

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.123.22'24.546.65

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ ТЕЛЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ-КАДМИЯ

© 2020 г. Д. О. Чаркин<sup>а</sup>, \* В. Ю. Гришаев<sup>а</sup>, С. Н. Волков<sup>б</sup>, В. А. Долгих<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт химии силикатов РАН имени И.В. Гребенникова, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: charkin@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 22.10.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Методом кристаллизации из раствора в расплаве получены монокристаллы новых теллуриит-галогенидов РЗЭ-кадмия состава  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cd}_6\text{X}_{24}]$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (1);  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  (2) и  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  (3)). Все три соединения изоструктурны описанным ранее слоистым теллуриит-хлоридам  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ) и кристаллизуются в пр. гр.  $P4/nbm$  с параметрами элементарных ячеек  $a \sim 16$ ,  $c \sim 13$  Å. Их кристаллические структуры уточнены до  $R_{\text{obs}} = 0.052$ ,  $0.047$  и  $0.049$  соответственно. Бромиды с подобной структурой получены впервые. Рассмотрены особенности кристаллохимии и перспективы развития семейства халькогенит-галогенидов РЗЭ со структурами, содержащими РЗЭ-халькогенитные слои  $[\text{Ln}_{11}\text{M}_x(\text{ChO}_3)_{12}]$ .

**Ключевые слова:** соединения РЗЭ, монокристаллы, слоистые структуры

**DOI:** 10.31857/S0044457X20040030

ВВЕДЕНИЕ

Разработка подходов к целенаправленному синтезу неорганических соединений, обладающих заданными структурными особенностями, необходимыми для возникновения в кристалле требуемых физических явлений, сформировалась в последние десятилетия в самостоятельное научное направление, связанное с решением как фундаментальных, так и прикладных задач. Один из успешных и активно используемых подходов основан на концепции стереохимического эффекта неподеленных электронных пар  $p$ -катионов, находящихся в средних степенях окисления ( $\text{I}^{\text{V}}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}$  и т.п.), который часто приводит к возникновению ацентричных или микропористых структур. Первый эффект особенно четко проявляется в структурах оксидов и оксогалогенидов, содержащих такие катионы [1–4], где достаточно высок процент соединений, проявляющих пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства [5]. С другой стороны, стереохимически активные неподеленные электронные пары часто действуют (особенно в сочетании с концевым галогенид-ионом) как “структурные ножницы” [2]. Это способствует понижению размерности структуры, что при наличии в структуре магнитно-активных катионов (РЗЭ или переходных металлов) благоприятствует возникновению в них квантовых магнитных

явлений [6, 7]. Образование пористых структур также часто приводит к достаточно нетривиальным мотивам взаимного расположения магнитно-активных катионов [8]. В рамках этого подхода проведены достаточно многочисленные исследования халькогенит-галогенидных систем с участием катионов различного вида, среди которых заметное место принадлежит сложным производным РЗЭ [9–17]. В настоящее время подробно исследованы хлоридные системы как наиболее редокс-совместимые с  $\text{Se}^{\text{IV}}$  и  $\text{Te}^{\text{IV}}$ , бромиды менее изучены и известны лишь единичные данные по структурам оксоиодидов, содержащих  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  или  $\text{Te}^{\text{IV}}$  [18–21]. Влияние размера катиона с неподеленной парой и галогенид-иона на характер образующихся структур обсуждалось редко, и этот вопрос остается открытым. Отметим, что указанный класс соединений изучен весьма выборочно, и возможности для исследования тенденций в составе и структурообразовании на данный момент сильно ограничены.

В структурах сложных селенит- и теллуриит-галогенидов РЗЭ довольно часто встречаются тетрагональные или псевдотетрагональные слои состава  $[\text{Ln}_{11}\text{M}_x(\text{ChO}_3)_{12}]^{n+}$  ( $\text{Ch} = \text{Se}$  или  $\text{Te}$ ;  $\text{M} = \text{РЗЭ}$  или щелочной металл,  $x = 0$  или  $1$ ), которые чередуются с галогенидными и/или металл-галогенидными слоями с образованием последовательностей, представленных на рис. 1. На примере

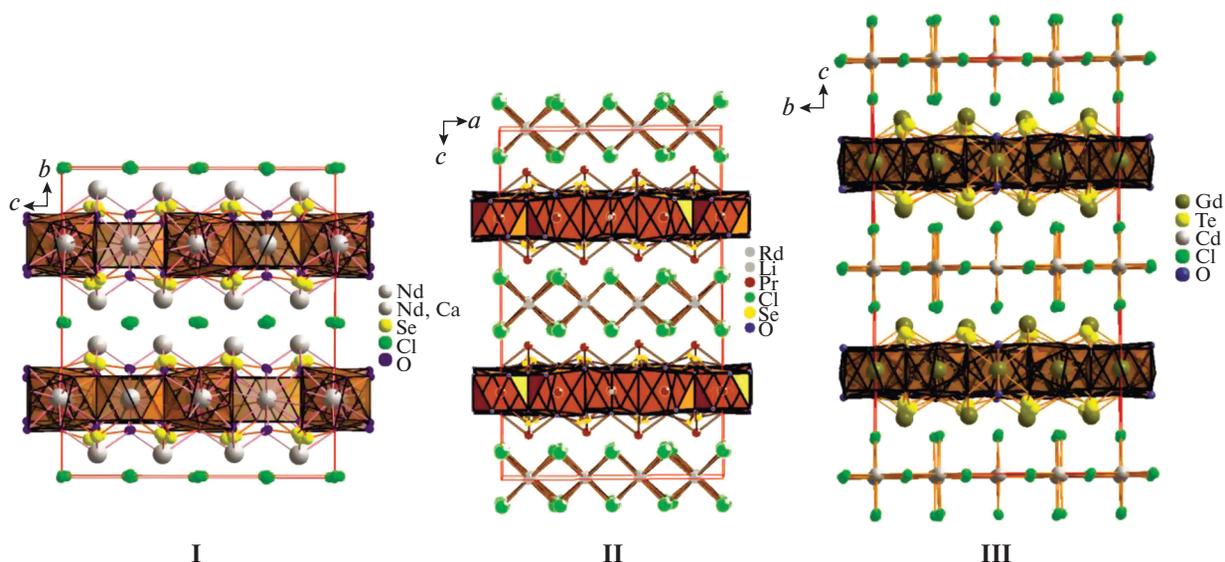


Рис. 1. Кристаллические структуры, содержащие слои  $[Ln_{11+8}(ChO_3)_{12}]$ , разделенные монослоями галогенид-анионов (I) и пакетами, производными от CsCl (II) и NaCl (III).

структур, обозначенных I и II, можно проследить влияние размера атома галогена и халькогена на структурообразование. Реакция  $LnOX$  и  $TeO_2$  в расплавах галогенидов Rb и Cs приводит к образованию структур типа 2 (где известно несколько сверхструктурных вариантов) как для  $X = Cl$ , так и для  $X = Br$  [9, 11, 12, 17]. В то же время для селенитов при  $X = Br$  образуется структура типа I и металл-галогенидный слой не формируется. Представители структуры I среди теллуридов на текущий момент не получены. Аналогичные иодиды не известны. В работе [15] нами были получены первые представители структур типа III (где также наблюдаются различные виды сверхструктур) с иным мотивом построения металл-галогенидных слоев (по типу дефектного NaCl) среди теллурид-хлоридов РЗЭ-Cd. Возможность получения структурных аналогов с бромом и иодом остается открытой; их поиск и структурная диагностика являются целью настоящего исследования. Поскольку структуры хлорид-теллуридов кадмия и РЗЭ начала ряда не изучены, мы предприняли поиск таких соединений для  $Ln = La-Dy$ , для которых обычно наблюдаются подобные структуры, с целью их описания, а при успешном синтезе бромидов – сравнение структур хлоридов и бромидов для одного и того же РЗЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили по методике, аналогичной [15, 17]. В качестве исходных веществ использовали оксобромиды  $LnOX$  ( $Ln = La-Dy$ ), полученные термогидролизом  $LnX_3 \cdot 6H_2O$  при  $500^\circ C$ ,  $TeO_2$ , синтезированный прокаливанием ортотел-

лурической кислоты при  $750^\circ C$  в течение 12 ч, и галогениды кадмия  $CdX_2$ , полученные осторожным обезвоживанием гексагидратов (х. ч.) при  $400^\circ C$  в течение нескольких часов. Чистоту полученных соединений контролировали методом рентгенофазового анализа.

Исходные вещества, взятые в соотношении  $LnOX : TeO_2 : CdX_2 = 1 : 1 : 7$ , тщательно перетерли в агатовой ступке и отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах по следующему алгоритму: нагревание до  $600^\circ C$  в течение 24 ч, выдержка при этой температуре 12 ч, нагревание за 12 ч до температуры  $850^\circ C$  и выдержка при этой температуре в течение 120 ч, последующее охлаждение до  $650^\circ C$  со скоростью 1 град/ч, затем охлаждение в режиме выключенной печи. Полученный продукт многократно промывали водой для удаления флюса и высушивали на воздухе. Из полученных поликристаллических порошков отбирали хорошо ограниченные прямоугольные пластинчатые кристаллы длиной до 0.5 мм. Для получения кристаллов, пригодных для структурного анализа, синтез в ряде случаев повторяли несколько раз.

Поиск теллурид-иодидов был проведен для лантана. Из-за высокой гигроскопичности оксоиодида  $LaOI$  вместо него использовали стехиометрическую смесь свежеприготовленных опилок металлического лантана, оксида  $La_2O_3$  (предварительно прокаленного при  $1100^\circ C$  в течение 48 ч) и иода. В этом случае все операции проводили в сухом аргоновом боксе, а реакционную смесь после отпайки ампулы предварительно нагревали до  $200^\circ C$  и выдерживали при этой температуре 12 ч для завершения реакции лантана с иодом. Мак-

**Таблица 1.** Параметры рентгенодифракционных монокристалльных экспериментов и кристаллографические характеристики новых соединений **1–3**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Формула	La <sub>12</sub> Cd <sub>6</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>24</sub>	La <sub>12</sub> Cd <sub>6</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Br <sub>24</sub>	Pr <sub>12</sub> Cd <sub>6</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Br <sub>24</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	5299.4	6366.2	6390.2
Пр. гр.		<i>P4/nbm</i>	
<i>T</i> , К		293	
<i>a</i> , Å	16.4010(7)	16.4389(13)	16.231(7)
<i>c</i> , Å	12.9177(6)	13.7126(11)	13.771(6)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3474.8(3)	3705.7(5)	3628(3)
<i>Z</i>		2	
Излучение		MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71087 Å)	
μ, мм <sup>-1</sup>	14.92	26.07	27.62
Размер кристалла, мм	0.07 × 0.17 × 0.19	0.08 × 0.10 × 0.18	0.05 × 0.15 × 0.18
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых отражений [ <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )]	33634, 2687, 2156	36129, 2872, 1849	34576, 2812, 1572
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.043	0.075	0.093
(sin θ/λ) <sub>max</sub> , Å <sup>-1</sup>	0.709	0.710	0.710
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.052, 0.077, 3.59	0.047, 0.056, 1.44	0.049, 0.057, 1.50
Количество переменных	119	121	121
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> , e/Å <sup>-3</sup>	11.86, -9.15	6.74, -2.02	7.15, -2.91
CCSD	1951668	1951663	1951664

симальная температура отжига 775°C. Получили застывший ярко-оранжевый плав, который при отмывании водой превращался в смесь тонких порошков. Под микроскопом были различимы светлые и темные зерна. По данным РФА, фаза с искомой структурой в этом случае не образовалась.

Отобранные вручную кристаллы диагностировали методом рентгеновского энергодисперсионного анализа, который проводили на электронном микроскопе Leo Supra 50 VP с ускоряющим напряжением 15 кВ и анализатором INCA. Результаты качественного анализа свидетельствовали о присутствии в составе выращенных кристаллов соответствующего РЗЭ, галогена, теллура и кадмия.

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3М, CuK<sub>α1,2</sub>-излучение) усредненных проб полученных твердых продуктов показал преимущественное содержание в них фаз искомого типа, однако из-за текстурирования и слабости сверхструктурных отражений удалось определить лишь параметры субъячеек: *a* ~ 4, *c* ~ 13 Å. Попытки получить монофазные поликристаллические образцы твердофазным способом — отжигом спрессованных смесей LnOX, TeO<sub>2</sub> и CdX<sub>2</sub> в соотношении 1 : 1 : 1 в интервале температур 600–750°C без использования флюса — не привели к положительному результату. Поэтому основным

способом исследования новых фаз стал монокристалльный рентгеноструктурный анализ.

**Рентгеноструктурный анализ.** Монокристаллы пригодного качества удалось отобрать для соединений La<sub>12</sub>Cd<sub>6</sub>Te<sub>12</sub>O<sub>36</sub>Cl<sub>24</sub> (**1**), La<sub>12</sub>Cd<sub>6</sub>Te<sub>12</sub>O<sub>36</sub>Br<sub>24</sub> (**2**) и Pr<sub>12</sub>Cd<sub>6</sub>Te<sub>12</sub>O<sub>36</sub>Br<sub>24</sub> (**3**). Кристаллы проверяли в поляризационном микроскопе и наклеивали на стеклянный усик с помощью эпоксидного клея. Экспериментальные данные были получены на дифрактометре Bruker Apex II (излучение MoK<sub>α</sub>). Данные корректировали с учетом эффекта Лоренца и поляризации; поправку на поглощение проводили с использованием программы [22]. Симметрия элементарных ячеек и систематические погасания указывали на пр. гр. *P4/nbm* для всех трех соединений. Кристаллические структуры **1–3** были решены с помощью метода charge-flip [23] (программа JANA2006 [24]) и уточнены до *R*<sub>obs</sub> = 0.052, 0.047 и 0.049 соответственно. Относительно высокие значения добротности и остаточной электронной плотности, особенно для соединения **1**, мы связываем с наличием дефектов упаковки слоев и анизотропией формы кристаллов, что обусловлено слоистым характером структуры обсуждаемых соединений. Величины того же порядка наблюдались и в наших предыдущих работах [15, 17] (табл. 1).

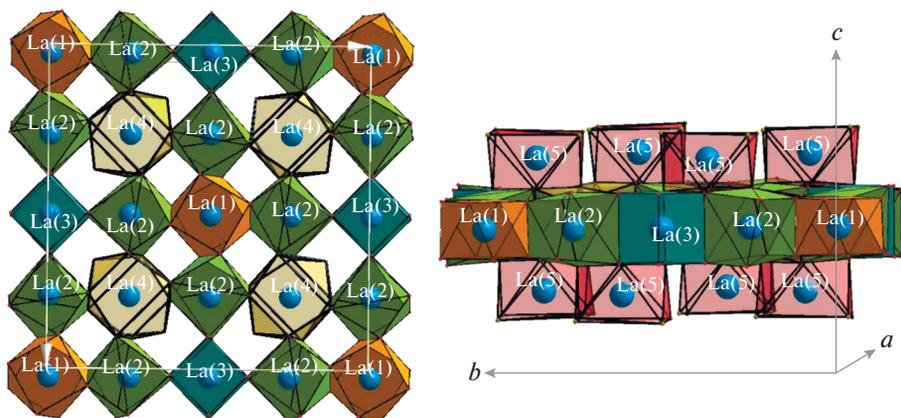


Рис. 2. Слой, построенный из оксидных полиэдров лантана (проекция на плоскость  $ab$ ), “обрамленный” полиэдрами  $\text{La}_5\text{O}_4\text{Br}_4$  (проекция на плоскость  $ac$ ) в структуре 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенный выше экспериментальный материал свидетельствует о том, что нам удалось расширить перечень искомым теллуриит-хлоридов РЗЭ-кадмия на соединения РЗЭ начала ряда и показать существование бромидных производных структурного типа  $\text{Sm}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}$  [15]. Таким образом, в ряду оксохлоридов наблюдается один морфотропный переход. Для La–Eu характерна структура, содержащая в элементарной ячейке по одному слою  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]^{12+}$  и  $[\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}]^{12-}$ , для более “тяжелого” Gd — структура с удвоенным параметром  $c$ , содержащая по два таких слоя [15]. Различие между ними состоит лишь в упорядочении вакансий в слое типа NaCl и взаимной ориентации слоев  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]^{12+}$ . Обе исследованные нами структуры теллуриит-бромидов относятся к РЗЭ начала ряда и аналогичны оксохлоридам La–Eu.

Все обсуждаемые структуры содержат в своем составе пять кристаллографически независимых атомов РЗЭ, два атома кадмия и два — теллура. Дальнейшее описание мы приводим для структуры 2. Четыре атома лантана координированы только оксид-анионами, а один (La5) имеет смешанное анионное окружение по мотиву квадратной антипризмы  $\text{La}_5\text{O}_4\text{Br}_4$ . Оксидные полиэдры лантана представлены квадратными антипризмами (La1 и La2), двухшапочной квадратной антипризмой (La4) и кубом (La3). Эти полиэдры, сочленяясь между собой по общим ребрам, формируют слой, параллельный плоскости  $ab$  характерного формата  $16 \times 16 \text{ \AA}$ , который с обеих сторон (вдоль оси  $c$ ) обрамляется антипризмами  $\text{La}_5\text{O}_4\text{Br}_4$  (рис. 2).

Между полиэдрами  $\text{La}_5\text{O}_4\text{Br}_4$  расположены атомы теллура, которые формируют только один вид кислородной группировки  $\text{TeO}_3$ , являющейся дополнительной “сшивкой” оксидного слоя. Вы-

ше и ниже (вдоль оси  $c$ ) указанного слоя размещены атомы кадмия, координированные ионами брома по мотиву октаэдра. Эти полиэдры, в свою очередь, через обобщение ребер образуют слои, параллельные плоскости  $ab$ , так что октаэдры  $\text{CdBr}_6$  обобщают аксиальные вершины с бромидными вершинами антипризм  $\text{La}_5\text{O}_4\text{Br}_4$ . Отметим, что антипризмы, декорирующие металл-оксидные слои, располагаются в точности над вакансиями  $\text{Cd}^{2+}$  в металл-галогенидном слое, по-видимому, во избежание электростатического отталкивания  $\text{La}^{3+}\dots\text{Cd}^{2+}$ . Указанную структуру (рис. 3) можно рассматривать скорее как трехмерную с открытым каркасом, хотя ее разбиение на металл-галогенидный  $[\text{Cd}_6\text{Br}_{24}]^{12-}$  и металл-оксидный  $[\text{La}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]^{12+}$  слои вполне оправдано для кристаллохимического анализа и сравнения с другими структурами этого семейства.

Межатомные расстояния La–O и Te–O в структурах 1 и 2 практически одинаковы, что указывает на достаточную структурную жесткость слоя  $[\text{La}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]^{12+}$ . Об этом же свидетельствует очень незначительное изменение параметра  $a$  при переходе от хлорида 1 к изоформульному бромиду 2 (0.2%). Отметим, что изменение параметра  $a$  при переходе от  $\text{LaOCl}$  к  $\text{LaOBr}$  составляет 0.8% [25]. Более ионные и деформационно-мягкие кадмий-галогенные слои вынуждены “подстраиваться” под метрику слоев  $[\text{La}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]^{12+}$ . В случае 1 это приводит, по-видимому, к настолько сильному растяжению октаэдров  $\text{CdCl}_6$  в плоскости  $ab$ , что катионы  $\text{Cd}^{2+}$  перераспределяются в октаэдрических пустотах “тройного” слоя хлорид-ионов с образованием частично разупорядоченной структуры. Рассчитанные из координат атомов короткие расстояния Cd4–Cl11 и Cd6–Cl16 ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) для малозаселенных позиций Cd4 и Cd6, по-видимому, не соответствуют физическим контактам. Наличие такого беспорядка, возможно, де-

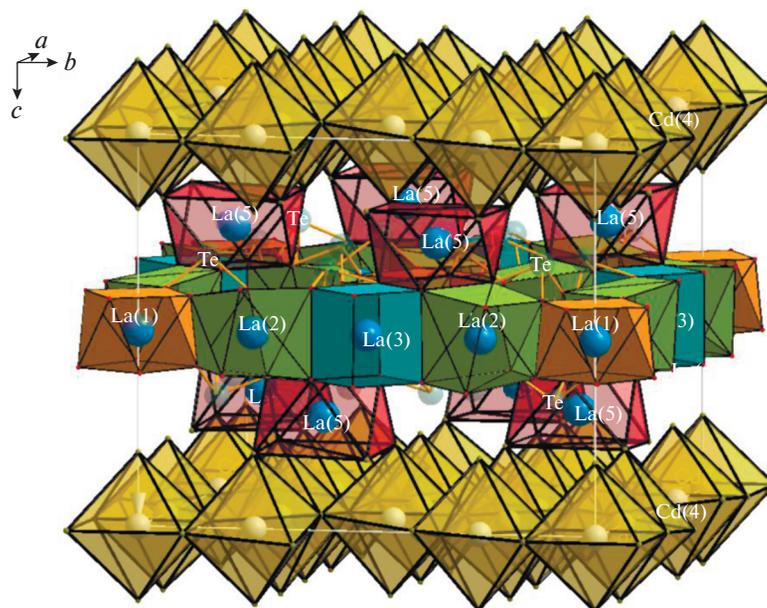


Рис. 3. Кристаллическая структура  $\text{La}_{12}\text{Cd}_6\text{Te}_{12}\text{O}_{36}\text{Br}_{24}$ .

монстрирует еще один возможный механизм релаксации напряжений, возникающих в структуре типа III. Следовательно, можно надеяться, что в структурах этого типа  $\text{Cd}^{2+}$  может быть частично замещен на другие двухзарядные катионы с меньшим размером, например катионы  $3d$ -металлов. Разумеется, это предположение требует экспериментальной проверки.

Оба наблюдаемых для оксохлоридов политипа структур  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}]$  построены из одинаковых (не учитывая беспорядок в подрешетке  $\text{Cd}^{2+}$ ) металл-галогенидных и металл-оксидных слоев и различаются только ориентацией последних. В структуре соединений  $\text{La}-\text{Eu}$  слои  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]$  характеризуются одним и тем же расположением “декорирующих” антипризм  $\text{LaO}_4\text{Cl}_4$  и связаны плоскостью скользящего отражения  $n$ , в то время как в структуре соединения  $\text{Gd}$  они связаны плоскостью зеркального отражения  $m$  и повторяют друг друга через один. Несмотря на структурную близость соединений  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cd}_6\text{X}_{24}]$  и  $[\text{Ln}_{11}\text{M}(\text{ChO}_3)_{12}][\text{M}_6\text{X}_{16}]$ , где  $\text{M}$  — щелочной катион,  $\text{Ch} = \text{Se}$  или  $\text{Te}$ , для всех соединений второй группы характерна только структура с параметром  $c \sim 26 \text{ \AA}$  ( $I4/mcm$ ), хотя кристаллографических “противопоказаний” для образования политипа  $P4/nbm$  ( $c \sim 13 \text{ \AA}$ ) у соединений щелочных металлов, на наш взгляд, нет.

Следует отметить, что практически все обсуждаемые соединения получены в очень похожих условиях, изменение которых вполне может привести как к новым политипам, так и к новым полиморфным формам (как, например, у теллурид-иодида  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  [18, 19]).

Отсутствие иодидных аналогов соединений **1–3**, в отличие от теллурид-галогенидов РЗЭ-натрия, в которых замена хлора на бром и иод приводит лишь к незначительным изменениям в структуре [16], также можно объяснить “жесткостью” слоев  $[\text{La}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]^{12+}$ . Размер субъединицы ( $4.1 \text{ \AA}$ ) больше размера идеальных октаэдров  $\text{CdCl}_6$  ( $\sim 3.7 \text{ \AA}$ ) и  $\text{CdBr}_6$  ( $\sim 3.9 \text{ \AA}$ ), но меньше размера октаэдров  $\text{CdI}_6$  ( $\sim 4.2 \text{ \AA}$  в структуре  $\text{CdI}_2$  [26]). В то время как растяжение слоев  $[\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}]^{12-}$  компенсируется частичным разупорядочением, сжатие октаэдров  $\text{CdI}_6$  оказывается энергетически невыгодным. Сходная ситуация наблюдается и для оксогалогенидов кадмия-висмута состава  $[\text{Bi}_{1.5}\text{Cd}_{0.5}\text{O}_2][\text{Cd}_{0.75}\text{X}_3]$ , структура которых содержит такие же нестехиометрические кадмий-галогенидные слои. Получены только хлориды и бромиды, но не иодиды [27]. Вопрос о возможности существования теллурид-иодидов РЗЭ с простейшей структурой I (рис. 1) остается пока открытым.

По сравнению с селенит-галогенидами РЗЭ структурная химия теллурид-галогенидов выглядит несколько беднее. Например, в ней не представлены смешанослоистые структуры, кроме того, среди селенитных производных получены структуры со слоями, построенными по мотиву дефектного антифлюорита. Как указывалось выше, структурная химия теллурид-галогенидов РЗЭ изучена выборочно. Соединения, содержащие РЗЭ и переходные металлы, кроме рассмотренных в настоящей работе и в [12], представлены в основном соединениями меди и марганца, которые характеризуются совсем другими составами и структурами:  $\text{LnCuTe}_2\text{O}_6\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ ),

ErCuTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Br, Sm<sub>2</sub>MnTe<sub>5</sub>O<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>CuTe<sub>5</sub>O<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>, Nd<sub>4</sub>CuTe<sub>3</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>, [28], Yb<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> и Yb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub> [29]. Общей для селенитов и теллуритов оказывается только структура II, впервые обнаруженная у соединений [Ln<sub>10</sub>Li(SeO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>][Rb<sub>6</sub>Cl<sub>16</sub>] (Ln = Pr, Nd [11, 12]). Отметим, что структура III у селенит-галогенидов пока не найдена. Близость размеров тетрагональных субъячеек теллурит-галогенидов РЗЭ (3.9–4.1 Å) и ребер правильных тетраэдров CuX<sub>4</sub> и ZnX<sub>4</sub> (X = Cl, Br) предполагает существование теллуритных аналогов соединений Cu<sub>3</sub>La<sub>11</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub> и Zn<sub>1.5</sub>Nd<sub>11</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub> [30]. Существование оксогалогенидов висмута-кальция Bi<sub>1.5</sub>Ca<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, изоструктурных Bi<sub>1.5</sub>Cd<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>X<sub>3</sub> [27], позволяет рассчитывать на возможность получения теллурит-галогенидов [Ln<sub>12</sub>(TeO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>][Ca<sub>6</sub>X<sub>24</sub>] и т.д. Результаты дальнейших исследований этого необычного семейства слоистых структур будут опубликованы в наших следующих сообщениях.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Ф.М. Спиридонова и В.Ю. Верченко за выполнение порошковых рентгенодифракционных и рентгеноспектральных исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование выполнено в рамках проекта РФФИ № 17-03-01168.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zimmermann I., Johnson M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 5252. <https://doi.org/10.1021/cg5010374>
- Johnsson M., Törnroos K.W., Mila F., Millet P. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2853. <https://doi.org/10.1021/cm000218k>
- Halasyamani P.S. // Functional Oxides / Eds. Bruce W., O'Hare D., Walton R.I. John Wiley & Sons Ltd, 2010. P. 1.
- Kong F., Sun C.F., Yang B.P., Mao J.G. // Struct. Bond. 2012. V. 144. P. 43. [https://doi.org/10.1007/430\\_2011\\_65](https://doi.org/10.1007/430_2011_65)
- Лайнс М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Пер. с англ. под ред. Леманова В.В. и Смоленского Г.А. М.: Мир, 1981. 732 с.
- Becker R., Johnsson M., Berger H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 633. S. 422. <https://doi.org/10.1002/zaac.200600336>
- Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A. // Crystals. 2018. V. 8. Id. 159. <https://doi.org/10.3390/cryst8040159>
- Johnsson M., Lidin S., Törnroos K.W. et al. // Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 4292. <https://doi.org/10.1002/anie.200460001>
- Бердоносков П.С., Долгих В.А., Шмидт П., Рук М. / IV Национ. кристаллохим. конф. Черногловка, 26–30 июня 2006. Сб. тез. С. 192.
- Berdonosov P.S., Akselrud L., Prots Yu. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 3611. <https://doi.org/10.1021/ic301442f>
- Lipp C., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. B. 632. S. 2226. <https://doi.org/10.1002/zaac.200600336>
- Lipp C., Schleid T. // Z. Kristallogr. 2005. Suppl. 22. S. 165.
- Berdonosov P.S., Oleneva O.S., Dolgikh V.A. // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. i29. <https://doi.org/10.1107/S1600536806002042>
- Berdonosov P.S., Olenov A.V., Dolgikh V.A., Lightfoot P. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 3019. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.019>
- Kharitonov I.D., Charkin D.O., Berdonosov P.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. P. 3140.
- Charkin D.O., Zitzer S., Greiner S. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. B. 643. S. 1654. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700227>
- Charkin D.O., Black C., Downie L.J. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 232. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.08.043>
- Wilk P., Keller H.L., Wimbirt L. // Z. Kristallogr. 1998. Suppl. 15. S. 64.
- Berdonosov P.S., Charkin D.O., Kusainova A.M. et al. // Solid State Sci. 2000. V. 2. P. 553. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)01065-7](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01065-7)
- Zitzer S., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. B. 636. S. 1050. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000014>
- Pertlik F. // Monatsh. Chem. 1988. B. 119. S. 451. <https://doi.org/10.1007/BF00810425>
- APEX2 and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2003.
- Palatinus L., Chapuis G. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 786. <https://doi.org/10.1107/S0021889807029238>
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. S. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
- Hölsä J., Lastusaari M., Valkonen J. // J. Alloys Compd. 1997. V. 261-262. P. 2994. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00469-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00469-6)
- Palosz B., Salje E. // J. Appl. Crystallogr. 1989. V. 22. P. 622. <https://doi.org/10.1107/S002188989006916>
- Charkin D.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1977. <https://doi.org/10.1134/S0036023608130019>
- Shen Y.L., Mao J.G. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 5328. <https://doi.org/10.1021/ic050420v>
- Dong Z., Johnsson M., Kremer R.K. // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 536. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.002>
- Ben Hamida M. PhD thesis, Universität Oldenburg, 2007. <https://oops.uni-oldenburg.de/10/>