

Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами

Б.И.Лазорьяк

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 932 – 8846

В обзоре рассмотрены аспекты моделирования составов и свойств неорганических соединений с тетраэдрическими анионами на базе кристаллохимической информации. На основе анализа строения шести структурных типов (глазерит, β -K₂SO₄, бредигит, пальмиерит, NASICON и витлокит) предложен один из возможных алгоритмов использования кристаллохимических данных для моделирования состава, строения и свойств новых соединений. Показана перспективность использования таких данных для решения разных задач материаловедения. Библиография — 208 ссылок

Оглавление

I. Введение	307
II. Применение кристаллохимических данных для конструирования соединений с заданным строением и свойствами	308
III. Конструирование соединений нового состава	309
IV. Строение и физико-химические свойства материалов	320
V. Заключение	322

I. Введение

Химия твердого тела — наука о химических явлениях в твердофазных материалах, наблюдающихся при их получении, термообработке, эксплуатации, старении и регенерации. Эта отрасль химии ответственна также за разработку теоретических основ синтеза твердофазных материалов. Прогресс многих отраслей науки и техники определяется разработкой новых материалов, обладающих набором специальных свойств. Методы химии твердого тела призваны ускорить фундаментальные исследования по поиску и разработке таких материалов.

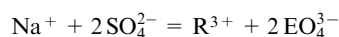
На современном этапе развития науки перед химией твердого тела стоит задача перехода от рассмотрения отдельных аспектов строения, реакционной способности и свойств к выявлению зависимостей свойств от строения и к разработке научно-обоснованных способов конструирования материалов с заданным строением, свойствами и составом. Эту проблему частично можно решить на основе кристаллохимических данных, теории электронного строения твердых тел и дефектов кристаллической решетки.

Использование кристаллохимических данных представляет интерес как для фундаментальных исследований — понимания взаимосвязи между химическим составом, строением и свойствами соединений, — так и для исследований прикладного характера — поиска новых материалов со специальными и практически важными свойствами (люми-

нофоры, химические сенсоры, сверхпроводники, катализаторы, полупроводники, пьезо- и сегнетоэлектрики, твердые электролиты, материалы для хранения информации и т. д.). Рассмотрение материаловедческих проблем с позиций строение – свойство – состав позволяет осуществлять направленный синтез новых соединений и материалов с заданными физико-химическими характеристиками. Однако до сих пор материаловедческие проблемы чаще решают эмпирическим путем. Такой подход сдерживает развитие методов синтеза соединений, обладающих набором заранее заданных параметров.

К настоящему времени установлено строение большого числа неорганических соединений (более 15 000). Новые работы по определению кристаллических структур неорганических фаз в основном уточняют принадлежность того или иного соединения к уже известному структурному типу. При усложнении химического состава соединения обычно увеличивается или искажается субъединица, однако общий порядок чередования катионов и анионов сохраняется неизменным.

В качестве примера рассмотрим идеальную структуру природного минерала глазерита K₃Na(SO₄)₂ (пространственная группа (пр. гр.) $P\bar{3}m1$, $a = 5.680$, $c = 7.309$ Å).¹ При замещении по схеме



образуются соединения K₃R(EO₄)₂ ($\text{R}^{3+} = \text{P}^{3+}$, Y; $\text{E}^{5+} = \text{P}$, As, V) с глазеритоподобной структурой.^{2–4} В зависимости от набора катионов в кристаллах реализуются разные искажения идеальной структуры — от тригональной у K₃R(PO₄)₂ ($\text{R} = \text{Sc}$, Lu)^{5,6} до моноклинной у K₃Nd(PO₄)₂.⁷ Особенности таких искажений обсуждаются в обзоре⁸. Здесь лишь отметим, что у соединений лютеция и скандия элементарная ячейка увеличивается в три раза, а у неодима — в два. Двукратное увеличение ячейки обнаружено и у K₂MR(PO₄)₂ ($\text{M} = \text{Rb}$, Cs).⁹

Б.И.Лазорьяк. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химической технологии Химического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–2138, E-mail: lazoryak@eng.chem.msu.su
Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия неорганических соединений, конструирование неорганических материалов.

В рамках структурного типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ($Pnam$, $a = 7.456$, $b = 10.08$, $c = 5.776$ Å)¹⁰ также реализуются замещения, например, по схеме



с образованием соединений состава $\text{Na}_3\text{R}(\text{EO}_4)_2$.^{11–15} Они подразделяются на девять структурных типов.¹⁶ Каждый из них характеризуется различным объемом элементарной ячейки и пространственной группой. При переходе от идеальной структуры $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ к структурам типа $\text{Na}_3\text{R}(\text{EO}_4)_2$ объем ячейки увеличивается в 1–6 раз.¹⁶ При других типах замещения, например,



в зависимости от радиусов входящих в состав соединений катионов размер ячейки может оставаться неизменным, как у KBaPO_4 ($Pnam$, $a = 7.709$, $b = 5.663$, $c = 9.972$ Å),¹⁷ или увеличиваться, как у $\beta\text{-CaNaPO}_4$ ($Pn2_1a$, $a = 20.397$, $b = 5.412$, $c = 9.161$ Å).¹⁸

В приведенных примерах число атомов в субъединице не меняется, и все катионные позиции полностью заселены, однако можно привести примеры структур, в которых часть катионных позиций может быть незаселенной. Например, в структурах $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$,¹⁹ $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_2\text{EO}_4$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Si}$),²⁰ $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$,²¹ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,²² построенных аналогично $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, одна из позиций заселена частично. Вакантные места в кристаллической решетке могут занимать дополнительно введенные катионы, при этом можно теоретически рассчитать предельный состав фаз.

Стабильность структуры с частично заселенной позицией (или позициями) допускает существование решетки с полностью вакантной позицией, т.е. из решетки можно «изъять» рассчитанное число катионов в неструктурообразующих позициях и предсказать предельный состав новых фаз. Следовательно, образование и заселение вакансий в кристаллической решетке дает возможность моделировать новые соединения в широких областях составов.

В структурном типе природного минерала пальмиерита $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ($R3m$, $a = 5.49$, $c = 20.83$ Å)²³ кристаллизуются арсенаты, ванадаты и фосфаты с общей формулой $\text{M}_3(\text{EO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{E} = \text{As}, \text{V}, \text{P}$)^{24–27} и молибдаты $\text{M}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$).^{28–32} У этих соединений в большинстве случаев сохраняется тригональная пальмиеритоподобная ячейка. Для некоторых из них наблюдается понижение симметрии до моноклинной.³¹ Подчеркнем, что среди большого числа пальмиеритоподобных структур отсутствуют представители с вакансиями в катионной подрешетке.

В плане моделирования новых соединений с заданными строением и свойствами несомненный интерес представляет структурный тип NASICON ($\text{Na Super Ionic Conductor}$).³³ К этому структурному типу относятся соединения с общей формулой $\text{A}_x\text{M}_2(\text{EO}_4)_3$, где A — одно- или двухвалентный катион (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+}); M — двух- (Mg), трех- ($\text{Sc}, \text{V}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$), четырех- (Ti, Zr) или пятивалентный (Nb, Ta) катион; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$; $0 \leq x \leq 4$.^{34–38} В этом классе соединений заселенность части катионных позиций может меняться от 1 ($x = 4$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{EO}_4)_3$, $\text{E} = \text{Ge}, \text{Si}$)^{39, 40} до 0 ($x = 0$, $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$).⁴¹ В зависимости от набора катионов симметрия ячейки меняется от тригональной до моноклинной. Можно привести примеры и других изоструктурных классов соединений со структурами граната,⁴² перовскита,⁴³ бредигита,⁴⁴ эвлитита,⁴⁵ витлокита,⁴⁶ в которых реализуется замещение одних катионов на другие с сохранением общей архитектуры постройки.

Многие из перечисленных выше фаз были сначала синтезированы, и только потом отнесены к определенному структурному типу, однако большинство из них могло бы быть предсказано в рамках определенного структурного типа, и для этого имелись все необходимые предпосылки, а именно,

были известны кристаллические структуры и радиусы катионов^{47, 48} (в статье используются радиусы катионов, приведенные в работе Шаннона⁴⁸).

II. Применение кристаллохимических данных для конструирования соединений с заданным строением и свойствами

Одним из примеров использования кристаллохимических данных для получения соединений, в которых атомы металла находились бы в необычном валентном состоянии, является синтез оксидной фазы $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$, содержащей катионы $\text{Fe}(\text{V})$.⁴⁹ Синтез этого соединения стал возможным благодаря созданию необходимых структурных предпосылок, способствующих существованию электронной конфигурации атомов железа $t_{2g}^3 e_g^0$. Стабилизацию «необычного» валентного состояния железа(V) Демазо и соавт.⁴⁹ обеспечили введением катионов лития, которые упрочняют связь $\text{Fe}-\text{O}$ за счет шести слабо конкурирующих связей $\text{Li}-\text{O}$ в октаэдре структурного типа перовскита.

Другим примером является синтез фторидной фазы K_2NaPdF_6 .⁵⁰ Стабилизацию иона $\text{Pd}(\text{III})$ в электронной конфигурации $t_{2g}^6 e_g^1$, являющейся промежуточной между стабильными конфигурациями $t_{2g}^6 e_g^0$ ($\text{Pd}(\text{IV})$) и $t_{2g}^5 e_g^2$ ($\text{Pd}(\text{II})$), авторы обеспечили деформацией решетки структурного типа эльпасолита (K_2NaAlF_6). В решетке K_2NaPdF_6 октаэдры $[\text{PdF}_6]$ растянуты по сравнению с октаэдрами $[\text{AlF}_6]$, что способствует стабилизации состояния $t_{2g}^6 e_g^1$.

После открытия Беднорцем и Мюллером⁵¹ высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) у соединений $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ с перовскитоподобной структурой кристаллохимические данные стали базовыми при поиске последующих поколений материалов с более высокими критическими температурами (T_c) перехода в сверхпроводящее состояние. Структуры сверхпроводящих фаз подробно рассмотрены в обзорах^{52–54}. Именно подбором ионных радиусов и степеней окисления катионов в рамках перовскитного структурного типа были синтезированы медьсодержащие сверхпроводящие оксидные материалы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$,^{55, 56} $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$,^{57, 58} $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{R}_x\text{M}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$ и Y ; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$)⁵⁹ и $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.⁶⁰ В этих фазах проводимость обеспечивают двухмерные слои (CuO_2).

Многие сверхпроводящие соединения имеют состав $\text{A}_m\text{M}_2\text{R}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$, где $\text{A} = \text{Bi}, \text{Ti}, \text{Pb}, \text{Hg}$; $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{R} = \text{Ca}, \text{PЗЭ}$; $m = 1, 2$. Они построены из чередующихся вдоль оси c элементарной ячейки слоев (AO), (MO), (RO) и (CuO_2). Увеличение числа слоев (CuO_2) в одном блоке структуры (обычно до трех) приводит к возрастанию критической температуры T_c . В этой связи возникла задача синтеза многослойных структур типа «слоеного пирога». Достичь этого можно, если укладывать послойно «диэлектрические» блоки и слои (CuO_2). Однако для получения таких структур необходимым условием является соразмерность расстояний в разных слоях. Особенно это важно для слоев (CuO_2) и (MO), где отношение $d_{\text{M}-\text{O}}:d_{\text{Cu}-\text{O}}$ должно быть примерно равно $\sqrt{2}$ (см.⁵⁴). В слоистых ВТСП-купратах, где расстояние $d_{\text{Cu}-\text{O}}$ изменяется от 1.9 до 1.98 Å, расстояние $d_{\text{M}-\text{O}}$ должно быть 2.69–2.80 Å, т.е. катионами M могут быть Ba^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} . Такие кристаллохимические предпосылки были положены в основу конструирования ртутьсодержащих соединений $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$)⁶¹ и нового класса сверхпроводников⁶⁰ с рекордными значениями $T_c = 135–164$ К.

Размеры полиэдров в структуре позволяют предсказать положение катионов в решетке и их подвижность. Так, в случае суперионных проводников со структурой NASICON^{33, 62–64} на базе структурной информации можно показать, что уменьшение размера структурообразующего катиона (M) будет затруднять перемещение подвижных ионов натрия в каналах каркаса структуры. Соответствующий эффект ослабления ионной проводимости эксперимен-

тально обнаружен при переходе от $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 0.2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)^{33,62} к $\text{Na}_3\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3$ ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 0.16 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$ ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).³⁸ Радиусы структурообразующих катионов с КЧ=6 (r_{VI}) составляют: $\text{Zr}^{4+} - 0.72 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{2+} - 0.83 \text{ \AA}$, $\text{Mg}^{2+} - 0.72 \text{ \AA}$. При замещении четырехвалентного катиона на двухвалентный каналы в структуре уменьшаются и соответственно уменьшается проводимость. Аналогичное возрастание проводимости наблюдается у $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ при увеличении радиуса катиона М.

Катион	$r_{\text{VI}}, \text{\AA}$	$\sigma_{570^\circ\text{C}}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Ссылки
Cr^{3+}	0.615	$7.8 \cdot 10^{-3}$	65
Fe^{3+}	0.645	$9.8 \cdot 10^{-3}$	65
Sc^{3+}	0.745	$5.0 \cdot 10^{-2}$	66

Из приведенных примеров следует, что информация о размерах каналов позволяет целенаправленно изменять проводимость в структурах типа NASICON. Так, из анализа пустот этого каркаса были найдены каналы, по которым перемещается катион натрия, и их наиболее узкие места.^{67–69} Позже подобная схема была предложена и в других работах.^{70–72}

Структура типа NASICON имеет большую емкость по отношению к катионам металлов. Это способствует образованию в этом структурном типе большого числа соединений разного состава, но одинакового строения. В решетке типа NASICON с кристаллохимической формулой $\text{A}'\text{A}_3\text{M}_2(\text{EO}_4)_3$ (E = P, As, Si, Ge) гетеро- и изовалентные замещения можно проводить в позициях A', A, M и E. Заселенность позиций A' и A может меняться от 1 (в $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{EO}_4)_3$)^{39,40} до 0 (в $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$).⁴¹ В эти позиции могут входить одно- (Li, Na, K, Cu; $\text{A}'\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$),^{35–38,73–78} двух- (Ca, Sr, Ba, Cu; $\text{A}'_{0.5}\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$)^{79–82} и трехвалентные (PЗЭ ; $\text{A}'_{1/3}\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$)⁸³ катионы. В позицию М могут входить четырех- (Zr, Hf, Ti, Ge, Sn)^{39,40,74–86} и трехвалентные (Sc, Cr, Fe, Ga, V, In; $\text{A}'_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$)^{65,67,68,80,87–89} катионы. В эту позицию могут входить также катионы с разной валентностью, например, двух- и трех- ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Cr}$; $\text{Na}_2\text{M}_{2x}\text{Sc}_{2-2x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{3+x}\text{Cr}_{2-y}\text{Mg}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$)^{37,90} трех- и четырех- ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ti}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{A}'^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$)^{79,80} а также четырех- и пентавалентные ($\text{Nb}^{\text{V}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Nb}^{\text{V}}\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$)^{34,91} катионы. Составы перечисленных выше соединений были смоделированы на основе кристаллохимических данных. Введение катионов с разными размерами и степенями окисления заметно влияет на подвижность катионов типа А в трехмерном пустотном каркасе.^{65,66,92} Последний факт имеет важное значение для получения твердых электролитов с заданными электрофизическими характеристиками.

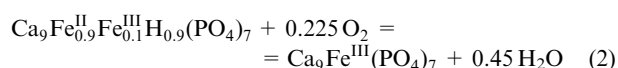
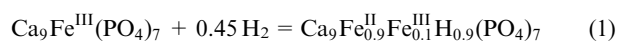
Способность каркаса $\{[\text{M}_2(\text{EO}_4)]^p-\}_{3\infty}$ удерживать катионы одного элемента с разными степенями окисления в позиции А (например, Cu^+ (см.^{93–95}) и Cu^{2+} (см.⁸²)) способствует протеканию обратимых окислительно-восстановительных реакции ($\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$),⁹⁶ что предопределяет применение таких материалов в качестве катализаторов, например, при дегидрировании бутанола.⁹⁷

Еще одним примером синтеза соединений заданного строения с использованием изовалентного замещения на основе кристаллохимических данных является получение соединений $\text{M}_2\text{M}'\text{R}(\text{PO}_4)_2$, построенных аналогично структуре глазерита с комбинациями М–М': калий–рубидий, калий–цезий, рубидий–цезий.^{6,9,98} В соответствии с кристаллохимической формулой глазеритоподобной структуры $\text{X}^{[12]}\text{Y}_2^{[10]}\text{M}^{[6]}(\text{EO}_4)_2$, химический состав соединений выбирали таким образом, чтобы щелочного катиона с большим радиусом было в два раза меньше, чем щелочного металла с меньшим радиусом. Это соотношение устанавливали на основании числа позиций $\text{X}^{[12]}$ и $2\text{Y}^{[10]}$ в структуре типа глазерита.¹ По данным структурного анализа щелочной

катион с большим радиусом в структуре типа глазерита заселяет более просторную позицию $\text{X}^{[12]}$. В зависимости от набора щелочных катионов в обсуждаемых соединениях реализуется разный тип искажений глазеритной постройки.

Анализ размеров полиэдров и их числа в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,⁹⁹ принадлежащей к структурному типу минерала витлохита $\text{Ca}_{18.19}\text{Mg}_{1.17}\text{Fe}_{0.83}\text{H}_{1.62}(\text{PO}_4)_{14}$,⁴⁶ позволил смоделировать новые соединения состава $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R}^{3+} = \text{PЗЭ}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$),^{100–103} $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M = Li, Na, K, Cu),^{104,105} $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$ (M = Li, Na, K)¹⁰⁶ и предсказать широкую область тройных фосфатов в системах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--RPO}_4\text{--M}_3\text{PO}_4$.¹⁰⁷ В кристаллическую решетку типа витлохит входят катионы с разными размерами и степенями окисления (от +1 до +4).

Анализ кристаллических структур с решеткой этого типа позволил предсказать протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций. Такие реакции протекают без разрушения кристаллической решетки, но с изменением степени окисления переходного катиона. Реакция восстановления сопровождается вхождением протона в кристаллическую решетку, а реакция окисления — его выходом.^{108–110} Соответствующие реакции идут по следующим схемам:



Материалы, в кристаллических решетках которых протекают обратимые окислительно-восстановительные реакции, могут использоваться в качестве катализаторов,^{111–115} интермедиатов для двухстадийного окисления водорода^{116,117} и сенсорных датчиков.¹¹⁸

Кристаллохимия позволяет успешно интерпретировать и прогнозировать фазообразование в оксидных системах, обладающих сложным полиморфизмом. Такие соединения имеют ценные практические свойства (люминесцентные, магнитные, сегнетоэластические, пьезо- и сегнетоэлектрические, каталитические), которые часто удачно сочетаются в одном материале. Предсказать свойства таких сложных систем не всегда удается, однако использование кристаллохимических данных позволяет успешно решать некоторые спорные вопросы.¹¹⁹

Система $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Ca}_2\text{SiO}_4$ имеет важное значение в процессах переработки природного фосфатного сырья и в металлургии конвертерных шлаков. Экспериментальные данные, полученные разными авторами,^{120–124} касающиеся областей существования отдельных фаз в этой системе, весьма противоречивы, и только благодаря использованию данных по строению отдельных фаз этой системы их удалось корректно интерпретировать.¹²⁵ Кроме того, кристаллохимические данные позволили научно обосновать использование разных добавок при формировании шихты для получения фосфатных удобрений с максимальной растворимостью в 2%-ной лимонной кислоте^{110,125–130} и, таким образом, избежать дополнительных исследований по поиску оптимального состава шихты.

Приведенные примеры показывают, что кристаллохимические данные могут эффективно использоваться при прогнозировании состава новых соединений с заданными физико-химическими свойствами.

III. Конструирование соединений нового состава

При моделировании новых фаз на базе кристаллохимических данных на первой стадии важное значение имеет анализ размеров заселенных и свободных полиэдров и их числа. Итогом такого анализа является кристаллохимическая формула отдельной структуры или структурного типа, на основе которой путем изо- или гетеро-валентных замещений с уче-

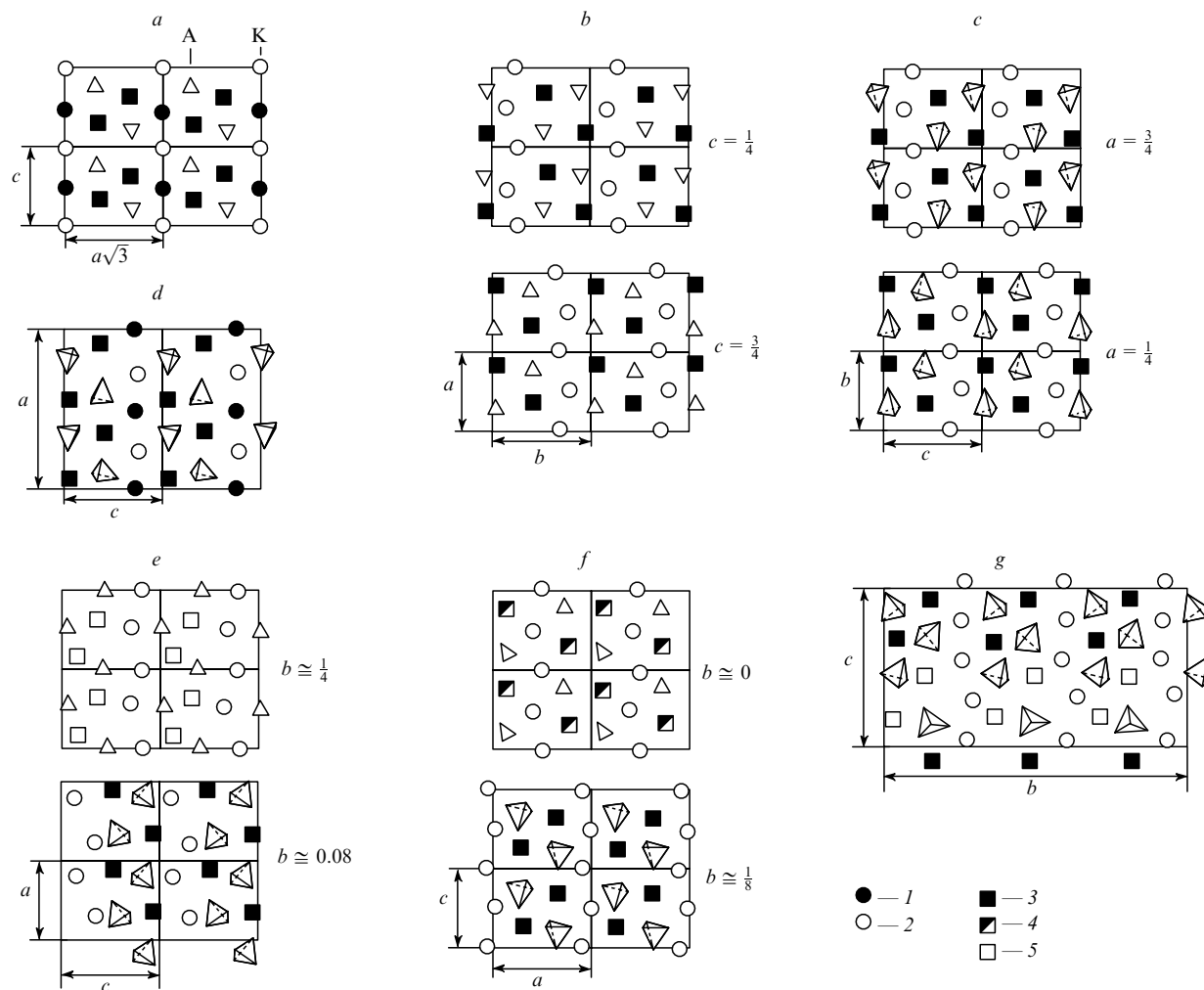


Рис. 1. Слои в структурных типах $K_3Na(SO_4)_2$ и $\beta-K_2SO_4$.

a — $K_3Na(SO_4)_2$; b — $\beta-K_2SO_4$; c — $\beta-Ca_2SiO_4$; d — $Ca_3Mg(SiO_4)_2$; e — $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$; f — $6Ca_2SiO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$; g — $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$.

Позиции: М — катионы Na^+ или Mg^{2+} (1); X — катионы Ca^{2+} или K^+ (2); Y — катионы Ca^{2+} или K^+ (3, 4).

3 — Позиция заселена полностью, 4 — позиция заселена наполовину, 5 — вакансия. Выделены элементарные ячейки. Треугольники и тетраэдры — анионы.¹²⁵

том формальных валентностей и размеров катионов можно прогнозировать составы возможных фаз. Кроме того, размеры ионов и полиэдров в структуре позволяют предсказать положение атомов в решетке.

Ниже обсуждаются особенности строения ряда структурных типов с тетраэдрическими анионами, которые будут использоваться для моделирования состава соединений с заданным строением и свойствами. Обобщенные данные, полученные в результате такого анализа, являются алгоритмом для моделирования новых соединений и их свойств.

1. Структурный тип глазерита $K_3Na(SO_4)_2$

Структурный тип глазерита широко распространен среди неорганических солей с тетраэдрическими анионами. В кристаллической решетке глазерита выделяют два типа колонок,¹ направленных вдоль оси 3 (рис. 1, 2): катионную (К) и смешанную катионно-анионную (А). Колонка А построена из чередующихся тетраэдров (EO_4) и десятивершинников YO_{10} : ... — YO_{10} — EO_4 — YO_{10} — ... (рис. 1). Катион в позиции Y окружен десятью атомами кислорода: четыре из них находятся на близком расстоянии (три принадлежат грани одного тетраэдра, а четвертый — апикальный на оси 3 — другому тетраэдру), а шесть других удалены (ребра трех

тетраэдров, располагающихся по экватору) (рис. 3, b). Координационное число этой позиции можно записать как $Y^{[4+6]}$.

Колонки К в глазеритоподобных структурах построены из октаэдров и двенадцативершинников — ... — MO_6 — XO_{12} — MO_6 — Атом в позиции М окружен шестью атомами кислорода (по одному атому от шести тетраэдров), и его координационное число можно записать как $M^{[6]}$ (рис. 3, d). Атом в центре двенадцативершинника X окружен шестью ближними (по одному атому кислорода от шести тетраэдров) и шестью более удаленными апикальными атомами кислорода, его координационное число — $X^{[6+6]}$ (рис. 3, a). Кристаллохимическую формулу для глазеритоподобных структур можно записать в виде $X^{[6+6]}Y_2^{[4+6]}M^{[6]}(EO_4)_2$. В структуре $K_3Na(SO_4)_2$ катионы K^+ заселяют крупные полиэдры $X^{[6+6]}$ и $Y^{[4+6]}$, а Na^+ — $M^{[6]}$.

В глазеритоподобных структурах две соседние колонки катионно-анионного типа А имеют разную ориентацию тетраэдров EO_4 вдоль оси 3 (апикальными атомами кислорода вниз или вверх, рис. 1). Каждая колонка типа К окружена тремя колонками типа А, в которых тетраэдры ориентированы так, что апикальные атомы кислорода направлены вниз, и тремя колонками — с тетраэдрами, в которых атомы кислорода направлены вверх (рис. 2). Наибольшую информацию о положении тетраэдров и катионов

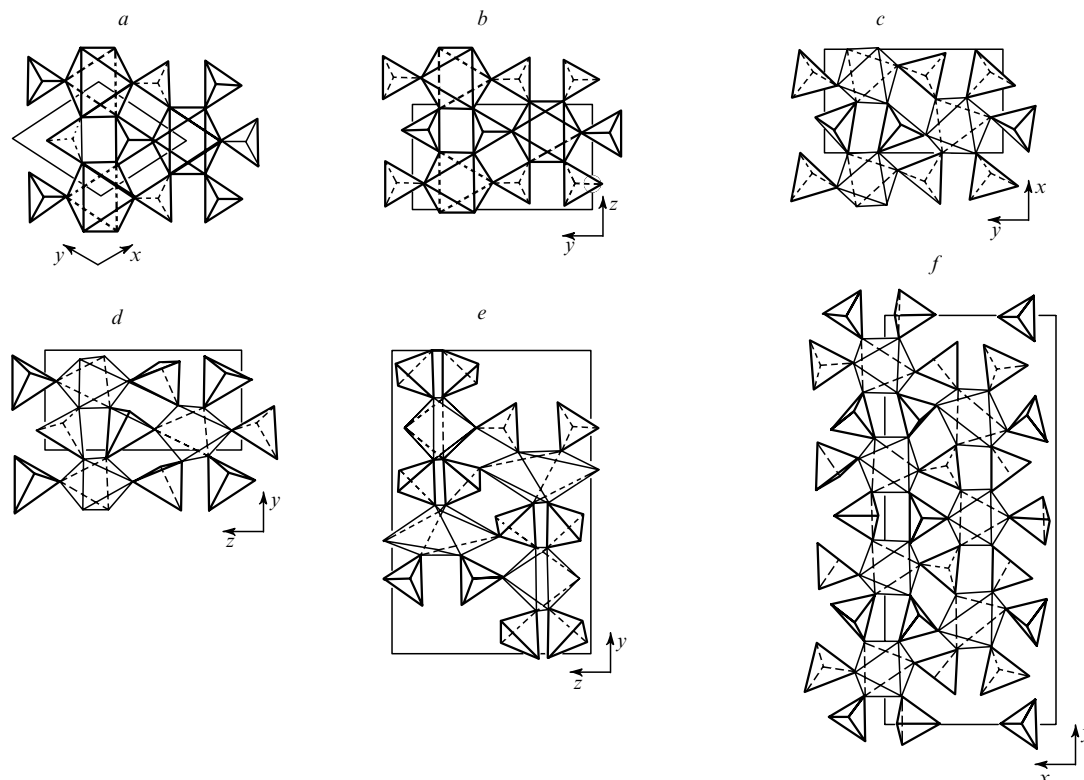


Рис. 2. Чередование полиэдров в структурных типах $K_3Na(SO_4)_2$ и $\beta-K_2SO_4$.

$a — K_3Na(SO_4)_2$; $b — \beta-K_2SO_4$; $c — \beta-Ca_2SiO_4$; $d — Ca_3Mg(SiO_4)_2$; $e — Ca_5(PO_4)_2SiO_4$; $f — 6Ca_2SiO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$. Выделены элементарные ячейки.¹²⁵

содержит проекция структуры глазерита на плоскость $(\bar{1}\bar{1}1)$. В дальнейшем будем сравнивать слои, которые расположены около этой плоскости. Структуру глазерита можно построить из таких слоев, причем два соседних слоя сдвинуты относительно друг друга на $1/2$ трансляции вдоль оси c , а две соседние колонки типа А в слое имеют противоположную ориентацию тетраэдров (см. рис. 1).

Как следует из анализа окружения позиций $X^{[12]}$, $Y^{[10]}$, $M^{[6]}$, в глазеритоподобной структуре¹ состава $M_3M'(EO_4)_2$ имеются три крупных ($X^{[12]} + 2Y^{[10]}$) и один малый ($M^{[6]}$)

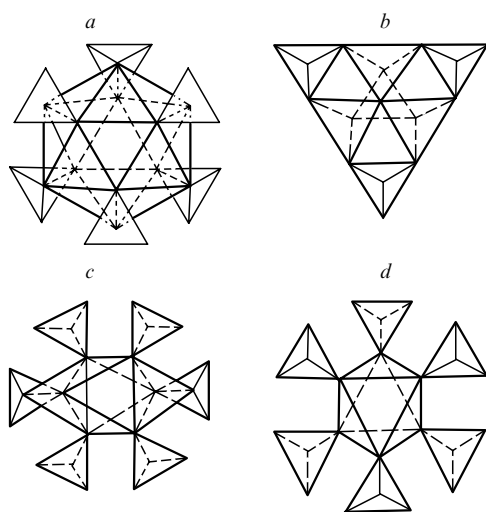


Рис. 3. Полиэдры $X^{[6+6]}$ (a), $Y^{[4+6]}$ (b), $X^{[6+3]}$ (c) и $M^{[6]}$ (d) в структурных типах глазерита, пальмиерита и $\beta-K_2SO_4$.¹¹⁰

полиэдры. Этот структурный тип характерен для солей, в которых отношение крупный катион : малый катион составляет 3:1. Это отношение, а также размер катионов являются основополагающими при формировании глазеритоподобной структуры. Если взять за основу структуру $K_3Na(SO_4)_2$, то разность Δr между радиусами калия ($r_{XII}(K) = 1.64 \text{ \AA}$) и натрия ($r_{VI}(Na) = 1.02 \text{ \AA}$) составляет примерно $0.6 \text{ \AA}$. В этом случае образуется идеальная постройка. При изменении этой разности (набор других катионов) структура искажается (табл. 1). Она может быть метастабильной ($\Delta r = 0$), когда радиусы катионов в позициях X, Y и M одинаковые, как например, у $\alpha-Ca_2SiO_4$ (см.¹³¹) и $\alpha'-Ca_3(PO_4)_2$ (см.¹³²). Эти две фазы кристаллизуются в глазеритоподобном структурном типе и существуют только при высоких температурах. В обычных условиях они кристаллизуются в структурном типе $\beta-K_2(SO_4)_2$,¹⁰ который будет описан ниже. При увеличении разности Δr симметрия ячейки может понижаться до моноклинной,² как, например, у $Rb_3Sc(PO_4)_2$ ($r_{XII}(Rb^+) = 1.72 \text{ \AA}$, $r_{VI}(Sc^{3+}) = 0.745 \text{ \AA}$). В этом случае Δr имеет максимальное значение из известных для глазеритоподобных фаз и составляет $0.97 \text{ \AA}$. Минимальное значение $\Delta r = 0.59 \text{ \AA}$ наблюдается у $BaNaPO_4$.¹³⁴ В кристаллической решетке $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ (мервинит)¹³³ положение тетраэдров с учетом малых разворотов такое же, как и в структуре глазерита (рис. 1). Катион Mg^{2+} заселяет позицию M, а Ca^{2+} — позиции X и Y. Таким образом, частичная замена Ca^{2+} на Mg^{2+} в α -силикате кальция приводит к образованию устойчивой глазеритоподобной постройки.

Глазеритоподобный структурный тип устойчив для соединений, у которых разность в размерах радиусов катионов, занимающих позиции M и X(Y), находится в области $0.59 \leq \Delta r \leq 0.89 \text{ \AA}$. При уменьшении этой разницы образуются метастабильные глазеритоподобные постройки или соединения, кристаллизующиеся в структурном типе $\beta-K_2SO_4$.¹⁰ Верхний предел может, по-видимому, достигать

Таблица 1. Рентгенографические характеристики некоторых глазеритоподобных фаз.

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град.	Пр. гр.	Δ <i>r</i> , Å	Ссылки
K ₃ Na(SO ₄) ₂ ^a	5.68	5.68	7.305		<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	0.62	1
α-Ca ₂ SiO ₄	5.529	5.529	7.311		<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	0.0	131
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ ^a	13.254	5.293	9.328	91.90	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	0.62	133
K ₃ Sc(PO ₄) ₂ ^a	9.430	9.430	7.629		<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	0.89	6
K ₃ Lu(PO ₄) ₂ ^a	9.601	9.601	7.725		<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	0.78	5
Rb ₃ Sc(PO ₄) ₂	10.51	10.07	9.813	104.6	—	0.97	2
Rb ₃ Gd(PO ₄) ₂	19.53	34.45	7.725	90.8	—	0.70	2
Rb ₃ Ho(PO ₄) ₂	9.879	9.879	8.118		<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	0.70	2
KNaSO ₄ ^a	5.607	5.607	7.177		<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	0.62	1
BaNaPO ₄ ^a	5.622	5.622	7.259		<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	0.59	134

^a Определена кристаллическая структура.

значения 0.97 Å. Однако эти данные не надежны, так как структура Rb₃Sc(PO₄)₂, для которой Δ*r* = 0.97 Å, не изучена. В случае катионов с малым радиусом, характеризующихся октаэдрическим окружением, при указанной разнице Δ*r* будет образовываться глазеритный структурный тип. С увеличением радиуса малый катион будет стремиться к увеличению своего координационного полиэдра и, как следствие, к изменению структурного типа. Этот вывод хорошо прослеживается для соединений ряда K₃R(PO₄)₂. Так, K₃Lu(PO₄)₂ (см.⁵) принадлежит к глазеритному структурному типу, а K₃Nd(PO₄)₂ (см.⁷) — к β-K₂SO₄. По данным Калинина,² глазеритный структурный тип устойчив для соединений с R = Gd – Lu.

Из анализа расстояний в полиэдрах глазеритоподобных фаз следует, что отношение большой катион : малый катион может составлять и 1:1. Так, в позицию X^[6+6] с ближней октаэдрической координацией может входить и малый катион, например, натрий. Такое положение натрия (в позициях X и M) найдено в кристаллических структурах KNaSO₄ (см.¹) и BaNaPO₄ (см.¹³⁴). Соединения аналогичного состава найдены среди вольфраматов и молибдатов, например, MR(EO₄)₂ с M^I = K, Rb и R^{III} = Al, Sc, Fe, Cr, In (см.¹³⁵). Таким образом, формирование кристаллической решетки в обсуждаемом структурном типе зависит как от соотношения радиусов катионов, так и от их числа.

Располагая данными по строению K₃Na(SO₄)₂ и зная радиусы катионов, можно предсказать составы ряда соединений, которые будут кристаллизоваться в глазеритоподобном структурном типе. Так, при замещении SO₄²⁻ на MoO₄²⁻, EO₄³⁻ (E = P, V, As), EO₄⁴⁻ (E = Si, Ge) и подборе соответствующих катионов для сохранения электронейтральности можно ожидать образования соединений состава M₃Na(MoO₄)₂, M₃R(EO₄)₂ (M' = K, Rb; R = PЗЭ, Y, Sc; E = P, V, As), M₃M(SiO₄)₂ (M' = Ba, Sr, Pb; M = Mg, Cu) и BaCa₂Mg(SiO₄)₂. Часть из них описана выше. Особенности строения и физико-химические свойства некоторых из глазеритоподобных фаз подробно описаны в работах ^{2–6, 8, 9, 79, 135}.

2. Структурный тип β-K₂SO₄

Структура β-K₂SO₄ построена из катионных (K) и катион-анионных (A) колонок (см. рис. 1),¹⁰ аналогичных колонкам в структуре глазерита. В колонке типа A (... – EO₄ – YO₁₀ – EO₄ – ...) координационные полиэдры сохраняются, в колонке типа K (... – XO₉ – XO₉ – ...) — меняются.

Катионная колонка в β-K₂SO₄ (см.¹⁰) окружена четырьмя колонками A с одной ориентацией тетраэдров и двумя — с другой (см. рис. 2). В результате образуется структура, в которой слои с одной ориентацией тетраэдров чередуются со слоями с противоположной ориентацией тетраэдров (см. рис. 1). В отличие от глазерита, в структуре которого два соседних тетраэдра из двух колонок A всегда имеют противоположную ориентацию, в структуре β-K₂SO₄ два соседних

тетраэдра могут иметь либо одинаковую, либо противоположную ориентацию тетраэдров вдоль направления оси *c* элементарной ячейки (рис. 1), т.е. при переходе от глазерита к β-K₂SO₄ часть тетраэдров меняет свою ориентацию на противоположную. В результате поворота тетраэдров симметрия ячейки понижается от тригональной до ромбической при сохранении окружения позиции Y в колонке A (рис. 3,б). Поворот тетраэдров никак не сказывается на положении позиций E и Y на «псевдооси» третьего порядка, в то время как позиция X смещается с этой «псевдооси». Координационные числа позиций X и M в колонке K меняются. Эти позиции в структуре β-K₂SO₄ становятся эквивалентными, для них сохраняется ближнее октаэдрическое (как и у глазерита) окружение атомами кислорода от шести тетраэдров. С учетом трех более удаленных апикальных атомов кислорода координационное число этих позиций (X и M) становится равным девяти — X^[6+3] (рис. 3,с). Кристаллохимическая формула структурного типа β-K₂SO₄ имеет вид X^[6+3]Y^[4+6]EO₄.

Из анализа расстояний X—O и Y—O в полиэдрах XO₉ и YO₁₀ следует, что структурный тип β-K₂SO₄ будет устойчив для катионов с близкими радиусами. Изо- и гетеровалентные замещения в катионной и анионной подрешетках структуры β-K₂SO₄ могут привести к соединениям различного состава. При замещении SO₄²⁻ на EO₄²⁻ (E^{VI} = Mo, W), EO₄³⁻ (E^V = P, V, As) и EO₄⁴⁻ (E^{IV} = Si, Ge) необходимо выбирать такие катионы, чтобы отношение их радиусов мало отличалось от 1 (табл. 2). Образованию структурного типа β-K₂SO₄ способствуют катионы, стремящиеся к октаэдрическому окружению. Последнее связано с тем, что позиция X в ближнем окружении должна иметь шесть атомов кислорода (искаженный октаэдр), причем большие расстояния X—O в этом октаэдре будут способствовать вхождению в него катионов с радиусом больше 0.9 Å.

Аналогично β-K₂SO₄ построен и β-Ca₂SiO₄.¹³⁶ Замещение калия на кальций и SO₄²⁻ на SiO₄⁴⁻ сопровождается моноклинным искажением идеальной структуры β-K₂SO₄. Как видно из рис. 2, при переходе от β-K₂SO₄ к β-Ca₂SiO₄ имеет место разворот тетраэдров, при этом плоскость отражения исчезает. Из-за разворота тетраэдров в первую координационную сферу ионов Ca²⁺, заселяющих позиции X, входят восемь атомов кислорода (по одному атому от шести тетраэдров и два апикальных атома кислорода), находящихся на расстояниях 2.36–2.80 Å, и еще один атом кислорода, удаленный на расстояние 3.25 Å. Координационное число этой позиции можно записать как X^[8+1]. Кроме того, разворот тетраэдров изменяет ближнее окружение атома металла в позиции Y: в первой координационной сфере располагаются шесть атомов кислорода на расстояниях 2.30–2.75 Å, а четыре других атома кислорода, дополняющих Y-полиэдр до десятивершинника, образуют вторую координационную сферу с расстояниями *d*_{Y–O} = 2.98–3.30 Å. Развороты тетраэдров также приближают два апикальных атома кислорода к позиции Y (*d*_{Ca–O} = 3.48 и

Таблица 2. Рентгенографические характеристики некоторых фаз, построенных на основе структуры β -K₂SO₄.

Соединения	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град.	Пр. гр.	Δr , Å	Ссылки
β -K ₂ SO ₄ ^a	7.456	10.08	5.776		<i>Pnam</i>	0	10
β -Ca ₂ SiO ₄ ^a	5.502	6.745	9.297	94.59	<i>P2₁/n</i>	0	136
β -Sr ₂ SiO ₄ ^a	5.663	7.084	9.767	92.67	<i>P2₁/n</i>	0	140
α'_L -Ca ₂ SiO ₄	11.18	18.92	6.832		<i>Pmcn</i>	0	131
α'_H -Ca ₂ SiO ₄	5.63	9.52	6.85		<i>Pmcn</i>	0	139
α' -Sr ₂ SiO ₄	5.682	7.09	9.773		<i>Pmnb</i>	0	131
α' -Sr _{1.9} Ba _{0.1} SiO ₄ ^a	5.674	7.08	9.745		<i>Pmnb</i>	0	140
6Ca ₂ SiO ₄ ·Ca ₃ (PO ₄) ₂ ^a	9.40	21.71	6.83		<i>Pnm2₁</i>	0	141
Ca ₅ (PO ₄) ₂ SiO ₄ ^a	6.737	15.508	10.132		<i>Pnma</i>	0	19
α -Ca ₃ (PO ₄) ₂ ^a	12.887	27.280	15.219	126.2	<i>P2₁/a</i>	0	22
β -K ₂ PO ₃ F ^a	7.543	10.16	5.933		<i>Pnam</i>	0	10
Cd ₄ Na(PO ₄) ₃ ^a	6.67	15.10	10.04		<i>Pnam</i>	0.05	21
Cd ₅ (PO ₄) ₂ SiO ₄ ^a	6.692	14.99	10.140		<i>Pnam</i>	0	20
Cd ₅ (PO ₄) ₂ GeO ₄ ^a	6.734	15.107	10.210		<i>Pnam</i>	0	20
KBaPO ₄ ^a	7.709	5.663	9.972		<i>Pnam</i>	0.06	17
β -CaNa(PO ₄) ₂ ^a	20.397	5.412	9.161		<i>Pn2₁a</i>	0.16	18
Na ₃ La(VO ₄) ₂ ^a	5.582	14.240	19.42		<i>Pbc2₁</i>	0.196	11
Na ₃ Nd(PO ₄) ₂ ^a	15.874	13.952	18.470		<i>Pbc2₁</i>	0.143	13
Na ₃ Er(VO ₄) ₂ ^a	5.490	9.739	7.215	93.1	<i>P2₁/n</i>	0.04	14
K ₃ Nd(PO ₄) ₂ ^a	9.532	5.631	14.22	90.95	<i>P2₁/m</i>	0.387	7
Na ₃ Nd(VO ₄) ₂ ^a	29.14	5.574	14.22	91.4	<i>Cc</i>	0.143	12

^a Определена кристаллическая структура.

3.56 Å). В β -K₂SO₄ они были удалены более чем на 4 Å. Координационный полиэдр катионов Ca²⁺ в позиции Y в структуре β -Ca₂SiO₄ можно записать в виде Y^[6+4+2], при этом кристаллохимическая формула будет иметь вид X^[8+1]Y^[6+4+2]EO₄. Идеализированная формула имеет вид X^[9]Y^[10]EO₄, как и в случае структуры β -K₂SO₄. Слои в двух структурах подобны (см. рис. 1).

Для Ca₂SiO₄ обнаружены γ -, β -, α'_L -, α'_H - и α -полиморфные модификации.¹³⁷ Особенности строения полиморфных модификаций ортосиликата кальция подробно описаны в работах^{131, 138, 139}. Фаза α'_H -Ca₂SiO₄ изоструктурна α' -Sr₂SiO₄¹³⁹ и α' -Sr_{1.9}Ba_{0.1}SiO₄¹⁴⁰ и построена по типу неискаженного β -K₂SO₄. Структура α'_L -Ca₂SiO₄ является промежуточной между β -Ca₂SiO₄ и β -K₂SO₄ и, по-видимому, построена аналогично силикофосфату кальция состава 6Ca₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂ с частично упорядоченными слоями.¹⁴¹ Структура α'_H -Ca₂SiO₄ подобна неискаженной структуре β -K₂SO₄. По мнению Козак и др.,¹³¹ полиморфный переход $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ может реализоваться в результате перескока «малого» катиона Si⁴⁺ из своего тетраэдра в соседний пустой, что внешне выглядит как переворачивание тетраэдров. Такой перескок приводит к тому, что структура α -Ca₂SiO₄ соответствует идеальному глазериту. В кристаллических решетках всех полиморфных модификаций силикатов кальция катионные позиции заселены полностью.

В структурном типе β -K₂SO₄ возможны замещения как в катионной, так и в анионной частях. Например, синтезировано¹⁰ соединение β -K₂PO₃F, изоструктурное β -K₂SO₄. Описаны структуры соединений с вакансиями в катионной подрешетке, например, силикофосфаты кальция, которые образуются в системе Ca₂SiO₄–Ca₃(PO₄)₂.^{19, 22, 141}

Для силикофосфатов кальция расшифрованы две кристаллические структуры: 6Ca₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂ (см.¹⁴¹) и Ca₅(PO₄)₂SiO₄.¹⁹ Структура 6Ca₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂ принадлежит к структурному типу β -K₂SO₄. В ней можно выделить фрагменты из четырех слоев вдоль направления [010] (см. рис. 1, 2). Три слоя такие же, как в структуре β -Ca₂SiO₄, а четвертый слой мало отличается от слоя в β -K₂SO₄. Аналогичное чередование искаженных и неискаженных (слабо искаженных) слоев найдено у Cd₅(PO₄)₂EO₄ (E = Si, Ge),²⁰ Cd₄Na(PO₄)₃ (см.²¹) и α -Ca₃(PO₄)₂.²² Отметим, что в этих структурах позиции Y в неискаженном слое не заселены катионами. Принимая во внимание последнее обстоятельство,

можно утверждать, что в структуре 6Ca₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂ только в одном слое позиции Y будут заселены наполовину (рис. 1), в остальных же слоях сохраняется полное заселение (рис. 2). Эту структуру можно получить, чередуя три заселенных слоя и один слой с наполовину заселенной позицией Y. Координационные числа позиции Y меняются от 7 до 10, а координационные числа позиции X равны 7 и 8.

Чередованием слоев (двух с заселенной и одного с незаполненной позицией Y) можно построить и структуру силикокарнотита Ca₅(PO₄)₂SiO₄ (рис. 1, 2).¹⁹ При этом два заселенных слоя напоминают аналогичные слои у β -Ca₂SiO₄, а слой с незаполненной позицией Y соответствует слою в структуре β -K₂SO₄. В заселенных слоях наблюдаются значительные развороты и смещения тетраэдров из идеальных позиций, в то время как в незаполненном слое вакансии в колонке типа A способствуют «идеальному» расположению тетраэдров.

Наибольшее искажение решетки типа β -K₂SO₄ наблюдается у α -Ca₃(PO₄)₂.²² В этой структуре реализуется упорядоченное заселение позиций Y в колонках типа A (рис. 1). Положение тетраэдров в этой структуре — среднее между их идеальными позициями в структурах β -K₂SO₄ и глазерита. Это проявляется и в координационных числах кальция, которые меняются от 6 до 10. Промежуточное строение α -Ca₃(PO₄)₂ подтверждается и расположением катионов в колонке типа K, где часть катионов кальция практически находится на «псевдооси» третьего порядка, а другая часть располагается так же как в β -K₂SO₄ (рис. 1).

Фаза α -Ca₃(PO₄)₂ при температуре выше 1723 К переходит в α' -модификацию.¹³² Можно предположить, что эта модификация будет построена на основе структуры глазерита, а не β -K₂SO₄. Последний вывод подтверждается тем, что при высоких температурах (> 1723 К) между α -Ca₂SiO₄ и α' -Ca₃(PO₄)₂ образуется непрерывный ряд твердых растворов,^{120–123} который возможен только в случае изоструктурности крайних компонентов системы.

Как следует из приведенных данных, структурный тип β -K₂SO₄ будет устойчив и при наличии вакансий в катионной подрешетке. Эти вакансии находятся только в смешанной анион-катионной колонке (позиция Y).^{22, 141} Максимальное число вакансий реализуется у α -Ca₃(PO₄)₂.²² В кристаллической решетке α -Ca₃(PO₄)₂ позиция Y заселена наполовину. В соединениях Cd₄Na(PO₄)₃ (см.²¹) и Cd₅(PO₄)₂EO₄ (E = Si,

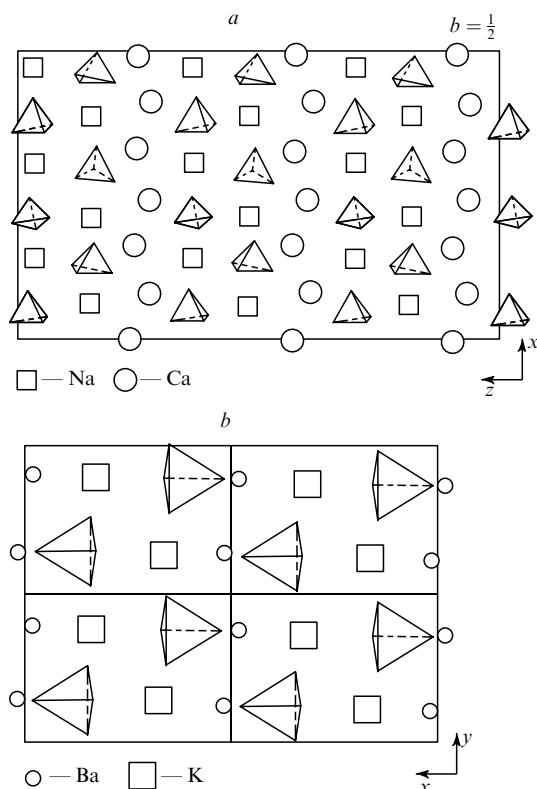


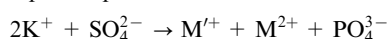
Рис. 4. Слои в структурах β -CaNaPO₄ (a)¹⁸ и BaKPO₄ (b).¹⁷

Ge)²⁰ имеет место промежуточное заселение позиции Y, как и в случае Ca₅(PO₄)₂SiO₄.¹⁹ Разную степень заселения позиции Y в этих фазах наглядно отражают их кристаллохимические формулы: X₂Y□(PO₄)₂ и X₃Y₂□(EO₄)₃.

С увеличением числа вакансий в кристаллической решетке искажение структуры типа β -K₂SO₄ увеличивается, причем в силикофосфатах наблюдаются следующие закономерности: 1) слои, в которых позиции Y не заселены или заселены частично, соответствуют идеальным слоям в β -K₂SO₄ (см. рис. 1, 2); 2) соседние слои с полностью заселенными позициями Y искажены из-за вращения тетраэдров. Меньшее влияние на кристаллическую решетку оказывает индивидуальность катиона. Так, Cd₄Na(PO₄)₃ (см.²¹) и Ca₅(PO₄)₂SiO₄ (см.¹⁹) с разным набором катионов, но с одной степенью заселения позиции Y имеют идентичные структуры.

Искажение структуры типа β -K₂SO₄ в основном связано с вращением тетраэдров, что подтверждают спектрально-люминесцентные исследования твердых растворов в системах MNaPO₄–Na₃Eu(PO₄)₂ (M = Ca, Sr).^{142, 143} Авторы отмечают, что уширение линий в спектрах люминесценции связано с вращением тетраэдров PO₄^{3–} без изменения катионной подрешетки. Рентгенограммы твердых растворов в системе MNaPO₄–Na₃Eu(PO₄)₂ (M = Ca, Sr) идентичны. В то же время в спектрах люминесценции этих твердых растворов выделены три (для M = Ca) и две (для M = Sr) области составов с одинаковыми спектрами.

При гетероценном замещении по схеме



образуются соединения M'MPO₄ (ренаниты). Имеются сведения о кристаллических структурах соединений γ -, β -, α -NaSrVO₄,¹⁴⁴ NaBaPO₄,^{134, 145} KBaPO₄,^{17, 146} TlBePO₄,¹⁴⁷ β -CaNaPO₄.¹⁸ Только кристаллические структуры KBaPO₄ и β -CaNaPO₄ построены по типу β -K₂SO₄. В этих двух структурах катионы щелочного металла заселяют позицию Y, а

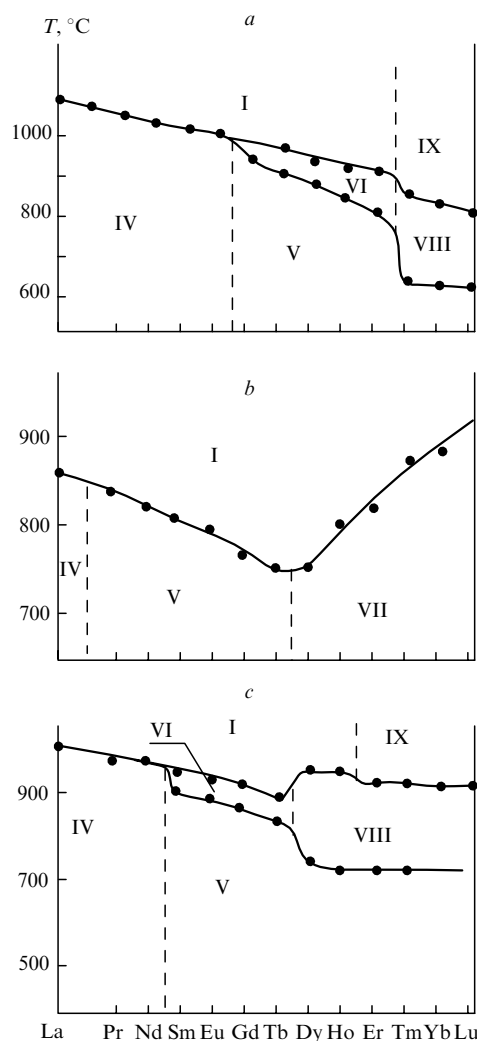


Рис. 5. Области существования модификаций Na₃R(EO₄)₂, где E = P (a), V (b), As (c).¹⁶

катионы щелочноземельного — позицию X (рис. 4). В структуре β -CaNaPO₄, в колонке А есть три разных тетраэдра PO₄^{3–}. Это приводит к увеличению параметра *a* в три раза по сравнению с таковым в β -K₂SO₄. Из-за разворотов тетраэдров в этой структуре координационные числа позиций Y и X меняются. В структуре β -CaNaPO₄ катион натрия в ближнем окружении (до 2.8 Å) имеет шесть, а с учетом дальнего (до 3.3 Å) — десять атомов кислорода. Расстояния *d*_{Ca–O} в катионной колонке К составляют 2.39–2.79 Å. Координационный полиэдр состоит из восьми атомов кислорода.

Как отмечалось выше, большая группа соединений состава Na₃R(EO₄)₂ (R = PЗЭ; E = P, V, As) кристаллизуется в структурном типе β -K₂SO₄. Различают восемь разновидностей этого структурного семейства¹⁶ (рис. 5).

Соединения Na₃R(EO₄)₂ имеют одинаковый порядок чередования катионов. Катионы редкоземельного элемента и натрия упорядоченно заселяют позицию X (...–Na–R–Na–...). Позиция Y заселена катионами натрия. В зависимости от набора элементов в соединениях реализуется разное искажение кристаллической решетки, которое вызвано вращением тетраэдров EO₄. Из-за вращения тетраэдров меняются координационные полиэдры катионов (Na — 6–7, R — 6–8). Вращение тетраэдров вызвано тем, что катионы натрия стремятся иметь мень-

шие, а катионы РЗЭ — большие координационные числа, чем «заложенные» в идеальной структуре β -K₂SO₄.

Следует отметить, что с увеличением Δr усиливаются искажения кристаллической решетки соединений Na₃R(EO₄)₂ (табл. 2). Для Na₃R(PO₄)₂ с R = Tm, Yb, Lu обсуждаемый структурный тип не реализуется из-за стремления редкоземельных катионов конца ряда иметь окружение из шести атомов кислорода. Высокотемпературные модификации Na₃R(PO₄)₂ (R = Tm–Lu)¹⁴⁸ кристаллизуются аналогично структурному типу NASICON.⁷³

Структурный тип β -K₂SO₄ широко распространен среди фосфатов, силикатов, арсенатов и ванадатов. Существование постройке типа β -K₂SO₄ с вакансиями и без них предопределяет широкие возможности замещения в катионной и анионной группах без реконструктивной перестройки структуры. В состав соединений со структурой β -K₂SO₄ могут входить одно-, двух- и трехвалентные катионы. Так, можно ожидать образования силикатов состава MRSiO₄ (M = Na, K), фосфатов состава MСa₄(PO₄)₃ (M = Na, K) и других фаз. При этом нет необходимости проводить трудоемкие исследования фазовых диаграмм. Например, существование соединений NaPbPO₄, NaPb₄(PO₄)₃, AgPbPO₄ и AgPb₄(PO₄)₃ можно было предположить и без изучения фазовых диаграмм систем Na₃PO₄–Pb₃(PO₄)₂ и Ag₃PO₄–Pb₃(PO₄)₂.¹⁴⁹ Авторы работы¹⁴⁹ относят синтезированные ими соединения MPbPO₄ (M = Na, Ag) к структурному типу β -K₂SO₄, а MPb₄(PO₄)₃ — к структурному типу апатита с вакансиями, однако параметры элементарных ячеек всех синтезированных соединений по своим значениям не отличаются от аналогичных для сульфата калия. По-видимому, отнесение соединений MPb₄(PO₄)₃ к структурному типу апатита, а не к β -K₂SO₄ следует считать ошибочным, так как из-за отсутствия монокристаллов MPb₄(PO₄)₃ нельзя было провести полное рентгеноструктурное исследование этих соединений.

Как отмечалось выше, структурный тип β -K₂SO₄ будет устойчив для соединений, в которых разнотипные катионы (два или более) имеют близкие радиусы. Такая структура реализуется для соединений Na₃R(PO₄)₂ (R = La–Ho),^{13, 14} CaNaPO₄ (см.¹⁸) и KBaPO₄ (см.¹⁷). При увеличении разности радиусов разнотипных катионов более устойчивой становится глазеритоподобная структура, как, например, в BaNaPO₄ (см.¹³⁴) и KNaSO₄ (см.¹) или оливиновая структура, как в NaMnPO₄ (см.¹⁵⁰) и NaB^{II}PO₄ (B^{II} = Co, Fe, Mn, Gd).¹⁵¹ Отмеченные особенности необходимо учитывать при моделировании соединений в рамках структурного типа β -K₂SO₄.

3. Структурный тип бредигита

При анализе строения разных модификаций Na₃R(EO₄)₂ существуют трудности в отнесении соединений к структурному типу β -K₂SO₄ или глазерита, особенно это касается соединений с большими элементарными ячейками (табл. 2). В таких соединениях тетраэдры заметно развернуты по сравнению с идеальной постройкой. Некоторые из них занимают как бы промежуточное положение между их позициями в глазерите и в β -K₂SO₄. По-видимому, при соответствующем подборе катионов можно ожидать образования фазы со «смешанным» (глазеритным и β -K₂SO₄) расположением тетраэдров. В состав таких соединений должны входить малые (< 0.8 Å), средние (~ 1 Å) и большие катионы (> 1.2 Å).

Анализ литературных данных показал, что, действительно, такое соединение существует, а его состав отвечает общей формуле (Ca,Ba,Mn)Ca₁₃Mg₂(SiO₄)₈ (минерал бредигит). Для Ca_{26,9}Ba_{0,6}Mg_{3,6}Mn_{0,9}(SiO₄)₁₆ определена кристаллическая структура (пр. гр. *Pmcb*, *a* = 10.909, *b* = 18.34, *c* = 6.739 Å, *z* = 2).⁴⁴ Проекция идеальной и реальной структур бредигита приведены на рис. 6. Эта структура построена из колонок типа А и К, как и в обсуждаемых выше β -K₂SO₄ и глазерите. Идеальная кристаллохимическая формула бредигитного

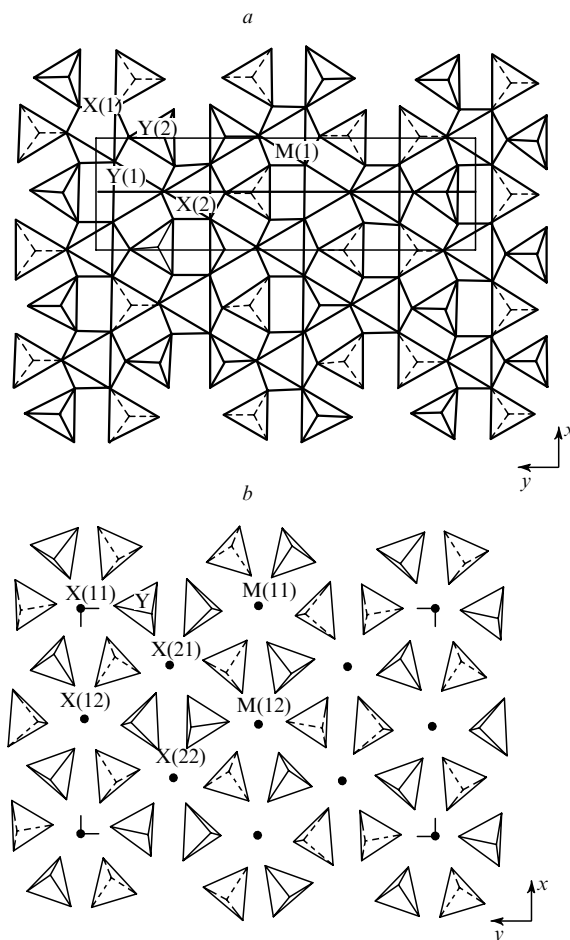


Рис. 6. Проекция структуры бредигита на плоскость *xy*. Идеальная (а) и реальная (б) постройки.⁴⁴

гитного структурного типа $X^{[12]}X_2^{[9]}Y_4^{[10]}M^{[6]}(EO_4)_4$ включает полиэдры глазеритной и β -K₂SO₄ структур в отношении 1 : 2.

В структуре Ca_{26,9}Ba_{0,6}Mg_{3,6}Mn_{0,9}(SiO₄)₁₆ имеются по две независимые позиции X^[12], X^[9] и Y^[10], M^[6]. Катионы по позициям распределяются следующим образом:⁴⁴ X(1) = 0.707Ca²⁺ + 0.293Ba²⁺; M(1) = 0.93Mg²⁺ + 0.07Mn²⁺; Y(1) = 0.88Ca²⁺ + 0.12Mg²⁺. Остальные позиции заселены катионами кальция. В реальной структуре из-за разворотов тетраэдров (рис. 6) координационные числа позиций меньше, чем в идеальной. Однако с учетом более длинных расстояний, они соответствуют координационным числам позиций в идеальной структуре.

Установлено, что бредигитная структура реализуется для твердых растворов в области (Ca_{1,8}Mg_{0,2})SiO₄ — (Ca_{1,7}Mg_{0,3})SiO₄.^{19, 152} Если привести формулы соединений (Ca_{1,8}Mg_{0,2})SiO₄ (см.¹⁹) и (Ca_{1,7}Mg_{0,3})SiO₄ (см.¹⁵²) к составу, отражающему идеальную кристаллохимическую формулу, то они будут иметь вид: Ca_{7,2}Mg_{0,8}(SiO₄)₄ и Ca_{6,8}Mg_{1,2}(SiO₄)₄. В твердых растворах между этими фазами позиция M^[6] и одна из позиций Y^[9] статистически заселены катионами магния и кальция. Оставшиеся позиции X^[12] и Y^[10] заселены только катионами кальция. Идеальной формуле бредигитной структуры (без статистического заселения позиций) отвечает соединение состава Ca₇Mg(SiO₄)₄.

Если принять во внимание размеры полиэдров X, Y, M, то можно ожидать образования соединения состава BaCa₆Mg(SiO₄)₄, в котором катионы будут заселять следующие позиции: Ba²⁺ — X^[12], Ca²⁺ — Y^[10] и X^[9], Mg²⁺ — M^[6]. По-видимому, в этом случае идеальная постройка не будет образовываться. Для получения идеальной постройки типа

бредигит более перспективно использовать соединения $K_3R(PO_4)_2$ (соединения с $R = Sc, Lu$ имеют идеальную глазеритную структуру)^{5,6} и $KBaPO_4$ (структура типа $\beta-K_2SO_4$)¹⁷ или $BaNaPO_4$ (структурный тип — глазерит)¹³⁴ и $KBaPO_4$ (структура типа $\beta-K_2SO_4$).¹⁷ В этом случае можно ожидать образования фаз $Ba_2K_5R(PO_4)_4$ ($R = Lu, Sc$) и $Ba_4K_2Na_2(PO_4)_4$ соответственно. В последнем соединении второй катион натрия может заселять одну из позиций Y совместно с Ba, как и в случае $BaNaPO_4$.¹³⁴

Рассмотренное выше моделирование фаз на базе структуры бредигита имеет важное значение для синтеза соединений с нужными физико-химическими свойствами. Во-первых, объединение двух структур с разными координационными полиэдрами в одну позволяет вводить в такую решетку разные катионы. Таким образом решается задача синтеза многофункциональных материалов. Во-вторых, последовательное чередование полиэдров разных структур позволяет увеличивать расстояния между одноименными катионами, препятствуя тем самым их взаимодействию, что может улучшать физико-химические характеристики материалов. Последнее имеет важное значение при синтезе люминофоров и диамагнитных материалов с катионами, обладающими магнитными свойствами.

4. Структурный тип пальмиерита $K_2Pb(SO_4)_2$

В отличие от $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$ (структурный тип $\beta-K_2SO_4$), фосфаты двухвалентных элементов с большими радиусами — $M_3(PO_4)_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$),^{26, 153} $Pb_4(PO_4)_2CrO_4$ (см.¹⁵⁴), — а также молибдат $K_2Pb(MoO_4)_2$ (см.¹⁵⁵) кристаллизуются в структурном типе природного минерала пальмиерита $K_2Pb(SO_4)_2$.²³ К этому структурному типу принадлежат также ванадаты и арсенаты бария и стронция.^{25–27}

В структуре $K_2Pb(SO_4)_2$ катион калия занимает десятивершинник YO_{10} , а катион свинца — двенадцативершинник XO_{12} . Координационный полиэдр XO_{12} образован ребрами шести тетраэдров (см. рис. 3,а). Расстояния X—O делятся на два типа: шесть коротких (2.83–2.85 Å) образуют заметно вытянутую (вдоль оси $\bar{3}$) тригональную антипризму, а шесть

длинных (3.4–3.5 Å до апикальных атомов кислорода) расположены в экваториальной плоскости антипризмы. Симметрия этого полиэдра $\bar{3}2/m$. Снизу и сверху (вдоль оси $\bar{3}$) к XO_{12} примыкают два полиэдра YO_{10} (рис. 7). Они имеют общие с антипризмой треугольные грани. Полиэдр YO_{10} образован тремя ребрами от трех тетраэдров (экваториальная плоскость), тремя атомами кислорода от других трех тетраэдров (на расстояниях ~ 3 Å) и одним (апикальным) атомом кислорода на оси третьего порядка (рис. 3,б и 7).

В целом структура пальмиерита построена из колонок $\dots - YO_{10} - XO_{12} - YO_{10} - EO_4 - EO_4 - \dots$, его кристаллохимическая формула имеет вид $X^{[12]}Y_2^{[10]}(EO_4)_2$. В больших полиэдрах XO_{12} и YO_{10} размещаются ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} .

На первый взгляд кажется необычным существование двойных молибдатов состава $M_5R(MoO_4)_4$ ($M = K, Rb$; $R = PЗЭ, Bi, Y, Al, Fe$), кристаллизующихся в структурном типе пальмиерита. Такие соединения были найдены при изучении систем $M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$.^{28,29} Из кристаллохимических данных следует, что позицию X могут занимать и малые катионы. При этом в первом приближении их координационное число будет равно шести (ближние шесть кислородных атомов). В пальмиеритоподобной структуре из-за легкости вращения тетраэдров могут реализоваться координационные числа, отличные от таковых в идеальной постройке. Например, у $Pb_3(PO_4)_2$ фазовый переход сопровождается повышением симметрии от моноклинной до тригональной при 473 К.¹⁵⁴

Подвижность тетраэдров в пальмиеритоподобной структуре способствует образованию координационных полиэдров, характерных для данного трехвалентного катиона. По этой причине соединения состава $M_5R(MoO_4)_4$ образуются для всего ряда редкоземельных катионов, висмута, железа, алюминия.^{28–32, 155–161} Аналогичные вольфраматы образуются только в случае $M = K, Rb$ и $R = Bi, La, In$.^{162–165} В каждом случае реализуется свое, характерное именно этому соединению, искажение идеальной структуры пальмиерита (табл. 3).

Используя кристаллохимическую формулу $X^{[6+6]}Y_2^{[9+1]}(EO_4)_2$ и особенности окружения позиции X, можно предсказать составы фаз $M_5R(MoO_4)_4$, минуя тру-

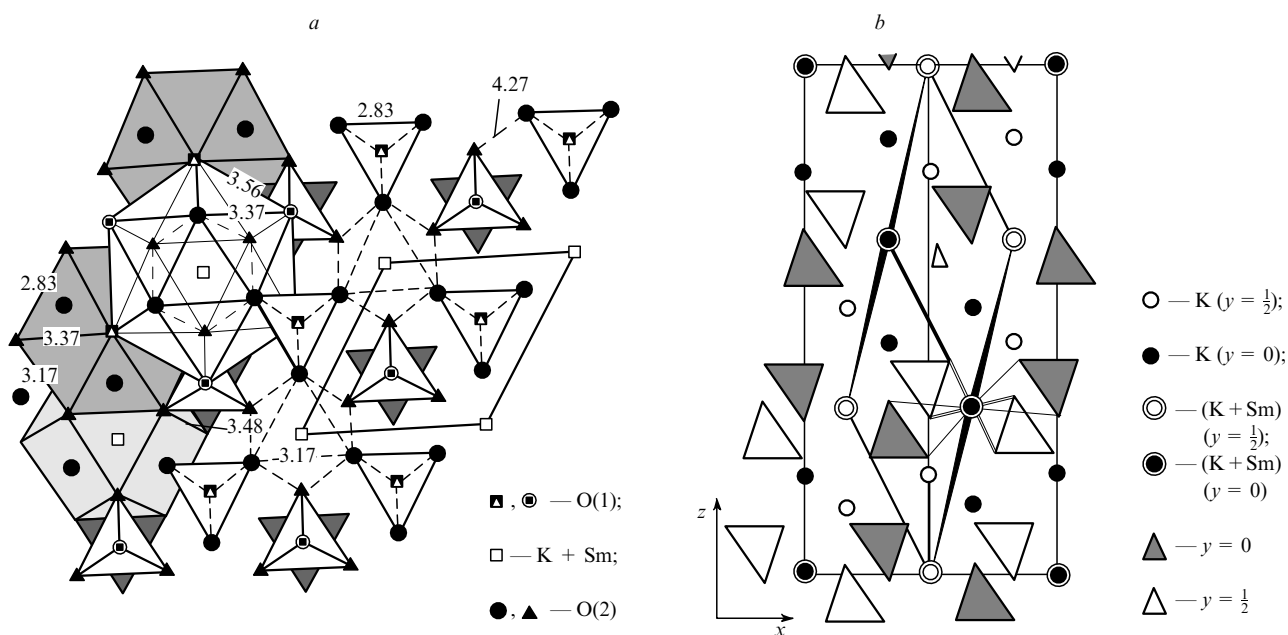


Рис. 7. Проекция структуры пальмиерита $K_5Sm(MoO_4)_4$ на плоскость xy , $0.10 \leq z \leq 0.44$ (a) и xz (b).¹⁵⁶

Таблица 3. Рентгенографические характеристики некоторых пальмиеритоподобных фаз.

Соединение	Параметры ячейки, Å			Угол, град.			Пр. гр.	Ссылки
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ		
K ₂ Pb(SO ₄) ₂ ^a	5.50	5.50	20.863				<i>R</i> $\bar{3}m$	23
K ₂ Pb(MoO ₄) ₂ ^a	10.38	7.81	11.98		115.9		<i>P2</i>	155
Sr ₃ (PO ₄) ₂ ^a	5.621	5.621	20.14				<i>R</i> $\bar{3}m$	26
Ba ₃ (PO ₄) ₂ ^a	5.783	5.783	21.34				<i>R</i> $\bar{3}m$	26
Sr ₃ (VO ₄) ₂	5.621	5.621	20.14				<i>R</i> $\bar{3}m$	27
Ba ₃ (VO ₄) ₂ ^a	5.762	5.762	21.29				<i>R</i> $\bar{3}m$	27
Sr ₃ (AsO ₄) ₂	5.581	5.581	19.98				<i>R</i> $\bar{3}m$	27
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	5.753	5.753	21.18				<i>R</i> $\bar{3}m$	27
α -Pb ₃ (PO ₄) ₂ ^a	5.53	5.53	20.30				<i>R</i> $\bar{3}m$	154
β -Pb ₃ (PO ₄) ₂ ^a	13.816	5.692	9.429		102.4		<i>C2c</i>	154
K ₅ Nd(MoO ₄) ₄ ^a	10.360	17.943	14.301		103.98		<i>P2/m</i>	32
α -K ₅ Y(MoO ₄) ₄ ^a	10.453	10.453	41.04				<i>R</i> $\bar{3}m$	157
β -K ₅ Y(MoO ₄) ₄	10.478	6.034	7.736		118.0		<i>C2/m</i>	159
α -K ₅ In(MoO ₄) ₄	10.30	18.21	14.99	90.97	106.61	89.58	<i>P1</i>	158
β -K ₅ In(MoO ₄) ₄ ^a	10.46	12.092	14.625		114.0		<i>Aa</i>	158
K ₅ Bi(MoO ₄) ₄ ^a	6.019	6.019	41.761				<i>P</i> $\bar{3}1m$	32
Rb ₅ Gd(MoO ₄) ₄ ^a	10.604	18.349	14.725	90.11	104.41	89.99	<i>P1</i>	32
α -Rb ₅ Al(MoO ₄) ₄ ^a	10.520	6.078	8.470		114.5		<i>Cc</i>	161
β -Rb ₅ Er(MoO ₄) ₄	11.44	7.99	11.19		113.0		<i>P2/c</i>	160
K ₅ Sm(MoO ₄) ₄ ^a	5.978	5.978	20.79				<i>R</i> $\bar{3}m$	156

^a Определена кристаллическая структура.

доемкое изучение фазовых диаграмм. Учитывая тот факт, что в пальмиеритоподобную структуру входят большие и малые или только большие катионы, можно ожидать при изо- или гетеровалентных замещениях образования следующих фаз: M'₄NaR(MoO₄)₄ (M' = K, Rb); SrBa₂(PO₄)₂; BaSr₂(PO₄)₂; M'MR(PO₄)₂ (M' = K, Rb; M = Sr, Ba; R = PЗЭ, Y, Bi, Fe, Al); M₂R(SiO₄)₂ (M = Sr, Ba; R = Ce, Zr, Hf); M₂RPO₄SiO₄ (M = Sr, Ba; R = PЗЭ, Fe, Al, Bi, Y); M'MRPO₄SiO₄ (M' = Sr, Ba; M = K, Rb; R = Ce, Zr, Hf). Ряд соединений аналогичного состава и строения был синтезирован ранее, например, Sr₄(PO₄)₂CrO₄,¹⁶⁶ Ba₃(TaO₄)₂,¹⁶⁷ M'₂M(EO₄)₂ (E = S, Cr),^{168–170} K₅R(SO₄)₄ (R = PЗЭ),¹⁷¹ M₈Th(MoO₄)₆ (см.¹⁷²) и K₃(MoO₄)(ReO₄).¹⁷³

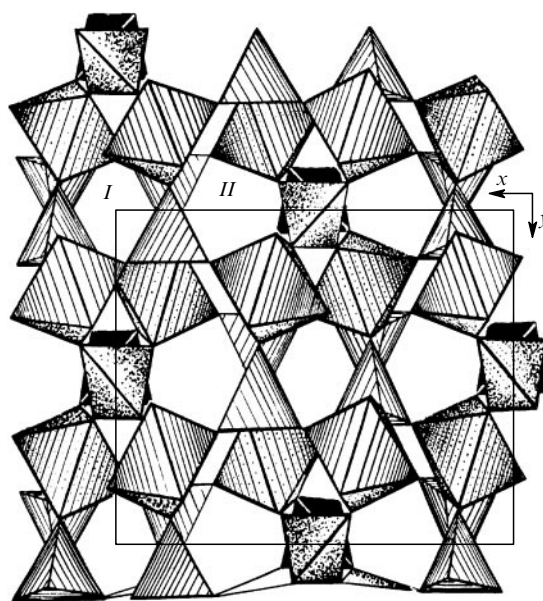
При предсказании подобных фаз как в случае пальмиерита, так и в случае других структурных типов, важное значение имеет оценка энергии кристаллической решетки для предполагаемых фаз. Такую оценку можно осуществить, если известны координаты и «эффективные» заряды атомов.

5. Структурный тип NASICON

Структурный тип NASICON реализуется для катионов с малыми радиусами (Sc³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Mg²⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁴⁺, Nb⁵⁺), которые размещаются в октаэдрах (RO₆). Для этого класса структур характерна трехмерная каркасная композиция из RO₆-октаэдров, поделивших свои вершины с тетраэдрами EO₄ (рис. 8). Впервые подобный каркас описали Абрахамсон и Бернштейн.¹⁷⁴ В дальнейшем, по мере определения строения других представителей этого семейства, уточнялись особенности его строения.^{33–41, 62, 68–73, 95} К настоящему времени по строению и свойствам соединений этого класса имеется более 400 публикаций. Большее число из них посвящено выяснению механизма катионной проводимости на базе кристаллохимических данных.

Формула M_nR₂(EO₄)₃, где 0 ≤ n ≤ 4, описывает все возможные соединения со структурой NASICON.⁴¹ Основу NASICON-подобных фаз составляет трехмерный каркас {[R₂(EO₄)₃]^{p-}}_{3∞}, где E = P, Si, S, Mo, As, W, Se, Ge. В качестве катиона-наполнителя пустот (M) чаще всего используют натрий, но он может быть заменен на Li⁺, Cu⁺ или Cu²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺.

Каркас структуры пронизывают каналы двух типов I и II вдоль оси *c* элементарной ячейки (см. рис. 8). Перпендикулярно к ним вдоль направления [010] проходит зигзагообразная вязь каналов типа III. Каналы III пересекаются с I и II, образуя трехмерный пустотный каркас. Каналы имеют переменную ширину, причем в наиболее узких местах сечение составляет 1.0 Å (для каналов типа I), 1.1 Å (для II) и 0.9 Å (для III). В широкие полости этих каналов (на пересечении каналов I с III и II с III) можно поместить катионы с радиусом 1.2–1.4 Å. В отмеченных пустотах можно выделить две позиции M(1) и M(2) (рис. 9). Если взять за основу пр. гр. *R* $\bar{3}c$ (высшая симметрия для обсуждаемых соединений), то в этом случае шестикратная позиция M(1) представляет собой вытянутую антипризму с расстояниями ~2.6 Å до ближай-

Рис. 8. Каркас структуры Sc₂(MoO₄)₃.⁴¹

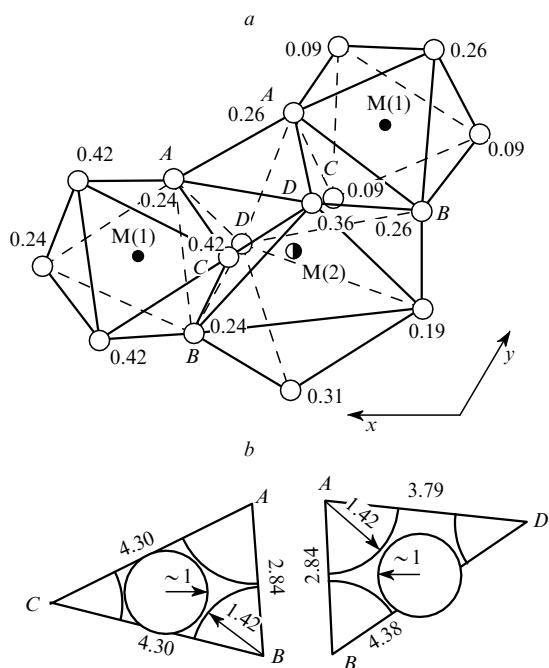


Рис. 9. Структурный тип NASICON: *a* — окружение позиций M(1) и M(2); *b* — свободное пространство общих граней полиэдров M(1)O₆ и M(2)O₈ в структуре α -Na₃Sc₂(PO₄)₃.¹⁷⁵

ших шести атомов кислорода (другие шесть атомов кислорода удалены на значительные расстояния ~ 3.7 Å). Восемнадцатикратная позиция M(2) окружена восемью атомами кислорода на расстояниях ~ 2.47 – 2.89 Å и двумя на расстояниях ~ 3.25 Å.

Как следует из анализа сечения каналов, по ним может передвигаться катион с радиусом ~ 1 Å (например, Na). При перемещении катионов натрия из позиции M(1) в позицию M(2) наиболее узкими местами являются грани *A*–*B*–*C* и *A*–*B*–*D* (рис. 9, *b*).¹⁷⁵ С учетом тепловых смещений атомов кислорода, особенно при повышении температуры, катионы натрия ($r_{\text{VI}} = 1.02$ Å) могут без препятствий перемещаться из одной позиции в другую. Этот факт и является причиной появления суперионной проводимости в этом классе соединений.^{33, 38, 65, 66} Подвижность катионов натрия экспериментально подтверждает распределение их электронной

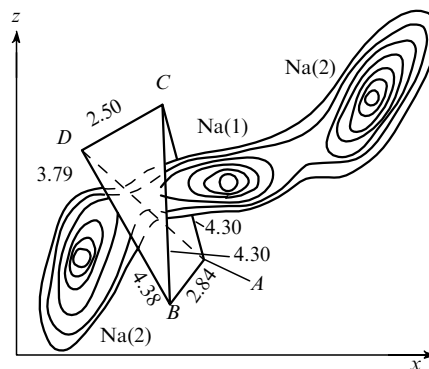


Рис. 10. Распределение электронной плотности атомов натрия в каналах проводимости структуры α -Na₃Sc₂(PO₄)₃ (60°C).⁶⁷

плотности в каналах проводимости, обнаруженное уже при 60°C у α -Na₃Sc₂(PO₄)₃ (рис. 10).⁶⁷

Из анализа числа полиэдров и их окружения следует, что кристаллохимическая формула структурного типа NASICON имеет вид: M(1)^[6]M(2)₃^[8]R₂^[6](EO₄)₃. Необходимым условием реализации обсуждаемого структурного типа является малый размер (< 0.8 Å) катионов R. Их валентность должна находиться в интервале $2 \leq p \leq 5$. В литературе не описаны фазы с валентностью 2 и 5. Однако известны фазы с «формальной» валентностью 2.5 ($2R = \text{Cr}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$)³⁷ и 4.5 ($2R = \text{Nb}^{5+} + \text{Ti}^{4+}$).³⁴ Дополнительные атомы M могут размещаться по позициям M(1) и M(2), причем найдены структуры с полным заселением позиций M(1) и M(2) (Na₄Zr₂(EO₄)₃, E = Si, Ge,^{39, 40} Na_{4.5}R_{1.5}(PO₄)₃ или Na₃R(PO₄)₂, R = Tm, Yb, Lu);¹⁴⁸ с заселением только позиций M(1) (NaR₂(PO₄)₃, R = Ti, Zr);^{62, 73} с заселением (совместно с вакансиями) только позиций M(2) (Cu^ITi₂(PO₄)₃ (см.⁹⁵) и низкотемпературный Na₃Sc₂(PO₄)₃ (см.⁶⁸)); со статистическим заселением (совместно с вакансиями) позиций M(1) и M(2) (высокотемпературный Na₃Sc₂(PO₄)₃ (см.⁶⁷)); с полностью вакантными позициями M(1) и M(2) (R₂(EO₄)₃, R = Sc, Fe; E = Mo, S,^{41, 176–178} MM'(PO₄)₃, M = Mo, Nb; M' = Ti, Zr¹⁷⁹ и NbTi(PO₄)₃ (см.³⁴)).

В зависимости от набора катионов идеальная тригональная ячейка может искажаться до ромбической или моноклинной. Примеры некоторых соединений обсуждаемого структурного типа приведены в табл. 4. Как видно из

Таблица 4. Рентгенографические характеристики некоторых NASICON-подобных фаз.

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град.	Пр. гр.	Ссылки
Sc ₂ (MoO ₄) ₃ ^a	13.242	9.544	9.637		<i>Pbcn</i>	41
<i>m</i> -Fe ₂ (SO ₄) ₃ ^a	8.29	8.53	11.63	90.8	<i>P2₁/n</i>	177
Fe ₂ (MoO ₄) ₃ ^a	15.7	9.23	18.2	125.3	<i>P2₁/n</i>	176
NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ^a	8.80	8.80	22.76		<i>R3c</i>	73
KZr ₂ (PO ₄) ₃	8.71	8.71	23.89		<i>R3c</i>	181
RbZr ₂ (PO ₄) ₃	8.66	8.66	24.38		<i>R3c</i>	181
CsZr ₂ (PO ₄) ₃	8.62	8.62	24.86		<i>R3c</i>	181
Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂ ^a	15.128	8.722	8.793	125.76	<i>C2/c</i>	62
β -Na ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃ ^a	16.10	9.11	8.93	127.2	<i>Bb</i>	68
α -Na ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃ ^a	8.927	8.927	22.34		<i>R3c</i>	67
Na ₄ Zr ₂ (SiO ₄) ₃ ^a	9.10	9.10	22.07		<i>R3c</i>	39
Na ₄ Zr ₂ (GeO ₄) ₃ ^a	9.429	9.429	22.53		<i>R3c</i>	40
CuTi ₂ (PO ₄) ₃ ^a	8.523	8.523	21.303		<i>R3c</i>	95
Cu _{0.5} Ti ₂ (PO ₄) ₃	8.84	8.84	22.77		<i>R3c</i>	82
H _{0.5} Cu _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	8.84	8.84	22.75		<i>R3c</i>	96
HZr ₂ (PO ₄) ₃	8.80	8.80	23.23		<i>R3c</i>	180

^a Определена кристаллическая структура.

таблицы, даже при наборе одних и тех же катионов реализуется разное искажение ячейки. На симметрию ячейки заметное влияние оказывает распределение катионов по позициям структуры. Высокосимметричная ячейка характерна для соединений с заселенной позицией M(1). В этом случае заметная катионная проводимость реализуется при температуре выше 500 К. При полном заселении позиции M(2) заметная катионная проводимость появляется уже при комнатной температуре.⁶²

Детальная информация о строении соединений типа NASICON позволила с помощью изо- и гетеровалентных замещений в катионной и анионной подрешетках синтезировать новые суперионные материалы с низкими температурами начала катионной проводимости, например, $\text{Na}_{3+x}\text{Cr}_{2-y}\text{Mg}_z(\text{PO}_4)_3$,³⁷ $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$,⁶² $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$,³⁴ $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$,⁷² $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$,¹⁸⁰ $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$,⁸² $\text{Na}_{2x}\text{M}_{2x}\text{Sc}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_3$ (M = Zn, Cd, Mg),⁹⁰ $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$,⁹³ $\text{H}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (см.⁹⁶) и многие другие.

Из приведенных выше данных следует, что основой структурного типа NASICON является трехмерный каркас $\{[\text{R}_2(\text{EO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$. В такой каркас путем замещения или внедрения можно вводить другие атомы, при этом будут образовываться новые фазы. Подобный каркас встречается и у других классов соединений, принадлежащих к структурным типам граната $\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Si,AlO}_{12})$ ⁴² и лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$.¹⁸² Кристаллохимический анализ каркаса $\{[\text{R}_2(\text{EO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ для этих трех структурных типов подробно дан в работе¹⁸³.

6. Структурный тип витлокита

Низкотемпературная β -модификация ортофосфата кальция изоструктурна природному минералу витлокиту ($R3c$, $Z = 3$) $\text{Ca}_{18.19}\text{Mg}_{1.17}\text{Fe}_{0.83}\text{H}_{1.62}(\text{PO}_4)_{14}$.⁴⁶ Наиболее информативные проекции структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ приведены на рис. 11. Эта структура построена из изолированных тетраэдров EO_4^{3-} , которые через общие вершины связывают полиэдры MO_n в трехмерный каркас. Вдоль оси c в структуре могут быть выделены два типа колонок A и B . В колонке типа B последовательно чередуются полиэдры MO_8 , содержащие катионы кальция в позициях M(1), M(2), M(3), и два тетраэдра (... — M(1) O_8 — M(3) O_8 — M(2) O_8 — PO_4 — PO_4 — ...). Колонка типа A (на оси 3) представляет собой последовательность полиэдров и пустот ... — PO_4 — M(4) O_{15} — M(5) O_6 — M(6) O_{10} — ... (рис. 12). В этой колонке позиция M(4) вакантна или частично заселена, а позиция M(6) всегда вакантна.

В элементарной ячейке $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ содержится 21 формульная единица.⁹⁹ В соответствии со стехиометрической формулой соединения на одну ячейку приходится 63 катиона Ca^{2+} и 42 тетраэдра PO_4^{3-} . Симметрия $R3c$ предусматривает заселение катионами кальция 66 позиций (три восемнадцатикратные и две шестикратные). Следовательно, в элементарной ячейке присутствуют три катионных вакансии ($\square$). Состав элементарной ячейки отражает формула $\text{Ca}_{63}\square_3(\text{PO}_4)_{42}$ ($Z = 1$), а ее кристаллохимический аналог — $\text{Ca}(1)_{18}^{[8]} \text{Ca}(2)_{18}^{[8]} \text{Ca}(3)_{18}^{[8]} \text{Ca}(4)_{3}^{[9]} \square(4)_{3}^{[9]} \text{Ca}(5)_{6}^{[6]} (\text{PO}_4)_{42}$, где $\square$ — вакансии в позиции M(4). Выделив атомы кальция с близким окружением в восемнадцатикратных позициях M(1), M(2) и M(3) получим формулу $\text{Ca}_{54}\text{Ca}_6\text{Ca}_3\square_3(\text{PO}_4)_{42}$ ($Z = 1$) или в сокращенном виде $\text{Ca}_9\text{CaCa}_{0.5}\square_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ ($Z = 6$).

Позиция M(4) наполовину заселена катионами кальция в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.⁹⁹ Она не является структурообразующей и теоретически может быть как полностью свободной (6 $\square$), так и полностью заселенной (6M). Граничные условия (число вакансий) позволяют моделировать фазы заданного состава.

Предполагаемые составы новых соединений были рассчитаны с учетом гетеровалентных замещений катионов Ca^{2+} на M^+ , R^{3+} и R^{4+} (см.^{100–106, 108, 110}). Для моделирова-

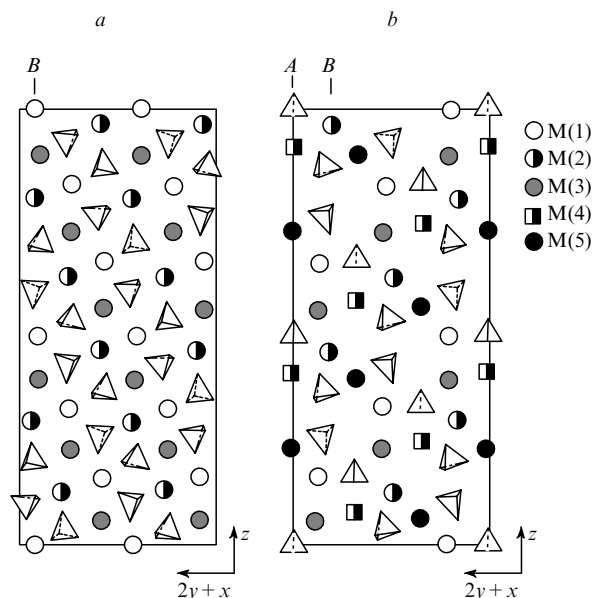


Рис. 11. Слой в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

a — слой с колонками типа B ($y = -0.25$); b — слой с колонками типа A и B ($y = 0$).¹⁰³

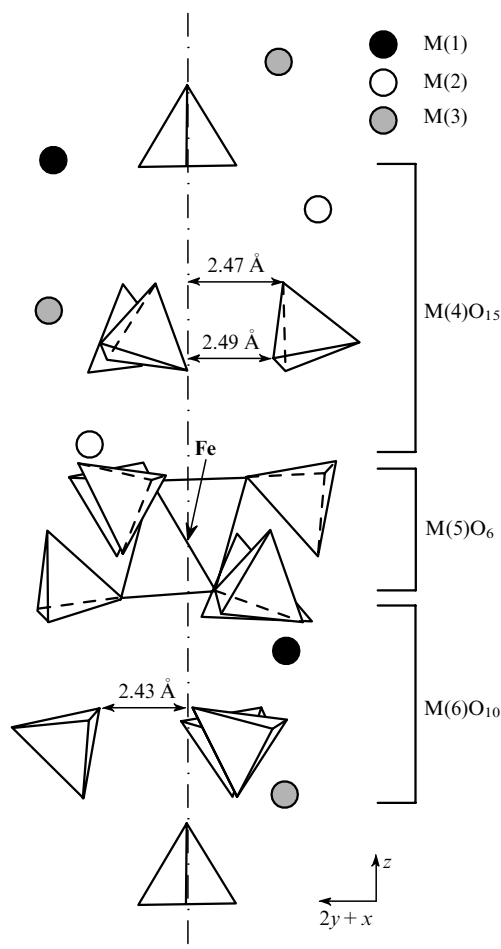


Рис. 12. Фрагмент колонки типа B в структуре $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$. Приведены некоторые межатомные расстояния.¹⁰⁹

ния состава соединений использовали разные схемы замещения с образованием или заселением вакансий:

1) $9\text{Ca}^{2+} + 3\Box = 6\text{R}^{3+} + 6\Box$, разрез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{RPO}_4$, предельный состав — $\text{Ca}_9\text{R}\Box(\text{PO}_4)_7$ ($Z = 6$);^{100–103, 108}

2) $3\text{Ca}^{2+} + 3\Box = 6\text{M}^+$, разрез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3\text{PO}_4$, предельный состав — $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$,¹⁰⁴ Cu ¹⁰⁵ ($Z = 6$);

3) $9\text{Ca}^{2+} + 3\Box = 6\text{Mg}^{2+} + 6\text{M}^+$, предельный состав — $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ($Z = 6$);¹⁰⁶

4) $9\text{Ca}^{2+} + 3\Box = 3\text{R}^{3+} + 9\text{Na}^+$, разрез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_3\text{R}(\text{PO}_4)_2$, предельный состав — $\text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{R}(\text{PO}_4)_{14}$ ($Z = 3$);^{107, 184, 185}

5) $6\text{Ca}^{2+} + 3\Box = 3\text{R}^{4+} + 6\Box$, разрез $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{R}_3(\text{PO}_4)_4$, предельный состав — $\text{Ca}_{19}\text{R}\Box_2(\text{PO}_4)_{14}$, $\text{R} = \text{Ce}$ ($Z = 3$).¹⁰⁸

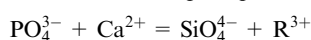
Между $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и предельными составами образуются фазы переменного состава с витлокитоподобными структурами,^{101, 103, 104, 107, 108, 160, 161} что предопределяет существование фаз внутри четырехугольника $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7 - \text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{R}(\text{PO}_4)_{14} - \text{Ca}_9\text{R}\Box(\text{PO}_4)_7$ (см.¹⁰⁷).

Из анализа межатомных расстояний в полиэдрах структуры типа витлокита следует, что редкоземельные элементы должны заселять позиции M(1)–M(3), а катионы с $r < 0.8 \text{ \AA}$ октаэдрическую позицию M(5).¹¹⁰ В пустоте M(4)O₁₅ достаточно места для размещения катионов с радиусом $\sim 1.5 \text{ \AA}$ (Na, K), но недостаточно для размещения катионов рубидия и цезия (см. рис. 12). Катионы Na и K могут занимать разные положения вдоль оси третьего порядка в пустоте M(4)O₁₅, которые ограничены расстояниями до атомов кислорода O(12) и O(33).

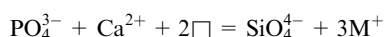
Выбор наиболее выгодных вариантов размещения катионов по позициям структуры в модельных соединениях проведен с учетом рассчитанных значений констант Маделунга.¹⁸⁶ Трех- и четырехвалентные катионы, наиболее вероятно, будут размещаться в позициях M(1) и M(2), а одновалентные катионы — в позиции M(4). Последующие исследования строения $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ (см.¹⁰⁴), $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ (см.¹⁰⁹)[†] и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (см.^{188, 189}) подтвердили эти расчеты.

Следует отметить, что в отличие от рассмотренных выше структурных типов глазерита, пальмиерита, $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и NASICON кристаллическая структура типа витлокита не искажается при внедрении или замещении в ней катионов (табл. 5). Архитектура постройки типа витлокита остается неизменной при вхождении в решетку катионов с разными размерами и степенями окисления. Устойчивость такой структуры предопределяет протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций без разрушения структуры.^{108–110}

Наряду с замещениями в катионной решетке витлокитоподобной структуры можно реализовать замещение и в анионной части, например, по схеме



с сохранением числа вакансий или по схеме



с заселением вакансий в структуре. Для трехвалентных катионов с $r < 0.8 \text{ \AA}$ формула, описывающая предельный состав с шестью катионами в позиции M(5), имеет вид $\text{Ca}_{19}\text{R}_2(\text{PO}_4)_{12}(\text{SiO}_4)_2$, а для катионов с $r > 0.8 \text{ \AA}$ — $\text{Ca}_7\text{R}_{14}(\text{SiO}_4)_{14}$; промежуточные соединения имеют составы $\text{Ca}_{15}\text{R}_6(\text{PO}_4)_8(\text{SiO}_4)_6$ и $\text{Ca}_9\text{R}_{12}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_{12}$ с полным заселением одной или двух восемнадцатикратных позиций катионами трехвалентного элемента. Предельный состав соединений с трехвалентным катионом малого размера (R') в позиции M(5) и большого размера (R) в позициях

[†] Полные структурные данные приведены в работе B.I.Lazoryak, V.A.Morozov, A.A.Belik, S.S.Krasnov, V.Sh.Shekhtman. *J. Solid State Chem.*, **121**, 1 (1996).

Таблица 5. Рентгенографические характеристики некоторых витлокитоподобных фаз (пр. гр. R3c).

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Ссылки
$\text{Ca}_{18.19}(\text{Mg}_{1.17}\text{Fe}_{0.83})\text{H}_{1.62}(\text{PO}_4)_{14}$ ^a	10.330	37.103	46
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ^a	10.439	37.375	99
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ^a	10.77	37.81	190
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ^a	10.809	38.028	191
$\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ^a	10.350	37.085	192
$\text{Ca}_{18}\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ^a	10.438	37.15	193
$\text{Ca}_{20.23}\text{Mg}_{0.77}(\text{PO}_4)_{14}$ ^a	10.401	37.316	194
$\text{Ca}_{18.97}\text{Mg}_{2.03}(\text{PO}_4)_{14}$ ^a	10.337	37.068	194
$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Ca})_9(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mg}, \text{Al}) \times (\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})_3$	10.779	38.061	187
$\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ ^a	10.3391	37.130	109
$\text{Ca}_9\text{FeH}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ ^a	10.354	37.165	109
$\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$	10.492	38.55	101
$\text{Ca}_{10}\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$	10.442	37.39	105
$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$	10.421	37.38	104
$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$	10.442	37.31	104
$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$	10.471	37.29	104
$\text{Ca}_9\text{MgLi}(\text{PO}_4)_7$	10.321	37.06	106
$\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$	10.346	37.04	106
$\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7$	10.398	36.96	106
$\text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_{14}$	10.373	37.18	107
$\text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_{14}$	10.458	37.39	107
$\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$	10.3638	37.219	110
$\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	10.3982	37.298	110

^a Определена кристаллическая структура.

M(1)–M(3) описывается формулой $\text{Ca}_4\text{R}'_2\text{R}_{14}(\text{SiO}_4)_{14}$. В том случае, когда позицию M(5) занимает катион Mg^{2+} , предельный состав имеет вид $\text{Ca}_5\text{Mg}_2\text{R}_{14}(\text{SiO}_4)_{14}$. Косвенным подтверждением возможности существования силикатов и силикофосфатов со структурой типа витлокита служит минерал перит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Ca})_9(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})_3$,¹⁸⁷ который изоструктурен витлокиту.

Таким образом, данные о строении структурного типа витлокита позволили впервые теоретически рассчитать широкую область существования фаз переменного состава в тройной системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{RPO}_4$ (см.¹⁰⁷) и составы индивидуальных соединений. Эта область находится внутри четырехугольника $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7 - \text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{R}(\text{PO}_4)_{14} - \text{Ca}_9\text{R}\Box(\text{PO}_4)_7$.

IV. Строение и физико-химические свойства материалов

В процессе поиска новых, либо при усовершенствовании известных материалов с заданными свойствами химикосинтетики должны либо теоретически оценить, либо предположить, какими свойствами будут обладать вновь получаемые соединения. Чаще всего для этих целей используют известные прототипы и реже — данные о строении твердого тела. В этом разделе будут рассмотрены некоторые возможности прогнозирования свойств на основе кристаллохимических данных. Остановимся на некоторых подходах к решению таких задач.

Начиная с 1960-х годов, ведется интенсивный поиск лазерных материалов и люминофоров. Некоторые из них нашли широкое применение в технике. Одними из важных характеристик таких материалов являются время жизни (τ) возбужденного состояния и квантовый выход. Эти две характеристики взаимосвязаны. Обычно возрастание концентрации активатора в матрице сопровождается уменьшением времени жизни и увеличением квантового выхода. Согласно данным Хонда и Шина,⁷ оптимальное соотношение этих параметров наблюдается у материалов, в которых есть изолированные полиэдры NdO_x , препятствующие взаимо-

Таблица 6. Время жизни возбужденного состояния (τ) и расстояния Nd—Nd в некоторых лазерных материалах.

Соединение	$d_{\text{Nd—Nd}}, \text{\AA}$	$\tau, \text{мкс}^a$		Ссылки
		max	min	
NdP ₅ O ₁₄	5.194	115	320	196
KNdP ₄ O ₁₂	6.661	100	275	197
LiNdP ₄ O ₁₂	5.62	135	325	198
Na ₅ Nd(WO ₄) ₄	6.45	85	220	196
K ₅ Nd(MoO ₄) ₄	5.98	70	290	199
Rb ₅ Nd(MoO ₄) ₄	6.08	79	350	199
K ₃ Nd(PO ₄) ₂	4.873	21	460	7
Al ₃ Nd(BO ₃) ₄	5.917	19	50	200
Na ₃ Nd(PO ₄) ₂	4.65	см. ^b	см. ^b	13

^aПриведены значения τ при максимальной (max) и минимальной (min) концентрациях Nd³⁺; ^b время жизни метастабильного уровня для Na₃Nd(PO₄)₂ в работе ¹³ не приводится.

действию Nd—Nd и, как следствие, концентрационному тушению, и в которых полиэдр, окружающий Nd³⁺, не имеет центра инверсии, так как интенсивность излучения в основном связана с электродипольными переходами.

В лазерных материалах с большой концентрацией Nd³⁺ ($> 10^{21} \text{ см}^{-3}$, когда не выполняется условие локальности)¹⁹⁵ расстояния Nd³⁺—Nd³⁺ составляют 4.65–6.66 Å. Как видно из данных, приведенных в табл. 6, время жизни метастабильного уровня для изоструктурных соединений, например, для M₅R(MoO₄)₄, возрастает с увеличением расстояния Nd³⁺—Nd³⁺. Однако проследить такую зависимость по всему ряду соединений, приведенных в табл. 6, невозможно, так как в этих фазах меняется симметрия окружения иона-активатора. Так, в структурах K₃Nd(PO₄)₂ (см.⁷) и Na₃Nd(PO₄)₂ (см.¹³), построенных на основе β-K₂SO₄, расстояния Nd³⁺—Nd³⁺ отличаются мало (см. табл. 6) и, вероятно, время жизни метастабильного уровня Na₃Nd(PO₄)₂ будет таким же, как у K₃Nd(PO₄)₂.

Кристаллохимический анализ позволяет оценить лазерные характеристики предполагаемых соединений. В этом плане перспективным должен быть структурный тип бредигит, в структуре которого содержатся фрагменты из глазеритного и β-K₂SO₄ структурных типов. Внедрение глазеритных колонок между колонками типа β-K₂SO₄ приведет к увеличению расстояния Nd³⁺—Nd³⁺ в два раза, и оно будет в среднем составлять 9 Å. При этом концентрация неодима уменьшится в два раза и составит $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (в Na₃Nd(PO₄)₂ концентрация Nd³⁺ равна $4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). В предполагаемом соединении M₃Na₃NdR(PO₄)₄ (M = K, Rb; R = Lu, Sc) минимальное расстояние (5.4 Å) между атомами Nd может быть реализовано только в колонке K (см. рис. 1). Время жизни этого соединения составит ~100 мкс, как и у NdP₅O₁₄.¹⁹⁶ Этот вывод основывается на том, что у M₃Na₃NdR(PO₄)₄, как и у NdP₅O₁₄, два соседних Nd-полиэдра не имеют общего тетраэдра, который их связывает, а разделены двумя тетраэдрами или полиэдром NaO_x.

Аналогично можно оценить время жизни глазеритоподобных фаз, содержащих атомы неодима. Например, лазерным материалом может быть соединение состава K₂NaNd(PO₄)₂ (гетеровалентное замещение $\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Nd}^{3+} + 2\text{PO}_4^{3-}$ в K₃Na(SO₄)₂). В предполагаемой фазе независимо от того, какой из полиэдров X^[6+6] или Y^[4+6] будет заселен катионами Nd³⁺, минимальные расстояния Nd³⁺—Nd³⁺ будут определяться расстояниями X—X или Y—Y. Эти расстояния одинаковы и составляют в самом глазерите 5.68 Å. Два соседних (X или Y) полиэдра в K₂NaNd(PO₄)₂ связаны между собой ребром тетраэдра, как и в случае M₅Nd(MoO₄)₄. Эти данные позволяют предположить, что время жизни метастабильного уровня в соединении

K₂NaNd(PO₄)₂ будет такого же порядка, как и в M₅Nd(MoO₄)₄. Из приведенных данных следует, что, используя кристаллохимические представления, можно в первом приближении оценивать характеристики лазерных материалов.

В оптических материалах ширина линий люминесценции (генерации) зависит от числа катионов-активаторов, их окружения и качества кристаллов. Чем меньше различается окружение катионов-активаторов, тем меньше полуширина линий излучения. Несмотря на это для уменьшения концентрационного тушения в лазерных материалах проводят разбавление. Для этого катионы Nd³⁺ замещают катионами La³⁺, Lu³⁺, Y³⁺, Bi³⁺. Правильный выбор катиона-разбавителя можно осуществить только с учетом кристаллохимических данных. Например, для уменьшения концентрационного тушения в M₅Nd(MoO₄)₄ перспективнее замещать Nd³⁺ на La³⁺, а не на Y³⁺, Lu³⁺ или Bi³⁺, которые имеют отличное от Nd³⁺ окружение в пальмиеритоподобной матрице.³¹ В M₅R(MoO₄)₄ (R = РЗЭ) ширина линий люминесценции редкоземельного катиона заметно увеличена из-за наличия нескольких близких полиэдров RO_x.³² При введении в такой материал второго трехвалентного элемента (разбавителя) ширина линии заметно увеличится, что приведет к ухудшению оптических характеристик материала. Подобный эффект будет наблюдаться и в твердых растворах Na₃Nd_{1-x}R_x(PO₄)₂ (R³⁺ = Gd, Lu, Y). Окружение Nd³⁺ и R³⁺ в этих фазах разное.¹⁶

Кроме кристаллохимических данных при подборе катионов-разбавителей в некоторых случаях полезно использовать другие структурно-чувствительные методы, например, оптические данные. Этот чрезвычайно чувствительный метод позволяет определять число активных центров и границы существования фаз двух близких по строению соединений. В некоторых случаях этот метод является единственным для выяснения областей гомогенности. Например, при изучении твердых растворов в системах Na₃Eu(PO₄)₂—K₃Eu(PO₄)₂, Na₃Gd(PO₄)₂—K₃Gd(PO₄)₂,²⁰¹ NaCaPO₄—Na₃Eu(PO₄)₂, NaSrPO₄—Na₃Eu(PO₄)₂,¹⁴² и Ca₃(PO₄)₂—Na₃R(PO₄)₂ (R = Nd, Eu, Er)¹⁸⁵ только люминесцентный метод позволил выявить границы существования твердых растворов. Рентгенофазовый анализ смеси соединений с близкой структурой в этом случае дает большую ошибку или вообще не различает их.

Установлено, что число неэквивалентных позиций Eu³⁺ в твердых растворах Na₃Eu(PO₄)₂—K₃Eu(PO₄)₂²⁰¹ такое же, как и у соответствующих исходных соединений. Таких неэквивалентных позиций шесть у Na₃Eu(PO₄)₂ и одна у K₃Eu(PO₄)₂ (рис. 13). Из экспериментальных данных по определению областей гомогенности^{142, 185, 201} следует, что замещение катионов в кристаллической решетке сопровождается тонкими изменениями окружения ионов R³⁺, которые невозможно предсказать только на базе кристаллохимических данных или определить рентгенографически.

Анализ геометрии полиэдров и их взаимного расположения в структурах β-K₂SO₄ и глазерита позволил сначала предложить состав, а затем и синтезировать эффективные люминофоры с редкоземельными элементами,^{141, 202–206} характеризующиеся высоким временем жизни и интенсивностью люминесценции. При поиске таких материалов рассматривали разные структурные типы, а также моделировали составы соединений в рамках одного структурного типа. Например, введение в матрицу типа β-K₂SO₄ катионов Ce³⁺ и Tb³⁺ увеличивало квантовый выход за счет переноса энергии от Ce³⁺ к Tb³⁺ (см.^{203–205}).

Замеченная в структурном типе β-K₂SO₄ способность тетраэдров легко вращаться и существование у соединений этого типа низкотемпературных фазовых переходов была использована Елоуди и др.²⁰⁷ для предсказания возможных сегнето- и пьезоэлектрических переходов у соединений MM'PO₄ (M = Na⁺, K⁺; M' = Ca²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺,

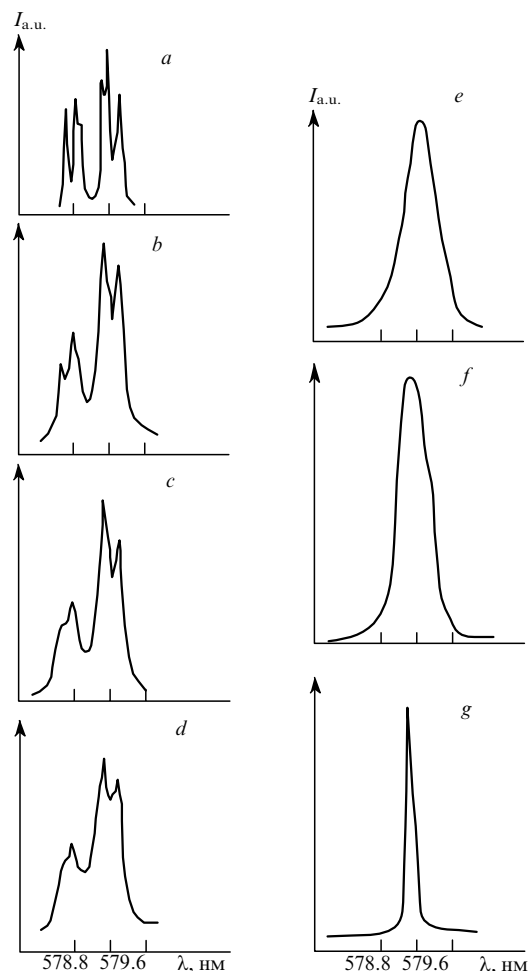


Рис. 13. Спектры люминесценции Eu^{3+} в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ у $\text{Na}_{3-x}\text{K}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$: $x = 0$ (a); 0.15 (b); 0.4 (c); 0.6 (d); 1 (e); 1.5 (f); 3 (g).²⁰¹

Pb^{2+}). Экспериментально установлено, что такие переходы осуществляются в области температур 585–1470 К.²⁰⁷

При изучении структуры низкотемпературной модификации $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ найдено,⁶⁸ что натрий занимает две близкие позиции в полиэдре M(2) с «эффективным» расстоянием 1.28 Å. Заселенность этих позиций отличается в 1.7 раз. Такая неравноценность заселения позиций в полиэдре M(2) эквивалентна существованию в структуре системы нескомпенсированных диполей,⁶⁸ наличие которых предполагает сегнетоэлектрические свойства (экспериментально установлено,⁶⁶ что $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ до температуры 333 К является сегнетоэлектриком).

V. Заключение

Из приведенных в настоящем обзоре данных следует, что кристаллохимия является эффективным инструментом для моделирования состава новых соединений с заданным строением, прогнозирования новых материалов с заданными свойствами, модификации и улучшения свойств материалов, корректной интерпретации экспериментальных данных по областям существования отдельных фаз и их полиморфных переходов.

Кроме того, надежная информация о строении твердого тела позволяет оценивать энергию кристаллической решетки известных и модельных фаз; устанавливать симметрию и координационное окружение катионов в соединениях; опре-

делять геометрические характеристики полиэдров в структуре и их взаимное положение; определять или оценивать в модельных фазах расстояния катион–катион, катион–анион; вводить в кристаллическую решетку структуры химические элементы с разными размерами и степенями окисления с целью получения материалов с необходимыми свойствами; деформировать структуру с целью усовершенствования свойств или получения материалов с необычными свойствами (например, оксидные сверхпроводники).

Однако в настоящее время кристаллохимические данные эффективно используются лишь для интерпретации экспериментальных данных и очень мало (исключая поиск сверхпроводящих материалов) — для прогнозирования составов материалов и их свойств. Причина тому — отсутствие обоснованного алгоритма применения накопленных к настоящему времени кристаллохимических данных (из-за разделения труда между химиками-синтетиками и химиками-структурщиками).

В настоящее время материаловедческие задачи в основном рассматривают с позиций состав–строение–свойство. Такая схема включает: 1) эмпирический поиск соединения; 2) изучение строения; 3) изучение свойств. Предлагаемая же в настоящем обзоре схема строение–свойство–состав включает: 1) анализ строения соединений или классов соединений; 2) предсказание возможных свойств; 3) предсказание составов соединений с необходимыми свойствами; 4) синтез предсказанных соединений; 5) проверка их свойств; 6) уточнение структуры (при необходимости). Этот подход на современном уровне развития химии твердого тела и информатики становится реальностью. Он позволяет сократить время поиска необходимых составов соединений или фаз, а также снизить нагрузку на оборудование и уменьшить затраты на стадии поиска. К настоящему времени установлено строение большого числа неорганических соединений; имеется банк данных по структурам многих неорганических фаз; достаточно надежно определены радиусы катионов во фторидных и оксидных фазах.^{47, 48}

На основе проведенного выше кристаллохимического анализа строения разных структурных типов с тетраэдрическими анионами можно предложить следующий алгоритм поиска новых соединений с заданным строением и свойствами.

1. Определение наиболее информативных проекций, слоев или фрагментов структуры с целью выделения заселенных и свободных полиэдров и каналов.

2. Анализ симметрии и геометрических характеристик выделенных полиэдров в структуре (структурных типах) с целью введения в них путем изо- или гетеровалентного замещения новых катионов.

3. Составление общей кристаллохимической формулы с учетом заселенных, свободных и частично заселенных позиций.

4. Моделирование составов возможных соединений путем изо- или гетеровалентных замещений в катионной или анионной подрешетках с учетом формальных валентностей, размеров атомов и полиэдров.

5. Сравнение блоков разных структурных типов с целью их укладки для образования нового (составленного из двух или нескольких фрагментов разных структурных типов) структурного типа с заданными состояниями между катионами.

6. Оценка изменения энергии кристаллической решетки при введении дополнительных атомов в базовую структуру или структурный тип.

7. Прогнозирование и оценка возможных свойств с учетом особенностей строения.

В зависимости от задач, стоящих перед химиком-синтетиком, некоторые из пунктов могут опускаться или меняться местами, но в любом случае пункты 1–4 и 7 являются

базовыми для проведения направленного дизайна новых соединений на основе кристаллохимических данных.

В настоящем обзоре рассмотрено лишь одно из возможных направлений конструирования соединений — геометрические и пространственные факторы. Вопросы искажения кристаллической решетки, изменения симметрии, распределения катионов и электронной плотности в структуре, энергетические аспекты и другие рассмотрены лишь эпизодически, главным образом для понимания перехода от модели к конкретному соединению. Несомненно, что при решении такой сложной задачи, как моделирование состава, строения и свойств новых фаз, имеется много других подходов, не затронутых в этой статье, например, методы энергетической кристаллохимии.²⁰⁸

Литература

1. K.Okada, U.Ossaka. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **36**, 919 (1980)
2. В.Б.Калинин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1974
3. В.Б.Калинин, Г.Я.Пушкина, В.А.Ефремов, П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Журн. неорг. химии*, **23**, 943 (1978)
4. П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Докл. АН СССР*, **256**, 878 (1981)
5. В.А.Ефремов, П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Координац. химия*, **7**, 467 (1981)
6. V.A.Efremov, P.P.Melnikov, L.N.Komissarova. *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 666 (1985)
7. H.Y.-P.Hong, S.R.Chinn. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 421 (1976)
8. П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Координац. химия*, **12**, 1299 (1986)
9. P.P.Melnikov, V.A.Efremov, H.Quiroga, L.N.Komissarova. *J. Less-Common. Met.*, **91**, 21 (1983)
10. M.T.Robinson. *J. Phys. Chem.*, **62**, 925 (1958)
11. M.Vlasse, R.Salmon, C.Parent. *Inorg. Chem.*, **15**, 1440 (1976)
12. C.Parent, J.Fava, R.Salmon, M.Vlasse, G.Le Flem, P.Hagenmuller, E.Antic-Fidancev, M.Lemaitre-Blaise, P.Caro. *Nouv. J. Chim.*, **3**, 523 (1979)
13. R.Salmon, C.Parent, M.Vlasse, G.Le Flem. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 439 (1978)
14. R.Salmon, C.Parent, G.Le Flem, M.Vlasse. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **32**, 2799 (1976)
15. C.Parent, G.Demazeau, R.Salmon, G.Le Flem. *Rev. Chim. Miner.*, **16**, 548 (1979)
16. M.Vlasse, C.Parent, R.Salmon, G.Le Flem, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **35**, 318 (1980)
17. R.Masse, A.Durif. *J. Solid State Chem.*, **71**, 574 (1987)
18. M.Ben Amara, M.Vlasse, G.Le Flem, P.Hagenmuller. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **39**, 1483 (1983)
19. B.Dickens, W.E.Brown. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.*, **16**, 1 (1971)
20. G.Engle G, U.Fisher. *Z. Kristallogr.*, **173**, 101 (1991)
21. M.Ben Amara, R.Olazcuaga, G.Le Flem, M.Vlasse. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **35**, 1567 (1979)
22. M.Mathew, L.W.Schroeder, B.Dickens, W.E.Brown. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **33**, 1325 (1977)
23. C.K.Moller. *Acta Chem. Scand.*, **8**, 81 (1954)
24. Y.Schwarz. *Angew. Chem.*, **75**, 1112 (1963)
25. P.Susse, M.Buerger, J.Martin. *Z. Kristallogr.*, **131**, 161 (1970)
26. W.H.Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **1**, 263 (1948)
27. A.Durif. *Acta Crystallogr.*, **12**, 420 (1959)
28. В.К.Трунов, Т.П.Рыбакова. *Журн. неорг. химии*, **15**, 3028 (1970)
29. Т.П.Рыбакова, В.К.Трунов. *Журн. неорг. химии*, **16**, 277 (1971)
30. В.А.Ефремов, В.К.Трунов. *Кристаллография*, **19**, 989 (1974)
31. Б.И.Лазорьяк, В.А.Ефремов. *Кристаллография*, **32**, 378 (1987)
32. Б.И.Лазорьяк, В.А.Ефремов. *Кристаллография*, **31**, 237 (1986)
33. J.B.Goodenough, H.Y.-P.Hong, J.A.Kafalas. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976)
34. G.V.Subba Rao, U.V.Varadaraju, K.A.Thomas, B.Sivasankar. *J. Solid State Chem.*, **70**, 101 (1987)
35. D.Tran Qui, S.Hamdoune, J.L.Soubeyroux, E.Prince. *J. Solid State Chem.*, **72**, 309 (1988)
36. U.Warhus, J.Maier, A.Rabenau. *J. Solid State Chem.*, **72**, 113 (1988)
37. C.Delmas, F.Cherkaoui, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 469 (1986)
38. A.Feltz, St.Barth, M.Andratschke, Ch.Jager. *J. Less-Common. Met.*, **137**, 43 (1988)
39. Р.Г.Сизова, А.А.Воронков, Н.Г.Шумяцкая, В.В.Илюхин. *Докл. АН СССР*, **205**, 90 (1972)
40. Р.Г.Сизова, В.А.Блинов, В.А.Кузнецов, А.А.Воронков, В.В.Илюхин, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **238**, 855 (1978)
41. В.А.Ефремов, Б.И.Лазорьяк, В.К.Трунов. *Кристаллография*, **26**, 72 (1981)
42. C.Milton, B.L.Ingram, L.V.Blade. *Am. Miner.*, **46**, 533 (1961)
43. P.Granguly, C.N.R.Rao. *J. Solid State Chem.*, **53**, 193 (1984)
44. P.B.Moore, T.Araki. *Am. Miner.*, **61**, 74 (1976)
45. R.Perret, M.Damak. *J. Less-Common. Met.*, **108**, 23 (1985)
46. C.Calvo, R.Gopal. *Am. Miner.*, **60**, 120 (1975)
47. R.D.Shannon, C.T.Prewitt. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **25**, 925 (1969)
48. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr. Sect. A, Fund. Crystallogr.*, **32**, 751 (1976)
49. G.Demazeau, B.Buffat, F.Menil, L.Fournes, M.Pouchard, J.M.Dance, P.B.Fabritchnyi, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1465 (1981)
50. S.Khairoun, J.M.Dance, J.Granec, G.Demazeau, A.Tressaud. *Rev. Chim. Mineral.*, **20**, 871 (1983)
51. J.G.Bednorz, K.A.Muller. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **64**, 189 (1986)
52. C.N.R.Rao. *J. Solid State Chem.*, **74**, 147 (1988)
53. Е.В.Антипов, Л.Н.Лыкова, Л.Н.Ковба. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 458 (1989)
54. Е.В.Антипов, С.Н.Путилин. *Природа*, **10**, 3 (1994)
55. H.Maeda, A.Koizumi, N.Bamba, E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, M.Onoda, Y.Kuroda, H.Maruyma, Y.Yoshikawa. *Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett.*, **27**, 807 (1988)
56. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 209 (1988)
57. Z.Z.Sheng, A.M.Hermann. *Nature (London)*, **332**, 55 (1988)
58. Z.Z.Sheng, A.M.Hermann. *Nature (London)*, **332**, 138 (1988)
59. R.I.Cava, B.Batlogg, J.Krajewski, L.W.Rupp, L.F.Schneemeyer, T.Siegrist, R.B.Van Dover, P.Marsh, W.F.Peck. *Nature (London)*, **336**, 211 (1988)
60. S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissem, M.Marezio. *Nature (London)*, **362**, 226 (1993)
61. S.N.Putilin, I.Brunse, E.V.Antipov. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 1299 (1991)
62. H.Y.-P.Hong. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976)
63. N.B.Desai, K.Byrappa, A.B.Kulkarni, G.S.Gopalkrishana. *Bull. Mater. Sci.*, **9**, 117 (1987)
64. S.Ikeda, M.Takahashi, J.Ishikawa, K.Ito. *Solid State Ion.*, **23**, 125 (1987)
65. F.D'Yvoire, M.Pintard-Screpel, E.Bretey. *C.R. Seances Acad. Sci. C, Sci. Chim.*, **290**, 185 (1980)
66. С.Ю.Стефанович, В.Б.Калинин. *Физика твердого тела*, **23**, 3509 (1981)
67. Б.И.Лазорьяк, В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович, В.А.Ефремов. *Докл. АН СССР*, **250**, 861 (1980)
68. В.А.Ефремов, В.Б.Калинин. *Кристаллография*, **23**, 703 (1978)
69. В.Б.Калинин, Б.И.Лазорьяк, С.Ю.Стефанович. *Кристаллография*, **25**, 264 (1983)
70. H.Kohler, H.Schulz. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1461 (1985)
71. H.Kohler, H.Schulz. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 23 (1986)
72. F.Cherkaoui, G.Villeneuve, C.Demals, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **65**, 293 (1986)
73. L.O.Hagman, P.Kierkegaard. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1822 (1968)
74. J.-M.Winand, A.Rulmoot, P.Tarte. *J. Solid State Chem.*, **107**, 351 (1993)
75. J.-M.Winand, A.Rulmoot, P.Tarte. *J. Solid State Chem.*, **93**, 341 (1991)
76. J.Gapalakrishnan, K.Kasturirangan. *Chem. Mater.*, **4**, 745 (1992)
77. S.Krimi, I.Mansouri, A.El Jazouli, J.P.Chaminade, P.Gravereau, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **105**, 561 (1993)
78. E.Fargin, I.Bussereau, R.Olazcuaga, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **112**, 176 (1994)

79. R.Masse. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **95**, 405 (1972)
80. M.Sugantha, U.V.Varadaraju, G.V.Subba Rao. *J. Solid State Chem.*, **111**, 33 (1994)
81. A.Boudjada, R.Parret. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser.C*, **281**, 31 (1975)
82. A.El Jazouli, J.L.Soubeyroux, J.M.Dance, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **65**, 351 (1986)
83. M.Alami Talbi, R.Brochu, C.Parent, L.Robardel, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **110**, 350 (1994)
84. D.K.Agrawal, V.S.Stubichn. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 99 (1985)
85. S.Y.Li Mage, D.K.Agrawal, H.A.McKinstry. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 232 (1987)
86. M.Alami Talbi, R.Brochu, C.Parent, L.Robardel, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **118**, 117 (1992)
87. M.Pintard-Screpel, F.D.Yvoire, F.Remy. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser.C*, **286**, 381 (1978)
88. А.Ногай, В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович, Р.Р.Шифрина, Ю.Н.Веневцев. *Журн. неорг. химии.*, **31**, 181 (1986)
89. C.Delmas, R.Olazuaga, F.Cherkaoui, R.Brochu, G.Le Flem. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser.C*, **287**, 169 (1978)
90. Б.И.Лазорьяк, В.А.Ефремов. *Журн. неорг. химии*, **32**, 652 (1987)
91. A.Benmoussa, M.M.Borel, A.Grandin, A.Leclaire, R.Raveau. *Ann. Chim.*, **14**, 181 (1989)
92. А.Ногай, В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович, Ю.Н.Веневцев. *Журн. неорг. химии*, **30**, 2939 (1985)
93. P.C.Yao, D.J.Fray. *Solid State Ion.*, **8**, 35 (1983)
94. A.Mbandza, E.Bordes, P.Courtine. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 251 (1985)
95. E.M.MaCarron, J.C.Calabrese, M.A.Subramanian. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 1421 (1987)
96. G.Le Polles, A.El Jazouli, R.Olazuaga, J.M.Dance. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 1171 (1987)
97. L.Monceaux, P.Courtine. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 233 (1991)
98. П.П.Мельников, Э.Кирога Каррильо, Х.Д.Каррильо Эгедеро, В.А.Ефремов, Л.Н.Комиссарова. *Докл. АН СССР*, **285**, 1134 (1985)
99. B.Dickens, L.W.Schroeder, W.E.Brown. *J. Solid State Chem.*, **10**, 232 (1974)
100. Б.И.Лазорьяк, С.Ю.Оралков, В.Н.Голубев, А.Н.Жданова. *Журн. неорг. химии*, **34**, 1710 (1989)
101. В.Н.Голубев, Б.И.Лазорьяк. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 576 (1991)
102. В.Н.Голубев, Б.Н.Витинг, О.Б.Догадин, Б.И.Лазорьяк, Р.Г.Азиев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 3037 (1990)
103. В.И.Лазорьяк, В.Н.Голубев, R.Salmon, C.Parent, P.Hagenmuller. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **26**, 455 (1989)
104. С.Ю.Оралков, Б.И.Лазорьяк, Р.Г.Азиев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 73 (1987)
105. O.V.Yanov, V.A.Morozov, B.N.Vieting, L.N.Ivanov, V.I.Lazoryak. *Mater. Res. Bull.*, **29**, 1307 (1994)
106. Б.И.Лазорьяк, С.В.Хойна, В.Н.Голубев, Р.Г.Азиев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1374 (1990)
107. В.И.Лазорьяк, Т.В.Струненкова, В.Н.Голубев, Е.А.Вовк, Л.Н.Иванов. *Mater. Res. Bull.*, (1995) in the press
108. Б.И.Лазорьяк, Р.Сальмон, К.Парент, П.Хагенмюллер, Б.Н.Витинг, А.Б.Ярославцев. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **31**, 406 (1990)
109. В.И.Лазорьяк, В.А.Морозов, М.С.Сафонов. *Mater. Res. Bull.*, **30**, 1269 (1995)
110. Б.И.Лазорьяк. Дис. д-ра. хим. наук, МГУ, Москва. 1992
111. S.Attaly, B.Vigouroux, M.Lenzi, J.Persia, *J. Catal.*, **63**, 456 (1980)
112. R.Guardia-Useche, J.Lenzi, M.Lenzi. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1-2), I-25 (1982)
113. М.М.Андрушкевич, В.В.Молчанов, Г.Н.Куцова, Л.М.Плясова, Г.С.Литвак, Р.А.Буянов, Г.Р.Котельников, Л.В.Струнникова. *Кинетика и катализ*, **21**, 1034 (1980)
114. М.М.Андрушкевич, Г.Р.Котельников, В.В.Молчанов, Г.Н.Куцова, А.В.Головин, Р.А.Буянов, Л.В.Струнникова. *Кинетика и катализ*, **21**, 1041 (1980)
115. J.-P.Bourgeois, M.Lenzi. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. C, Sci. Chim.*, **277**, 375 (1973)
116. М.С.Сафонов, Б.И.Лазорьяк, С.Б.Пожарский, С.Б.Дашков. *Докл. АН*, **338**, 633 (1994)
117. M.Ishida, D.Zheng, T.Akehata. *Energy*, **12**, 147 (1987)
118. Б.И.Лазорьяк. В кн. *Фундаментальные исследования материалов и процессов в веществе*. (Под ред. Ю.Д.Третьякова). Изд-во МГУ, Москва, 1994. С.54
119. В.А.Ефремов. *Успехи химии*, **59**, 1085 (1990)
120. R.W.Nurse, J.H.Welch, W.Gutt. *J. Chem. Soc.*, 1077 (1959)
121. W.Gutt. *Silicat. Ind.*, **27**, 285 (1962)
122. W.Fix, H.Heymann, R.Heinke. *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 346 (1969)
123. М.А.Бредиг. *Am. Mineral.*, **28**, 594 (1942)
124. R.L.Barrett, W.J.McCaughey. *Am. Mineral.*, **27**, 680 (1942)
125. Б.И.Лазорьяк, В.Н.Голубев, Р.Г.Азиев. *Кристаллография*, **33**, 1113 (1988)
126. Б.И.Лазорьяк, Б.Баатарсух, В.Н.Голубев, Р.Г.Азиев. *Хим. пром-сть*, (10), 604 (1991)
127. Б.Баатарсух, В.Н.Голубев, Б.И.Лазорьяк, Р.Г.Азиев. *Хим. пром-сть*, (11), 663 (1991)
128. Б.Баатарсух, Б.И.Лазорьяк, Р.Г.Азиев. *Вест. МГУ, Сер. 2, Химия*, **29**, 418 (1988)
129. Б.Баатарсух. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1988
130. В.Н.Голубев. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1988
131. В.Ф.Козак, В.И.Доманский, А.И.Бойкова, В.В.Илюхин, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **19**, 1179 (1974)
132. R.W.Nurse, J.H.Welch, W.A.Gutt. *Nature (London)*, **182**, 1230 (1958)
133. P.B.Moore, T.Araki. *Am. Mineral.*, **57**, 1355 (1972)
134. C.Calvo, R.Faggiani. *Can. J. Chem.*, **53**, 1849 (1975)
135. В.К.Трунов, В.А.Ефремов, Ю.А.Великодный. *Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов*. Наука, Ленинград, 1986
136. K.H.Jost, B.Ziemer, R.Seydel. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **33**, 1696 (1977)
137. W.Eysel, T.Wahn. *Z. Kristallogr.*, **131**, 322 (1970)
138. J.Barbier, B.G.Hyde. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Sci.*, **41**, 383 (1985)
139. M.Catti, G.Gazzoni, G.Ivaldi, G.Zanian. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Sci.*, **39**, 674 (1983)
140. M.Catti, G.Gazzoni, P.Ivaldi. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **39**, 29 (1983)
141. H.Saalfeld, K.H.Klaska. *Z. Kristallogr.*, **155**, 65 (1981)
142. M.Ben Amara, C.Parent, M.Vlasse, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **46**, 321 (1983)
143. M.Ben Amara, C.Parent, M.Vlasse, E.Antic-Fidancev, B.Piriou, P.Caro. *J. Less-Common. Met.*, **93**, 425 (1983)
144. S.Drai, R.Olazuaga, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **10**, 95 (1974)
145. A.W.Kolsi, M.Quarton, W.Freundlich. *J. Solid State Chem.*, **36**, 107 (1981)
146. C.W.By Struc, J.G.White. *Acta Crystallogr.*, **15**, 290 (1962)
147. G.Wallez, S.Jaulmes, A.Elfakir, M.Quarton. *J. Solid State Chem.*, **114**, 123 (1995)
148. R.Salmon, C.Parent, G.Le Flem. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 85 (1979)
149. M.Quarton, M.T.Oumba, W.Freundlich, A.W.Kolsi. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1063 (1984)
150. J.Moring, E.Kostiner. *J. Solid State Chem.*, **61**, 379 (1986)
151. M.-Th.Paques-Ledent. *Rev. Chim. Miner.*, **10**, 785 (1973)
152. G.M.Biggar. *Cement Concrete Res.*, **1**, 493 (1971)
153. U.Keppler. *Z. Kristallogr.*, **132**, 228 (1970)
154. J.Barbier, D.Maxin. *J. Solid State Chem.*, **116**, 179 (1995)
155. В.А.Ефремов, В.К.Трунов. *Докл. АН СССР*, **235**, 820 (1977)
156. П.В.Клевцов, Л.П.Козеева, В.И.Протасова, В.Ю.Харченко, Л.А.Глинская, Р.Ф.Клевцова, В.В.Бакакин. *Кристаллография*, **20**, 57 (1975)
157. Б.И.Лазорьяк, В.А.Ефремов. *Кристаллография*, **26**, 464 (1981)
158. О.В.Кудин, В.А.Ефремов, В.К.Трунов. *Журн. неорг. химии*, **26**, 2734 (1981)
159. В.А.Ефремов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1976
160. Р.Ф.Клевцова, Л.П.Глинская. *Докл. АН СССР*, **230**, 1337 (1976)
161. Б.И.Лазорьяк, В.А.Ефремов, П.Б.Фабричный, А.Р.Гижинский. *Докл. АН СССР*, **237**, 1354 (1977)
162. П.В.Клевцов, Л.П.Козеева, Р.Ф.Клевцова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **10**, 2234 (1974)
163. П.В.Клевцов, В.А.Винокуров. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **11**, 387 (1975)
164. Л.П.Козеева, И.Г.Констанчук, П.В.Клевцов. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **11**, 2096 (1975)

165. В.К.Трунов, Ю.А.Великодный. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **8**, 881 (1972)
166. K.Hartl, R.Braumgart. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **33**, 954 (1978)
167. М.В.Паромова, Л.Н.Лыкова, З.Я.Куликова, Л.М.Ковба. *Вест. МГУ, Сер. 2, Химия*, **18**, 79 (1977)
168. H.Schwarz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **345**, 230 (1966)
169. Л.Д.Исхакова, В.Е.Плющев, Л.А.Пережогина. *Журн. неорг. химии*, **16**, 1836 (1971)
170. H.Schwarz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **344**, 41 (1966)
171. В.К.Трунов, Л.Д.Исхакова, Н.Н.Соловьева. *Журн. неорг. химии*, **22**, 2005 (1977)
172. Н.Н.Бушуев, В.К.Трунов. *Докл. АН СССР*, **217**, 827 (1974)
173. I.P.Silvestre, A.Durif. *J. Solid State Chem.*, **24**, 97 (1978)
174. S.C.Abrahams, J.L.Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **45**, 2745 (1966)
175. Б.И.Лазорьяк. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1982
176. Л.М.Плясова, Р.Ф.Клевцова, С.В.Борисов, Л.М.Кефели. *Докл. АН СССР*, **167**, 84 (1966)
177. P.C.Christidis, P.J.Rentzeperis. *Z. Kristallogr.*, **141**, 233 (1975)
178. R.Perret, B.Rosso, J.Loriers. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **7**, 2698 (1968)
179. L.Bennouna, S.Arsalane, R.Brochu, M.R.Lee, J.Chassaing, M.Quarton. *J. Solid State Chem.*, **114**, 224 (1995)
180. A.Clearfield, B.D.Roberts, M.A.Subramanian. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 219 (1984)
181. M.Sljukic, B. Matkovic, B.Prodic, D.Anderson. *Z. Kristallogr.*, **130**, 148 (1969)
182. A.Zemman, J.Zemman. *Acta Crystallogr.*, **10**, 409 (1957)
183. Р.Г.Сизова, В.А.Блинов, А.А.Воронков, В.В.Илюхин, Н.Н.Белов. *Кристаллография*, **26**, 293 (1981)
184. Б.И.Лазорьяк, Т.В.Стрункова, С.Ю.Оралков, Б.Н.Витинг. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2044 (1989)
185. Б.И.Лазорьяк, Л.Н.Иванов, Т.В.Стрункова, В.Н.Голубев, Б.Н.Витинг. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **26**, 341 (1990)
186. Б.Н.Витинг. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1990
187. P.V.Moore, J.Shen. *Am. Mineral.*, **68**, 996 (1983)
188. Б.И.Лазорьяк, Б.Н.Витинг, П.Б.Фабричный, Л.Фурнес, Р.Сальмон, П.Хагенмюллер. *Кристаллография*, **35**, 837 (1990)
189. Б.И.Лазорьяк, Б.Н.Витинг, П.Б.Фабричный, Л.Фурнес, Р.Сальмон, П.Хагенмюллер. *Кристаллография*, **35**, 1403 (1990)
190. R.Gopal, C.Calvo. *Can. J. Chem.*, **49**, 1036 (1971)
191. R.Gopal, C.Calvo. *Z. Kristallogr.*, **137**, 67 (1971)
192. R.Gopal, C.Calvo, J.Ito, W.K.Sabine. *Can. J. Chem.*, **52**, 1155 (1974)
193. E.Kostiner, J.R.Rea. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **32**, 250 (1976)
194. L.W.Schroeder, B.Dickens, W.E.Brown. *J. Solid State Chem.*, **22**, 253 (1977)
195. А.А.Каминский. *Лазерные кристаллы*. Наука, Москва, 1975
196. Н.У.-П.Нонг, К.Двигт. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 775 (1974)
197. Н.У.-П.Нонг. *Mater. Res. Bull.*, **10**, 1105 (1975)
198. T.Yamada, K.Otsuka, J.Nakano. *J. Appl. Phys.*, **45**, 5096 (1974)
199. Е.В.Васильев, А.А.Евдокимов, В.А.Ефремов, Б.И.Лазорьяк, В.Ф.Популовский, Р.К.Свиридова, А.Ф.Солоха, В.К.Трунов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **29**, 846 (1978)
200. Н.У.-П.Нонг, К.Двигт. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1661 (1974)
201. M.Mesnaoui, M.Maazaz, Zhang Jin Chao, C.Parent, R.Olazcuage, G.Le Flem, P.Hagenmuller. *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 338 (1987)
202. C.Parent. ThD. L'Universite de Bordeaux, France, 1980
203. C.Parent, P.Bochu, A.Daoudi, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **43**, 190 (1982)
204. J.Fava, A.Perrin, J.C.Bourcet, R.Salmon, C.Parent, G.Le Flem. *J. Lumin.*, **18/19**, 389 (1979)
205. C.Parent, G.Le Flem, M.Et-Tabirou, A.Daoudi. *Solid State Commun.*, **37**, 857 (1981)
206. C.Parent, J.Fava, R.Salmon, G.Le Flem, P.Hagenmuller. *Solid State Commun.*, **35**, 451 (1980)
207. B.Elouadi, L.Elammari, J.Ravez. *Ferroelectrics*, **56**, 17 (1984)
208. В.С.Урусов, Л.С.Дубровский. *ЭВМ-Моделирование структуры и свойств минералов*. МГУ, Москва, 1989

DESIGN OF INORGANIC COMPOUNDS WITH TETRAHEDRAL ANIONS

B.I.Lazoryak

Chemistry Faculty, Lomonosov Moscow State University

119899 Moscow, Vorob'evy gory, Russian Federation, Fax +7(095)939-0171

Some aspects in simulating compositions and properties of inorganic compounds with tetrahedral anions are considered on the basis of crystal-chemical data. Analysis of six structural types (glaserite, β - K_2SO_4 , bredigite, palmierite, NASICON, and whitlockite) was used to suggest a possible algorithm for application of crystal-chemical data to simulating composition, structure, and properties of new compounds. The significance of such data for solving various problems in material technology is demonstrated.

Bibliography — 208 references.

Received 28th July 1995