

О. И. Сийдра, С. В. Кривовичев, В. Денмайер¹

МЕТОД КВАДРАТНЫХ ЯЧЕЕК КАК СПОСОБ ОПИСАНИЯ ТОПОЛОГИИ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРОИЗВОДНЫХ ОТ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО РЬО (литаргит)²

Оксогоалогениды двухвалентного свинца, имеющие слоистую структуру, являются важным классом неорганических соединений и минералов. К определяющим кристаллохимическим факторам относится наличие неподеленной пары электронов у Pb^{2+} . С химической точки зрения, весьма интересен факт вхождения в структуру этих соединений достаточно широкого спектра химических элементов (As, Sb, V, Mo, W, P, Si, I и т. д.). При этом баланс заряда обеспечивается атомами галогенов (Cl или Br), которые располагаются в межслоевом пространстве или в полостях PbO-слоев.

К минералам, производным от PbO, относятся надорит, торикосит, мерeadит, паркинсонит, комбатит, салинит, бликсит и симезит [1–7]. В природе оксогоалогениды свинца встречаются не часто. Как правило, они приурочены к зонам окисления рудных (Pb, Zn, Mn, Cu) месторождений (Элура Майн (Elura Mine) и Брокен Хилл (Broken Hill), Австралия; Лангбан (Långban), Швеция; Мендип Хиллс (Mendip Hills) и карьер Мерехэд (Merched Quarry), Великобритания; Манхан Майнс (Manhan Mines), США). В ассоциации с оксогоалогенидами часто встречаются церуссит, гематит, сфалерит, сидерит, халькопирит, миллерит, тетраэдрит, кварц и кальцит.

В зависимости от физико-химических условий соединения свинца могут образовывать твердые растворы или присутствовать в виде самостоятельных минеральных фаз. Устойчивость этих фаз и их способность к миграции в условиях окружающей среды весьма важна с экологической точки зрения (добавки в машинное топливо, применявшиеся на протяжении XX в.; продукты окисления Pb-содержащих батарей и аккумуляторов; отвалы пород при разработке свинцовых месторождений) [8, 9]. Потому необходимо изучение свойств оксохлоридов и оксобромидов свинца и поведения их в различных средах, которое невозможно без понимания кристаллической структуры.

Рассматриваемый класс соединений широко применяется. Так, твердофазные хлоридные ионные проводники используются как электролиты для гальванических хлорных сенсоров, а также для электрохимических реакторов при проведении хлорирующих и дехлорирующих реакций [10]. На основе оксогоалогенидов свинца возможно получить наноматериалы [11]. Интересно, что, по данным работы [12], на поршнях всех вышедших из строя двигателей самолетов, потерпевших крушение в Австралии, обнаружены оксобромиды свинца. В ювелирной промышленности оксохлориды свинца из-за высокого показателя преломления и низкой температуры плавления играют важную роль как заполнители полых каналов в алмазах, получаемых при выжигании лазером включений, ухудшающих характеристики камней [13].

Для описания тетраэдрических слоев, состоящих из OPb_4 , предлагается использовать подход, впервые примененный С. В. Кривовичевым и др. [14]. Тетраэдр OPb_4 схематически обозначается как квадрат (рис. 1, I–III). Цифра в квадрате отвечает номеру атома кислорода,

¹ Кильский университет, г. Киль, Германия (Institut für Geowissenschaften, Universität zu Kiel, Olshausenstrasse 40, 24118, Kiel, Germany).

² Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований ННИО (грант № 06-05-04000-ННИО-а) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП № 2.1.1.3077).

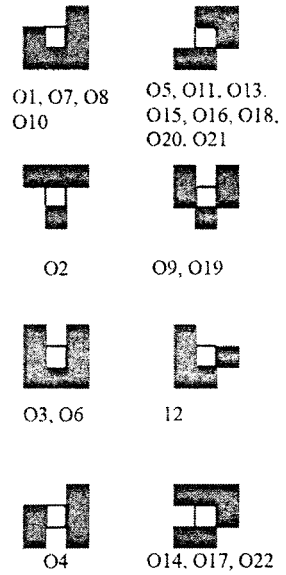
© О. И. Сийдра, С. В. Кривовичев, В. Денмайер, 2006

I

A

13	7	16		13	22	21	1	14		9	4	12	20			
		20	12	4	9		14	1	21	22	13		16	7	15	
		10	6		17	3	5			8	8		5	3	17	
18	11	11	18	19	15	7	16			18	22	21	1	14	9	
6	10			2			20	12	4	9		14	1	21	22	13
12	20			2			10	6		17	3	5			8	8
	16	7	15	19	18	11	11	18	19	15	7	16			13	22
	5	3	17		6	10			2			20	12	4	9	
1	14		9	4	12	20			2			10	6		17	3
1	21	22	13			16	7	15	19	18	11	11	18	19	15	7
		8	8			5	3	17		6	10				2	
		13	22	21	1	14		9	4	12	20				2	
12	4	9		14	1	21	22	13			16	7	15	19	18	11
6		17	3	5			8	8			5	3	17		6	10
18	19	15	7	16			13	22	21	1	14		9	4	12	20
	2			20	12	4	9		14	1	21	22	13			16
	2			10	6		17	3	5			8	8			5

B



II

A

2	1		2	1		2	1		2	1		2
	7			7			7			7		
	1	2		1	2		1	2		1	2	
8	3	6	3	8	3	6	3	8	3	6	3	8
		2	1		2	1		2	1		2	1
		7			7			7			7	
2		1	2		1	2		1	2		1	2
6	3	8	3	6	3	8	3	6	3	8	3	6
2	1		2	1		2	1		2	1		2
	7			7			7			7		
	1	2		1	2		1	2		1	2	
8	3	6	3	8	3	6	3	8	3	6	3	8
		2	1		2	1		2	1		2	1
		7			7			7			7	
2		1	2		1	2		1	2		1	2
6	3	8	3	6	3	8	3	6	3	8	3	6
2	1		2	1		2	1		2	1		2
	7			7			7			7		

B

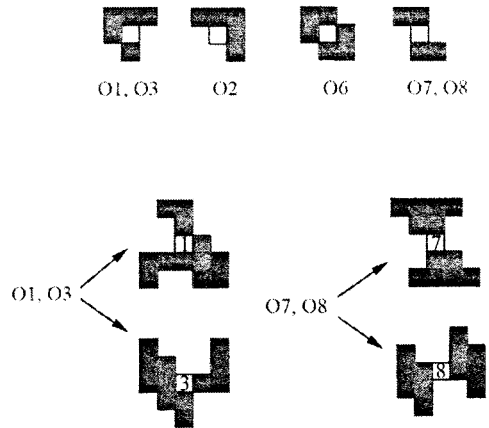


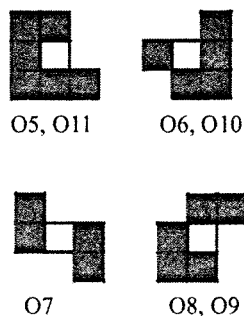
Рис. 1. Модели двумерных блоков.

I – $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ в структуре $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) (A) и первые обклейки составляющих его тетраэдров (B); II – в структуре комбатита (A) и обклейки тетраэдров в структуре слоя (B); III – в структуре симезита (A) и обклейки тетраэдров в структуре слоя (B). Объяснение в тексте.

III

8		5	5		8	6	7	10	9				
11		9	10	7	6	8		5	5				
6	7	10	9		11	11		9	10	7	6		
		5	5		8	6	7	10	9		11		
		9	10	7	6	8		5	5		8		
7	10	9			11	11		9	10	7	6	8	
	5	5			8	6	7	10	9		11	11	
	9	10	7	6	8			5	5		8	6	
10	9			11	11			9	10	7	6	8	
5	5			8	6	7	10	9		11	11		
9	10	7	6	8				5	5		8	6	7
9			11	11				9	10	7	6	8	
5			8	6	7	10	9			11	11		
10	7	6	8			5	5			8	6	7	10

B



Продолжение рис. 1.

располагающегося в центре тетраэдра. Таким образом, тетраэдрические OP_4 слои в PbO -производных структурах соответствуют двумерным слоям из квадратов, которые заполняют плоскость без промежутков и наложений. Незаполненные квадраты символизируют полости и вакансии. Топологическая функция тетраэдра в пределах слоя может быть визуализирована исследованием локальной координации данного квадрата со смежными квадратами, т. е. со всеми квадратами, с которыми он имеет общие ребра или вершины. Окружение темных квадратов вокруг центрального квадрата определим, как первую обклейку [15], и обозначим $c^1(p)$, где p – номер квадрата. В свою очередь, вторую обклейку, $c^2(p)$, определим, как множество квадратов, которые окружают первую обклейку, и т. д. В рамках данного метода структуре тетраэдрического слоя противопоставляется абстрактная модель, состоящая из совокупности квадратов, символизирующих собой или занятые тетраэдры, или тетраэдрические вакансии. В связи с этим данный метод можно обозначить как метод квадратных ячеек.

Рассмотрим структуры трех неорганических соединений (синтетического оксогалогенида и двух природных минералов) с позиции предлагаемого метода описания.

Смешанный оксогалогенид свинца $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) впервые синтезирован нами в 2005 г. Соединение получено методом твердофазных реакций из смеси PbO (0,446 г), $PbBr_2$ (0,183 г) и $PbCl_2$ (0,140 г). Смесь, нагретая в платиновом тигле до температуры $780^\circ C$ и выдержанная при ней в течение 1 ч, охлаждалась в несколько этапов: 1) до $685^\circ C$ со скоростью $9^\circ C/мин$, 2) до $675^\circ C - 1^\circ C/мин$, 3) до $25^\circ C - 4,5^\circ C/мин$. Кристаллографические

параметры соединения следующие: $P\bar{1}$, $a = 12,1192(7) \text{ \AA}$, $b = 16,2489(10) \text{ \AA}$, $c = 18,3007(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 93,104(2)^\circ$, $\beta = 95,809(2)^\circ$, $\gamma = 111,252(1)^\circ$, $V = 3325,4(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Структура полученного оксогалогенида (рис. 2, А) замечательна во многих отношениях. Она содержит 31 симметрично-независимый Pb^{2+} катион, 18 позиций брома и хлора и 22 позиции кислорода. Катионы Pb^{2+} (от Pb(1) до Pb(30)) имеют смешанную оксогалоидную координацию с $mO + nX$ анионами ($X = Br, Cl$), где m и n варьируют от 2 до 4 ($Pb-O = 2,16-2,58 \text{ \AA}$; $Pb-X = 2,78-3,55 \text{ \AA}$). Среди атомов свинца, Pb (5), Pb (12), Pb (21), Pb (23) – Pb (25), Pb (28) и Pb (30) позиции координируются двумя атомами кислорода ($m = 2$); Pb (2) – Pb (4), Pb (7), Pb (9), Pb (11), Pb (13), Pb (15), Pb (17) – Pb (20), Pb (22), Pb (26), Pb (27) и Pb (29) позиции имеют $m = 3$; Pb (1), Pb (6), Pb (8), Pb (10), Pb (14) и Pb (16) – $m = 4$. Атом Pb (31) является центральным $[PbX_6]^{4-}$ восьмигранника и координируется исключительно анионами X. 22 O^{2-} аниона тетраэдрически координируются Pb^{2+} катионами, формируя, таким образом, оксоцентрированные OPb_4 тетраэдры.

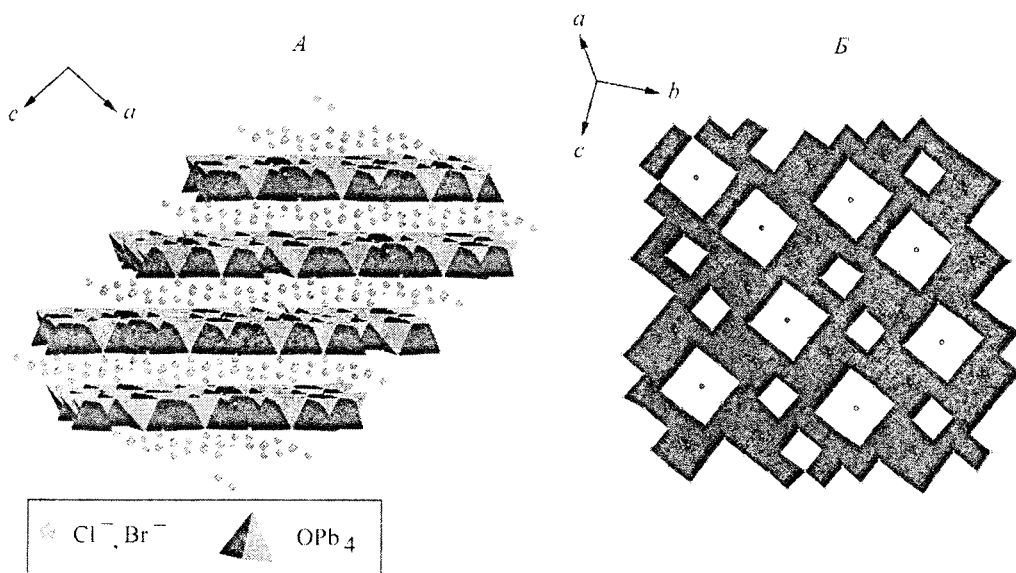


Рис. 2. Кристаллическая структура $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) (А) и слой из оксоцентрированных тетраэдров (Б).

Структура $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) может быть описана как внедрение $[PbX_6]^{4-}$ комплексов в дефектную оксидную матрицу PbO . Последняя представляет собой двумерный $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ катионный слой из OPb_4 тетраэдров (см. рис. 1, Б), который может быть получен из тетраэдрического слоя $[OPb]$, описанного ранее в тетрагональном PbO . Чтобы преобразовать слой $[OPb]$ в слой $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$, необходимо вырезать определенные блоки из OPb_4 тетраэдров. Эта процедура известна как ведущая к PbO -производным структурам и была применена к редкоземельным оксохалькогенидам [16], сульфидам [17], интерметаллидам и кластерным соединениям [18]. В структуре $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) полости в 2D матрице PbO соответствуют или одному тетраэдру, или блокам размером 2×2 . Поликатионные слои $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ параллельны (102) и разделяются анионами X^- . $[PbX_6]^{4-}$ октаэдры расположены между слоями таким способом, что полости 2×2 в матрице PbO располагаются точно выше или ниже этих октаэдров (см. рис. 2).

Блок $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ в структуре $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) замечателен своей исключительной топологической сложностью, которая не имеет аналогов среди известных PbO -производных структур [14]. Он состоит из 22 симметрично-независимых тетраэдров OPb_4 , которые играют различную роль в топологической организации слоя. На рис. 1, *A* показана двумерная система квадратов, которая отвечает расположению и окружению тетраэдров OPb_4 в пределах блока $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$. На рис. 1, *B* изображены схемы первых обклеек для всех 22 тетраэдров, представленных в блоке. Нетрудно заметить, что среди них есть обклейки, которые одинаковы для нескольких тетраэдров. Например, тетраэдры $O(1)Pb_4$, $O(7)Pb_4$, $O(8)Pb_4$ и $O(10)Pb_4$ имеют одинаковые обклейки из 6 тетраэдров. Для них необходимо рассмотреть структуру вторых обклеек. Схема, приведенная на рис. 3, *A*, показывает, что хотя первые обклейки некоторых тетраэдров идентичны, их вторые обклейки разные. Так, тетраэдры $O(9)Pb_4$ и $O(19)Pb_4$ имеют идентичные первые, но различные вторые обклейки. Тетраэдры, обладающие в качестве центрального атомами кислорода $O(5)$, $O(11)$, $O(13)$, $O(15)$, $O(16)$, $O(18)$, $O(20)$ и $O(21)$, также различаются вторыми обклейками, имея одинаковые первые (рис. 3, *A*).

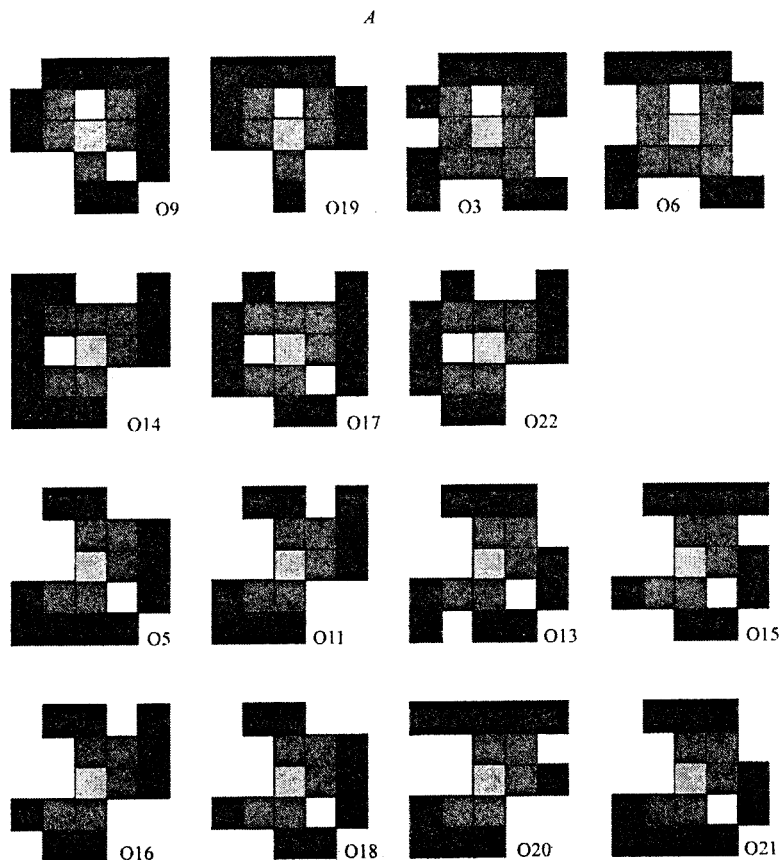
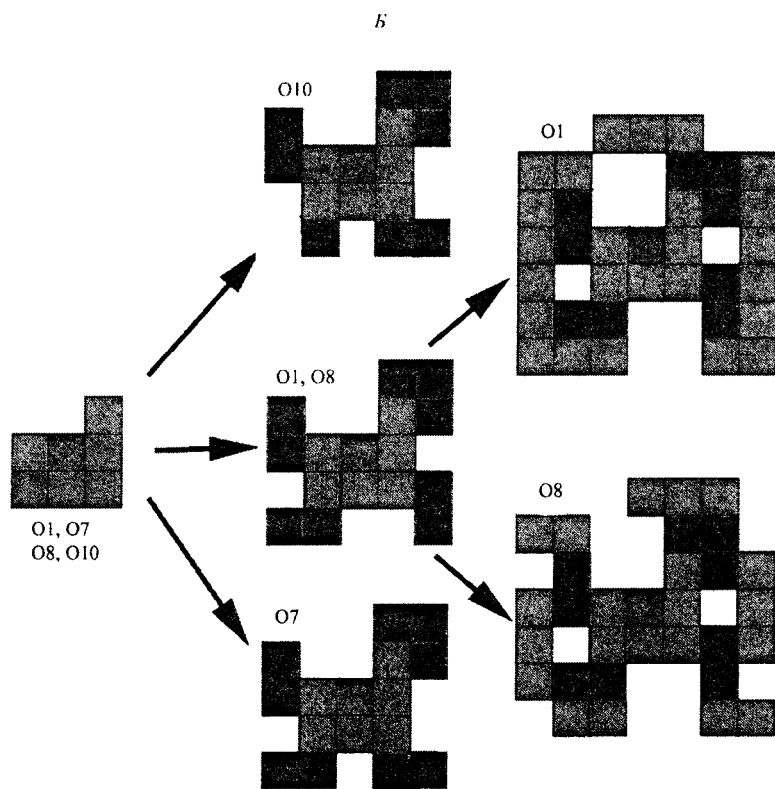


Рис. 3. Вторые (*A*) и третьи (*B*) обклейки некоторых тетраэдров

Более сложная ситуация наблюдается для тетраэдров $O(1)Pb_4$ и $O(8)Pb_4$, поскольку и первые, и вторые их обкладки идентичны. Однако их третьи обкладки отличаются (рис. 3, Б), и поэтому их топологические функции в пределах слоя неэквивалентны.

Таким образом, топологическая сложность тетраэдрического комплекса в структуре $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) исключительна и, насколько нам известно, не была отмечена до этого ни в одной из известных тетраэдрических структур. С химической точки зрения, такая сложность обусловлена вхождением октаэдрических галоидных кластеров в металлическую оксидную матрицу.

Комбатит – природный минерал, по составу являющийся свинец-ванадиевым оксохлоридом $Pb_{14}(VO_4)_2O_9Cl_4$ [5]. Впервые был обнаружен и описан на месторождении Комбат Майн (Kombat mine), Намибия, в 1986 г. Он встречается в виде ярко-желтых кристаллов диаметром до 0,2 мм и имеет совершенную спайность, параллельную (010). Комбатит – это ванадиевый полностью изоструктурный аналог салинита $Pb_{14}(AsO_4)_2O_9Cl_4$ [6]. Кристаллическая структура комбатита (рис. 4, А) была решена в 1994 г. М. Купером и др. [5]. Кристаллографические параметры следующие: $C2/c$, $a = 12,682(2) \text{ \AA}$, $b = 22,566(5) \text{ \AA}$, $c = 11,279(2) \text{ \AA}$, $\beta = 118,11(1)^\circ$, $V = 2847(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. В структуре имеются одна симметрично-независимая позиция V^{5+} , тетраэдрически координированная четырьмя анионами кислорода, семь позиций Pb^{2+} с разнообразной конфигурацией: четыре атома свинца ($Pb(1)$, $Pb(2)$, $Pb(3)$, $Pb(4)$)



блока $[O_{22}Pb_{30}]^{16+}$ в структуре $Pb_{31}O_{22}X_{18}$ ($X = Br, Cl$).

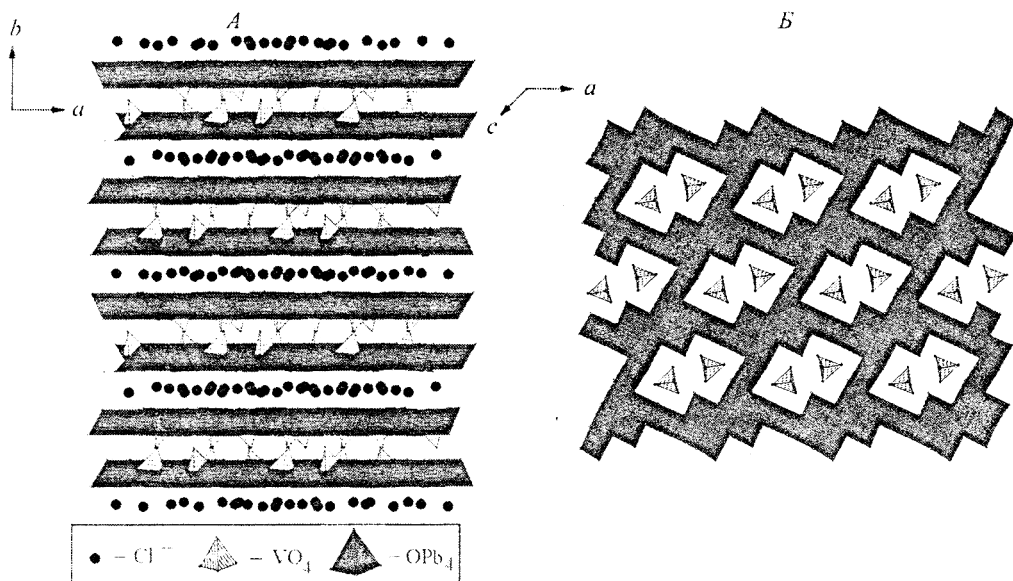


Рис. 4. Кристаллическая структура комбатита (А) и проекция слоя из оксоцентрированных тетраэдров с группами VO₄ в вакантных полостях (Б).

координируются тремя или четырьмя атомами O²⁻ и тремя или четырьмя атомами Cl⁻, три атома свинца (Pb(5), Pb(6), Pb(7)) – только пятью или шестью атомами O. Слой [O₉Pb₁₄] в структуре комбатита (рис. 5, Б) составлен из тетраэдров OPb₄, объединенных по ребрам. Структура комбатита, как и описываемого далее в этой статье симезита, построена по принципу «гость–хозяин». В слое OPb₄ присутствуют полости, в которых располагаются изолированные тетраэдрические группировки VO₄. Необходимо отметить, что впервые структура с позиции анионоцентрированных тетраэдров была описана только в 1998 г. С. В. Кривовичевым и др. [19, 20].

На рис. 1, II, А изображено двумерное расположение квадратов, которое отвечает положению и окружению OPb₄ тетраэдров в пределах блока [O₉Pb₁₄] в структуре комбатита. На рис. 1, II, Б показаны схемы первых и вторых обклеек для 6 независимых тетраэдров в [O₉Pb₁₄] блоке. Тетраэдры O(1)Pb₄ и O(3)Pb₄, а также O(7)Pb₄ и O(8)Pb₄ имеют одинаковые первые обклейки, состоящие в первом случае из пяти тетраэдров и во втором – из четырех. Однако топологические окружения четко различаются структурой вторых обклеек. Вторая обклейка для O(1)Pb₄ и O(3)Pb₄ состоит из одинакового количества тетраэдров, но по-разному расположенных (см. рис. 1, II, Б). Рисунок 3, А ясно демонстрирует, что, несмотря на то, что первые обклейки некоторых тетраэдров идентичны, их вторые обклейки отличаются. Например, тетраэдры O(9)Pb₄ и O(19)Pb₄ имеют идентичные первые, но различные вторые обклейки, что свидетельствует о разной топологической функции в пределах слоя. Аналогичное различие наблюдается в тетраэдрах O(1)Pb₄ и O(3)Pb₄.

Симезит Pb₁₀(SO₄)O₇Cl₄(H₂O) является водным оксохлоридом свинца с сульфатной группой [7]. Встречается в зоне окисления карбонатизированного Mn–Pb–Cu- месторождения Мерехэд (Merehead), Великобритания. Симезит образует розовые кристаллы длиной до 2 мм. Иногда наблюдается в виде прозрачных сростков до 1 см в диаметре с вростками менидипита. Кристаллографические параметры: $B\bar{1}$, $a = 19,727(2)\text{Å}$, $b = 8,796(1)\text{Å}$, $c =$

13,631(2) Å, $\alpha = 82,21(1)^\circ$, $\beta = 78,08(1)^\circ$, $\gamma = 100,04(1)^\circ$, $V = 2242,4(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Слой $[\text{O}_7\text{Pb}_{10}]$ в структуре параллелен плоскости (001) (рис. 5, А, Б) и состоит из тетраэдров OPb_4 с группами SO_4 в полостях 2×2 .

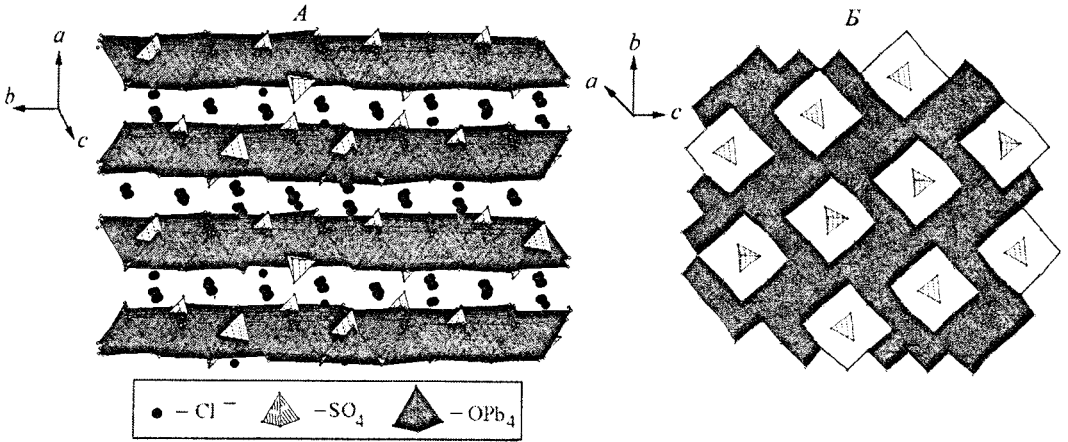


Рис. 5. Кристаллическая структура симезита (А) и проекция слоя из оксоцентрированных тетраэдров с группами SO_4 в вакантных полостях (Б).

На рис. 1, III, А изображено двумерное расположение квадратов, которое отвечает положению и окружению OPb_4 тетраэдров в пределах блока $[\text{O}_7\text{Pb}_{10}]^{6+}$ в структуре симезита. На рис. 1, III, Б показаны схемы первых, вторых и третьих обклеек для семи независимых

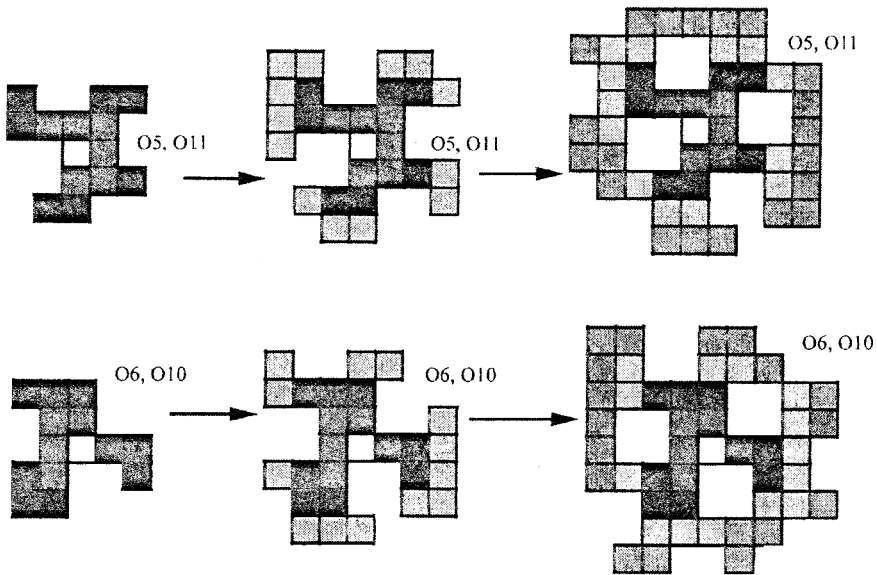


Рис. 6. Третьи обклейки некоторых тетраэдров PbO -блока в структуре симезита.

тетраэдров. Тетраэдры $O(5)Pb_4$ и $O(11)Pb_4$, $O(6)Pb_4$ и $O(10)Pb_4$, $O(6)Pb_4$ и $O(10)Pb_4$ имеют одинаковые первые обклейки, состоящие в первом случае из шести тетраэдров, а в последних двух – из пяти. Оказалось, что вторые обклейки для каждой из этих пар также одинаковые. После анализа структуры третьих обклеек (рис. 6) выяснилось, что они также не имеют никаких топологических различий, т. е. позиции $O(5)Pb_4$ и $O(11)Pb_4$, $O(6)Pb_4$ и $O(10)Pb_4$, $O(6)Pb_4$ и $O(10)Pb_4$ с топологической точки зрения эквивалентны. Важно отметить, что в кристаллографическом плане они все же различны.

Таким образом, метод квадратных ячеек, предложенный для описания топологии слоев в структурах производных от PbO , одинаково прост для характеристики структур разной степени сложности и организации слоя. В частности он, по нашему мнению, интересен для моделирования самоорганизации сложных топологий методом клеточных автоматов, привлечем большое внимание в последние годы [21].

Summary

Siidra O. I., Krivovichev S. V., Depmeier W. Method of square lattices for the description of structural topologies of minerals and inorganic compounds derivatives of tetragonal PbO (litharge).

A new method of square lattices for the description of topologies of PbO -derivative structures is proposed. The method is based upon reconstruction of an abstract model of 2D layer with black and white squares symbolizing tetrahedral positions and vacancies respectively.

Литература

1. *Giuseppetti G., Tadini C.* Riesame della struttura cristallina della nadorite: $PbSbO_2Cl$ // *Periodico di mineralogia* (Roma). 1973. 2. *Dunn P. J., Rouse R. C.* Freedite and thorikosite from Långban, Sweden, and Laurion, Greece: two new species related to the synthetic bismuth oxyhalides // *Amer. Mineral.* 1985. Vol. 70. 3. *Welch M. D., Criddle A. J., Symes R. F.* Mereheadite, $Pb_2O(OH)Cl$: a new litharge-related oxychloride from Merehead Quarry, Cranmore, Somerset // *Mineral. Mag.* 1998. Vol. 62. 4. *Symes R. F., Cressey G., Criddle A. J.* et al. Parkinsonite, $(Pb,Mo,[])_8O_8Cl_2$, a new mineral from Merehead quarry, Somerset // *Mineral. Mag.* 1994. Vol. 58. 5. *Cooper M., Hawthorne F. C.* The crystal structure of kombatite, $Pb_{14}(VO_4)_2O_9Cl_4$, a complex heteropolyhedral sheet mineral // *Amer. Mineral.* 1994. Vol. 79. 6. *Bonaccorsi E., Pasero M.* Crystal structure refinement of sahlinite, $Pb_{14}(AsO_4)_2O_9Cl_4$ // *Mineral. Mag.* 2003. Vol. 67, N 1. 7. *Welch M. D., Cooper M. A., Hawthorne F. C., Criddle A. J.* Symesite, $Pb_{10}(SO_4)O_7Cl_4(H_2O)$, a new PbO -related sheet mineral; description and crystal structure // *Amer. Mineral.* 2000. Vol. 85, N 10. 8. *Ter Haar G. L., Bayard M. A.* Composition of airborne lead particles // *Nature.* 1971. Vol. 20, N 232. 9. *Post J., Buseck P. R.* Quantitative energy-dispersive analysis of lead halide particles from the aerosol // *Env. Set Technol.* 1985. Vol. 19. 10. *Matsumoto H., Miyake T., Iwahara H.* Chloride ion conduction in $PbCl_2$ - PbO system // *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. 11. *Sigman M. R., Jr., Korgel B. A.* Strongly Birefringent $Pb_3O_2Cl_2$ Nanobelts // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. 12. *Australian Transport Safety Bureau: Annual Report, 2002.* 13. http://en.wikipedia.org/wiki/Diamond_enhancement. 14. *Krivovichev S. V., Armbruster T., Depmeier W.* Crystal structures of $Pb_8O_3(AsO_4)_2$ and $Pb_5O_4(CrO_4)$, and review of PbO -related structural units in inorganic compounds // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. 15. *Krivovichev S. V., Filatov S. K., Semenova T. F.* On the systematics and description of polyions of linked polyhedra // *Z. Kristallogr.* 1997. Bd 212. 16. *Kabbour H., Cario L., Danot M., Meerschaut A.* Design of a new family of inorganic compounds $Ae_2F_2SnX_3$ ($Ae = Sr, Ba; X = S, Se$) using rock salt and fluorite 2D building blocks // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. 17. *Liao J.-H., Kanatzidis M. G.* Quaternary rubidium copper tin sulfides ($Rb_2Cu_2SnS_4$, $A_2Cu_2Sn_2S_6$ ($A = Na, K, Rb, Cs$), $A_2Cu_2Sn_2Se_6$ ($A = K, Rb$), potassium gold tin sulfides, $K_2Au_2SnS_4$, and $K_2Au_2Sn_2S_6$. Syntheses, structures, and properties of new solid-state chalcogenides based on tetrahedral $[SnS_4]^{4-}$ units // *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5. 18. *Johnson V., Jeitschko W.* $ZrCuSiAs$: A "filled" $PbFCl$ type // *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 11. 19. *Кривовичев С. В., Филатов С. К., Семенова Т. Ф.* Типы катионных комплексов на основе оксцентрированных тетраэдров $[OM_4]$ в кристаллических структурах неорганических соединений // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. 20. *Кривовичев С. В., Филатов С. К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб., 2001. 21. *Krivovichev S. V.* Crystal structures and cellular automata // *Acta Crystallogr.* 2004. Vol. A60.

Статья поступила в редакцию 28 марта 2006 г.