числу катионов и анионов. Катионами А считаем атомы с координационными числами больше шести. Катионы В имеют $KЧ = 6 \div 2$. Состав по общей формуле кодируется четырехзначным числом.

1-я цифра означает количество катионов А,

2-я цифра – количество катионов В,

3-я + 4-я – количество анионов – двузначное число.

Так состав ABX_4 обозначается комбинацией 1104, состав A_2BX_4 комбинацией 2104, состав $Sr_2Pr_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2NbO_{10}$ – 4310. В соответствии с таким обозначением элементы в химической формуле записываются в порядке понижения координации.

Этот прием не претендует на большую оригинальность, но облегчает обработку литературных данных по структурам кристаллов. Способствует выявлению типа структуры, комбинаций пакетов и блоков прафазы и может быть использован при идентификации синтезированных соединений.

3. Прафазы, не имеющие вакансий на границах пакетов с блоками

Такие структуры образуются с участием пакетов типов А и В.

Пакеты А (рис. 1) состоят из n -слоев анионных октаэдров и при $n \rightarrow \infty$ подобны кубическому перовскиту.

Пакеты В (рис. 1) содержат внутри анионные вакансии.

На рис. 1 приведены пакеты А, В и набор известных и предполагаемых совместимых с ними блоков. Число перовскитоподобных слоев для пакетов типа А ограничен четырьмя, а для пакетов типа В шестью слоями. СЛПС с большим числом слоев известны только в фазах Ауривиллиуса (блок F3 в сочетании с пакетами А). Пакеты В4'', В5', В6', В6'', В6''' пока гипотетические, получены нами путем модификации пакетов В4, В4', В5, В6, которые встречаются в синтезированных составах. То же относится к блокам Р4 и Р6. Они родственны блокам Р3 и Р5. Из рис. 1 видно, что из 208 возможных геометрических комбинаций прафаз, содержащих по одному типу блоков, реализовано только 36. Кристаллографические данные сконструированных нами прафаз приведены в таблице 1. Прафазы сгруппированы по кодам составов, расположены в порядке увеличения количества атомов в общей формуле соединения. Из них 113 прафаз новые (ранее не опубликованные).

Таблица 1. Правильные пространственные группы, общие и координационные формулы сконструированных прафаз СЛПС с одним типом промежуточных блоков и пакетами типов А, В
(Данные сгруппированы по кодам составов)

Обозначения: А, В – катионы Х – анион.

1. Фазы, для которых известны представители – ✓
2. **Прогнозируемые прафазы** – все остальные прафазы.
3. В 4-й колонке указаны номера рисунков новых прафаз, приведенных в этой публикации, и ссылки на работы по СЛПС, опубликованные ранее.
4. **Координационные числа (КЧ).**

КЧ = 12 (XII) – кубookтаэдр.

КЧ = 8 (VIII-1) – половина кубookтаэдра, перпендикулярная главной оси.

КЧ = 9 (IX) – к предыдущей половине кубookтаэдра со стороны большой грани добавлена тетрагональная призма.

КЧ = 10 (X) – в одном основании кубookтаэдра нет двух противоположных анионов.

КЧ = 8 (VIII-2) – координация, близкая к кубической.

КЧ = 6 (VI-1) – нормальный октаэдр.

КЧ = 6 (VI-2) – октаэдр с увеличенной базисной плоскостью.

КЧ = 5 (V-1) – тетрагональная призма или полуоктаэдр.

КЧ = 5 (V-2) – полуоктаэдр с увеличенным основанием.

КЧ = 7 (VII) = 5+2 – тетрагональная призма плюс два аниона со стороны основания.

КЧ = 4 (IV-1) – анионный квадрат.

КЧ = 2 (II) – гантель.

Z – число формульных единиц в элементарной ячейке.

Состав	Общая формула	Блок\пакет	Литература №№ рис.	Пространств. группа	Z	Координационная формула
1102	ABX ₂	V1\D1 ✓		<i>P4/mmm</i>	1	A ^{VIII-2} B ^{IV-1} X ₂
2104	A ₂ BX ₄	R1\A1 ✓	[19]	<i>I4/mmm</i>	2	A ^{IX} ₂ B ^{VI-1} X ₄
2106	A ₂ BX ₆	F3\A1 ✓	[20]	<i>I4/mmm</i>	2	A ^{XII} ₂ B ^{VI-1} X ₆

2204	$A_2B_2X_4$	Cu1VA1 ✓		$P4/mmm$	1	$A^{VIII-1}_2B^{VI-1}B^{II}X_4$
2205	$A_2B_2X_5$	Cu2VA1 ✓		$Pmmm$	1	$A^X_2B^{VI-1}B^{IV-1}X_5$
2306	$A_2B_3X_6$	Cu3VA1	Рис. 10	$Ammm$	2	$A^X_2B^{VI-1}B^{IV-1}_2X_6$
3105	A_3BX_5	F1VA1 ✓		$P4/mmm$	1	$A^{IX}_2A^{VI-2}B^{VI-1}X_5$
3205	$A_3B_2X_5$	P2VA1	Рис. 17, 18	$P4/mmm$	2	$A^{IX}A^{VIII-1}Pb^{V-2}B^{VI-1}B^{II}X_5$
3206	$A_3B_2X_6$	P4VA1	Рис. 23, 24	$Pmmm$	2	$A^{IX}A^XPb^{IX}B^{VI-1}B^{IV-1}X_6$
3206	$A_3B_2X_6$	R1\B2 ✓	[19]	$I4/mmm$	2	$A^{IX}_2A^{VIII-2}B^{V-1}_2X_6$
3207	$A_3B_2X_7$	P6VA1	Рис. 29	$P4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}Pb^{IX}B^{VI-1}_2X_7$
3207	$A_3B_2X_7$	R1VA2 ✓	[19]	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}_2B^{VI-1}_2X_7$
3208	$A_3B_2X_8$	F3\B2	Рис. 6	$I4/mmm$	2	$A^{XII}_2A^{VIII-2}B^{V-1}_2X_8$
3209	$A_3B_2X_9$	F3VA2 ✓	[20] Рис.6	$I4/mmm$	2	$A^{XII}_3B^{VI-1}_2X_9$
3306	$A_3B_3X_6$	Cu1VB2 ✓	Рис. 8	$P4/mmm$	1	$A^{VIII}A^{VIII-2}_2B^{V-1}_2B^{II}X_6$
3307	$A_3B_3X_7$	Cu1VA2 ✓		$P4/mmm$	1	$A^{XII}A^{VIII-1}_2B^{VI-1}_2B^{II}X_7$
3307	$A_3B_3X_7$	Cu2VB2 ✓		$Pmmm$	1	$A^X_2A^{VIII-2}B^{V-1}_2B^{IV-1}X_7$
3308	$A_3B_3X_8$	Cu2VA2 ✓		$Pmmm$	1	$A^{XII}A^X_2B^{VI-1}_2B^{IV-1}X_8$
3408	$A_3B_4X_8$	Cu3VB2 ✓	Рис. 10	$Ammm$	2	$A^X_2A^{VIII-2}B^{V-1}_2B^{IV-1}_2X_8$
3409	$A_3B_4X_9$	Cu3VA2	Рис. 10	$Ammm$	2	$A^{XII}A^X_2B^{VI-1}_2B^{IV-1}_2X_9$
4106	A_4BX_6	F2VA1 ✓		$I4/mmm$	2	$A^{IX}_2A^{VI-2}_2B^{VI-1}X_6$
4206	$A_4B_2X_6$	P1VA1 ✓		$P4/mmm$	1	$A^{IX}_2Pb^{V-2}_2B^{VI-1}B^{II}X_6$
4207	$A_4B_2X_7$	F1\B2 ✓		$P4/mmm$	1	$A^{IX}_2A^{VIII-2}A^{VI-2}B^{V-1}_2X_7$
4207	$A_4B_2X_7$	P3VA1	Рис. 13	$Pmmm$	1	$A^{IX}Pb^{VII}_2B^{VI-1}B^{IV-1}X_7$
4208	$A_4B_2X_8$	F1VA2 ✓		$P4/mmm$	1	$A^{XII}A^{IX}_2A^{VI-2}B^{VI-1}_2X_8$
4208	$A_4B_2X_8$	P5VA1	Рис. 15	$P4/mmm$	1	$A^{IX}_2Pb^{IX}_2B^{VI-1}_2X_8$
4307	$A_4B_3X_7$	P2\B2 ✓	Рис. 20	$P4/mmm$	2	$A^{IX}A^{VIII-2}A^{VIII-1}Pb^{V-2}B^{V-1}_2B^{II}X_7$
4308	$A_4B_3X_8$	P2VA2	Рис. 17, 18	$P4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}A^{VIII-1}Pb^VB^{VI-1}_2B^{II}X_8$
4308	$A_4B_3X_8$	P4\B2	[12] Рис. 26	$Pmmm$	2	$A^{IX}A^XA^{VIII-2}Pb^{VII}B^{V-1}_2B^{IV-1}X_8$

4308	$A_4B_3X_8$	R1\B3 ✓	[19]	$I4/mmm$	2	$A^{\text{IX}}_2A^{\text{VIII-2}}_2B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}X_8$
4309	$A_4B_3X_9$	P4\A2	Рис. 23, 24	$Pmmm$	2	$A^{\text{XII}}A^{\text{IX}}A^{\text{X}}Pb^{\text{VII}}B^{\text{VI-1}}_2B^{\text{IV-1}}X_9$
4309	$A_4B_3X_9$	P6\B2	[12] Рис. 31	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}}A^{\text{IX}}Pb^{\text{IX}}A^{\text{VIII-2}}B^{\text{VI-1}}_2B^{\text{V-1}}X_9$
4310	$A_4B_3X_{10}$	F3\B3	Рис. 5	$I4/mmm$	2	$A^{\text{XII}}_2A^{\text{VIII-2}}_2B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}X_{10}$
4310	$A_4B_3X_{10}$	P6\A2	Рис. 29	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}}_2A^{\text{IX}}Pb^{\text{IX}}B^{\text{VI-1}}_3X_{10}$
4310	$A_4B_3X_{10}$	R1\A3 ✓	[19]	$I4/mmm$	2	$A^{\text{XII}}_2A^{\text{IX}}_2B^{\text{VI-1}}_3X_{10}$
4312	$A_4B_3X_{12}$	F3\A3 ✓	[20]	$I4/mmm$	2	$A^{\text{XII}}_4B^{\text{VI-1}}_3X_{12}$
4408	$A_4B_4X_8$	Cu1\B3	Рис. 8	$P4/mmm$	1	$A^{\text{VIII-1}}_2A^{\text{VIII-2}}_2B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}B^{\text{II}}X_8$
4409	$A_4B_4X_9$	Cu2\B3	Рис. 9	$Pmmm$	1	$A^{\text{X}}_2A^{\text{VIII-2}}_2B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}B^{\text{IV-1}}X_9$
4410	$A_4B_4X_{10}$	Cu1\A3	Рис. 8	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}}_2A^{\text{VIII-1}}_2B^{\text{VI-1}}_3B^{\text{II}}X_{10}$
4411	$A_4B_4X_{11}$	Cu2\A3	Рис. 9	$Pmmm$	1	$A^{\text{XII}}_2A^{\text{X}}_2B^{\text{VI-1}}_3B^{\text{IV-1}}X_{11}$
4510	$A_4B_5X_{10}$	Cu3\B3	Рис. 11	$Ammm$	2	$A^{\text{X}}_2A^{\text{VIII-2}}_2B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}_3X_{10}$
4512	$A_4B_5X_{12}$	Cu3\A3	Рис. 10	$Ammm$	2	$A^{\text{XII}}_2A^{\text{X}}_2B^{\text{VI-1}}_3B^{\text{IV-1}}_2X_{12}$
5208	$A_5B_2X_8$	F2\B2 ✓		$I4/mmm$	2	$A^{\text{IX}}_2A^{\text{VIII-2}}_2A^{\text{VI-2}}_2B^{\text{V-1}}_2X_8$
5209	$A_5B_2X_9$	F2\A2 ✓		$I4/mmm$	2	$A^{\text{XII}}A^{\text{IX}}_2A^{\text{VI-2}}_2B^{\text{VI-1}}_2X_9$
5308	$A_5B_3X_8$	P1\B2 ✓		$I4/mmm$	1	$A^{\text{IX}}_2A^{\text{VIII-2}}Pb^{\text{V-2}}_2B^{\text{V-1}}_2B^{\text{II}}X_8$
5309	$A_5B_3X_9$	F1\B3 ✓		$P4/mmm$	1	$A^{\text{IX}}_2A^{\text{VIII-2}}_2A^{\text{VI-2}}B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}X_9$
5309	$A_5B_3X_9$	P1\A2	Рис. 12	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}}A^{\text{IX}}_2Pb^{\text{V-2}}_2B^{\text{VI-2}}_2B^{\text{II}}X_9$
5309	$A_5B_3X_9$	P3\B2 ✓	[12] Рис. 14	$Pmmm$	1	$A^{\text{IX}}_2A^{\text{VIII-2}}Pb^{\text{VII}}_2B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}X_9$
5310	$A_5B_3X_{10}$	P3\A2	Рис. 13	$Pmmm$	1	$A^{\text{XII}}A^{\text{IX}}_2Pb^{\text{VII}}_2B^{\text{VI-1}}_2B^{\text{IV-1}}X_{10}$
5310	$A_5B_3X_{10}$	P5\B2 ✓	[12] Рис. 16	$P4/mmm$	1	$A^{\text{IX}}_2A^{\text{VIII-2}}Pb^{\text{IX}}_2B^{\text{VI-1}}B^{\text{V-1}}_2X_{10}$
5311	$A_5B_3X_{11}$	F1\A3	Рис. 3	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}}_2A^{\text{IX}}_2A^{\text{VI-2}}B^{\text{VI-1}}_3X_{11}$
5311	$A_5B_3X_{11}$	P5\A2	Рис. 15	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}}A^{\text{IX}}_2Pb^{\text{IX}}_2B^{\text{VI-1}}_3X_{11}$
5409	$A_5B_4X_9$	P2\B3	Рис. 20	$P4/mmm$	2	$A^{\text{IX}}A^{\text{VIII-2}}_2A^{\text{VIII-1}}Pb^{\text{V-2}}B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}B^{\text{II}}X_9$
5410	$A_5B_4X_{10}$	P4\B3	Рис. 26	$Pmmm$	2	$A^{\text{IX}}A^{\text{VIII-2}}_2A^{\text{X}}Pb^{\text{VII}}B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}B^{\text{IV-1}}X_{10}$
5410	$A_5B_4X_{10}$	R1\B4	[19] Рис. 2	$I4/mmm$	2	$A^{\text{IX}}_2A^{\text{VIII-2}}_3B^{\text{V-1}}_2B^{\text{IV-1}}X_{10}$

5411	$A_5B_4X_{11}$	$P2\backslash A3$	Рис. 17, 18	$P4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}A^{VIII-1}Pb^{V-2}B^{VI-1}B^{II}X_{11}$
5411	$A_5B_4X_{11}$	$P6\backslash B3$	Рис. 31	$P4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}Pb^{IX}A^{VIII-2}B^{VI-1}B^{V-1}B^{IV-1}X_{11}$
5411	$A_5B_4X_{11}$	$R1\backslash B4''$	[19] Рис. 2	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}A^{VIII-2}B^{V-1}X_{11}$
5412	$A_5B_4X_{12}$	$F3\backslash B4$	Рис. 7	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{VIII-2}B^{V-1}B^{IV-1}X_{12}$
5412	$A_5B_4X_{12}$	$P4\backslash A3$	Рис. 23, 24	$Pmmm$	2	$A^{XII}A^{IX}A^X Pb^{VII}B^{VI-1}B^{IV-1}X_{12}$
5412	$A_5B_4X_{12}$	$R1\backslash B4'$	[19] Рис. 2	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}A^{VIII-2}B^{VI-1}B^{V-1}X_{12}$
5413	$A_5B_4X_{13}$	$F3\backslash B4''$	Рис. 7	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{VIII-2}B^{V-1}X_{13}$
5413	$A_5B_4X_{13}$	$P6\backslash A3$	Рис. 30	$P4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}Pb^{IX}B^{VI-1}X_{13}$
5413	$A_5B_4X_{13}$	$R1\backslash A4$	[19] Рис. 2	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}B^{VI-1}X_{13}$
5414	$A_5B_4X_{14}$	$F3\backslash B4'$	Рис. 7	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{VIII-2}B^{VI-1}B^{V-1}X_{14}$
5415	$A_5B_4X_{15}$	$F3\backslash A4 \checkmark$	Рис. 7	$I4/mmm$	2	$A^{XII}B^{VI-1}X_{15}$
5510	$A_5B_5X_{10}$	$Cu1\backslash B4$	Рис. 8	$P4/mmm$	1	$A^{VIII-2}A^{VIII-1}B^{V-1}B^{IV-1}B^{II}X_{10}$
5511	$A_5B_5X_{11}$	$Cu1\backslash B4''$	Рис. 8	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A^{VIII-2}A^{VIII-1}B^{V-1}B^{II}X_{11}$
5511	$A_5B_5X_{11}$	$Cu2\backslash B4$	Рис. 9	$Pmmm$	1	$A^X A^{VIII-2}B^{V-1}B^{IV-1}B^{IV-1}X_{11}$
5512	$A_5B_5X_{12}$	$Cu1\backslash B4'$	Рис. 8	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A^{VIII-2}A^{VIII-1}B^{VI-1}B^{V-1}B^{II}X_{12}$
5512	$A_5B_5X_{12}$	$Cu2\backslash B4''$	Рис. 9	$Pmmm$	1	$A^{XII}A^X A^{VIII-2}B^{V-1}B^{IV-1}X_{12}$
5513	$A_5B_5X_{13}$	$Cu1\backslash A4$	Рис. 8	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A^{VIII-1}B^{VI-1}B^{II}X_{13}$
5513	$A_5B_5X_{13}$	$Cu2\backslash B4'$	Рис. 9	$Pmmm$	1	$A^{XII}A^X A^{VIII-2}B^{VI-1}B^{V-1}B^{IV-1}X_{13}$
5514	$A_5B_5X_{14}$	$Cu2\backslash A4$	Рис. 9	$Pmmm$	1	$A^{XII}A^X B^{VI-1}B^{IV-1}X_{14}$
5514	$A_5B_5X_{14}$	$V1\backslash C5 \checkmark$		$P4/mmm$	1	$A^{XII}A^{VIII-2}B^{VI-1}B^{V-1}X_{14}$
5612	$A_5B_6X_{12}$	$Cu3\backslash B4$	Рис. 11	$Ammm$	2	$A^X A^{VIII-2}B^{V-1}B^{IV-1}X_{12}$
5613	$A_5B_6X_{13}$	$Cu3\backslash B4''$	Рис. 11	$Ammm$	2	$A^{XII}A^X A^{VIII-2}B^{V-1}B^{IV-1}X_{13}$
5614	$A_5B_6X_{14}$	$Cu3\backslash B4'$	Рис. 11	$Ammm$	2	$A^{XII}A^X A^{VIII-2}B^{VI-1}B^{V-1}B^{IV-1}X_{14}$
6310	$A_6B_3X_{10}$	$F2\backslash B3 \checkmark$		$I4/mmm$	2	$A^{IX}A^{VIII-2}A^{VI-2}B^{V-1}B^{IV-1}X_{10}$
6312	$A_6B_3X_{12}$	$F2\backslash A3 \checkmark$	Рис. 5	$I4/mmm$	2	$A^{XII}A^{IX}A^{VI-2}B^{VI-1}X_{12}$
6410	$A_6B_4X_{10}$	$P1\backslash B3$	Рис. 12	$P4/mmm$	1	$A^{IX}A^{VIII-2}Pb^{V-2}B^{V-1}B^{IV-1}B^{II}X_{10}$

6411	$A_6B_4X_{11}$	F1\B4 ✓	Рис. 3	$P4/mmm$	1	$A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_3 A^{\text{VI-2}} B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{IV-1}}_2 X_{11}$
6411	$A_6B_4X_{11}$	P3\B3	Рис. 14	$Pmmm$	1	$A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_2 \text{Pb}^{\text{VII}}_2 B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{IV-1}}_2 B^{\text{IV-1}} X_{11}$
6412	$A_6B_4X_{12}$	F1\B4''	Рис. 3	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_2 A^{\text{VI-2}} B^{\text{V-1}}_4 X_{12}$
6412	$A_6B_4X_{12}$	P1\A3	Рис. 12	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_2 \text{Pb}^{\text{V-2}}_2 B^{\text{VI-1}}_3 B^{\text{II}} X_{12}$
6412	$A_6B_4X_{12}$	P5\B3	Рис. 16	$P4/mmm$	1	$A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_2 \text{Pb}^{\text{IX}}_2 B^{\text{VI-1}}_2 B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{IV-1}} X_{12}$
6413	$A_6B_4X_{13}$	F1\B4'	Рис. 3	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_2 A^{\text{VI-2}} B^{\text{VI-1}}_2 B^{\text{V-1}}_2 X_{13}$
6413	$A_6B_4X_{13}$	P3\A3	Рис. 13	$Pmmm$	1	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_2 \text{Pb}^{\text{VII}}_2 B^{\text{VI-1}}_3 B^{\text{IV-1}} X_{13}$
6414	$A_6B_4X_{14}$	F1\A4	Рис. 3	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_3 A^{\text{VI-2}} B^{\text{VI-1}}_4 X_{14}$
6414	$A_6B_4X_{14}$	P5\A3	Рис. 15	$P4/mmm$	1	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_2 \text{Pb}^{\text{IX}}_2 B^{\text{VI-1}}_4 X_{14}$
6511	$A_6B_5X_{11}$	P2\B4	Рис. 21, 22	$P4/mmm$	2	$A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}}_3 A^{\text{VIII-1}} \text{Pb}^{\text{V-2}} B^{\text{V-1}} B^{\text{IV-1}}_2 B^{\text{II}} X_{11}$
6512	$A_6B_5X_{12}$	P2\B4''	Рис. 21, 22	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}}_2 A^{\text{VIII-1}} \text{Pb}^{\text{V-2}} B^{\text{V-1}}_4 B^{\text{II}} X_{12}$
6512	$A_6B_5X_{12}$	P4\B4	Рис. 27, 28	$Pmmm$	2	$A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}}_3 A^{\text{X}} \text{Pb}^{\text{VII}} B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{IV-1}}_3 X_{12}$
6513	$A_6B_5X_{13}$	P2\B4'	Рис. 21, 22	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-1}} A^{\text{VIII-2}} \text{Pb}^{\text{V-2}} B^{\text{VI-1}}_2 B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{II}} X_{13}$
6513	$A_6B_5X_{13}$	P4\B4''	Рис. 27, 28	$Pmmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}}_2 A^{\text{X}} \text{Pb}^{\text{VII}} B^{\text{V-1}}_4 B^{\text{IV-1}} X_{13}$
6513	$A_6B_5X_{13}$	P6\B4	Рис. 32, 33	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} \text{Pb}^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}}_3 B^{\text{VI-1}} B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{IV-1}}_2 X_{13}$
6514	$A_6B_5X_{14}$	P2\A4	Рис. 19	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-1}} \text{Pb}^{\text{V-2}} B^{\text{VI-1}}_4 B^{\text{II}} X_{14}$
6514	$A_6B_5X_{14}$	P4\B4'	Рис. 27, 28	$Pmmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}} A^{\text{X}} \text{Pb}^{\text{VII}} B^{\text{VI-1}}_2 B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{IV-1}} X_{14}$
6514	$A_6B_5X_{14}$	P6\B4''	Рис. 32, 33	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} \text{Pb}^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}}_2 B^{\text{VI-1}} B^{\text{V-1}}_4 X_{14}$
6515	$A_6B_5X_{15}$	P4\A4	Рис. 25	$Pmmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} A^{\text{VIII-1}} \text{Pb}^{\text{VII}} B^{\text{VI-1}}_4 B^{\text{IV-1}} X_{15}$
6515	$A_6B_5X_{15}$	P6\B4'	Рис. 32, 33	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} \text{Pb}^{\text{IX}} A^{\text{VIII-2}} B^{\text{VI-1}}_3 B^{\text{V-1}}_2 X_{15}$
6516	$A_6B_5X_{16}$	P6\A4	Рис. 30	$P4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}} \text{Pb}^{\text{IX}} B^{\text{VI-1}}_5 X_{16}$
7412	$A_7B_4X_{12}$	F2\B4 ✓		$I4/mmm$	2	$A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_3 A^{\text{VI-2}} B^{\text{V-1}}_2 B^{\text{IV-1}}_2 X_{12}$
7413	$A_7B_4X_{13}$	F2\B4''	Рис. 5	$I4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_2 A^{\text{VI-2}} B^{\text{V-1}}_4 X_{13}$
7414	$A_7B_4X_{14}$	F2\B4'	Рис. 5	$I4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}} A^{\text{VI-2}} B^{\text{VI-1}}_2 B^{\text{V-1}}_2 X_{14}$
7415	$A_7B_4X_{15}$	F2\A4	Рис. 5	$I4/mmm$	2	$A^{\text{XII}} A^{\text{IX}}_3 A^{\text{VI-2}} B^{\text{VI-1}}_4 X_{15}$
7512	$A_7B_5X_{12}$	P1\B4	Рис. 12	$P4/mmm$	1	$A^{\text{IX}}_2 A^{\text{VIII-2}}_3 \text{Pb}^{\text{V}}_2 B^{\text{V}}_2 B^{\text{IV-1}}_2 B^{\text{II}} X_{12}$

7513	$A_7B_5X_{13}$	F1\B5 ✓	Рис. 4	$P4/mmm$	1	$A_2^{IX}A_4^{VIII-2}A^{VI-2}B^{V-1}B^{IV-1}_3X_{13}$
7513	$A_7B_5X_{13}$	P1\B4''	Рис. 12	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_2Pb^{V-2}_2B^{V-1}_4B^{IV-1}X_{13}$
7513	$A_7B_5X_{13}$	P3\B4	Рис. 14	$Pmmm$	1	$A_2^{IX}A^{VIII-2}_3Pb^{VII}_2B^{V-1}_2B^{IV-1}_2B^{IV-1}X_{13}$
7514	$A_7B_5X_{14}$	P1\B4'	Рис. 12	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_2Pb^{V-2}_2B^{VI-1}_2B^{V-1}_2B^{IV-1}X_{14}$
7514	$A_7B_5X_{14}$	P3\B4''	Рис. 14	$Pmmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_2Pb^{VII}_2B^{V-1}_4B^{IV-1}X_{14}$
7514	$A_7B_5X_{14}$	P5\B4	Рис. 16	$P4/mmm$	1	$A_2^{IX}A^{VIII-2}_3Pb^{IX}_2B^{VI-1}_2B^{V-1}_2B^{IV-1}_2X_{14}$
7515	$A_7B_5X_{15}$	F1\B5'	Рис. 4	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_2A^{VI-2}B^{VI-1}_2B^{V-1}_2B^{IV-1}X_{15}$
7515	$A_7B_5X_{15}$	P1\A4	Рис. 12	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_3^{IX}Pb^{V-2}_2B^{VI-1}_4B^{IV-1}X_{15}$
7515	$A_7B_5X_{15}$	P3\B4'	Рис. 14	$Pmmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_2Pb^{VII}_2B^{VI-1}_2B^{V-1}_2B^{IV-1}X_{15}$
7515	$A_7B_5X_{15}$	P5\B4''	Рис. 16	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}Pb^{IX}_2A^{VIII-2}_2B^{VI-1}_2B^{V-1}_4X_{15}$
7516	$A_7B_5X_{16}$	P3\A4	Рис. 13	$Pmmm$	1	$A^{XII}A_3^{IX}Pb^{VII}_2B^{VI-1}_4B^{IV-1}X_{16}$
7516	$A_7B_5X_{16}$	P5\B4'	Рис. 16	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}Pb^{IX}_2A^{VIII-2}_2B^{VI-1}_3B^{V-1}_2X_{16}$
7517	$A_7B_5X_{17}$	P5\A4	Рис. 15	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_3^{IX}Pb^{IX}_2B^{VI-1}_5X_{17}$
8615	$A_8B_6X_{15}$	F1\B6 ✓		$P4/mmm$	1	$A_2^{IX}A^{VIII-2}_5A^{VI-2}B^{V-1}_2B^{IV-1}_4X_{15}$
8616	$A_8B_6X_{16}$	F1\B6''	Рис. 4	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_4A^{VI-2}B^{V-1}_4B^{IV-1}_2X_{16}$
8617	$A_8B_6X_{17}$	F1\B 6'''	Рис. 4	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_3A^{VI-2}B^{V-1}_6X_{17}$
8617	$A_8B_6X_{17}$	F1\B6'	Рис. 4	$P4/mmm$	1	$A^{XII}A_2^{IX}A^{VIII-2}_3A^{VI-2}B^{VI-1}_2B^{V-1}_2B^{IV-1}_2X_{17}$

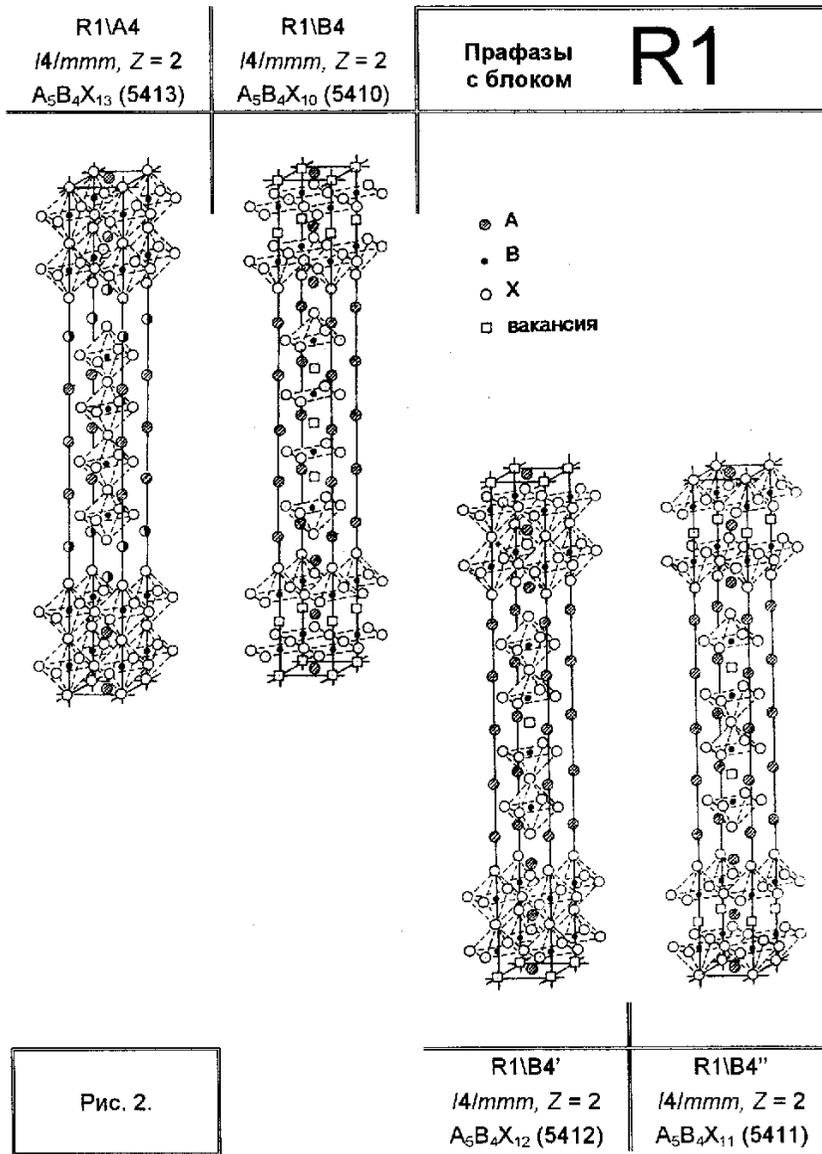
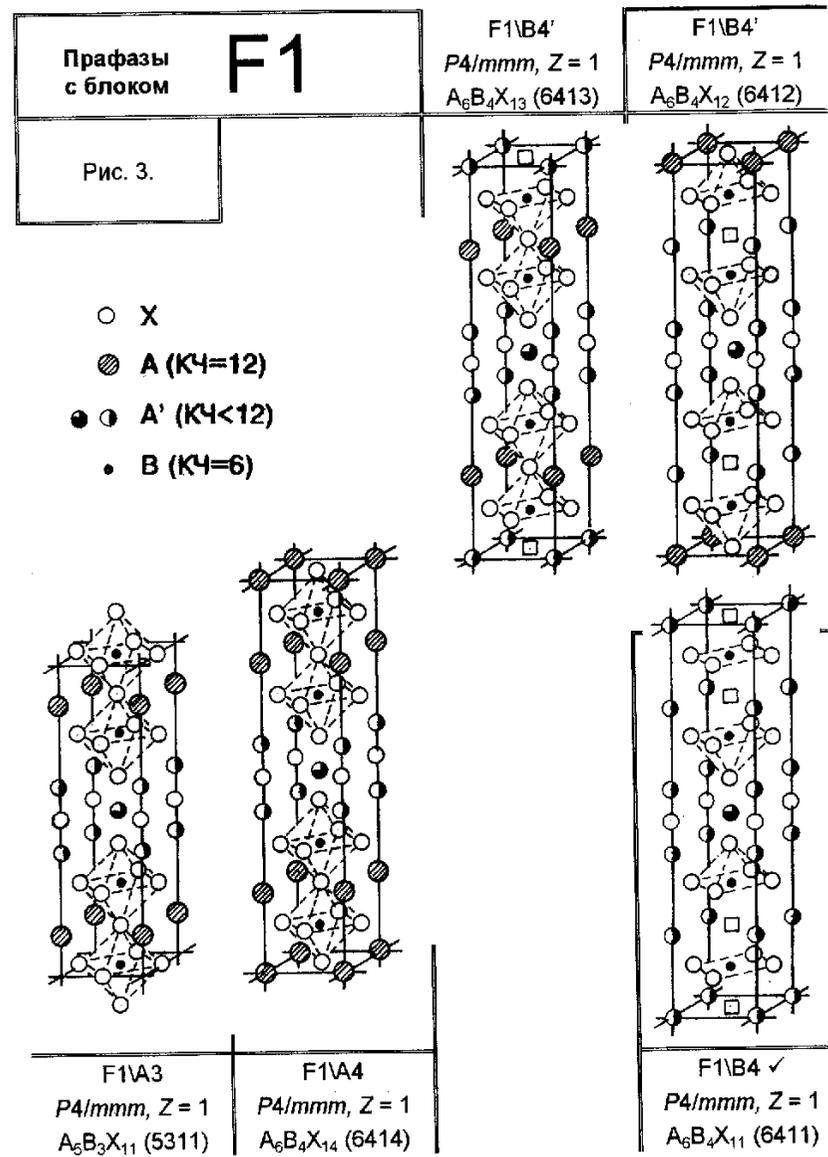


Рис. 2.



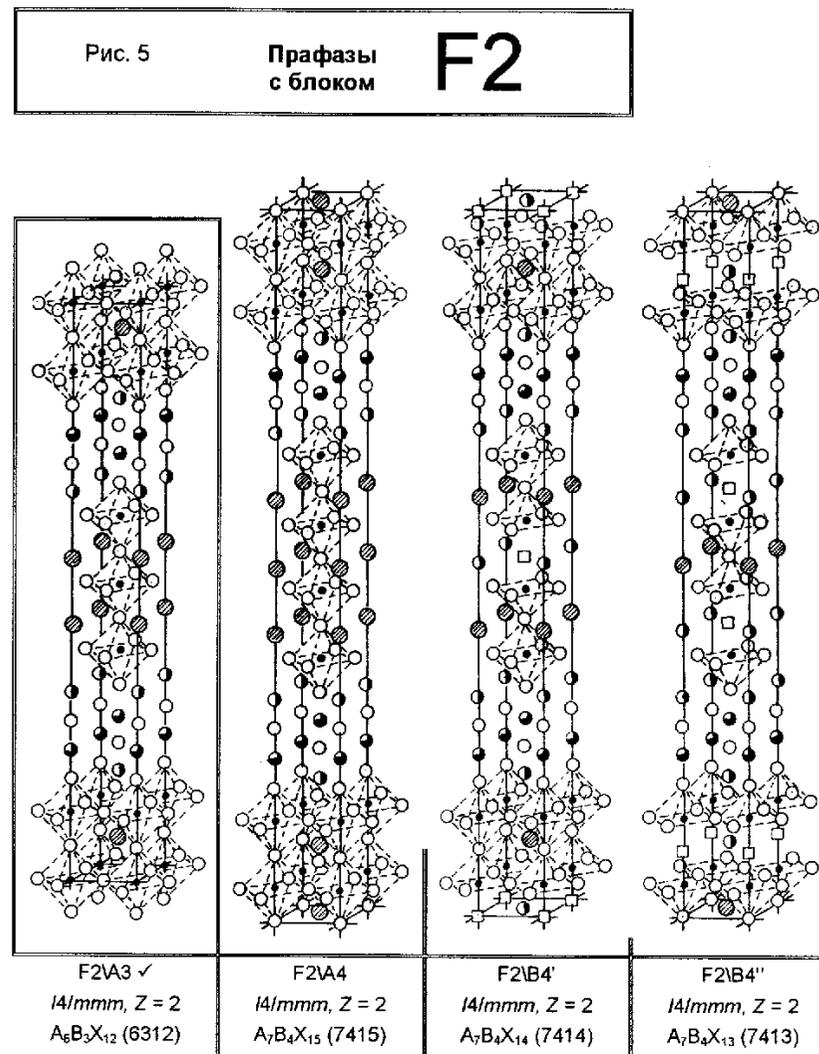
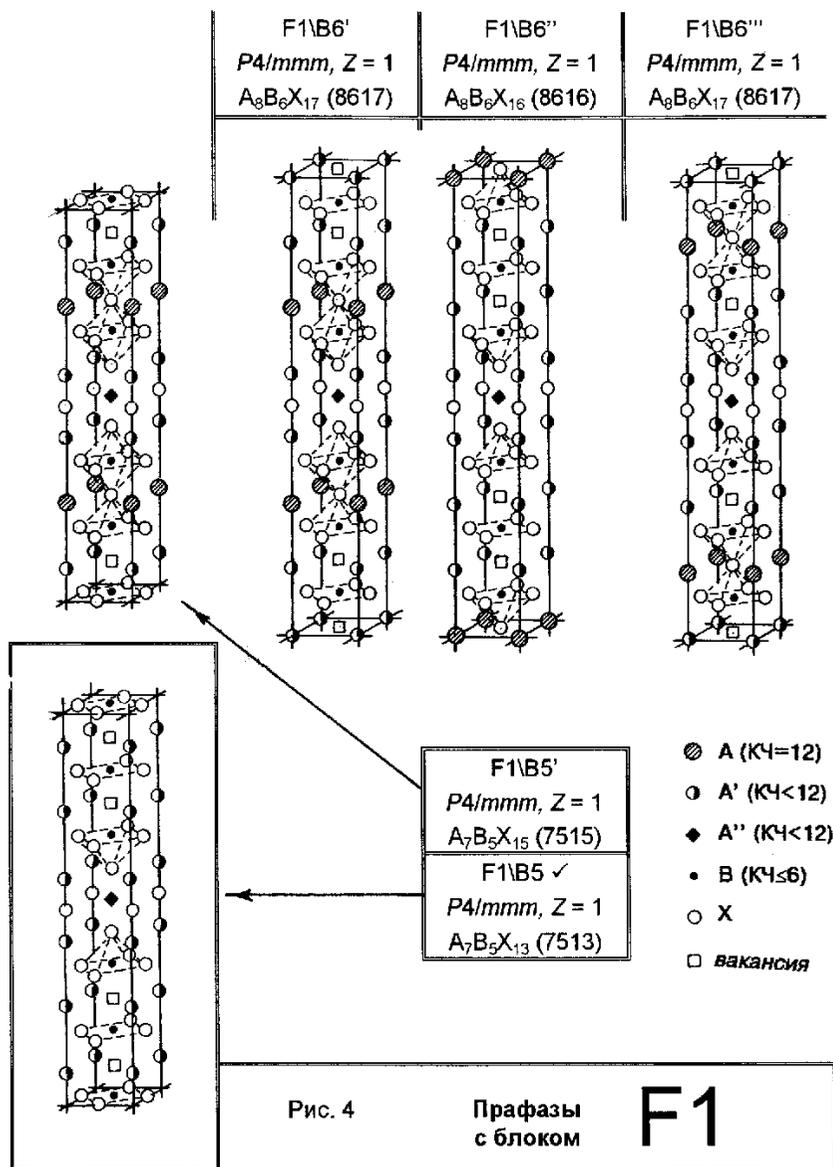


Рис. 6 Прафазы **F3**
с блоком

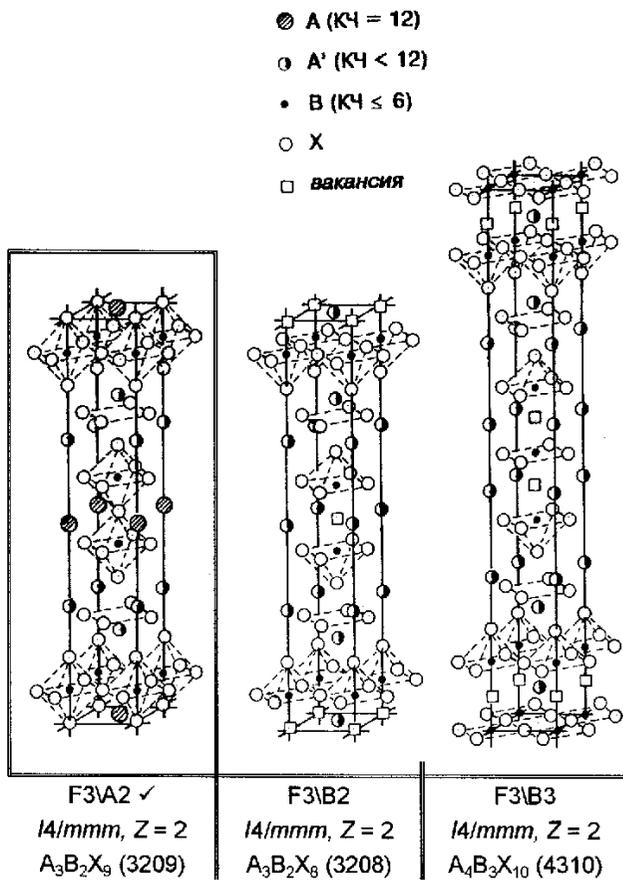


Рис. 7 Прафазы **F3**
с блоком

