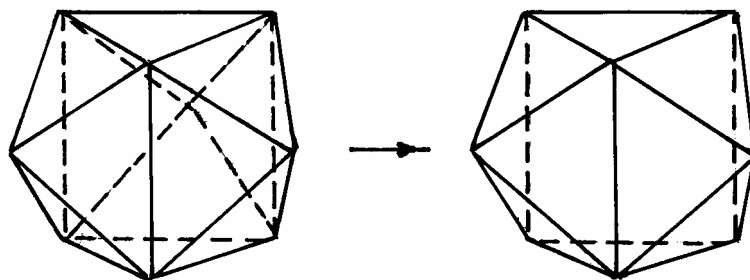


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО

П р е п р и н т № 830 Ф

# Кристаллохимия и прогноз новых соединений $ABCX_5$

Б.В. Безносиков



К р а с н о я р с к  
2005

УДК 548.3

Приводятся результаты кристаллохимического анализа структур в составах  $ABCX_5$  (А, В, С – катионы, X – анион). Прогноз новых соединений со структурами типов:  $TlPb_2Cl_5$ ,  $RbPb_2Br_5$ ,  $K_2PrCl_5$ ,  $Y_2HfS_5$ ,  $Cs_2DyCl_5$ ,  $K_2SmF_5$ , результаты которого показывают, что можно синтезировать более 190 новых соединений.

*Работа выполнена в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН в рамках программы Президиума РАН № 9.1 и интеграционного проекта СО РАН № 88.*

## О г л а в л е н и е

1.	Предисловие	2
2.	Введение	3
3.	Анализ структур	4
3.1	Составы $AB_2X_5$	6
	Структуры типа $TlPb_2Cl_5$	6
	Структуры типа $RbPb_2Br_5$	11
	Прогноз новых соединений $AB_2X_5$	13
3.2	Составы $A_2BX_5$	16
	Структуры типов $K_2PrCl_5$ и $Y_2HfS_5$	16
	Структуры типа $K_2SmF_5$	20
	Закономерности строения структур	21
	Структуры, содержащие октаэдры	21
	Прогноз новых соединений $A_2BX_5$	25
4.	Закономерности	27
5.	Выводы	28
6.	Список литературы	30

© Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2005

## 1. Предисловие

«На выращенном кристалле  $KPb_2Cl_5$  оптического качества, который характеризуется широким диапазоном прозрачности 0,3 – 20  $\mu m$ , реализованы генерации на соответствующих переходах  $Dy$  и  $Er$  – 1,3, 2,43, 4,3  $\mu m$  при накачке полупроводниковыми лазерами.»

Так сказано в разделе «Твердотельные лазерные среды» рекламного проспекта Конструкторско–технологического института монокристаллов Объединённого института геологии им. А.А. Трофимука СО РАН, 630058, г. Новосибирск. Ул. Русская, 43. За дополнительной информацией советуют обращаться к зав. лабораторией д.т.н. Исаенко Людмиле Ивановне. Тел/факс (383-2) 333-843.

Монокристаллы  $KPb_2Cl_5$ ,  $KPb_2Br_5$  выращены в этом институте, и данное обобщение стимулировано исследованием физических свойств этих кристаллов. Цель публикации: кристаллохимический анализ структур в составах  $ABCX_5$ , где А, В, С – катионы, X – анион. При таком

представлении, кристаллы  $AB_2X_5$  или  $A_2BX_5$  являются частными вариантами составов  $ABCX_5$ .

Заранее можно ожидать особенности в образовании структур в этих составах. В первую очередь это определяют пять анионов, входящих в формулы соединений. Анионы формируют матрицу кристалла. В составах  $ABX_3$  в основном реализуются октаэдрические структуры [34]. В составах  $ABCX_4$  [26] образуются тетраэдрические структуры (семейство  $\alpha$ - $K_2SO_4$ ) и сохраняется влияние октаэдрического строения в слоистых структурах [24, 25]. В составах  $ABCX_5$  октаэдрические структуры известны, но объёмного октаэдрического каркаса в них нет. Будем надеяться на проявление в кристаллах  $ABCX_5$  оригинальных физических свойств, которые оправдают этот союз пяти анионов. Если будут получены новые монокристаллы, а такая надежда есть, тогда эти материалы получат дальнейшее распространение.

## 2. Введение

Соединения  $ABCX_5$  известны среди галогенидов, оксидов, сульфидов, селенидов, насчитывают более 350 представителей и порядка 50 структурных типов. Чтобы разобраться во всех структурах, потребуется много времени. Поэтому начнём это делать постепенно, по мере проявления интереса к этим объектам.

Соблюдая баланс валентностей анионов и катионов можно представить общие химические формулы простых соединений:

Анион одновалентный	Анион двухвалентный	Анион трёхвалентный
$A^+B_2^{2+}X_5^- \checkmark$	$A^{2+}B_2^{4+}X_5^{2-} \checkmark$	$A^{3+}B_2^{6+}X_5^{3-}$
$A_2^+B^{3+}X_5^- \checkmark$	$A_2^{3+}B^{4+}X_5^{2-} \checkmark$	$A^{5+}B_2^{5+}X_5^{3-}$
	$A_2^{2+}B^{6+}X_5^{2-} \checkmark$	Возможен переход к↓
	Есть $A_3^{n+}X_5^{2-} \checkmark$	$A_3^{5+}X_5^{3-} \checkmark$

(Галочкой отмечены реализованные составы.)

Можно представить сложные составы, если пары одинаковых катионов заменить двумя с равной суммарной валентностью. Например:  $B_2^{2+} \rightarrow B^+B^{3+}$ ;  $B_2^{3+} \rightarrow B^{2+}B^{4+}$ ;  $B_2^{4+} \rightarrow B^{3+}B^{5+}$ ;  $B_2^{5+} \rightarrow B^{4+}B^{6+}$ .

Возможны составы:

Анион одновалентный	Анион двухвалентный	Анион трёхвалентный
$A^+B^+C^{3+}X_5^- \checkmark$	$A^{2+}B^{3+}C^{5+}X_5^{2-}$ $A^{2+}B^{4+}C^{4+}X_5^{2-}$ $A^+B^{3+}C^{6+}X_5^{2-} \checkmark$ $A^+B^{4+}C^{5+}X_5^{2-}$	$A^{5+}B^{4+}C^{6+}X_5^{3-}$

Часть из них известна. Наиболее вероятно появление усложнённых составов в тех структурах, в которых катионы В находятся в двух разных кристаллографических позициях. И наибольшее число их возможно при двухвалентных анионах.

### 3. Анализ структур

Распространённые структурные типы соединений  $ABCX_5$  приведены в таблице 1. Из которой видно, что большинство соединений синтезировано среди оксидов.

Т а б л и ц а 1

Некоторые структурные типы соединений  $ABCX_5$ .

Обозначения. ВТФ – высокотемпературная фаза. ФВД – фаза высокого давления. Круглыми скобками выделены составы, которыми принято обозначать структурный тип.

Соединение	Примечания	Пространственная группа	А н и о н ы							
			F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Se <sup>2-</sup>	
Dy <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	ВТФ (CaF <sub>2</sub> )	<i>Fm3m, Fd3m</i>	+	+	+		+			
Dy <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	ВТФ, ФВД	<i>P6<sub>3</sub>/mmc, P6<sub>3</sub>mc, P62c</i>					+			
NaSn <sub>2</sub> F <sub>5</sub>		<i>P4<sub>2</sub>/nbc</i>	+					+		
(RbPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> )		<i>I4/mcm</i>		+	+	+				
(La <sub>2</sub> ReO <sub>5</sub> )		<i>I4/m</i>						+		
(Eu <sub>2</sub> ReO <sub>5</sub> )		<i>P4/n</i>						+		
(Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> )		<i>Bbmm</i>						+		
(K <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )		<i>Pnma</i> или <i>Pna2<sub>1</sub></i>						+		
(K <sub>2</sub> PrCl <sub>5</sub> )		<i>Pnma</i>		+	+	+	+	+		
(Y <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> )		<i>Pnma</i>						+		
(Cs <sub>2</sub> DyCl <sub>5</sub> )		<i>Pbnm</i>		+						
(BaU <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )		<i>Pcm2<sub>1</sub></i>							+	+

(K <sub>2</sub> SmF <sub>5</sub> )	<i>Pna2</i> <sub>1</sub>	+		
(Y <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub> )	<i>Pnma</i>			+ +
(Pb <sub>2</sub> MoO <sub>5</sub> )	<i>C2/m</i> , β ≈ 115°		+	
(Gd <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub> )	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i> , β ≈ 105°		+	
(TlPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> )	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i> , β ≈ 90°	+ + +		+
(Dy <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub> )	<i>I2/a</i> , β ≈ 102°		+	
(Er <sub>2</sub> ReO <sub>5</sub> )	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i> , β ≈ 107°		+	
(FeU <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )	<i>C2/c</i> , β ≈ 96°			+ +

Хочется начать анализ с высокосимметричных структур, но в этих составах их мало. В табл. 1 первым структурным типом обозначена высокотемпературная флюоритоподобная фаза Dy<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, содержащая анионные вакансии, с пространственной группой (пр. гр.) *Fm3m*,  $a = 5,15 \text{ \AA}$  [6]. С учётом сверхпериодичности рентгенограмма может быть проиндексирована исходя из удвоенных параметров  $a = 10,30 \text{ \AA}$  и пр. гр. *Fd3m* [33]. Таких соединений известно порядка десяти. Кубические фазы высокотемпературные и при охлаждении испытывают структурные переходы с понижением симметрии. Для Dy<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> известно три модификации. Кубическая фаза существует от 1680 до 1875°C – температуры плавления модификации. В области 1680 – 1350°C устойчива гексагональная фаза, которая ниже 1350°C становится ромбической [33]. Эти кристаллы из-за высоких температур фазовых переходов труднодоступны для исследования, и в данной публикации рассматриваться не будут.

В галоидных соединениях ABCX<sub>5</sub> (при одновалентных анионах) реализуются два типа наиболее простых составов A<sup>+</sup>B<sub>2</sub><sup>2+</sup>X<sub>5</sub><sup>-</sup> и A<sub>2</sub><sup>+</sup>B<sup>3+</sup>X<sub>5</sub><sup>-</sup>. Рассмотрим их по порядку.

### 3.1 Составы $AB_2X_5$

#### Структуры типа $TPb_2Cl_5$

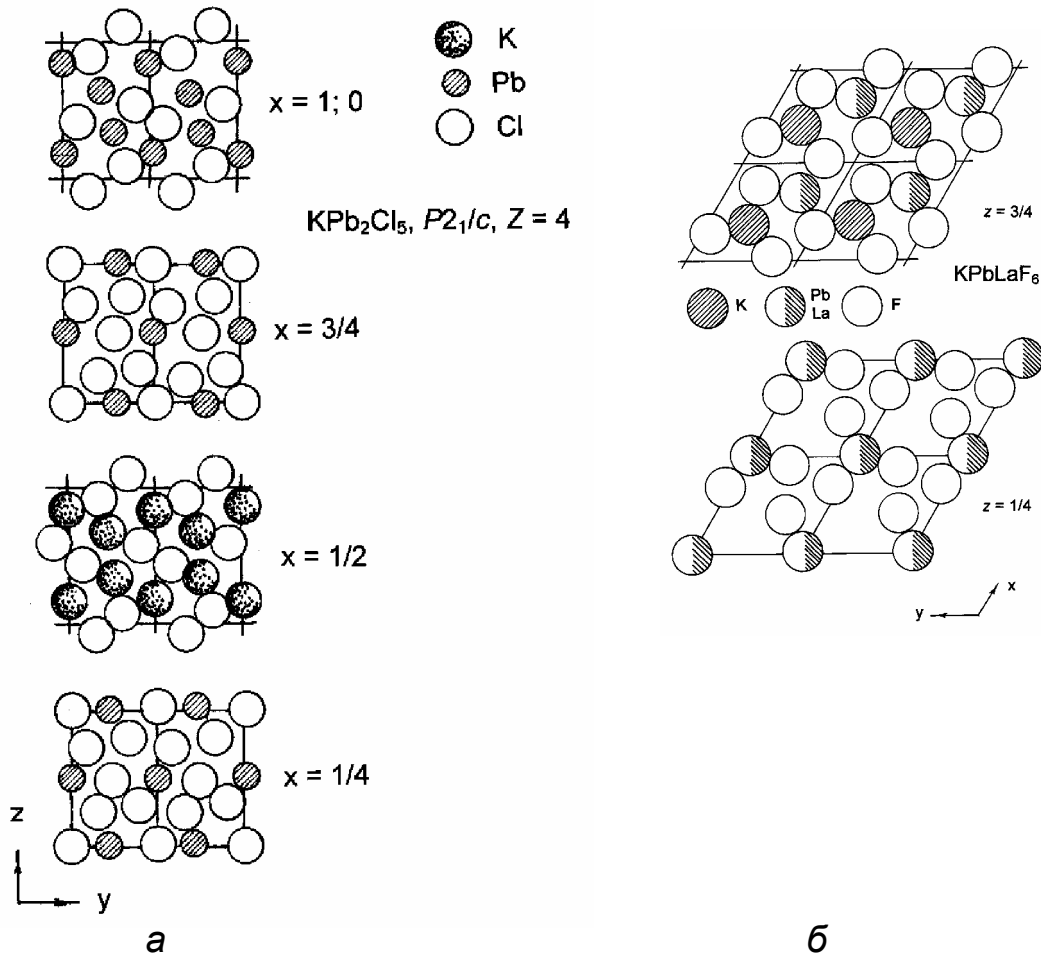


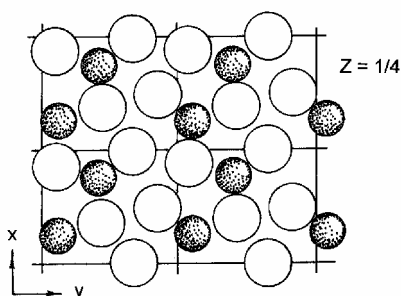
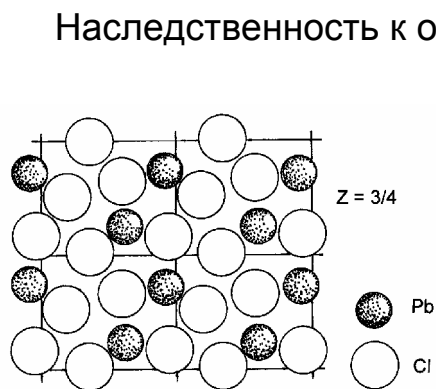
Рис. 1. Структуры:  $KPb_2Cl_5$  (а), тип  $TPb_2Cl_5$ ; и  $KPbLaF_6$  (б), тип гагаринита, в послойном изображении. В каждом слое  $KPb_2Cl_5$  представлено по две элементарных ячейки, в  $KPbLaF_6$  – четыре.

Для визуального представления структур в этой публикации использован метод послойного изображения. Структуры построены по координатам атомов и относительные величины ионов соответствуют эффективным ионным радиусам по системе Шеннона [23]. Мысленно накладывая слои друг на друга, можно представить координационные полиэдры катионов. Конечно, эта процедура требует некоторого напряжения и достаточного воображения, но пространственные проекции для низкосимметричных структур не обладают наглядностью.

Моноклинные кристаллы типа  $\text{TPb}_2\text{Cl}_5$  ( $P2_1/c$ ) [9, 18], в другом обозначении  $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ , известны в хлоридах, бромиды, иодидах и есть селенид  $\text{PbU}_2\text{Se}_5$  с подобной структурой [17].

В  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (см. рис. 1, а) ионы калия находятся в одном слое в середине элементарной ячейки. А между этими слоями, перпендикулярно оси  $x$ , расположены три слоя атомов, содержащих свинец. Эта слоистость в распределении катионов может сказаться на проявлении физических свойств монокристаллов.

Видно, что прафаза структур типа  $\text{TPb}_2\text{Cl}_5$  (Рис. 1, а) двухслойная: слои с  $x = 1/4$  и  $3/4$  почти подобны, разница в строении слоёв с  $x = 1/2$  и  $1;(0)$  определяется различием радиусов ионов калия и свинца. Если в каждый слой на рис. 1, а добавить по одному аниону на элементарную ячейку, то получится структура, подобная типу гагаринита в  $\text{KPbLaF}_6$ , рис. 1, б. В структуре  $\text{KPbLaF}_6$  Pb и La разупорядочены и все катионы имеют координацию девять – трёхшапочная тригональная призма (см. левую картинку на первой странице препринта). Это тригональная призма, у которой на боковых гранях три аниона образовали «шапочки». Структуры типов:  $\text{TPb}_2\text{Cl}_5$  наследуют такую координацию. Но в составах не достаёт одного аниона. Поэтому один анион (из шапочки), который мог бы быть девятым, становится общим с анионным окружением соседнего катиона и образуется двухшапочная тригональная призма (см. правую картинку на первой странице) или деформированные её остатки.



$\text{PbCl}_2, Pnam, Z = 4$

Наследственность к образованию анионной тригональной призмы с шапочками идёт и от структур прародителей, сформировавших кристаллическую решётку. А именно, от структурного типа  $\text{PbCl}_2$  (тип котуннита), в котором тоже содержатся подобные анионные полиэдры с высокой координацией.

На рисунке (слева) представлена структура  $\text{PbCl}_2$ , построенная по координатам атомов [20]. Считается [29,32], что в этой структуре свинец имеет  $KЧ = 9$ . Если мысленно накладывать слои атомов

друг на друга, то можно увидеть, идеализировав картинку, что свинец действительно окружён девятью хлорами. У свинца координационный полиэдр – трёхшапочная тригональная призма.

Параметры элементарных ячеек структур  $AB_2X_5$  приведены в табл. 2, а координаты атомов некоторых из них – в табл. 3. Угол моноклинности в кристаллических решётках близок к 90 градусам. Поэтому первые исследователи структуру  $KPb_2Cl_5$  определили ромбической [6].

Т а б л и ц а 2

Структуры типа  $TlPb_2Cl_5$ , ( $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ )

Соединение	Литература	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ (град.)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
<b>Хлориды</b>						
InSn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[2, 6]	8,927	8,007	12,523	$\beta=90,00$	3,929
KNd <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[6]	8,944	7,872	12,05	$\beta=90,000$	3,762
KEu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[6]	8,853	7,853	12,61	$\beta=90,129$	3,950
KPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[31]	8,854	7,927	12,485	$\beta=90,05$	4,780
KPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[5]	8,877	7,939	12,511	$\beta=90$	4,743
KSm <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[6, 21]	8,880	7,848	12,62	$\beta=90,085$	3,903
KSn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[2]	8,950	7,963	12,670	$\beta=90,1$	3,492
KSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[5, 18]	8,881	7,855	12,665	$\beta=90$	2,944
KSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[6]	8,872	7,843	12,63	$\beta=89,92$	2,959
NH <sub>4</sub> Pb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[18]	9,018	7,981	12,502	$\beta=90,09$	4,500
NH <sub>4</sub> Pb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[5, 6]	9,035	7,967	12,491	$\beta=90$	4,501
NH <sub>4</sub> Sr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[5]	9,013	7,897	12,650	$\beta=90$	2,733
RbEu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[6]	8,9913	7,8829	12,6372	$\beta=90,196$	4,202
RbPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[5]	9,002	8,010	12,550	$\beta=90$	4,969
RbSm <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[6]	9,016	7,903	12,64	$\beta=90,134$	4,152
RbSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[5]	9,011	7,927	12,686	$\beta=90$	3,206
TlPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[18]	8,950	7,886	12,568	$\beta=90$	5,960
TlSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	[2]	9,00	7,86	12,61	$\beta=90,1$	4,144
<b>Бромиды</b>						
CsBa <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[6]	9,985	8,660	13,82	$\beta=90,129$	4,484
InPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[2, 6]	9,279	8,312	13,018	$\beta=89,98$	6,143
InSm <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[6]	9,3769	8,2804	13,2606	$\beta=90,01$	5,259
InSr <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[2,6]	9,378	8,281	13,26	$\beta=90,03$	4,448
KPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[31]	9,256	8,365	13,025	$\beta=90,00$	5,618



KPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[5]	9,265	8,376	13,065	β=90	5,588
KPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[2, 6]	9,264	8,380	13,066	β=90,06	5,587
KSr <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[6]	9,2970	8,2974	13,2767	β=89,784	3,981
KSr <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[2, 6]	9,320	8,300	13,292	β=90,06	3,965
NH <sub>4</sub> Pb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[5, 6]	9,394	8,414	13,052	β=90	5,356
RbBa <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[6]	9,810	8,583	13,71	β=90,119	4,370
RbSr <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[6]	9,434	8,353	13,30	β=89.713	4,181
RbSr <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[6]	9,445	8,350	13,30	β=90,05	4,178
TlPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[6]	9,294	8,344	12,98	β=89,83	6,718
TlPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	[18]	9,304	8,336	13,004	β=90	6,705
<b>Иодиды</b>						
CsBa <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,61	9,304	14,69	β=90,208	4,767
CsEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,22	9,085	14,22	β=90,31	5,387
CsSr <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,29	9,144	14,33	β=90,03	4,640
InSr <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	9,982	8,914	14,24	β=89,99	4,847
InSr <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[2]	9,979	8,915	14,249	β=90,03	4,702
KBa <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,33	9,178	14,68	β=89,581	4,522
KEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	9,936	8,929	14,22	β=90,02	5,145
KSm <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	9,965	8,925	14,26	β=90,16	5,103
KSr <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[2, 6]	9,982	9,004	14,30	β=89,94	4,387
RbBa <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,36	9,257	14,74	β=90,356	4,667
RbEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,05	9,000	14,21	β=90,32	5,289
RbNd <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,14	9,027	14,31	β=90,118	5,109
RbSm <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,07	9,007	14,25	β=90,168	5,242
TlSm <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	[6]	10,02	8,910	14,16	β=90,99	5,987
<b>Селенид</b>						
PbU <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	[17]	8,605	7,788	12,27	β=90,0	5,111

Т а б л и ц а 3

Структурные параметры некоторых соединений  $AB_2X_5$   
с пространственной группой  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ).

Атом (позиция)	Пара- метры	$KPb_2Cl_5$ [31]	$KPb_2Br_5$ [31]	$KSm_2Cl_5$ [21]	$TlPb_2Cl_5$ [9]	$NH_4Pb_2Cl_5$ [18]	$PbU_2Se_5$ [17]
	$a$ (Å)	8,854	9,256	8,8806	8,954	9,018	8,605
	$b$ (Å)	7,927	8,365	7,8481	7,92	7,981	7,788
	$c$ (Å)	12,485	13,025	12,6277	12,487	12,502	12,27
	$\beta$	90,05	90	90,085	90	90,09	90
A (4e)	$x/a$	0,5092	0,5099	0,5090	0,51	0,4940	0,5115
	$y/b$	0,0514	0,0542	0,0471	0,052	0,0594	0,0135
	$z/c$	0,1696	0,1662	0,1685	0,167	0,1666	0,1797
B1 (4e)	$x/a$	0,0065	0,0108	0,00085	0,004	-0,0047	-0,0027
	$y/b$	0,0058	0,0025	0,02383	0,014	0,0095	0,0315
	$z/c$	0,1742	0,175	0,17682	0,174	0,1744	0,1807
B2 (4e)	$x/a$	0,2547	0,2559	0,25131	0,253	0,2490	0,2523
	$y/b$	0,4359	0,4329	0,43063	0,435	0,4365	0,4197
	$z/c$	0,9937	0,9937	0,99295	0,994	0,9937	0,9914
X1 (4e)	$x/a$	0,9585	0,9578	0,9609	0,961	0,0420	0,0478
	$y/b$	0,1655	0,1648	0,1611	0,167	0,1656	0,1631
	$z/c$	0,4023	0,4022	0,4010	0,404	0,4052	0,4011
X2 (4e)	$x/a$	0,2218	0,222	0,2196	0,216	0,2838	0,2805
	$y/b$	0,0405	0,0391	0,0463	0,036	0,0423	0,0411
	$z/c$	0,9986	0,9981	0,9975	0,998	0,9990	0,998
X3 (4e)	$x/a$	0,5401	0,5419	0,5374	0,536	0,4603	0,4593
	$y/b$	0,1798	0,1819	0,1718	0,177	0,177	0,1651
	$z/c$	0,4186	0,4210	0,4123	0,417	0,4221	0,4121
X4 (4e)	$x/a$	0,2356	0,2366	0,2320	0,231	0,2716	0,2668
	$y/b$	0,3117	0,3130	0,3061	0,313	0,3143	0,3043
	$z/c$	0,2204	0,2199	0,2176	0,221	0,2197	0,2189
X5 (4e)	$x/a$	0,7702	0,7677	0,7819	0,775	0,7225	0,7238
	$y/b$	0,3449	0,3463	0,3309	0,344	0,3464	0,3317
	$z/c$	0,1885	0,1881	0,1842	0,188	0,1880	0,184

## Структуры типа $RbPb_2Br_5$

В галоидных составах  $ABCX_5$  известны соединения с тетрагональными структурами типа  $RbPb_2Br_5$  ( $I4/mcm$ ,  $Z = 4$ ), другое обозначение – тип  $NH_4Pb_2Br_5$  [1, 2], с координационной формулой  $[Rb^X Pb_2^{VIII} Br_5]$  (см. рис. 2 и табл. 4). Ряд соединений известны в двух структурных модификациях: в тетрагональной типа  $RbPb_2Br_5$  и моноклинной типа  $TlPb_2Cl_5$ . **Моноклинная структура под высоким давлением может переходить в тетрагональную, как в  $KPb_2Br_5$  [2] и в  $TlPb_2Br_5$  [6].** Но пока сообщений о таких экспериментах мало.

На рис. 2 (правая часть) представлена тетрагональная структура  $Tl_5Se_2I$ , которая является антиподом структуры  $RbPb_2Br_5$ . Такие структуры известны в трёх составах, см. табл. 4. Они обладают повышенной плотностью, т.к. матрицу кристалла образуют тяжёлые атомы таллия. Структурные параметры некоторых соединений представлены в табл. 5.

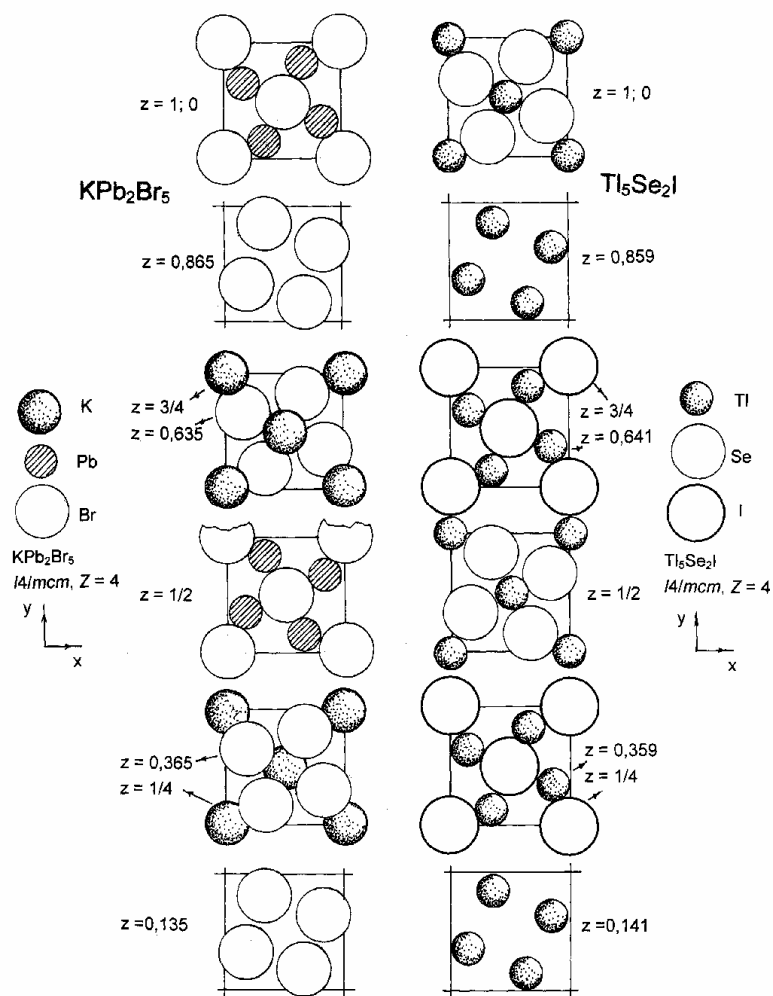


Рис. 2. Структуры  $KPb_2Br_5$  (тип  $RbPb_2Br_5$ ) и  $Tl_5Se_2I$  – антипод первой структуры, в послойном изображении.

Т а б л и ц а 4

Структуры типа  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  ( $I4/mcm$ ,  $Z = 4$ )

Соединение	Литература	Примечания	$a$ , Å	$c$ , Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
$\text{InPb}_2\text{I}_5$	[2, 6]		8,892	15,121	6,465
$\text{InSn}_2\text{Br}_5$	[6]		8,348	14,34	4,993
$\text{InSn}_2\text{Br}_5$	[1, 2]		8,285	14,438	5,038
$\text{InSn}_2\text{I}_5$	[2, 6]		8,810	15,240	5,538
$\text{InSn}_2\text{I}_5$	[1]		8,813	15,23	5,538
$\text{KPb}_2\text{Br}_5$	[2]	есть фаза $P2_1/c$	8,14	14,10	6,071
$\text{KPb}_2\text{Br}_5\text{-II}$	[2, 6]	ФВД	8,148	14,327	5,581
$\text{KSn}_2\text{Br}_5$	[2]		8,376	14,443	
$\text{KSn}_2\text{Cl}_5$	[6]	есть фаза $P2_1/c$	8,036	13,859	3,367
$\text{KSn}_2\text{Cl}_5$	[2]	есть фаза $P2_1/c$	8,012	13,94	
$\text{KSn}_2\text{I}_5$	[2]		8,881	15,529	
$\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$	[6]	$\beta$ -фаза	8,435	14,47	5,367
$\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$	[10]		8,39	14,34	
$\text{RbPb}_2\text{Br}_5$	[31]		8,41	14,5	
$\text{RbPb}_2\text{Br}_5$	[6]		8,425	14,560	5,780
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}$	[6]	антиструктура	8,611	12,92	8,732
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Cl}$	[6]	антиструктура	8,565	12,733	8,641
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$	[1, 6]	антиструктура	8,663	13,463	8,589
$\text{TlPb}_2\text{Br}_5$	[6]	ФВД, есть фаза $P2_1/c$	8,406	14,23	6,726
$\text{TlPb}_2\text{I}_5$	[2, 6]		8,902	15,132	6,943
$\text{TlSn}_2\text{I}_5$	[6]		8,819	15,25	6,025

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры некоторых соединений  $AB_2X_5$   
с пространственной группой  $I4/mcm$ ,  $Z = 4$

Атом	Параметры	RbPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> [31]	InSn <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> [1]	InSn <sub>2</sub> I <sub>5</sub> [1]	ISe <sub>2</sub> Tl <sub>5</sub> [1]
	<i>a</i> (Å)	8,41	8,255	8,810	8,663
	<i>c</i> (Å)	14,5	14,438	15,240	13,463
A (4a)	<i>x/a</i>	0	0	0	0
	<i>y/b</i>	0	0	0	0
	<i>z/c</i>	1/4	1/4	1/4	1/4
B (8h)	<i>x/a</i>	0,158	0,1735	0,1405	0,162
	<i>y/b</i>	0,658	0,6735	0,6705	0,662
	<i>z/c</i>	0	0	0	0
X1 (4c)	<i>x/a</i>	0	0	0	0
	<i>y/b</i>	0	0	0	0
	<i>z/c</i>	0	0	0	0
X2 (16l)	<i>x/a</i>	0,163	0,1600	0,1580	0,1437
	<i>y/b</i>	0,663	0,6600	0,6580	0,6437
	<i>z/c</i>	0,365	0,3618	0,3592	0,3593

### Прогноз новых соединений $AB_2X_5$

В рассмотренных структурах чётких геометрических границ между структурными типами не приходится ожидать, как это наблюдается, например, между октаэдрическими и тетраэдрическими фазами. Но некоторые закономерности в образовании их можно найти. Большинство соединений, которые мы будем рассматривать, имеют координации катионов больше шести. Это значит, что **катионы в этих составах будут крупными и иметь радиусы больше 1 Å.**

Галоидные соединения  $ABX_3$  синтезируются из расплавов исходных компонент  $AX$  и  $BX_2$ . Структуры типа перовскита образуются чаще всего, если исходный компонент  $BX_2$  имеет структуру типа  $CaF_2$

(тип флюорита) [34]. Рассматриваемые кристаллы могут быть получены подобным образом по реакции  $AХ + 2ВХ_2 = АВ_2Х_5$ . Поскольку в этих составах исходных реактивов  $ВХ_2$  в два раза больше, чем при получении перовскитов, то влияние структуры этого компонента будет определяющим. И наличие анионной трёхшапочной тригональной призмы вокруг катионов в кристаллических решётках исходных фаз типов  $PbCl_2$ , а в составах  $A_2ВХ_5$  и типов  $UCl_3$ ,  $PuBr_3$  можно считать важным условием для образования структур типов:  $TlPb_2Cl_5$ ,  $K_2PrCl_5$ ,  $Y_2HfS_5$ .

Структуры галоидных соединений  $AB_2X_5$  представлены в табл. 6, обозначенные буквенными символами в зависимости от ассортимента катионов в исходных составах  $AХ$  и  $ВХ_2$ . В табл. 6 катионы  $В$  расположены в первой горизонтальной строке, разбиты на группы по типам внешних электронных оболочек, а в пределах группы – по мере увеличения радиусов. Одновалентные катионы расположены в левом столбце по мере уменьшения радиусов сверху вниз. Каждая клеточка на пересечении строки (катион  $A$ ) и столбца (катион  $B$ ) соответствует составу соединения  $AB_2X_5$ . По наличию известных структур на такой схеме можно выделить области образования моноклинных и тетрагональных фаз.

Т а б л и ц а 6.

Симметрия фаз в галоидных составах  $AB_2X_5$ .

Обозначения фаз:  $c$  – кубическая,  $t$  – тетрагональная,  $r$  – ромбическая,  $m$  – моноклинная.

Обозначения структур	$t1$	$m1$
Пространственная группа	$I4/mcm$	$P2_1/c$
Тип структуры	$(RbPb_2Br_5)$	$(TlPb_2Cl_5)$

Вероятные области образования фаз с  $KЧ > 6$

Х	$A^+ \setminus B^{2+}$	Yb	Tm	Dy	Eu	Sm	Nd	Sn	Pb	Sr	Ba	
Л	Cs							$c$				Cs
О	Rb				$m1$	$m1$			$m1/r$	$m1$		Rb
Р	Tl								$m1$	$m1$		Tl
И	$NH_4$								$m1$	$m1$		$NH_4$
Д	K							$t1/m1$	$m1$	$m1$		K
Ы	In							$m1$				In
Б	$A^+ \setminus B^{2+}$	Yb	Tm	Dy	Eu	Sm	Nd	Sn	Pb	Sr	Ba	

Р О М И Д Ы	Cs							c	t1			Cs
	Rb								t1	m1	m1	Rb
	Tl								t1/m1			Tl
	NH <sub>4</sub>								m1			NH <sub>4</sub>
	K							t1	t1/m1			K
	In							t1	m1			In

Т а б л и ц а 6 (окончание)

	A <sup>+</sup> \B <sup>2+</sup>	Yb	Tm	Dy	Eu	Sm	Nd	Sn	Pb	Sr	Ba	
И О Д И Д Ы	Cs				m1					m1		Cs
	Rb				m1	m1	m1				m1	Rb
	Tl							t1	t1			Tl
	NH <sub>4</sub>											NH <sub>4</sub>
	K				m1	m1		t1	?	m1	m1	K
	In							t1	t1	m1		In

Поскольку рассматриваемые структуры имеют высокие координационные числа катионов и образующие их атомы должны быть крупными ( $> 1\text{\AA}$ ), то составы с малыми атомами не анализировались. Не рассматривались составы с двухвалентными элементами: Be, Ni, Mg, Cu, Ge, Zn, Co, Fe, V, Cr, Mn, Ti, Cd Hg, Ca. Соединения  $AB_2X_5$  с этими элементами могут образовываться, но структуры их будут другими. Одновалентные атомы: Ag, Na, Li и фтор тоже были исключены из-за малых размеров ионов.

Из табл. 6 видно, что, в пределах выделенных областей существования структур, вероятен синтез более 60 новых соединений с моноклинной структурой типа  $TlPb_2Cl_5$ . Но среди иодидов моноклинных соединений  $AB_2I_5$  с  $B = Pb, Sn$  неизвестно, см. табл. 4.

Тетрагональные фазы типа  $RbPb_2Br_5$  среди синтезированных соединений известны только с катионами  $B = Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$ . Этому можно дать объяснение. Анализ напряжённостей в связях катион-анион показывает, что катион B в тетрагональной решётке должен быть поляризованным. Этому условию хорошо удовлетворяют катионы Pb и Sn, а в иодидах с этими металлами взаимодействие, видимо, облегчается тоже из-за способности иода к сильной поляризации. Значит в иодидах (см. табл. 6) составов  $NH_4Sn_2I_5$ ,  $NH_4Pb_2I_5$ ,  $RbSn_2I_5$ ,  $RbPb_2I_5$  вероятнее образование тетрагональной структуры, а не моноклинной. Новых соединений с тетрагональной структурой будет синтезировано немного.

При образовании  $KPr_2Cl_5$  из  $KCl + 2PbCl_2$ , объём элементарной ячейки моноклинной фазы примерно равен объёму ячеек исходных компонент. Объём ячейки  $KPr_2Cl_5$  равен  $876,27 \text{ \AA}^3$  при суммарном объёме исходных ( $KCl + 2PbCl_2$ ) –  $874,66 \text{ \AA}^3$ . И **наблюдается линейное изменение плотности полученных соединений в зависимости от молекулярного веса, см. рис. 3.** Особенно это характерно для хлоридов и бромидов.

Предварительную величину плотности ( $\rho$ ) можно оценить по формулам:

для хлоридов:  $\rho = 0,00745 \cdot M_{\text{вес}}$ , точность  $\pm 2 \%$ ;

для бромидов  $\rho = 0,00645 \cdot M_{\text{вес}}$ , точность  $\pm 2 \%$ ;

для иодидов  $\rho = 0,00435 \cdot M_{\text{вес}}$ , точность  $\pm 5 \%$ .

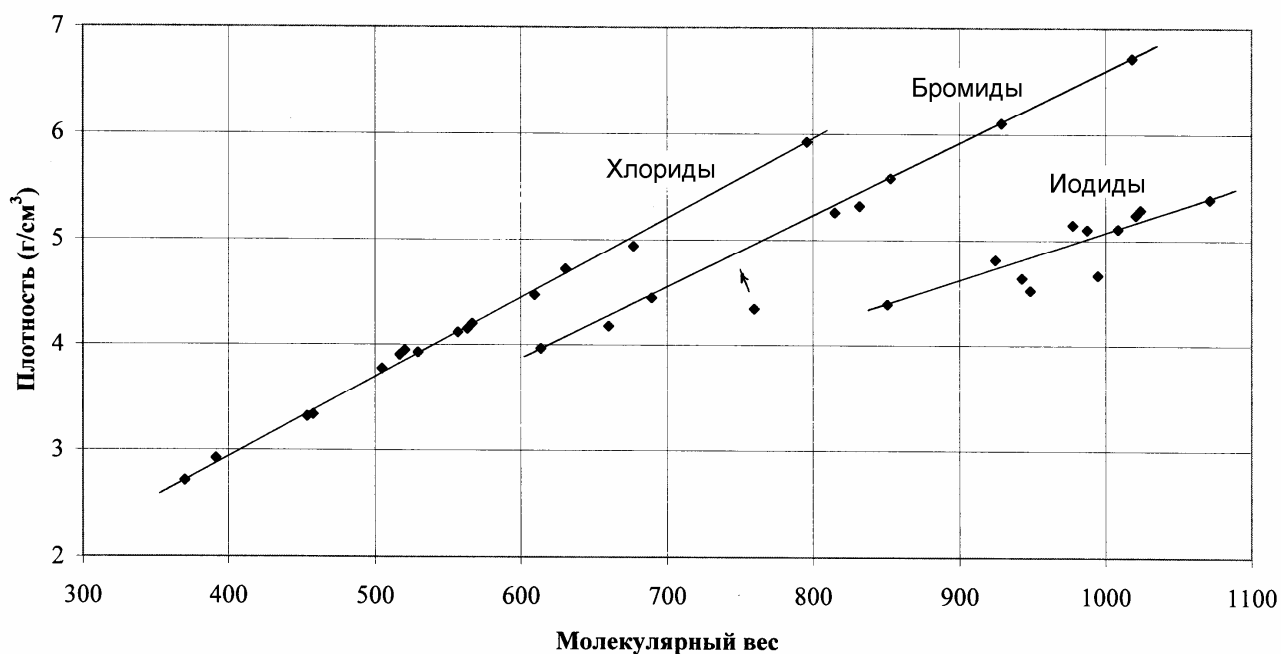
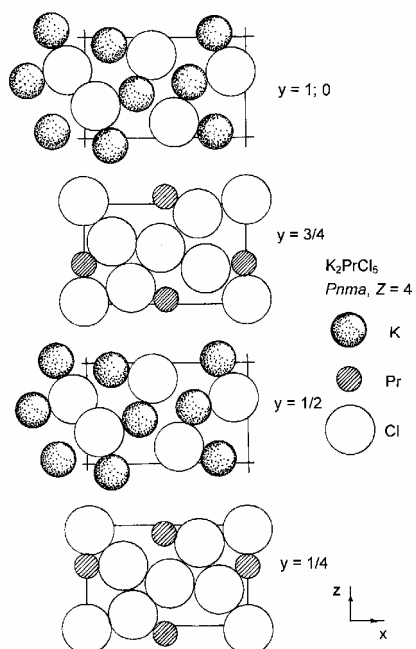


Рис. 3. Плотность галоидных соединений  $AB_2X_5$  с моноклинной структурой в зависимости от их молекулярного веса.



Могут ли образовываться структуры  $AB_2X_5$  на основе структурного типа анти- $PbCl_2$ ? Известны три антиструктуры  $Tl_5Se_2I$ ,  $Tl_5Se_2Br$  и  $Tl_5Se_2Cl$  с тетрагональными ячейками ( $I4/mcm$ ) [1, 6]. И видимо возможно образование таких кристаллов среди интерметаллических составов на базе некоторых соединений со структурами типа анти- $PbCl_2$  [5].



## 3.2 Составы $A_2BX_5$

Структуры типа  $K_2PrCl_5$  и  $Y_2HfS_5$

( $Pnma$ ,  $Z = 4$ )

*Рис. 4.* Структура  $K_2PrCl_5$  в послойном изображении. (одна элементарная ячейка).

Структуры типа  $K_2PrCl_5$  [6, 14] известны среди галогенидов, оксидов и сульфидов (тип  $Y_2HfS_5$ ), табл. 7. Их можно считать родственными типу  $TlPb_2Cl_5$ , доказательство этого будет приведено позже. Координационная формула структуры  $[K_2^{VIII}Pr^{VII}Cl_5]$ . Полиэдры  $PrCl_7$  образуют цепи вдоль оси  $z$  [13, 14].

Т а б л и ц а 7

Структуры соединений типа  $K_2PrCl_5$  ( $Pnma$ ,  $Z = 4$ )

Соединение	Литература	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
<b>Хлориды</b>					
$Cs_2CeCl_5$	[6]	13,71	9,177	8,511	3,617
$Cs_2LaCl_5$	[6, 14]	13,749	9,237	8,531	3,568
$Cs_2PrCl_5$	[6]	13,68	9,117	8,494	3,661
$In_2CeCl_5$	[6, 14]	12,806	8,901	8,119	3,926
$In_2GdCl_5$	[6, 14]	12,788	8,654	8,166	4,146
$In_2LaCl_5$	[6, 14]	12,821	8,966	8,115	3,886
$In_2NdCl_5$	[6, 14]	12,813	8,807	8,127	3,992
$In_2PrCl_5$	[6, 14]	12,814	8,848	8,114	3,955
$In_2SmCl_5$	[6, 14]	12,773	8,708	8,135	4,091
$K_2CeCl_5$	[6, 13]	12,717	8,815	7,995	2,932
$K_2DyCl_5$	[6, 13]	12,608	8,565	7,910	3,250
$K_2EuCl_5$	[6, 13]	12,664	8,650	7,942	3,111
$K_2GdCl_5$	[6, 13]	12,651	8,626	7,935	3,166
$K_2LaCl_5$	[6, 13]	12,742	8,868	8,022	2,890
$K_2NdCl_5$	[6, 13]	12,707	8,741	7,969	2,999
$K_2PrCl_5$	[6, 14]	12,710	8,772	7,985	2,957
$K_2SmCl_5$	[6, 13]	12,676	8,676	7,946	3,085
$K_2TbCl_5$	[6, 13]	12,627	8,592	7,925	3,201
$K_2UCl_5$	[6]	12,75	8,834	8,007	3,633
$K_2UCl_5$	[6]	12,72	8,806	7,995	3,659

$\text{Na}_2\text{EuCl}_5$	[6]	12,04	8,339	7,682	3,231
$\text{Na}_2\text{SmCl}_5$	[6]	12,02	8,330	7,668	3,231
$\text{NH}_4)_2\text{CeCl}_5$	[6, 14]	13,097	8,925	8,196	2,451
$\text{NH}_4)_2\text{EuCl}_5$	[6, 14]	13,032	8,741	8,162	2,610
$\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	[6, 14]	13,032	8,718	8,167	2,653
$\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$	[6, 14]	13,100	8,967	8,197	2,430
$\text{NH}_4)_2\text{NdCl}_5$	[6, 14]	13,074	8,833	8,172	2,517
$\text{NH}_4)_2\text{PrCl}_5$	[6, 14]	13,080	8,869	8,180	2,480
$\text{NH}_4)_2\text{SmCl}_5$	[6, 14]	13,048	8,767	8,164	2,587
$\text{Rb}_2\text{ErCl}_5$	[14]	14,666	9,513	7,274	

Т а б л и ц а 7 (окончание)

Соединение	Литература	a, Å	b, Å	c, Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
$\text{Rb}_2\text{EuCl}_5$	[6, 13]	13,066	8,222	8,158	3,533
$\text{Rb}_2\text{CeCl}_5$	[13]	13,122	8,985	8,195	4,650
$\text{Rb}_2\text{LaCl}_5$	[6, 13]	13,146	9,037	8,209	3,318
$\text{Rb}_2\text{NdCl}_5$	[6, 13]	13,111	8,912	8,175	3,424
$\text{Rb}_2\text{PrCl}_5$	[6, 14]	13,110	8,943	8,181	3,387
$\text{Rb}_2\text{PuCl}_5$	[6]	13,11	8,931	8,203	4,094
$\text{Rb}_2\text{SmCl}_5$	[13]	13,077	8,844	8,163	4,426
$\text{Rb}_2\text{UCl}_5$	[6]	13,11	8,978	8,187	4,038
$\text{Tl}_2\text{GaCl}_5$	[6]	12,84	8,979	8,108	5,148
<b>Бромиды</b>					
$\text{K}_2\text{CeBr}_5$	[14]	13,336	9,226	8,437	
$\text{K}_2\text{GdBr}_5$	[6, 14]	13,233	9,111	8,374	4,177
$\text{K}_2\text{LaBr}_5$	[6, 14]	13,360	9,272	8,462	3,907
$\text{K}_2\text{NdBr}_5$	[6100]	13,318	9,159	8,416	2,999
$\text{K}_2\text{PrBr}_5$	[6, 14]	13,322	9,186	8,422	3,987
$\text{K}_2\text{SmBr}_5$	[6, 14]	13,266	9,156	8,398	4,090
$\text{K}_2\text{UBr}_5$	[6]	13,32	9,214	8,433	4,590
$\text{Rb}_2\text{CeBr}_5$	[6, 14]	13,669	9,403	8,615	4,262
$\text{Rb}_2\text{LaBr}_5$	[6, 14]	13,690	9,446	8,621	4,226
$\text{Rb}_2\text{NdBr}_5$	[6100]	13,642	9,326	8,592	3,424
$\text{Rb}_2\text{PrBr}_5$	[6100]	13,658	9,356	8,595	3,387
$\text{Rb}_2\text{SmBr}_5$	[6, 14]	13,610	9,270	8,575	4,426
$\text{Rb}_2\text{UBr}_5$	[6]	13,66	9,390	8,604	4,862
<b>Иодиды</b>					
$\text{K}_2\text{CeI}_5$	[6, 14]	14,313	9,879	9,123	4,391
$\text{K}_2\text{LaI}_5$	[6, 14]	14,332	9,912	9,132	4,360
$\text{K}_2\text{NdI}_5$	[6, 14]	14,271	9,830	9,111	4,453

$K_2PrI_5$	[6, 14]	14,289	9,827	9,119	4,428
$Rb_2CeI_5$	[6, 14]	14,542	10,039	9,253	4,650
$Rb_2LaI_5$	[6, 14]	14,586	10,094	9,272	4,595
$Rb_2NdI_5$	[14]	14,522	9,984	9,243	3,424
$Rb_2PrI_5$	[5725,6100]	14,526	10,005	9,243	4,679
$Rb_2UI_5$	[6]	14,54	10,02	9,249	5,138

В сульфиды и селениды структуры, подобные  $K_2PrCl_5$ , обозначаются по-разному:  $Y_2HfS_5$ ,  $U_3S_5$ ,  $U_3Se_5$  и анти- $Rh_5Ge_3$ . Мы будем придерживаться первого варианта. Структура  $Y_2HfS_5$  ( $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) представляет собой упорядоченный тип  $U_3Se_5$  [7]. Координационная формула этого структурного типа:  $[Y_2^{VIII}Hf^{VII}S_5]$  Сера в окружении имеет по 4 и 5 катионов [14] (табл. 8).

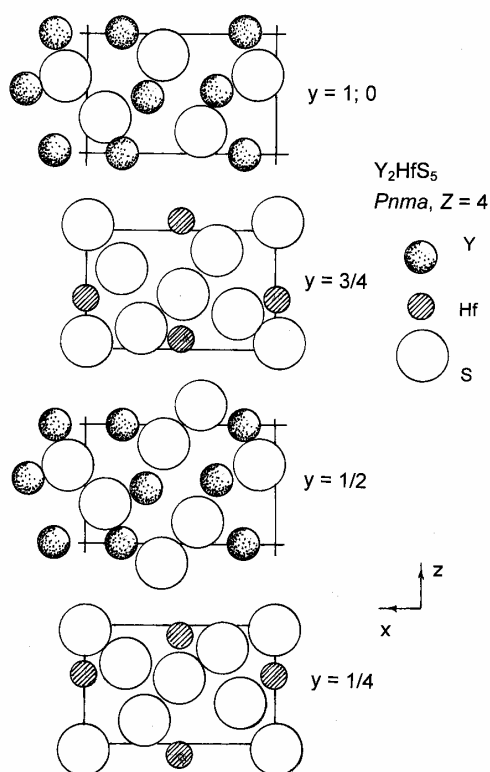


Рис. 5. Структура  $Y_2HfS_5$  в послойном изображении. Представлена одна элементарная ячейка.

Т а б л и ц а 8.

Структуры типа  $Y_2HfS_5$  ( $Pnma$ ,  $Z = 4$ )

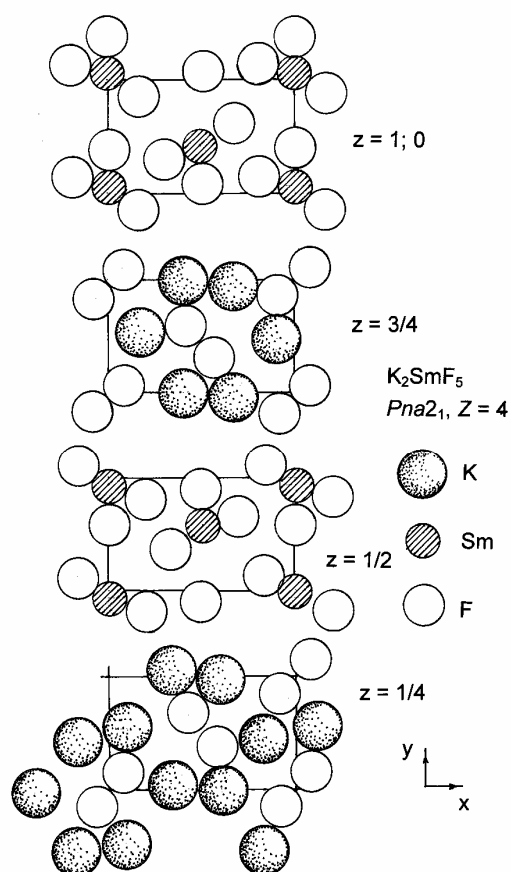
Соединение	Литература	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
$A_2BS_5$					
$Ce_2HfS_5$	[6]	11,46	7,361	8,014	6,078
$Dy_2HfS_5$	[6]	11,40	7,221	7,716	6,938
$Dy_2ZrS_5$	[6]	11,47	7,184	7,744	6,001
$Er_2ZrS_5$	[6]	11,38	7,156	7,667	6,230
$Gd_2HfS_5$	[6]	11,41	7,239	7,822	6,712
$Ho_2HfS_5$	[6]	11,38	7,195	7,662	7,077

La <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub>	[6]	11,51	7,368	8,054	5,995
La <sub>2</sub> ThS <sub>5</sub>	[6, 7]	12,081	8,371	7,607	5,796
La <sub>2</sub> US <sub>5</sub>	[6]	11,94	8,26	7,56	6,023
La <sub>2</sub> ZrS <sub>5</sub>	[6]	11,54	7,402	8,202	5,016
Nd <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub>	[6]	11,40	7,325	7,899	6,315
Pr <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub>	[6]	11,45	7,330	7,953	6,174
Sm <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub>	[6]	11,38	7,274	7,889	6,505
Sm <sub>2</sub> US <sub>5</sub>	[6]	11,80	8,04	7,42	6,597

Т а б л и ц а 8 (окончание)

Соединение	Литература	a, Å	b, Å	c, Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
Sm <sub>2</sub> ZrS <sub>5</sub>	[6]	11,49	7,263	7,873	5,583
Tb <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub>	[6]	11,41	7,229	7,776	6,798
Tb <sub>2</sub> ZrS <sub>5</sub>	[6]	11,47	7,217	7,757	5,887
Y <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub>	[7]	11,4585	7,7215	7,2207	5,371
Y <sub>2</sub> HfS <sub>5</sub>	[6]	11,45	7,721	7,220	5,375
Y <sub>2</sub> ZrS <sub>5</sub>	[6]	11,49	7,233	7,745	4,430
A <sub>2</sub> BSe <sub>5</sub>					
Gd <sub>2</sub> ZrSe <sub>5</sub>	[6, 7]	12,064	8,138	7,603	7,124
La <sub>2</sub> ThSe <sub>5</sub>	[7]	12,562	8,648	7,937	6,968

### Структуры типа K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub> (*Pna*2<sub>1</sub>, Z = 4)



Соединений со структурой типа K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub> известно мало (см. табл. 9). Элементарная ячейка структуры в послойном изображении приведена на рис. 6.

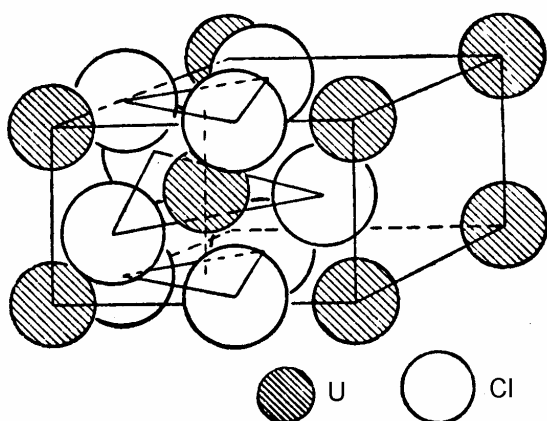
Рис 6. Структура K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub>.

Координационная формула структур [A<sub>2</sub><sup>VIII-IX</sup>B<sup>VII</sup>X<sub>5</sub>]. По строению слоёв при z = 1/4 и z = 3/4 их можно считать родственными типу TlPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>.

Структуры типа  $K_2SmF_5$  ( $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ )

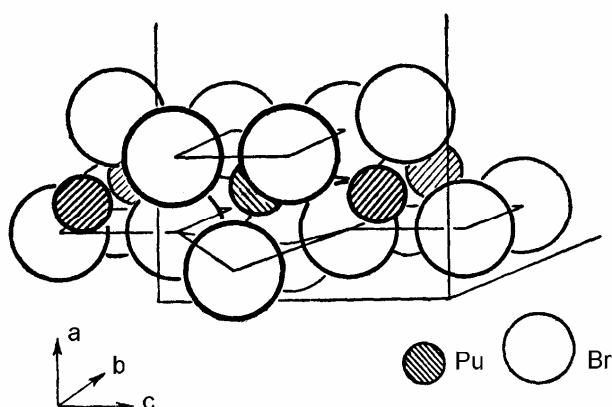
Соединение	Литература	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
$K_2DyF_5$	[6]	10,76	6,597	7,300	4,142
$K_2GdF_5$	[6]	10,82	6,625	7,389	
$K_2SmF_5$	[30]	10,80	6,62	7,51	
$Rb_2ErF_5$	[6]	11,27	6,825	7,392	

## Закономерности строения структур



Несколько трихлоридов и трибромидов кристаллизуются в гексагональном структурном типе  $UCl_3$  (рис. слева). Здесь имеет место своеобразная девятёрная координация подобно тому, как в решётке  $PbCl_2$ : вокруг катиона располагается шесть анионов в вершинах тригональной призмы, а снаружи против середин граней располагаются ещё три катиона. Этот структурный тип был открыт первоначально на  $Y(OH)_3$  [32].

Этот структурный тип был открыт первоначально на  $Y(OH)_3$  [32].



Все известные трибромиды и трииодиды лантанидов и актинидов кристаллизуются в ромбическом структурном типе  $PuBr_3$  (рис. слева). Координация плутония равна восьми – неправильный девятивершинник. У хлоридов этот структурный тип известен только для  $TbCl_3$ .

При прогнозе новых соединений учитывалась наследственность от этих трёх структур-предшественниц.

## Структуры, содержащие октаэдры

Основное условие для образования анионного октаэдра – это соотношение радиусов катионов ( $R_B$ ) и анионов ( $R_X$ ):  $R_B = (0,41 \div 0,73)R_X$ .

В соединениях  $ABCX_5$  есть небольшое количество октаэдрических структур. В них октаэдры объединены в одномерные цепочки. Так ряд фторидов составов  $A_2BF_5$  образуют такие структуры и некоторые их гидраты ( $A = Na, K, NH_4, Tl, Rb, Cs; B^{3+} = Al, Mn, Fe$ ). Часть из них представлена на рис. 7-9 и в табл. 10.

Для образования цепочек из октаэдров в составе соединения на октаэдрический элемент структуры в среднем должно приходиться пять анионов. Этому условию хорошо соответствует состав  $ABCX_5$ .

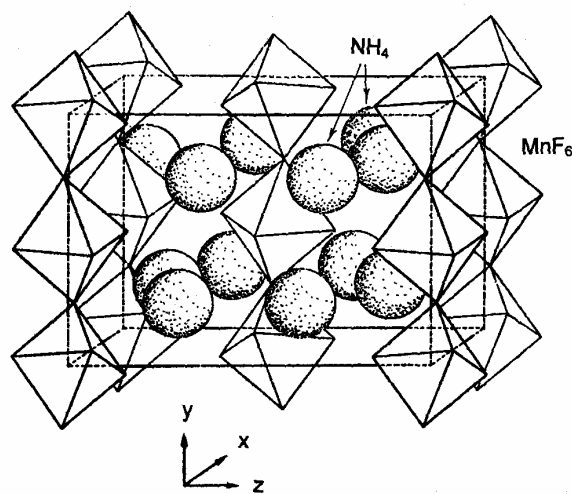
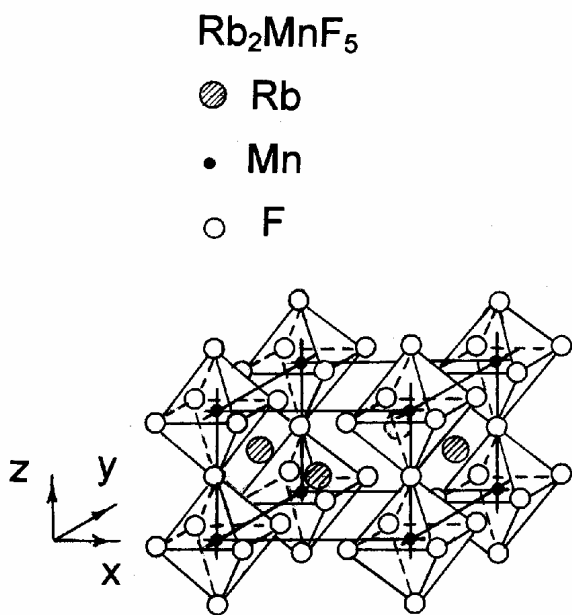


Рис. 7. Структура  $Rb_2MnF_5$ .

Рис. 8. Структура  $(NH_4)_2MnF_5$  [5427]

Наиболее простой пример: структуры  $Rb_2MnF_5$  и  $(NH_4)_2MnF_5$  (рис. 7 и 8). Во второй структуре октаэдры в цепочке немного повернуты из-за смещения апикальных анионов в плоскости  $x - z$ .

Из рис. 8 видно, что структура  $(NH_4)_2MnF_5$  немного сжата по оси  $y$ . А это значит, что в неё можно ввести более крупный катион  $A$ , чтобы выправить цепочку октаэдров.

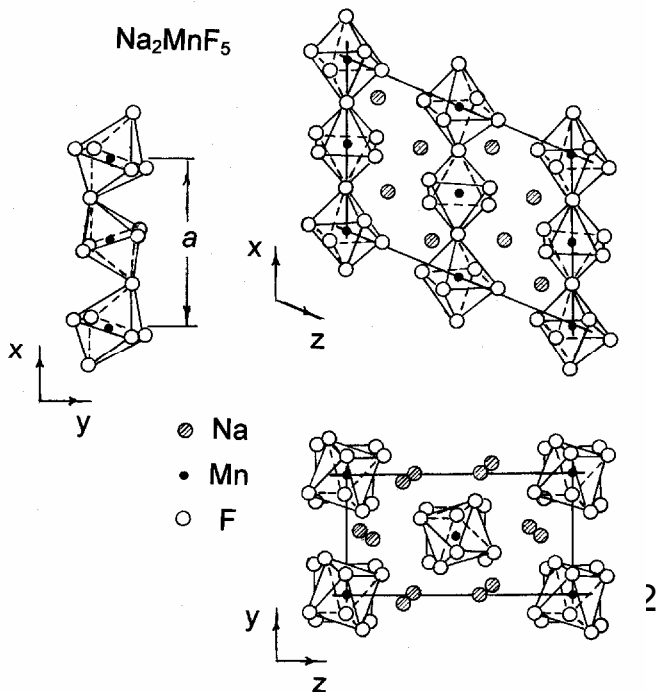


Рис 9. Структура  $Na_2MnF_5$

В структуре  $\text{Na}_2\text{MnF}_5$  моноклинная, цепочки октаэдров деформированы.

Многие кристаллогидраты  $\text{A}_2\text{BF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  тоже образуют структуры с октаэдрическими цепочками, см. табл. 10.

Т а б л и ц а 10

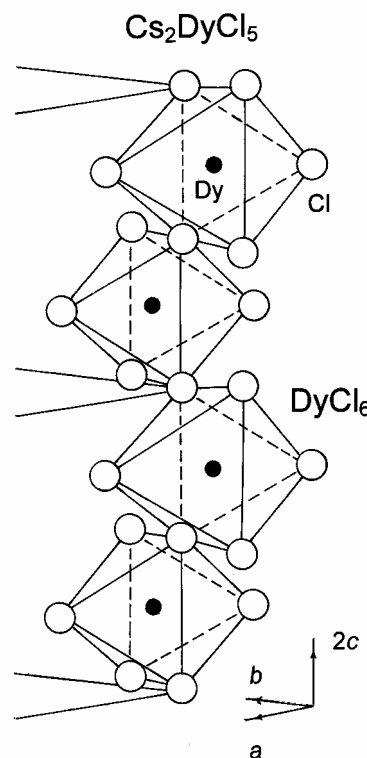
Структуры фторидов  $\text{A}_2\text{BF}_5$

Соединение	Литература	Простр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$ град.	$Z$
$\text{Rb}_2\text{MnF}_5$	[15]	$P4/mmm$	6,0971		4,1331		1
$\text{Rb}_2\text{MnF}_5$	[6]	$P4/m$	6,103		4,14		1
$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$	[22]	$Pnma$	6,20	7,94	10,72		4
$\beta\text{-(NH}_4)_2\text{FeF}_5$	[6]	$Pnma$	6,337	7,616	11,03		4
$\text{Ti}_2\text{AlF}_5$	[6]	$Cmcm$	10,08	8,25	7,47		4
$\text{Na}_2\text{MnF}_5$	[11]	$P2_1/c$	7,719	5,236	10,862	108,99	4
$\text{Rb}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[6]	$Cmcm$	9,383	8,214	8,348		4
$\text{Rb}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[6]	$Cmcm$	9,407	8,202	8,344		4
$\text{Cs}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[8]	$Cmmm$	9,727	8,686	4,254		2
$\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[6]	$Cmcm$	9,21	8,13	7,46		4
$\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[4]	$P2_1/m$	6,04	8,20	5,94	96,5	4

Структуры типа  $\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$  ( $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ) демонстрируют другой вариант объединения октаэдров в цепочки.

Рис. 10. Октаэдрический фрагмент в структуре  $\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$  [14].

$\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$  имеет координационную формулу:  $[\text{Cs}^{\text{X}}\text{Cs}^{\text{XI}}\text{Dy}^{\text{VI}}\text{Cl}_5]$ . Вокруг атомов хлора располагаются по 5 и по 6 катионов. Октаэдры  $\text{DyCl}_6$  образуют зигзагообразные цепочки вдоль оси  $z$ , соединяясь между собой одной вершиной базисной плоскости [12, 14]. Моноклинные соединения  $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ , и др. относятся к структурному типу  $\text{AlCl}_3$ . В основе решётки лежит деформированная плотнейшая кубическая упаковка ионов хлора, в которой ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрах расположены попарно [32]. Эта «попарность» в расположении октаэдров наследуется структурным типом  $\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$  при образовании октаэдрических цепочек [12].



Т а б л и ц а 11

Соединения типа  $\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$  ( $Pbnm$ ,  $Z = 4$ )

Соединение	Литература	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
$\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$	[6, 14]	15,233	9,549	7,457	3,688
$\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$	[12]	15,231	9,549	7,498	
$\text{Cs}_2\text{ErCl}_5$	[6, 14]	15,191	9,499	7,442	3,775
$\text{Cs}_2\text{HoCl}_5$	[6, 14]	15,202	9,515	7,454	3,745
$\text{Cs}_2\text{LuCl}_5$	[6, 14]	15,142	9,448	7,385	3,886
$\text{Cs}_2\text{Sc}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{Cl}_5$	[14]	15,125	9,419	7,367	
$\text{Cs}_2\text{TmCl}_5$	[6, 14]	15,177	9,481	7,418	3,810
$\text{Cs}_2\text{YbCl}_5$	[6, 14]	15,147	9,456	7,408	3,857
$\text{Cs}_2\text{YCl}_5$	[6, 14]	15,226	9,533	7,469	3,259
$\text{CsRbDyCl}_5$	[14]	14,938	9,510	7,433	
$\text{CsRbErCl}_5$	[14]	14,913	9,468	7,378	



CsRbHoCl <sub>5</sub>	[14]	14,933	9,491	7,404
CsRbLuCl <sub>5</sub>	[14]	14,872	9,401	7,327
CsRbTbCl <sub>5</sub>	[14]	14,958	9,540	7,452
CsRbTmCl <sub>5</sub>	[14]	14,901	9,439	7,373
CsRbYbCl <sub>5</sub>	[14]	14,873	9,421	7,351
CsRbYCl <sub>5</sub>	[14]	14,939	9,507	7,406
Rb <sub>2</sub> ErCl <sub>5</sub>	[14]	14,666	9,513	7,274
Rb <sub>2</sub> LuCl <sub>5</sub>	[14]	14,609	9,398	7,246
Rb <sub>2</sub> TmCl <sub>5</sub>	[14]	14,621	9,465	7,271

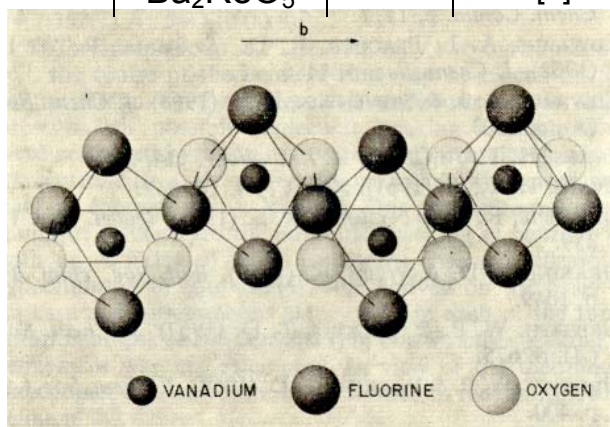
Подобная упаковка анионных октаэдров реализуется в структуре типа K<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (*Pnma*, Z = 4). Кислороды и фторы упорядочены, образуют вдоль оси у цепи из октаэдров VO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, соединённых через атомы фтора, рис. 11, [19]. Структуры такого типа известны и в некоторых оксидах.

Рис. 11. Октаэдры в структуре K<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> [19].

Т а б л и ц а 12

Структуры типа K<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (Z = 4)

Соединение	Пр. гр.	Литература	a, Å	b, Å	c, Å	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
K <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	[16]	7,360	11,390	5,648	3,060
K <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	<i>Pnam</i>	[19]	7,379	11,413	5,640	3,05
Ba <sub>2</sub> ReO <sub>5</sub>	<i>Pnam</i>	[6]	7,305	11,39	5,766	7,488



Ba <sub>2</sub> WO <sub>5</sub>	<i>Pnam</i>	[6]	7,406	11,47	5,731	7,340
Sr <sub>2</sub> WO <sub>5</sub>	<i>Pnam</i>	[6]	7,250	10,89	5,548	6,654
Rb <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	<i>r</i>	[16]	7,63	11,76	5,90	3,90
Cs <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	<i>r</i>	[16]	8,03	12,10	6,36	4,35

Монокристаллы с таким «одномерным» расположением катионов в октаэдрах должны быть интересны для исследователей. В структурах с октаэдрическими цепочками типов Cs<sub>2</sub>DyCl<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, и родственных им оксидных составов, матрица кристалла может быть образована как галогенами, так и кислородами. А может быть и смешанной кислородно-галогенной. Это значит, что оптические свойства (диапазон прозрачности) таких материалов могут быть разными, а может их можно будет регулировать химическим составом кристаллов.

### Прогноз новых соединений A<sub>2</sub>BX<sub>5</sub>

Известные соединения типов K<sub>2</sub>PrCl<sub>5</sub>, Cs<sub>2</sub>DyCl<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub> представлены буквенными обозначениями в табл. 13, а соединения типа Y<sub>2</sub>HfS<sub>5</sub> – в табл. 14. На основании известных данных ограничены (двойные линии) наиболее вероятные геометрические области образования этих структурных типов. На основании такого предположения можно ожидать синтеза 116 новых соединений A<sub>2</sub>BX<sub>5</sub> с перечисленными структурными типами.

Т а б л и ц а 13

### Структуры галогенидов составов A<sub>2</sub><sup>+</sup>B<sup>3+</sup>X<sub>5</sub>

Структуры: r1 – тип K<sub>2</sub>PrCl<sub>5</sub>, r5 – тип Cs<sub>2</sub>DyCl<sub>5</sub>, r3 – тип K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub>.

A <sub>2</sub> <sup>+</sup> /B <sup>3+</sup>	Y	La	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Tm	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce
				Ф	т	о	р	и	д	ы						
Cs																
Rb						r3										

Tl																
NH <sub>4</sub>																
K								r3		r3		r3				
In																
A <sub>2</sub> <sup>+</sup> /B <sup>3+</sup>	Y	La	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce
				Х	л	о	р	и	д	ы						
Cs	r5	r1	r5	r5		r5	r5	r5			r5	r5			r3	r1
Rb		r1	r5		r5	r5					r1	r1		r1	r1	r1
Tl																
NH <sub>4</sub>		r1								r1	r1	r1		r1	r1	r1
K		r1						r1	r1	r1	r1	r1		r1	r1	r1
In		r1								r1		r1		r1	r1	r1
Na											r1?					r1?
A <sub>2</sub> <sup>+</sup> /B <sup>3+</sup>	Y	La	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce
				Б	р	о	м	и	д	ы						
Cs																
Rb		r1										r1		r1	r1	r1
Tl																
NH <sub>4</sub>																
K		r1								r1		r1		r1	r1	r1
In																
A <sub>2</sub> <sup>+</sup> /B <sup>3+</sup>	Y	La	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce
				И	о	д	и	д	ы							
Cs																
Rb		r1												r1	r1	r1
Tl																
NH <sub>4</sub>																
K		r1												r1	r1	r1
In																

Т а б л и ц а 14

Структуры соединений A<sub>2</sub><sup>3+</sup>B<sup>4+</sup>S<sub>5</sub>

Обозначения структур: r2 – Y<sub>2</sub>HfS<sub>5</sub>, r – ромбическая, m – моноклинная, обе без уточнения структурного типа. Рамками выделены наиболее вероятные геометрические области образования структур типа Y<sub>2</sub>HfS<sub>5</sub>.

A <sup>3+</sup> /B <sup>4+</sup>	Si	Ti	Zr	Ce	Th	Ge	Sn	Pb	Hf	Tb	Pr	U
Tl												
In												
Ga												
La			r2			m	r		r2			r2
Y			r2						r2			
Sc												
Al												
Ce									r2			
Pr			r2									
Nd			r2									
Pm												
Sm			r2				r		r2			r2
Eu												
Gd									r2			
Tb			r2						r2			
Dy			r2						r2			
Ho									r2			
Er			r2									
Tm												
Yb												
Lu												

### Закономерности

В завершение прогнозных оценок хочется обратить внимание на визуальное подобие трёх структурных типов:  $\text{TiPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{PrCl}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{HfS}_5$ , представленное на рис. 12. Если в кристаллах типа  $\text{TiPb}_2\text{Cl}_5$  обнаружены интересные и полезные физические свойства, то возможно они проявятся и в кристаллах других структурных типов. При подобном геометрическом расположении катионов ассортимент их в составах может быть очень широким.

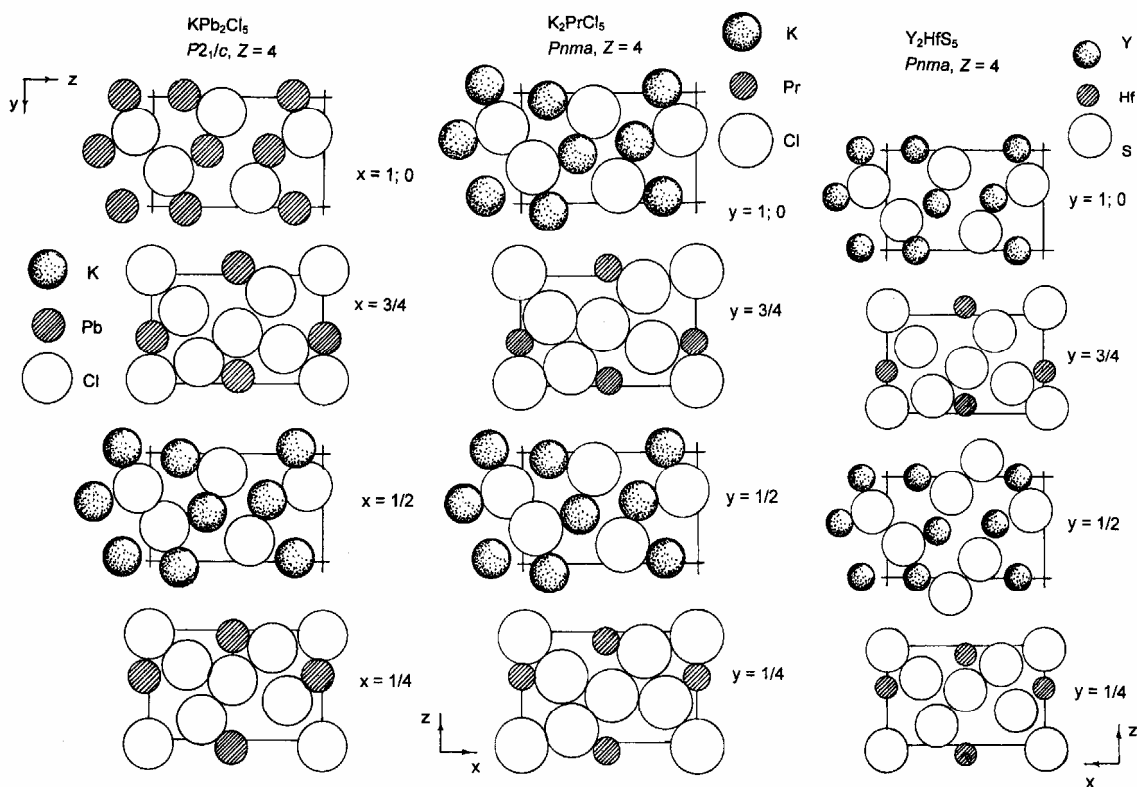


Рис. 12. Сопоставление структурных типов:  $\text{KPr}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{PrCl}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{HfS}_5$ .

## Выводы

Кристаллы галоидных перовскитов выращивались из расплава методом Бриджмена из шихты исходных компонент  $\text{AX}$  и  $\text{VX}_2$  составов, близких к эквимольным [27, 28]. Больших проблем с выращиванием не было, сложности сопровождали процесс обезвоживания галогенидов  $\text{VX}_2$ . Качество исходного реактива  $\text{VX}_2$  во многом определяло конечный результат процесса выращивания кристалла. В системе составов  $\text{AB}_2\text{X}_5$ , кристаллы могут быть получены из тех же исходных компонентов  $\text{AX}$  и  $\text{VX}_2$ , но в другом молярном соотношении 1 : 2. Так что принципиальных затруднений при получении новых соединений как будто нет.

Есть соединение  $\text{RbSm}^{2+}_2\text{Cl}_5$  с моноклинной структурой. И есть соединение  $\text{Cs}_2\text{Sm}^{3+}\text{Cl}_5$  с ромбической структурой типа  $\text{K}_2\text{PrCl}_5$ . Значит возможны переходы при изменении валентности катиона  $\text{B}$  от состава  $\text{A}^+\text{B}^{2+}_2\text{X}_5^-$  к  $\text{A}_2^+\text{B}^{3+}\text{X}_5^-$ . И структуры при этом получают родственными.

### Результаты прогноза:

Тип структуры	Известно соединений	Прогнозируется
$\text{TiPb}_2\text{Cl}_5$	29	62
$\text{K}_2\text{PrCl}_5$	52	38
$\text{Y}_2\text{HfS}_5$	18	57
$\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$	10	6
$\text{K}_2\text{SmF}_5$	4	24
$\text{RbPb}_2\text{Br}_5$	10	4
	123	191

Результаты прогноза показывают, что можно синтезировать в составах  $\text{ABCX}_5$  более 190 новых соединений. Это наиболее вероятные составы, синтезировать новых соединений можно значительно больше.

В угоду высокой симметрии кристаллической решётки или её некоторых структурных элементов многие структуры получаются рыхлыми, с образованием вакансий. Так в структуре флюорита ( $\text{CaF}_2$ ,  $Fm\bar{3}m$ ) коэффициент упаковки  $q$  (отношение объёма ионов к объёму элементарной ячейки) равен 51 %, при 74 % для плотной упаковки шаров. В структуре есть пустота с кубической конфигурацией. Атомы (ионы) занимают примерно половину объёма элементарной ячейки. В структурах гагаринита ( $\text{ABCX}_6$ )  $q = 66\text{--}70$  %.

В структурах типа  $\text{TiPb}_2\text{Cl}_5$  ( $\text{ABCX}_5$ ,  $P2_1/c$ ) коэффициент упаковки изменяется от 68 до 71 % (для хлоридов) до 74 до 81 % (для иодидов), а у селенида  $\text{PbU}_2\text{Se}_5$   $q = 87,3$  %. В тетрагональных фазах  $\text{ABCX}_5$  ( $I4/mcm$ )  $q = 70\text{--}87$  %.

В составах  $\text{ABCX}_5$  нет возможности к образованию высокосимметричных структур. Чтобы сохраниться, они сразу получают плотными.

В структурах, содержащих правильные координационные полиэдры при изменении термодинамических условий происходят структурные фазовые переходы с понижением симметрии. Но такие структуры пытаются сохранить, на сколько это бывает возможно, некоторые элементы исходных фаз высокой симметрии. Так в структурах с октаэдрами, при дефиците анионов могут образовываться анионные вакансии и октаэдры трансформируются в пирамиды, квадраты и даже в гантели. Анионные тетраэдры могут преобразоваться

в треугольники. Структуры стремятся сохранить высокую симметрию, оставляя в узлах кристаллической решётки вместо атомов вакансии.

В составах  $ABCX_5$  на базе трехшапочных тригональных призм вакансий не образуется. Структуры получаются искажёнными и плотными. Если бы структура потеряла все три шапочки, то тогда вокруг катиона мог бы образоваться анионная призма с координационным числом шесть. Но такая ситуация маловероятна. При КЧ = 6 выгоднее октаэдр. Но это будут уже совсем другие соединения и структуры.

Таким образом, можно сделать вывод, что в кристаллах составов  $ABCX_5$  структурных фазовых переходов будет мало. Они как бы сразу находятся в низкотемпературной фазе.

### Список литературы

1. Beck H.P. // Z. anorg. allg. Chem. 1986. Bd. 536. S. 45–52.
2. Beck H.P., Clicque G., Nau H. // Z. anorg. allg. Chem. 1986. Bd. 536. S. 35–44.
3. Bukovec P., Kaucic V. // Acta Cryst. 1978. V. B34, № 11. P. 3339–3341.
4. Edwards A.J. // J. Chem. Soc. A. 1971. N 16. P. 2653–2655.
5. Jansen P.W.J. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1968. V. 87. P. 1021–1024.
6. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN. 1997. v. 1.30.
7. Jeitschko W., Donohue P.C. // Acta Cryst. 1975. V. B31. P. 1890–1895.
8. Kaucic V., Bukovec P. // Acta Cryst. 1978. V. B34, № 11. P. 3337–3339.
9. Keller H.L. // Z. Naturforschung. 1976. Bd. 31b, № 6. S. 885.
10. Landolt-Börnstein. Atom- und Molekular-physik. 4 Teil, Kristalle, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag. 1955. 1008 s.
11. Massa W. // Acta Cryst. 1986. V. C42. P. 644–647.
12. Meyer G. // Z. anorg. allg. Chem. 1980. Bd. 469. S. 149–158.
13. Meyer G., Hüttl E. // Z. anorg. allg. Chem. 1983. Bd. 497. S. 191–198.
14. Meyer G., Soose J., Moritz A., Vitt V., Holljes T.H. // Z. anorg. allg.

- Chem. 1985. Bd. 521. S. 161–172.
15. Muñez P. // Mater. Res. Bull. 1987. V. 22 P. 661.
  16. Pausewang G., Dehnicke K. // Z. anorg. allg. Chem. 1969. Bd. 369, № 3-6. S. 265–277.
  17. Potel M., Brochu R., Padiou J. // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10, № 3. P. 205–209.
  18. Ras F.G., Ijdo D.J.W., Verschoor G.C. // Acta Cryst. 1977. V. B33. P. 259–260.
  19. Ryan R.R., Mastin S.H., Reisfeld M.J. // Acta Cryst. 1971. V. B27, № 6. P. 1270–1274.
  20. Sahl R., Zemann J. // Naturwissenschaften. 1961. Bd. 48, № 20. S. 641–642.
  21. Schleid T., Meyer G. // Z. anorg. allg. Chem. 1987. Bd. 553. S. 231–238.
  22. Sears D.R., Hoard J.L. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50, № 3. P. 1066–1071.
  23. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1946. V. A32, № 6. P. 751–767.
  24. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск. Наука. Сибирское предприятие РАН. 1997.– 216 с.
  25. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2004.–231 с.
  26. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма, 1993.–287 с.
  27. Безносиков Б.В. Синтез кристаллов и исследование фазовых переходов в галоидных соединениях  $ABX_3$  со структурой типа перовскита. (канд. дисс.) 1977. Красноярск. Институт физики СО АН СССР. 150 с.
  28. Безносиков Б.В., Безносилова Н.В. // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 1. С. 188–189.
  29. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ. 1954.– 492 с.
  30. Бочкова Р.И., Сафьянов Ю.Н., Кузьмин Э.А., Белов Н.В. // ДАН СССР. 1973. Т. 212, № 2. С. 357–359.



31. Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Меркулов А.А., Исаенко Л.И., Пашков В.М. / Труды 5 Международной конф. «Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, 10–14 сентября 2001. Т. 1. Александров. ВНИИСИМС. 2001. С. 83–86.
32. Нараи Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во АН Венгрии. 1969.–504 с.
33. Петрова М.А., Романов Д.П., Рахманкулов Р.М., Новикова А.С., Гребенщиков Р.Г. // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31, № 5. С. 1334–1335.
34. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений  $ABX_3$  / К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Новосибирск: Наука.–Сиб. отд-ние, 1981.–264 с.

Ответственный за выпуск Б.В. Безносиков

Подписано в печать 18.01.2005. Гарнитура "Arial".

Уч. изд. л. 2,0. Заказ № 2. Тираж 50 экз.

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН  
660036. Красноярск. Академгородок.