

УДК 548.736

**КОГЕРЕНТНАЯ СБОРКА В РЯДЕ СТРУКТУР  
С КЛАСТЕРАМИ ТЯЖЕЛЫХ КАТИОНОВ****С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

*Статья поступила 5 февраля 2014 г.*

Методом кристаллографического анализа проанализированы взаимные упаковки кластерных группировок в структурах  $\text{KNa}_{23}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{48}[\{\text{Rh}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]$  (I),  $(\text{NH}_4)_2[\text{H}_3\text{Mo}_5\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$  (II),  $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (III). Установлено, что все тяжелые катионы кластеров располагаются вблизи узлов единых для кристалла подрешеток. При этом обеспечивается когерентная сборка фрагментов структуры, поскольку и взаимная ориентация фрагментов, и интервалы между ними определены единой катионной подрешеткой.

**Ключевые слова:** когерентная сборка (coherence-assembly), кристаллографический анализ, кластерные группировки, катионная подрешетка, полианионы с W и Mo.

**ВВЕДЕНИЕ**

В [ 1 ] было предложено ввести понятие когерентной сборки (coherence-assembly) для кристаллических структур, состоящих из обособленных строительных единиц — блоков с прочными химическими связями внутри блока и упорядоченной (симметричной) геометрией атомных позиций в них. Суть когерентной сборки состоит в том, что при образовании кристалла упорядоченности отдельных блоков коррелируют между собой. Эта корреляция осуществляется путем согласования позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей — кристаллографических плоскостей (*hkl*) — во всем объеме кристалла [ 2 ]. Ранее когерентная сборка была зафиксирована в структурах с полианионами типа Кеггина, паравольфрамат-ионами и др., а также в структурах гетерополиниобатов [ 1 ], большое разнообразие которых было представлено в [ 3 ].

Настоящая работа продолжает кристаллографический анализ структур с крупными стабильными атомными группировками разного состава и формы. Одна из задач — показать, что в образовании каждой конкретной кристаллической структуры кроме химических взаимодействий, организующих для атомов "ближний" порядок, действуют силы, создающие порядок дальний, т.е. собственно кристаллическое состояние. В соответствии с механико-волновой концепцией [ 2 ] результаты действия этих сил проявляются в наличии интенсивных рентгеновских рефлексов в области  $1,5 < d_{hkl} < 4,5 \text{ \AA}$ . В соединениях с тяжелыми катионами именно здесь проявляют себя плотноупакованные катионами плоскости (*hkl*), образующие главный "силовой скелет" структуры [ 2 ].

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ  $\text{KNa}_{23}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{48}[\{\text{Rh}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]$  (I)**

Расшифровка этой структуры (далее структура I), имеющей симметрию  $P\bar{1}$  ( $Z=1$ ,  $a=12,441$ ,  $b=13,799$ ,  $c=14,621 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=98,835$ ,  $\beta=104,179$ ,  $\gamma=103,04^\circ$ ,  $V=2312 \text{ \AA}^3$ ), опублико-

Т а б л и ц а 1

Структура I. Плоскости  $(hkl)$  с максимальным заполнением катионами W и Rh ( $F_k > 800$ ),  $1,5 \leq d_{hkl} \leq 4,0 \text{ \AA}$

$hkl$	$d_{hkl}$	$F_k$	$hkl$	$d_{hkl}$	$F_k$	$hkl$	$d_{hkl}$	$F_k$
$2\bar{3}3$	3,03	810	$213$	2,90	1160	$\bar{1}\bar{1}6$	1,77	1008
$222$	2,98	820	$0\bar{5}1$	2,69	920	$\bar{6}16$	1,76	812
$\bar{1}\bar{1}5$	2,92	910	$2\bar{4}4$	2,44	830	$\bar{2}83$	1,56	817

вана в [4] вместе с кристаллохимическим анализом и деталями синтеза. Практика кристаллографического анализа [2] показывает, что определяющим облик структуры будет взаимное расположение тяжелых атомов Rh и W, поэтому были рассчитаны амплитуды рассеяния рентгеновских лучей только для этих атомов. Их относительная величина характеризует степень упорядочения атомов данной системой кристаллографических плоскостей  $(hkl)$  — максимальна, когда центры всех атомов точно на плоскостях. В табл. 1 представлены плоскости  $(hkl)$  с максимальными значениями  $F_{hkl}$ , среди которых выделяется  $(213)$  как наиболее плотноупакованная катионами Rh и W. Чтобы оценить характер расположения атомов в этой плоскости, удобно сделать переход от стандартной элементарной ячейки структуры к "развернутой", в которой одной из граней будет плоскость  $(213)$  [2]. Рис. 1 поясняет схему такого перехода от трансляций  $a, b, c$  к  $A, B, C$  ( $A = 3b - c$ ,  $B = -a + 2b$ ,  $C = b$ ). Координаты атомов в новой элементарной ячейке были рассчитаны с помощью программы КАП-ПЛАТС [5] (она выбрала другую установку:  $A' = -B$ ,  $B' = B - A$ ,  $C' = C$ ).

Проекция атомов на плоскость  $(213)$  — в новой ячейке это будет  $(001)$  — приведены на рис. 2. Отклонения атомов от плоскости проекции незначительны (в среднем  $\pm 0,1 \text{ \AA}$ ), и, следовательно, можно считать, что плоскости  $(213)$ , концентрируя на себе тяжелые атомы по всему кристаллу, определяют облик структуры, его "скелет".

В иных направлениях позиции атомов упорядочены другими системами кристаллографических плоскостей. На рис. 2 показаны сечения плоскости  $(213)$  "сильными" (см. табл. 1)

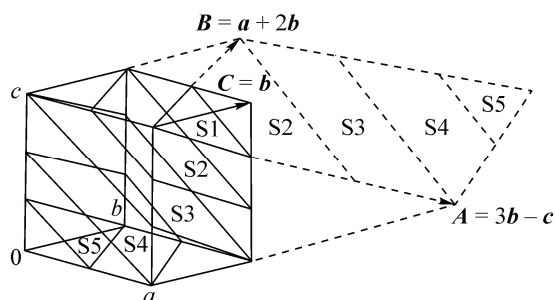
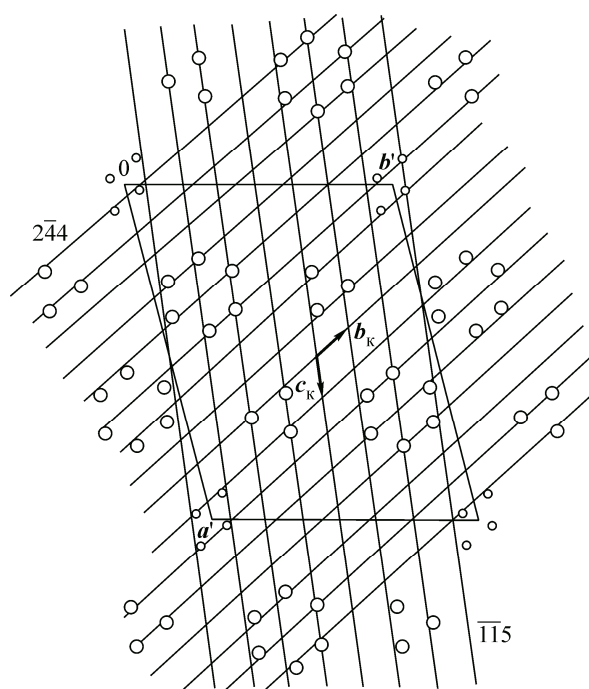


Рис. 1 (слева). Структура I. Сечения элементарной ячейки семейством кристаллографических плоскостей  $(213)$ : два треугольника ( $S_1$  и  $S_5$ ), две трапеции ( $S_2$  и  $S_4$ ) и параллелограмм ( $S_3$ ).

Штриховыми линиями показано, как получается "развернутая" ячейка на плоскости  $(213)$ , основание которой с трансляциями  $A$  и  $B$  включает все эти сечения; третья трансляция  $C = b$

Рис. 2 (справа). Структура I. Проекция катионов W и Rh на плоскость  $(213)$  и сечения этой проекции двумя другими координатными плоскостями катионной подрешетки:  $(\bar{1}\bar{1}5)$  и  $(2\bar{4}4)$



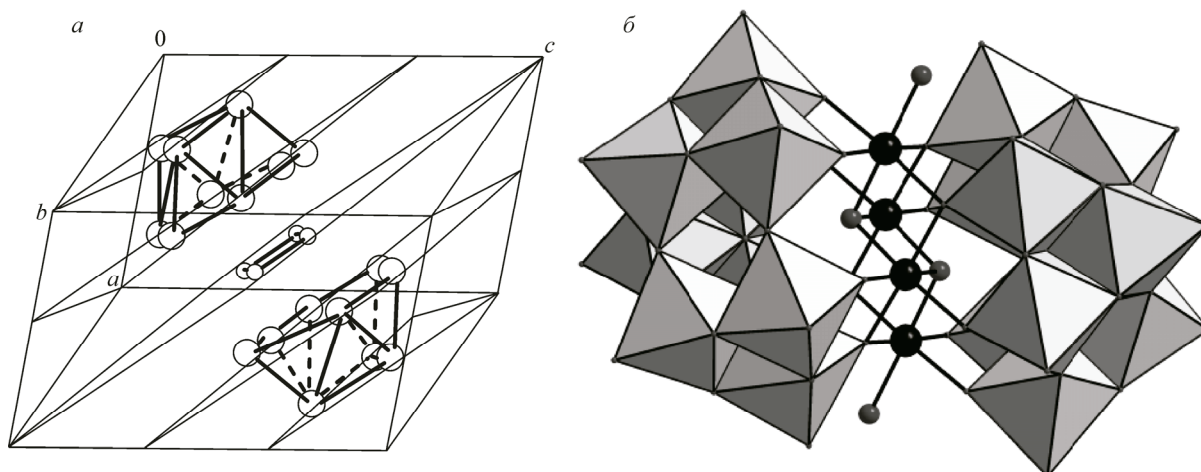


Рис. 3. Структура I: расположение катионов W и Rh полианиона  $[\{\text{Rh}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]$  в сечениях элементарной ячейки плоскостями  $(2\ 1\ 3)$  (а); общий вид полианиона  $[\{\text{Rh}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]$  из [ 4 ] (б)

плоскостями  $(\bar{1}\ \bar{1}\ 5)$  и  $(2\ \bar{4}\ 4)$ . Можно констатировать, что все атомы Rh и W достаточно близки к точкам пересечения этих трех семейств кристаллографических плоскостей. Иными словами, имеет место псевдотрансляционная подрешетка ("силовой скелет" [ 2 ]) для тяжелых атомов, параметры которой — а это минимальный по объему параллелепипед, высекаемый плоскостями  $(2\ 1\ 3)$ ,  $(\bar{1}\ \bar{1}\ 5)$  и  $(2\ \bar{4}\ 4)$  — рассчитанные по [ 6 ] будут:

$$\begin{aligned} a_{\kappa} &= 1/4a + 7/32b + 3/32c = 3,62 \text{ \AA}, \quad \alpha_{\kappa} = 125,03^{\circ}; \\ b_{\kappa} &= -1/4a + 1/32b + 5/32c = 4,34 \text{ \AA}, \quad \beta_{\kappa} = 102,23^{\circ}; \\ c_{\kappa} &= 1/8a - 13/64b - 1/64c = 3,50 \text{ \AA}, \quad \gamma_{\kappa} = 109,61^{\circ}. \end{aligned}$$

Чтобы представить, как расположен в пространстве сложный полианион  $[\{\text{Rh}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \times (\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]$ , вернемся к стандартной ячейке. На рис. 3, а приведены ее сечения плоскостью  $(2\ 1\ 3)$  с позициями атомов Rh и W в этих плоскостях. Выделены ромбы атомов Rh и обращенные к ним "граненые чаши" из девяти атомов W. Для сравнения рядом фрагмент структуры из [ 4 ] (см. рис. 3, б). Совершенно очевидна роль плоскостей  $(2\ 1\ 3)$  и центра симметрии в упаковке главных элементов, обеспечивающих их когерентность. Можно предположить, что когерентность (а именно, параллельные слои толщиной  $d_{2\ 1\ 3} = 2,90 \text{ \AA}$ ) была подготовлена еще при образовании изолированного комплекса, где плоскости  $3\text{W}$  — треугольников,  $6\text{W}$  — шестиугольников и  $4\text{Rh}$  — ромбов были уже параллельны и разделены одинаковыми интервалами. Тогда это следует считать первым этапом кристаллизации. Далее оставалось только выстроить все комплексы так, чтобы данные плоскости стали "сквозными" для всего кристалла.

Позиции связанных с W и Rh анионов определяют их координационные взаимодействия, остальные же анионы, молекулы воды, катионы K и Na располагаются в пространстве, представленном им когерентной упаковкой полианионов. Можно предположить, что их общее количество будет влиять на компактность упаковки полианионов, дискретно меняя интервалы между ними.

#### АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ $(\text{NH}_4)_2[\text{H}_3\text{Mo}_5\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (II)

Данная структура ( $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 23,5637$ ,  $c = 26,9055$ ,  $V = 13175 \text{ \AA}^3$  [ 7 ], далее структура II) взята как высокосимметричная с весьма сложной конструкцией полианиона, состав которого записан в квадратных скобках формулы. Было предположено, что ее архитектуру будет определять конфигурация тяжелых атомов V и Mo. В табл. 2 собраны сведения о кристаллографических плоскостях с интенсивными отражениями  $F_{hkl}$ , рассчитанными только для атомов Mo и V. В интересующей нас области значений  $d_{hkl}$  на роль "скелетной плоскости" однозначно

Т а б л и ц а 2

Структура II. Плоскости (hkl) с максимальным заполнением катионами Mo и V ( $F_k > 1000$ ),  $d_{hkl} \geq 1,5 \text{ \AA}$

hkl	$d_{hkl}$	$F_k$	hkl	$d_{hkl}$	$F_k$	hkl	$d_{hkl}$	$F_k$
0 0 2	13,45	1380	0 4 8	2,81	1110	0 11 3	1,82	1010
0 6 1	3,37	1080	$\bar{2}$ 6 7	2,72	1150	$\bar{3}$ 13 0	1,73	1030
$\bar{3}$ 7 3	3,14	1030	$\bar{2}$ 9 0	2,40	1100	0 12 0	1,70	1370
0 4 7	3,07	1130	$\bar{2}$ 6 9	2,36	1160	0 0 16	1,68	2880
$\bar{4}$ 8 0	2,95	2630	$\bar{5}$ 10 0	2,36	1020	0 11 7	1,67	1070

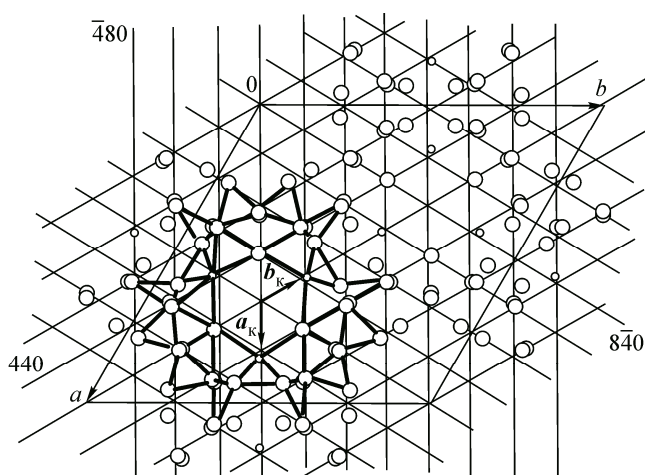
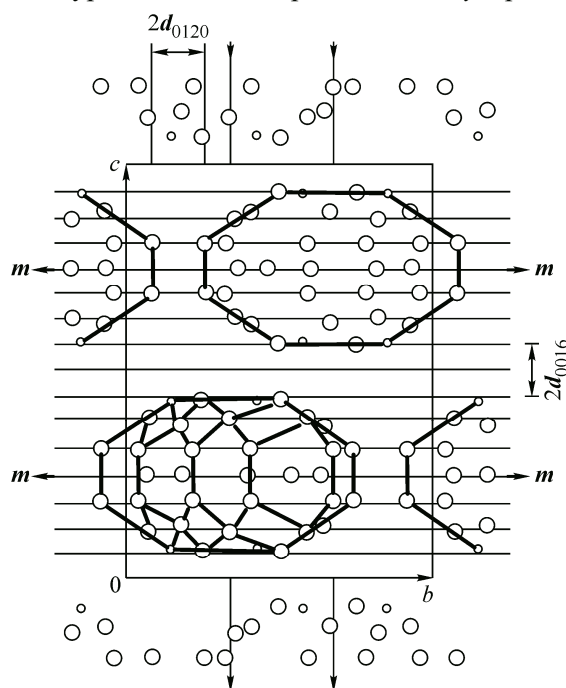


Рис. 4. Структура II. Проекция позиций катионов Mo (большие кружки) и V на плоскость  $xy$ .

Показана сетка узлов пересечений кристаллографических плоскостей (4 4 0), ( $\bar{4}$  8 0) и ( $8\bar{4}$  0) — тонкие линии, контакты катион—катион в одном из двух кластеров — жирные линии

претендует ( $\bar{4}$  8 0), которая имеет два симметричных аналога: (4 4 0) и ( $8\bar{4}$  0). Действительно, в  $xy$ -проекции позиции V и Mo близки к точкам пересечений этих трех эквивалентных плоскостей, параллельных в структуре II оси  $c$  (рис. 4). В элементарной ячейке два полианиона на разных уровнях по  $z$ -координате и в  $xy$ -проекции они частично перекрываются, но эффект когерентного упорядочения позиций V и Mo



обоих полианионов кристаллографическими плоскостями, проходящими через весь кристалл, т.е. эффект когерентной сборки, не вызывает сомнения. В направлении, перпендикулярном к главной оси симметрии, когерентность диктует "сильная" плоскость (0 0 16), обеспечивая по оси  $z$  интервал между катионами соседних полианионов, равный  $2d_{0016}$  (рис. 5).

Отметим также, что интервалы между полианионами, находящимися на одном уровне по  $z$ -оси, здесь равны  $2d_{0120}$ . Плоскость (0 12 0)

Рис. 5. Структура II. Проекция позиций катионов Mo и V на плоскость  $yz$ .

Тонкие линии — кристаллографические плоскости (0 0 16). Жирными линиями выделены контакты катион—катион в одном из кластеров  $[\text{Mo}_5\text{V}_6]$ , для остальных обозначены границы. Плотнупакованные катионные плоскости (0 12 0) не показаны

представляет собой "векторную" сумму плоскостей  $(\bar{4} 8 0)$  и  $(4 4 0)$ , т.е. этот интервал — следствие упорядочения рассмотренными выше плоскостями. Можно предполагать, что еще до образования кристаллической структуры полианионы уже имели симметричную структуру с упорядочением атомов в параллельных плоскостях с интервалом  $\sim d_{440}$ , связанных тройной осью симметрии и перпендикулярной ей зеркальной плоскостью. Важно, что упаковка их в кристалл произошла с превращением этих локальных упорядочений в единые для кристалла и с образованием между фрагментами структуры интервалов, кратных межплоскостным расстояниям.

Как и в структуре **I**, катионы V и Mo образуют псевдотрансляционную подрешетку, определяемую точками пересечений кристаллографических плоскостей  $(4 4 0)$ ,  $(\bar{4} 8 0)$ ,  $(0 0 16)$ . Рассчитанные по [6] параметры подрешетки таковы:

$$\begin{aligned} a_k &= 1/6a + 1/12b = 3,40 \text{ \AA}, \alpha_k = 90^\circ; \\ b_k &= -1/12a + 1/12b = 3,40 \text{ \AA}, \beta_k = 90^\circ; \\ c_k &= 1/16c = 1,68 \text{ \AA}, \gamma_k = 120^\circ. \end{aligned}$$

### АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (III)

Недавно расшифрованная моноклинная структура **III** ( $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 12,5435$ ,  $b = 12,1544$ ,  $c = 18,8080 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,44^\circ$  [8]) имеет в элементарной ячейке два паравольфрамат-иона  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ , когерентные упаковки которых в других структурах ранее нами анализировались [9]. В соответствии с процедурой кристаллографического анализа были рассчитаны структурные амплитуды по координатам всех катионов и наиболее интенсивные, претендующие на роль "скелетных", представлены в табл. 3. В интересной нам области  $d_{hkl}$  нет сильно выделяющихся кристаллографических плоскостей, но привлекает внимание то, что все три порядка отражений —  $(1 0 1)$ ,  $(2 0 2)$  и  $(3 0 3)$  — попали в таблицу, причем  $(3 0 3)$  вообще самое интенсивное. На рис. 6 показаны проекции позиций катионов на плоскость  $xz$  и следы пересечений ее плоскостями  $(3 0 3)$ .

В стандартной конфигурации паравольфрамат-иона [9] для атомов W выделяются три катионные плоскости: средняя, пересекающая две тройки связанных ребрами  $\text{WO}_6$ -октаэдров, и две соседних с ней, в которых по треугольнику из W-атомов (рис. 7). Эти плоскости в структуре **III** имеют существенное отклонение от кристаллографических плоскостей  $(3 0 3)$ , но, как видно из рис. 6, последние, тем не менее, концентрируют в себе и W, и Sr, задавая такую ориентацию паравольфрамат-иона, при которой все его 12 атомов W оказываются на двух соседних плоскостях  $(3 0 3)$ . Двойные слои плоскостей  $(3 0 3)$  переложены одиночными плоскостями, содержащими только катионы Na, так что катионные слои тяжелых W и Sr отделены друг от друга интервалом в  $2d_{303}$ . Таким образом, когерентная упаковка паравольфрамат-ионов в структуре **III** в  $xz$ -проекции жестко задается "скелетными" плоскостями  $(3 0 3)$ .

Для анализа упаковки в других направлениях была сделана проекция позиции катионов двойного слоя на диагональную плоскость  $(1 0 \bar{1})$ , вдоль направления  $[101]$  (рис. 8). На роль "скелетных" плоскостей для этой проекции можно взять плоскости  $(\bar{1} \bar{4} 1)$  и  $(\bar{4} \bar{1} 4)$  из табл. 3,

Т а б л и ц а 3

Структура **III**. Плоскости  $(hkl)$  с максимальным заполнением катионами W, Sr, Na ( $F_k > 700$ ),  $d_{hkl} > 2,30 \text{ \AA}$

$hkl$	$d_{hkl}$	$F_k$	$hkl$	$d_{hkl}$	$F_k$	$hkl$	$d_{hkl}$	$F_k$
1 0 1	10,14	859	$\bar{3} \bar{3} 1$	2,89	708	$\bar{4} 1 \bar{4}$	2,62	731
2 0 2	5,07	705	$\bar{1} 3 5$	2,71	876	4 3 0	2,48	808
3 0 3	3,38	943	2 1 6	2,67	771	$\bar{4} \bar{2} 4$	2,45	706
3 2 1	3,35	767	4 2 2	2,63	877	0 5 2	2,35	809
$\bar{1} \bar{4} 1$	2,92	702						

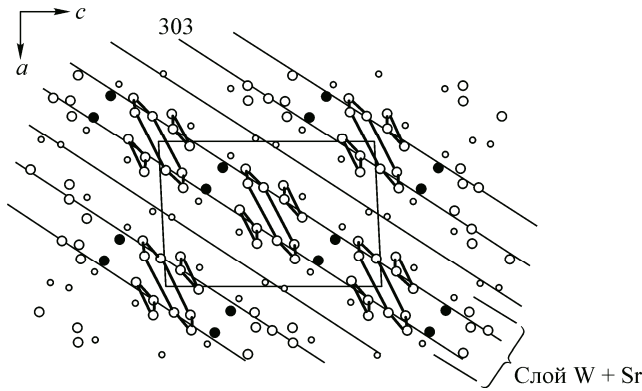


Рис. 6. Структура III. Проекция позиций катионов Na, Sr, W на плоскость  $xz$ .

Выделены фрагменты  $12W$ , позиции Sr (черные кружки) и Na (малые кружки). Показана концентрация тяжелых катионов на двух соседних сечениях ячейки плоскостями  $(3\ 0\ 3)$  и разделяющие эти слои плоскости с атомами Na

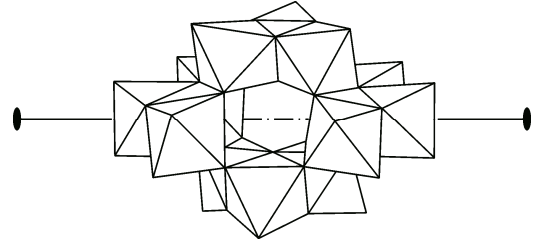


Рис. 7. Общий вид паравольфрамат-иона

поскольку из сильных только они параллельны направлению проектирования. Так как в структуре имеется плоскость скользящего отражения  $n$ , перпендикулярная оси  $b$ , у этих плоскостей есть эквиваленты  $(\bar{1}\ 4\ 1)$  и  $(\bar{4}\ 1\ 4)$ , которые на равных правах участвуют в упорядочении катионов.

Как элемент симметрии, сокращающей число степеней свободы атомного ансамбля [2], плоскость  $n$  выгодна для стабильности структуры, но, размножая "скелетные" плоскости, она усложняет задачу упорядочения ими позиций атомов. На рис. 8 показаны все четыре системы кристаллографических плоскостей и проекции катионов. Например, катионы левого фрагмента  $[12W]$  (см. рис. 8) упорядочены почти идеально плоскостями  $(\bar{1}\ 4\ 1)$ . Плоскость  $n$  переводит этот фрагмент в один из центральных, а, соответственно, и плоскости  $(\bar{1}\ 4\ 1)$  в  $(\bar{1}\ \bar{4}\ 1)$ , которые уже в меньшей степени демонстрируют упорядочение катионов исходного фрагмента  $[12W]$ . Из общих соображений следует, что катионы будут занимать позиции в местах, где узлы обеих

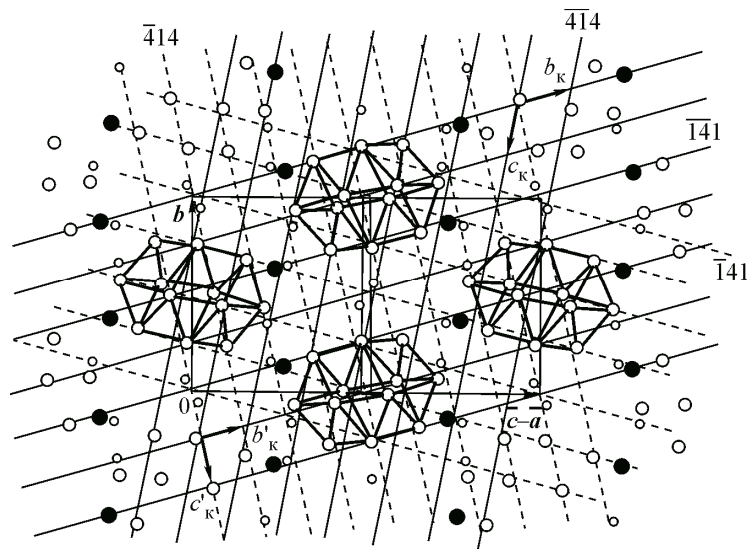


Рис. 8. Структура III. Проекция вдоль  $[101]$  позиций двойного слоя катионов на плоскость  $(1\ 0\ 1)$ . Выделены фрагменты  $12W$  и показаны сечения проекции плоскостями  $(\bar{1}\ 4\ 1)$ ,  $(\bar{1}\ 4\ 1)$ ,  $(\bar{4}\ 1\ 4)$  и  $(\bar{4}\ 1\ 4)$ , концентрирующими позиции тяжелых катионов W и Sr

сеток  $(\bar{1} 4 1)$  с  $(\bar{4} 1 4)$  и  $(\bar{1} \bar{4} 1)$  с  $(\bar{4} \bar{1} 4)$  близки друг к другу, что как будто бы имеет место на рис. 8.

Не анализируя упорядочение катионов другими плоскостями табл. 3 — из-за их ориентаций это сделать сложнее — имеем достаточно доказательств когерентного упорядочения фрагментов [12W] в плоскости двойного слоя из плоскостей  $(3 0 3)$ . Надо добавить, что катион Sr, который не входит в жесткую геометрию катионов W из паравольфрамат-ионов, также подчиняется системе упорядочения, созданной когерентной упаковкой фрагментов [12W]. В отличие от предыдущих структур, собственная симметрия паравольфрамат-иона не задавала однозначно направления плоскости когерентной упаковки катионов. В заключение приведем параметры катионных подъячеек для двух вариантов выбора "скелетных" плоскостей:  $(3 0 3)$ ,  $(\bar{4} \bar{1} 4)$ ,  $(\bar{1} \bar{4} 1)$  с псевдогексагональной и  $(3 0 3)$ ,  $(\bar{4} 1 4)$ ,  $(\bar{1} \bar{4} 1)$  — с псевдотетрагональной:

$$\begin{aligned} a_{\kappa} &= 1/6a + 1/6c = 3,66 \text{ \AA}, \quad \alpha_{\kappa} = 118,1^{\circ}; \\ b_{\kappa} &= -2/15a + 1/15b + 2/15c = 3,20 \text{ \AA}, \quad \beta_{\kappa} = 95,13^{\circ}; \\ c_{\kappa} &= 1/30a - 4/15b - 1/30c = 3,33 \text{ \AA}, \quad \gamma_{\kappa} = 68,14^{\circ}; \\ a'_{\kappa} &= 1/6a + 1/6c = 3,66 \text{ \AA}, \quad \alpha'_{\kappa} = 91,23^{\circ}; \\ b'_{\kappa} &= -2/17a + 1/17b + 2/17c = 2,82 \text{ \AA}, \quad \beta'_{\kappa} = 84,87^{\circ}; \\ c'_{\kappa} &= -1/34a - 4/17b + 1/34c = 2,94 \text{ \AA}, \quad \gamma'_{\kappa} = 68,14^{\circ}. \end{aligned}$$

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ трех структур показывает различный баланс взаимодействий локальных и дальнедействующих факторов при образовании кристаллов. Вероятно, последние уже принимают участие в сборке первичных "строительных" блоков, т.е. ассоциаций координационных полиэдров катионов, повышая их локальную симметрию. Линейные и плоскостные фрагменты затем объединяются в проходящие через весь кристалл плоскости. Механизм упорядочения для данных структур определяют тяжелые катионы и, благодаря этому, понять его проще, чем в ситуациях, когда в нем участвуют в равной степени разные группы атомов.

Псевдотрансляционные подрешетки тяжелых атомов с большим количеством вакантных узлов, приходящихся на прослойки из легких и нейтральных "наполнителей", обеспечивают когерентные упаковки этих казалось бы изолированных друг от друга фрагментов, включая в общую пространственную решетку, по возможности, и других участников (атомы Rh в структуре I, Sr и часть Na в структуре III). Представляет особый интерес наличие в структуре III плоскостей скользящего отражения и их роль в упорядочении катионов. Ранее похожий случай у нас был при анализе структуры AgTlTe [10]. Присутствие такой симметрии по факту уменьшает степень упорядочения атомов кристаллографическими плоскостями, поскольку эта симметрия особым образом размножает и кристаллографические "скелетные" плоскости, вынуждая атомы занимать позиции с учетом уже всего набора этих плоскостей.

Авторы благодарят С.А. Адонина и М.Н. Соколова за представленную информацию по структуре I и интерес к данной работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 500 – 504.
2. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
3. Nyman M. // Dalton Transact. – 2011. – **40**. – P. 8049 – 8058.
4. Sokolov M.N., Adonin S.A., Abramov P.A. et al. // Chem. Commun. – 2012. – **48**, 1.53. – P. 6660 – 6668.
5. Близинок Н.А., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 2. – С. 145 – 165.
6. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С.1013 – 1018.
7. Lutz H.D., Nagel R., Mason S.A. et al. // J. Sol. State Chem. – 2002. – **168**. – P. 199 – 205.
8. Радио С.В., Гумерва Н.И., Баумер В.Н. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 1. – С. 104 – 110.
9. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 4. – С. 732 – 738.
10. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 5. – С. 910 – 917.