

**А.О. Федорчук, М.Ф. Федина, І.Є. Барчій,
О.О. Шпеник, М.К. П'ясецькі**

Кристалохімія гексахалькогендифосфатів

Монографія

Ужгород
2022

УДК 548.736

Кристалохімія гексахалькогендифосфатів: монографія / А.О. Федорчук, М.Ф. Федина, І.Є. Барчій, О.О. Шпенник, М.К. П'ясецькі. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2022. 193 с.
ISBN 978-617-7825-76-9

Наукове видання містить відомості щодо кристалографічних характеристик складних тернарних та тетрарних гексахалькогендифосфатів металів типу $M_2P_2X_6^{VI}$ ($X^{VI} - S, Se$), які представлені у науковій періодиці. Аналіз кристалічних структур базується на критеріях формування другого координаційного оточення (ДКО) для аніонної групи $P_2X_6^{4-}$. Розглянуто кристалохімічні особливості гексахалькогендифосфатів металів. Представлено основні фрагменти кристалічних структур. Приведено кристалографічні дані для всіх сполук, описаних у монографії.

Монографія рекомендована науковим працівникам академічних, університетських, промислових дослідницьких лабораторій, аспірантам та студентам, які навчаються в галузі матеріалознавства та інженерії. Вона також буде корисною для науковців-кристалохіміків, хіміків-неорганіків і фізиків твердого тіла.

Ілюстр.369, табл.82, бібліогр. список 154.

Рецензенти:

Переш Є.Ю. – д.х.н., професор, ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

Марцинко О.Є. – д.х.н., професор, Одеський національний університет імені І.І. Мечникова.

Михалічко Б.М. – д.х.н., професор, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності МНС.

*Рекомендовано до друку Вченою радою
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»*

ISBN 978-617-7825-76-9

© Федорчук А.О., Федина М.Ф., Барчій І.Є.,
Шпенник О.О., П'ясецькі М.К., 2022

	Зміст
Вступ	5
Основні форми ДКО для йонів $[P_2X_6^{4-}]$	7
Кристалохімічні особливості гексахалькогендифосфатів металів.....	9
Сполуки складу $[M^{4+}][P_2X_6^{4-}]$	10
SnP_2S_6 , <i>hR27</i> , 146, b^2a^3 (K)	10
ZrP_2S_6 , <i>tP18</i> , 84, kj^2e (K).....	12
ZrP_2S_6 , <i>tP18</i> , 81, h^4ba (K)	14
TiP_2S_6 , <i>oF72</i> , 43, b^4a ($\Gamma+2$).....	15
Сполуки складу $[2M^{2+}][P_2X_6^{4-}]$	17
$Fe_2P_2Se_6$, <i>hR30</i> , 148, fc^2 (K)	17
$Zn_2P_2Se_6$, <i>hR33-3</i> , 148, fc^2a (K).....	19
$Cd_2P_2S_6$, <i>hR45-15</i> , 148 (<i>R-3</i>), fc^4a (K)+(K)+(Γ).....	20
$Fe_2P_2Se_6$, <i>hR30</i> , 146(<i>R3</i>), b^2a^4 , (K).....	22
$Hg_2P_2Se_6$, <i>mS40</i> , 15, f^5 (K+2)	24
$LiAlP_2S_6$, <i>mC40</i> , 15, f^4e^2 (Γ).....	26
$Sn_2P_2Se_6$ <i>lt</i> , <i>mP20</i> , 14, e^5 (K).....	27
$Sn_2P_2Se_6$, <i>mP24-4</i> , 14, e^6 (K).....	30
$Fe_2P_2S_6$, <i>mS20</i> , 12, ji^2g (K+2).....	31
$Sn_2P_2Se_6$ <i>lt2</i> , <i>mP20</i> , 7, a^{10} (K)	36
$Hg_2P_2S_6$, <i>aP10</i> , 2, i^5 (K+2)	38
Сполуки складу $[2 \cdot 0.66M^{3+}][P_2X_6^{4-}]$	39
$In_{1.33}P_2Se_6$, <i>hR30</i> , 146, b^2a^4 , (K)	39
$Ce_{1.33}P_2Se_6$, <i>mP60-4</i> , 14, e^{15} (K)+(K)	39
Сполуки складу $[M^{3+}]_4[P_2X_6^{4-}]_3$	41
$Sb_4(P_2Se_6)_3$ ($Sb_2P_3Se_9$), <i>mP56</i> , 14, e^{14} (K)+(K).....	41
$Al_2P_3S_9$, <i>mC56</i> , 5(<i>C121</i>), $c^{13}a^2$ ($\Gamma+2$) + ($\Gamma+2$).....	43
$Bi_2P_3Se_9$ (β - $Bi_4(P_2Se_6)_3$), <i>aP56</i> , 2, i^{28} (K) + (K) + (K) + (K).....	45
Сполуки складу $[M^+ + M^{3+}][P_2X_6^{4-}]$	48
$AgInP_2Se_6$, <i>hP20</i> , 163, <i>ifca</i> (Γ).....	48
$CuInP_2Se_6$, <i>hP24-4</i> , 163, <i>if^2ca</i> (Γ).....	50
$CuAlP_2Se_6$, <i>hR30</i> , 148, fc^2 (K).....	52
$AgBiP_2Se_6$, <i>hR60</i> , 148, f^2c^4 (K).....	52
$CuBiP_2Se_6$, <i>hR66-6</i> , 148, f^2c^5 (K).....	54
$CuBiP_2Se_6$, <i>hR120</i> , 148, f^4c^8 (K)+(Γ),	55
$Cs_5As(P_2Se_6)_2$, <i>tP44</i> , 84, k^2j^6ca (K-1)	56
$AgGaP_2Se_6$, <i>oP80</i> , 61, c^{10} ($\Gamma+2$).....	59
$NaCrP_2S_6$, <i>oF80</i> , 43, b^4a^2 ($\Gamma+2$)	61
KYP_2Se_6 , <i>oP40</i> , 19($P2_12_12_1$), a^{10} (K).....	62
$CuCrP_2S_6$, <i>mS52-12</i> , 15, f^6e ($\Gamma+2$).....	64
$AgCeP_2Se_6$, <i>mP24-4</i> , 14, e^6 (K).....	65
$TlBiP_2Se_6$ <i>m2</i> , <i>mP40</i> , 14, e^{10} (K).....	67
$TlBiP_2Se_6$ <i>m1</i> , <i>mP80</i> , 14, e^{20} (K)+(K).....	69
$KInP_2Se_6$, <i>mP40</i> , 14, e^{10} (K).....	71
$Cs_4Sb_2P_5Se_{15}$, <i>mP104</i> , 14, e^{26} (K)+(K)+(K)	73
$K_7As_3P_8Se_{24}$, <i>mP504</i> , 14, e^{126} (12K)	76
$AgCrP_2S_6$, <i>mP20</i> , 13, g^4f^2 (K+2).....	84
$AgCrP_2S_6$, <i>mP32-12</i> , 13, g^7e^2 (K+2).....	85
$AgAlP_2Se_6$, <i>mS20</i> , 12, ji^2g (K+2).....	86
$CuInP_2S_6$, <i>mS44-4</i> , 9, a^{11} ($\Gamma+2$)	87
$CuCrP_2S_6$, <i>mP40</i> , 7, a^{20} ($\Gamma+2$)+($\Gamma+2$).....	88
$CuVP_2S_6$, <i>mS30-10</i> , 5, c^7a (K+2).....	91

CuVP ₂ S ₆ , <i>mS22-2,5</i> , c^5a (K+2)	92
AgVP ₂ Se ₆ , <i>mS20</i> , 5, c^4a^2 (K+2)	94
KSbP ₂ Se ₆ , <i>mP20</i> , 4, a^{10} (K)	95
TlInP ₂ Se ₆ , <i>aP20</i> , 2, i^{10} (Γ)	98
AgBiP ₂ S ₆ , <i>aP20</i> , 2, i^{10} (K) + (K)	99
Сполуки складу [M ⁺ + M ⁴⁺] [P ₂ X ₆ ⁴⁻]	102
Cs ₄ GeP ₄ Se ₁₂ , <i>oP84</i> , 29, a^{21} (Γ) + (K)	102
K ₄ GeP ₄ S ₁₂ , <i>mS84</i> , 15, $f^{10}e$ (Γ)	105
K ₂ ThP ₃ Se ₉ , <i>aP60</i> , 2(P-1), i^{30} (K) + (K) + (K) + (K)	108
Сполуки складу [2M ⁺ + M ²⁺] [P ₂ X ₆ ⁴⁻]	113
K ₂ PdP ₂ S ₆ , <i>oP44</i> , 62, d^2c^6a (K)	113
Ag ₂ MnP ₂ S ₆ , <i>mS52-8,15</i> , f^6e (K+2)	114
Ag _{2.03} MnP ₂ S ₆ , <i>mC60-15.86</i> , 15, f^7e (K+2)	116
Cs ₂ PdP ₂ Se ₆ , <i>mC68-24</i> , 15(C12/c1), f^8a (K)	118
Ag ₂ ZnP ₂ S ₆ , <i>mC88</i> , 15(C12/c1), f^{11} (K+2)	120
Ag ₂ ZnP ₂ S ₆ , <i>mC104-16</i> , 15 (C12/c1), f^{13} (K+2)	122
K ₂ FeP ₂ S ₆ , <i>mP22</i> , 14, e^5a (K+2)	123
K ₂ HgP ₂ Se ₆ , <i>mP44</i> , 14, e^{11} (K)+(K)	127
Cu _{0.4} Ce _{1.2} P ₂ Se ₆ (Cu _{0.2} Ce _{0.6} PSe ₃), <i>mP44-3.176</i> , 14, e^{11} (K)	128
Li ₂ NiP ₂ S ₆ , <i>mC22</i> , 5(C121), c^4ba^2 (K+2)	130
Сполуки складу [2(M ⁺ _{2x} + M ²⁺ _{1-x})] [P ₂ X ₆ ⁴⁻]	132
Cu _{0.26} Mn _{0.87} PS ₃ , <i>mS28-8</i> , 12, j^2i^2g (K+2)	132
Сполуки складу [4M ⁺] [P ₂ X ₆ ⁴⁻]	133
Na ₄ P ₂ Se ₆ , <i>oC48</i> , 64(<i>Cmca</i>), gf^6e (K+2)	133
Tl ₄ P ₂ S ₆ (Tl ₂ PS ₃), <i>oP96</i> , 61 (<i>Pbca</i>), c^{12} (Γ)	135
Ag ₄ P ₂ Se ₆ , <i>oP48</i> , 19, a^{12} (K+2)	137
Tl ₂ Cu ₂ P ₂ Se ₆ , <i>mP24</i> , 14, e^6 (K+2)	139
Tl ₄ P ₂ Se ₆ , <i>mP48</i> , 14, e^{12} (K+2)+(K+2)	140
Cs ₂ Cu ₂ P ₂ S ₆ , <i>mP48</i> , 14, e^{12} (K)	143
Rb ₂ Ag ₂ SnP ₃ Se ₉ , <i>mP68</i> , 14, e^{17} (K)+(K)	145
Ag ₄ P ₂ S ₆ , <i>mP72</i> , 14, e^{18} (K+2)+(K+2)	147
K ₂ Au ₂ P ₂ Se ₆ (KAuPSe ₃), <i>mS24</i> , 12, ji^3h (K)	149
Na ₄ P ₂ S ₆ , <i>mC24</i> , 12 (C12/m1), ji^2hg (K+2)	151
Сполуки, що містять складні аніони, одержані при зрощенні аніонних груп [P ₂ X ₆ ⁴⁻]	152
KPSe ₃ rt, <i>hP30</i> , 152, c^5 (K)	152
KPSe ₃ , <i>hP120</i> , 144, a^{40} (K)+(K)+(Γ)+(Γ+2)	154
CsPS ₃ , <i>oI20</i> , 71, $mihg$ (K+2)	158
AgPS ₃ , <i>mS20</i> , 12, i^3hg (K+2)	160
NaPS ₃ , <i>mP20</i> , 11(P12 ₁ /m1), f^2e^6 (K+2)	161
Rb ₂ P ₃ Se ₆ , <i>oP88</i> , 29, a^{22} (Γ)	162
Ag ₄ P ₂ S ₇ , <i>mS52</i> , 15, f^6e (K)	165
Cs ₂ GdP ₂ Se ₇ , <i>mP48</i> , 14, e^{12} (K) + (K)	166
KCuP ₂ Se ₅ , <i>mP36</i> , 14, e^9 (K)	169
Rb ₃ SnP ₃ Se ₁₁ , <i>mP72</i> , 14, e^{18} (K) + (Γ)	171
Сполуки з примітивним фрагментом укладання аніонів [P ₂ X ₆ ⁴⁻] ₃	174
Cs ₆ As ₂ (P ₂ Se ₆) ₃ , <i>mP64</i> , 14, e^{16} (ГБП)	174
Li ₂ FeP ₂ S ₆ , <i>hP12-1</i> , 162, $kedc$ (ГБП)	176

Вступ

Впродовж останніх десятиліть хімія твердого тіла, як основа неорганічного матеріалознавства, вийшла в авангард дизайну та розробки нових матеріалів, стала мультидисциплінарною і збагатилася набором нових синтетичних стратегій [1, 2]. Розширення асортименту нових речовин та їхній синтез базується на концепції «хімічного дизайну», яка включає основні складові принципи: варіації та збільшення компонентів у складі хімічних сполук; одержання композитних систем на основі твердих розчинів тощо [3]. Стратегія створення нових твердотільних функціональних матеріалів для різних застосувань поєднує розуміння фундаментальних зв'язків між їх складом, кристалічною структурою та властивостями. Тому значна увага приділяється вивченню кристалохімічних характеристик сполук, оскільки оптичноелектричні властивості твердотільних матеріалів чутливі до їх будови – кристалічної структури, типу хімічних зв'язків (елементів макроструктури) і ступеня порушення стехіометрії, утворення дефектів (елементів мікроструктури).

Велику групу напівпровідників представляють халькогенідні матеріали. Функціональні матеріали на основі складних халькогенідних сполук за своїми характеристиками переважають елементарні напівпровідники, які виступають робочими матеріалами в електронних напівпровідникових приладах, і завдяки високій термоелектричній ефективності, прозорості в ІЧ- та УФ-ділянках спектру, оптичноелектричним характеристикам зараз все частіше використовуються в якості акусто-, електрооптичних, нелінійних оптичних та анізотропних напівпровідникових елементів, фотоелементів, люмінофорів, генераторів, детекторів та перетворювачів випромінювання [4, 5, 6, 7].

Особливий клас напівпровідникових халькогенідних сполук утворюють гексахалькогендифосфати типу $M_4(P_2X^{VI}_6)_y$ ($X^{VI} - S, Se$), які володіють рядом перспективних властивостей – сегнетоелектричних, п'єзоелектричних, електрооптичних, термоелектричних, фотоелектричних [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Тіо- та селенодифосфати зазвичай є напівпровідниковими сполуками з частково тривимірною структурою (3D), але також і із типовою двовимірною структурою (2D) в шаруватих кристалах (як наприклад, структури типу CdI_2).

Халькогенфосфати металів можна поділити на дві групи сполук [15].

Представники першої групи описуються загальною формулою $M_xPX^{VI}_4$ із значеннями $x = 3, 1,5$ та 1 . Синтезовано та структурно охарактеризовано такі М-тіофосфати: Cu_3PS_4 [16] з $x = 3$; $Pd_3(PS_4)_2$ [17], $Co_3(PS_4)_2$, $Hg_3(PS_4)_2$, $Sr_3(PS_4)_2$, $W_3(PS_4)_2$ [18] з $x = 1,5$; BPS_4 [19], $AlPS_4$, $GaPS_4$ [20], $InPS_4$ [21], $BiPS_4$ [22], $CrPS_4$ [23] з $x = 1$. Більшість цих сполук характеризуються різного ступеня спотвореним щільним пакуванням атомів Сульфуру, атоми металів займають тетраедричні або октаедричні пустоти цих пакувань, атоми Фосфору вирізняються виключно тетраедричною S-координацією.

Друга група сполук з систем $M-P-X^{VI}$ у структурах містить складні аніони $P_2X^{VI}_6^{4-}$ з парою атомів Фосфору P-P в октаедричній координації до атомів халькогену. Ці сполуки слід класифікувати як гексахалькогендифосфати. Щільне укладання атомів халькогену виявлено в кристалічних структурах сполук $M_2P_2X^{VI}_6$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, V, Pd$) з атомами металів у октаедричних пустотах укладання халькогенів [24], а для сполук $Sn_2P_2S(Se)_6$ і $Pb_2P_2S(Se)_2$ [25] із складною кристалічною структурою щільне укладання атомів не спостерігається.

Основним структурним елементом таких халькогенфосфатів є аніонна група $P_2X^{VI}_6^{4-}$ ($X^{VI} - S, Se$) чи $P_2X^{VI}_6^{2-}$. У першому випадку дві групи PX_3 з'єднані між собою парою атомів P-P, у другому – PX_2 через два атоми халькогена. Такі зміни в складі аніонних груп, як і перехід ступеня окиснення п'ятивалентного Фосфору з +4 до +5, призводять до геометричних змін у їхній формі.

Гексахалькогендифосфати металів вирізняються величезною кількістю представників, різноманітним складом сполук, які характеризуються низькосиметричними просторовими групами, дуже часто нецентросиметричними. Однією з особливостей цього класу сполук є те,

що для однакового складу знаходять декілька модифікацій, які відрізняються структурно як в незначній мірі, так і часто доволі суттєво. Такі структурні переходи ініційовані термічними, фотоефектами чи іншими фізичними процесами, які в кінцевому рахунку приводять до зміни кристалічної структури та властивостей. Іншою причиною різноманіття гексахалькогендифосфатів металів є можливість змінювати катіони металів, створювати комбінації як зміною заряду, йонних радіусів тощо, так і різними сортами катіонів. Всі ці фактори привели до існування величезної кількості сполук, які дуже складно згрупувати структурно, щоб мати можливість спрогнозувати утворення нових представників та їхні властивості.

Велика різниця в геометричних розмірах атомів аніоноутворювачів та атомів катіоноутворювачів дає змогу прослідкувати роль розмірного фактора катіона на місцеположення катіонів у вказаних сполуках. Для опису і класифікації цих сполук, як і сполук інших складів можна використати методологію аніонної підґратки або другої координаційної сфери (ДКО) [26] та найближчого координаційного оточення (НКО) [27]. Аніонні групи певного складу формують структурний мотив сполуки, для якого можна виділити певні закономірності. Катіони металів, окремо або в певних комбінаціях, заповнюють порожнини між аніонними групами. Часто, знаходячись у великих порожнинах, вони будуть мати асиметричне оточення, займаючи порожнину в залежності від свого заряду та сорту не в її центрі, а ближче до ребра чи грані конкретного поліедра.

Наявність різного сорту катіонів в одній сполуці може призводити до утворення дефектів в матеріалах на основі таких сполук. Відомо, що можливість утворювати максимальну кількість подвійних солей зростає зі збільшенням заряду аніона, і з таких міркувань гексахалькогендифосфати металів є найбільш перспективними. Структури таких солей, як правило, містять велику кількість дефектів за рахунок невідповідності в реальних кристалах. Великі геометричні розміри аніонів дають можливість для утворення великих порожнин між аніонними групами, які можуть центрувати доволі великі за розміром катіони. Катіони з невеликими радіусами у значних порожнинах будуть займати асиметричне положення. Сукупність цих факторів створює можливість генерувати цікаві фізичні властивості, пов'язані з асиметричним чи невідповідним розташуванням йонів.

Проблема цілеспрямованого одержання функціональних матеріалів із передбаченими та відтворюваними властивостями на основі гексахалькогендифосфатів може бути практично успішно вирішена шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення у складі сполук $M_2P_2X^{VI}_6$ йонів металу M^{2+} , які формують катіонну підґратку структури сполук, на чотири йони M^+ , два різнойменні йони $M1^{2+}$ та $M2^{2+}$, а також $M1^+$ та $M2^{3+}$ [28]. Вирішальну роль при відповідних замінах відіграють розмірний фактор та електронні характеристики катіонів металів. Це приводить до деформації кристалічної структури, зміни величини дипольного моменту і, відповідно, до зміни електрофізичних та оптичних властивостей нових халькогенідних матеріалів.

У представленій монографії зібрано та систематизовано всі наявні дані щодо кристалохімічних характеристик гексахалькогендифосфатів типу $M_4(P_2X^{VI}_6)_y$ ($X^{VI} - S, Se$) та похідних, які містять аніонні групи $P_2X^{VI}_6^{4-}$.

Монографія стане в нагоді науковим працівникам академічних, університетських, промислових дослідницьких лабораторій, аспірантам та студентам, які вивчають матеріалознавство та хімію чи фізику твердого тіла. Вона також буде корисною для науковців-кристалохіміків, хіміків-неорганіків і фізиків твердого тіла.

Ця книга включає опис 185 сполук складу $M_4(P_2X^{VI}_6)_y$ ($X^{VI} - S, Se$), їх кристалографічні характеристики, міжатомні віддалі та координати атомів, отримані з більш ніж 150 публікацій, містить 82 таблиці, дані проілюстровані 369 рисунками.

Основні форми ДКО для йонів $[P_2X_6^{4-}]$

Кристалохімічний аналіз гексахалькогендифосфатів металів показав, що їх, як і халькогеніди чи сульфати металів можна розглядати як сукупність аніонних та катіонних підґраток. Для представлення аніонної підґратки цих сполук зручно розглядати друге координаційне оточення аніонів. У випадку гексахалькогендифосфатів у більшості випадків сполук ДКО розглядається для аніонної групи атомів $P_2X_6^{4-}$. При цьому катіони, певним чином згруповані, розташовані між центральною аніонною групою для гексахалькогендифосфатів чи аніоном для бінарних або тернарних халькогенідів та аніонними групами чи окремими аніонами ДКО. Серед гексахалькогендифосфатів найбільш поширеними аніонними підґратками є такі, для яких ДКО формується у вигляді кубооктаедра (**К**) (рис. 1а) чи гексагонального аналога кубооктаедра (**Г**) (рис. 1б). Рідше зустрічається ромбододекаедр – кубооктаедр з двома додатковими атомами проти протилежних чотирикутних граней (**К+2**) чи гексагональний аналог кубооктаедра з двома додатковими атомами проти суміжних чотирикутних граней із врахуванням деформаційних перетворень (рис. 1с) та гексагональний аналог кубооктаедра з двома додатковими атомами проти протилежних чотирикутних граней (**Г+2**) (рис. 1д). Ще рідше ДКО аніонів формується у вигляді гексагональної біпіраміди (**ГБП**).

При побудові ДКО враховують, що у вузлах (вершинах) утворених фігур та в центрі знаходяться аніони чи аніонні групи атомів. У більшості випадків центр аніонної групи для гексахалькогендифосфатів металів знаходиться посередині віддалі пари Р-Р. Найчастіше розташування атомів (рис. 2а) в межах аніонної групи приводить до утворення фігури у вигляді двох спарених (взаємнопрониклих) тетраедрів (рис. 2с), які разом формують тригональну антипризму, або в ще більшому наближенні деформований октаедр (рис. 2е) чи тетрагональну біпіраміду.

Слід відзначити, що для аніонної групи та ДКО ідеально правильні фігури зустрічаються вкрай рідко, часто вони спотворені, а іноді і дефектні. Особливо такі зміщення та деформування вихідних поліедрів спостерігаються за наявності у структурі сполук катіонів металів з різною валентністю чи різними йонними радіусами, а також дефектних чи сплітованих положень правильних систем точок (ПСТ). Тому в цих випадках важливо детально визначити форму ДКО і тип відповідного переходу від одного поліедра до іншого.

При вилученні двох аніонних груп з вершин двох чотирикутних граней, які розміщені одна навпроти іншої (на рис. 3 позначені зеленим і синім кольором), переходимо від ромбододекаедричного до кубооктаедричного ДКО; якщо вилучити дві аніонні групи з несуміжних вершин однієї грані (на рис. 3 позначені зеленим і червоним кольором), переходимо від ромбододекаедра до гексагонального аналога кубооктаедра. При здійсненні аналогічних структурних змін для гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими атомами, у першому випадку формується ДКО у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра, у другому – кубооктаедра (рис. 3).

Для гексахалькогендифосфатів аніон – це складна система, що складається з восьми атомів, які формують вузли аніонної підґратки. Аніонна група контактує з катіонами в структурі сполук через атоми халькогена. Тому важливо виділити і представити найближче координаційне оточення атомів аніонної групи (НКОа) для гексахалькогендифосфатів чи окремих простих аніонів для халькогенідів з катіонами (НКОк в ДКО) – найближче координаційне оточення катіонів з аніонними групами чи простими аніонами в межах ДКО. У структурах гексахалькогендифосфатів катіони контактують з аніонними групами $P_2X_6^{4-}$ виключно через атоми халькогена і цей контакт може відрізнитися для різних сполук, тому є сенс окремого розгляду (НКОк в X) - найближчого координаційного оточення катіонів серед атомів халькогена аніонних груп.

Кристалографічний аналіз окремих сполук дозволяє зробити висновок, що менші за розмірами катіони знаходяться на площині, перпендикулярній до основної осі ДКО. Катіони можуть займати позиції як одноосібно, так і у більшості випадків утворювати групи, які формують найближче координаційне оточення. Такі фігури розташовані між центральним атомом (аніонною групою атомів) та атомами чи групами атомів ДКО. Найближче

координаційне оточення катіонів не перевищує дев'яти (тригональна призма з трьома додатковими атомами проти бокових граней), найчастіше зустрічається у вигляді октаедра, рідше тетраедра чи трикутника.

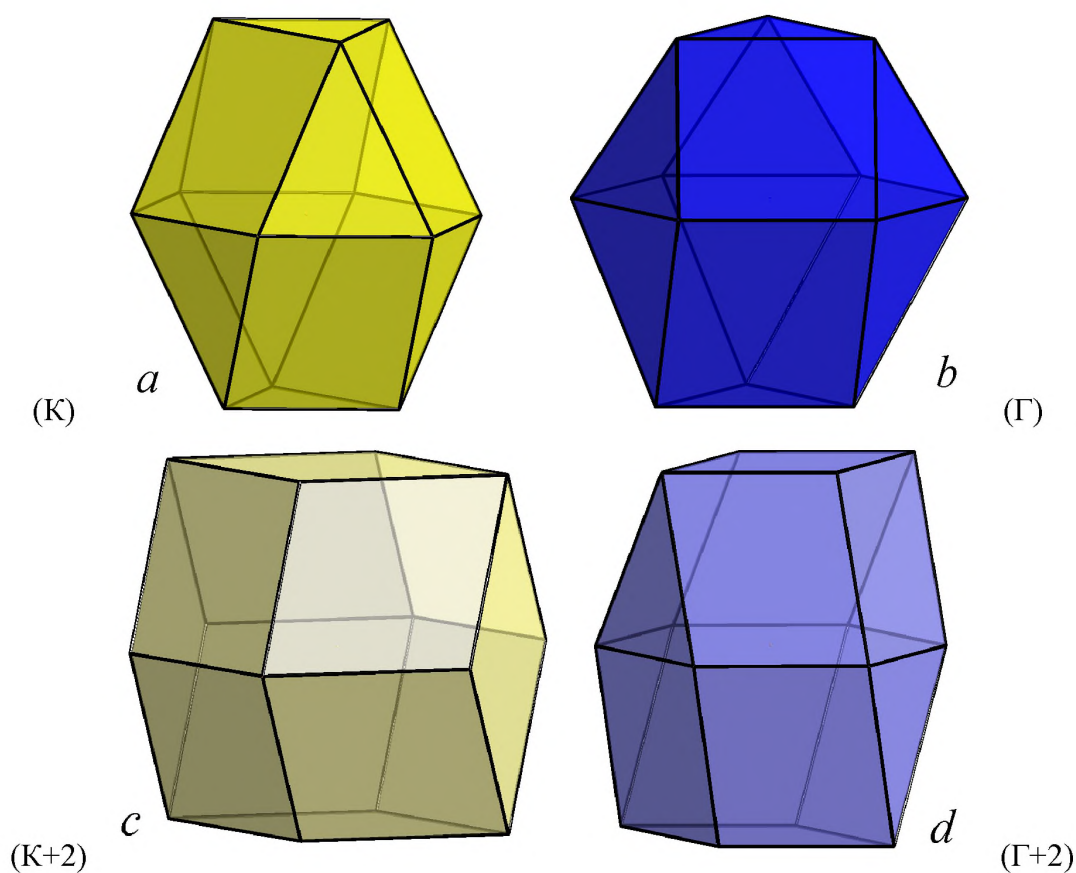


Рис. 1. Основні форми другого координаційного оточення (ДКО) для йонів $[P_2X_6^{4-}]$

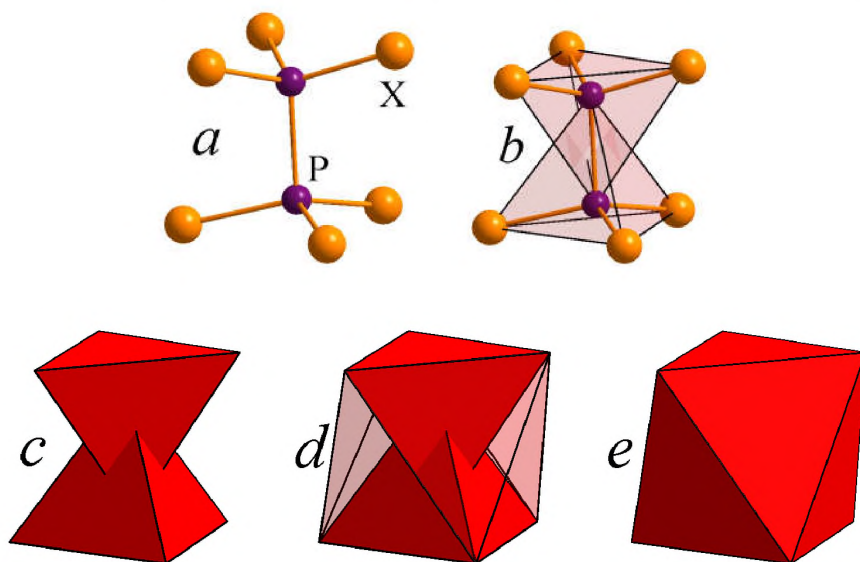


Рис. 2. Розташування атомів в межах аніонної групи $[P_2X_6^{4-}]$

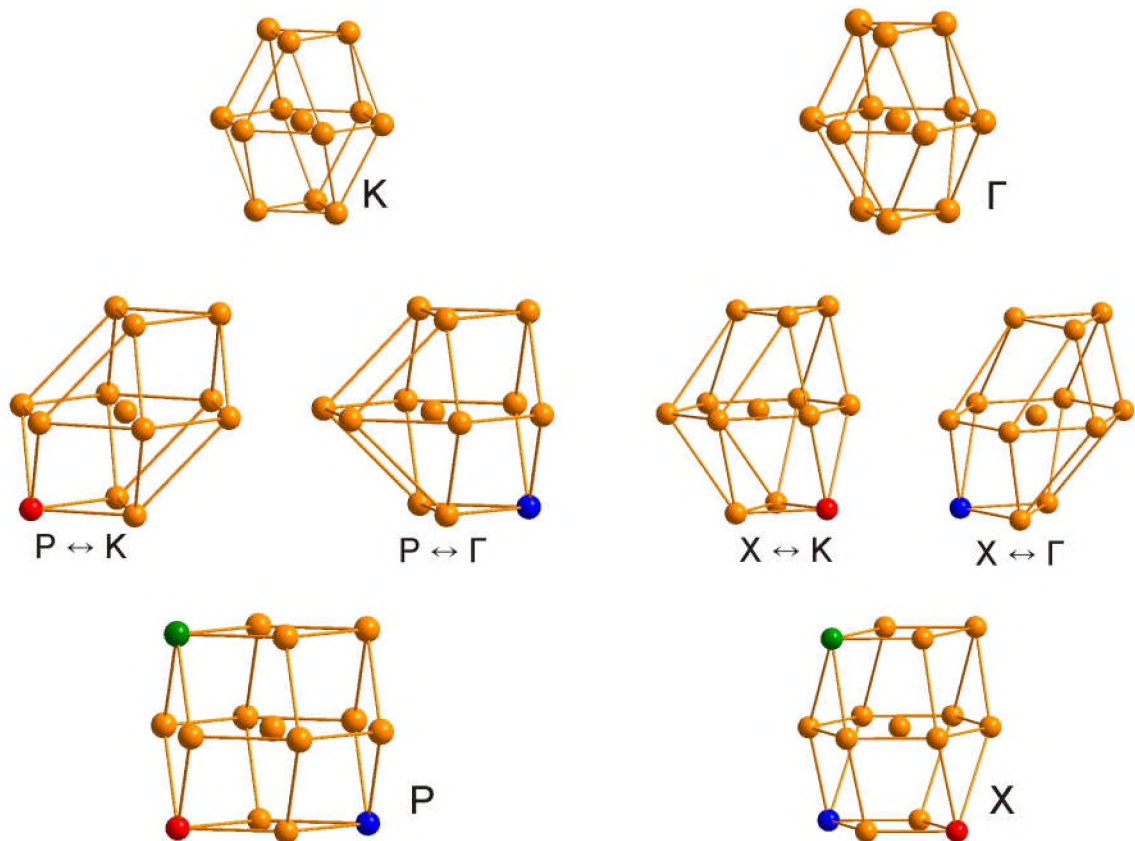


Рис. 3. Структурні переходи між основними формами ДКО в гексахалькогендифосфатах металів

Кристалохімічні особливості гексахалькогендифосфатів металів

Якщо розглядати ДКО халькогенідів, то у переважній більшості воно симетричної форми і має вигляд кубооктаедра чи гексагонального аналога кубооктаедра, що вказує на щільне укладання структурних фрагментів і може свідчити про переважно йонний тип хімічного зв'язку в цих сполуках. Катіони знаходяться в тетраедричних або октаедричних порожнинах в межах ДКО. Як правило, аніони меншого розміру займають тетраедричні, а більшого - октаедричні порожнини. В цьому випадку вочевидь першочергову роль відіграє стеричний фактор. Положення катіонів залежить від їхнього заряду: коли сполука містить катіони з невеликими зарядами і співвідношення кількості катіонів до кількості аніонів значне, катіони одного сорту можуть займати різні за оточенням порожнини.

У халькогенідах зі співвідношенням катіону до аніону 1:1 реалізується одна з найпростіших структур типу NaCl, в якій катіони займають октаедричні порожнини в межах ДКО у вигляді кубооктаедра, формуючи НКО навколо аніона у вигляді октаедра (рис. 4). Нами поки що в літературі не знайдено окремого представника серед аналізованих сполук, де б у кубооктаедричному ДКО формувалося НКО навколо аніона у вигляді октаедра, а катіони заповнювали б тетраедричні порожнини. Така структура була б дуже пористою і не щільною. Близькоспоріднена структура, де всі тетраедричні порожнини зайняті в межах кубооктаедричного ДКО зустрічається серед халькогенідів - це сполуки зі структурою типу CaF₂ (рис. 5).

У гексахалькогендифосфатах знайдено багато представників, де у межах кубооктаедричного ДКО навколо аніонної групи формується октаедр, а катіони займають тетраедричні порожнини, однак поки що не знайдено представників, в яких катіони

заповнювали б октаедричні порожнини в межах ДКО у формі кубооктаедра з НКО аніонів у вигляді октаедра.

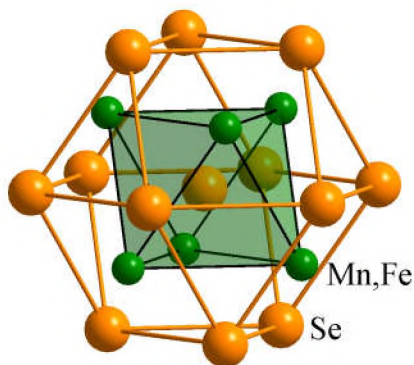


Рис. 4. ДКО та НКО атомів Селену у структурі сполуки $Mn_{0.58}Fe_{0.42}Se$ зі структурою типу NaCl

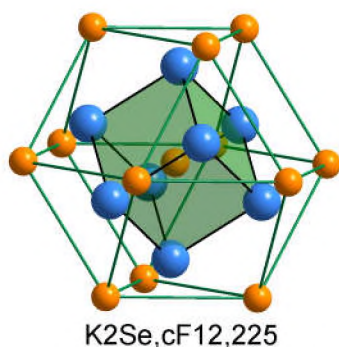


Рис. 5. ДКО та НКО аніонів у структурі сполук K_2Se , $cF12$, 225

Сполуки складу $[M^{4+}][P_2X_6^{4-}]$

При такому складі на одну аніонну групу припадає найменша кількість катіонів.

SnP_2S_6 , $hR27$, 146, b^2a^3 (К)

Кристалічну структуру сполуки SnP_2S_6 ($hR27$, 146, b^2a^3 , $a = 5.837 \text{ \AA}$, $c = 18.821 \text{ \AA}$, $V = 555.33 \text{ \AA}^3$) досліджували автори праці [29]. Координати атомів у структурі сполуки SnP_2S_6 , $hR27$, 146 наведено в табл. 1. Структуру можна представити у вигляді щільного укладання аніонів (рис. 6), де катіони заповнюють октаедричні порожнини з атомів Сульфуру. Друге координаційне оточення атомів аніонної групи формує кубооктаедр, як і для атомів S2 (рис. 9) у структурі сполуки SnS_2 , $hR27$, 166. У тернарного сульфїду SnP_2S_6 йони Стануму Sn^{4+} розташовані на горизонтальній площині, що розділяє тетраедричні і октаедричні порожнини (Рис. 7). Найближче координаційне оточення [27] йонів Стануму має форму октаедра (рис. 8).

Структуру сполуки SnP_2S_6 , $hR27$, 146 можна розглядати як похідну від структури SnS_2 , $hR27$, 166 (рис. 10). У структурі цієї сполуки, як і в станум (IV) гексасульфурдифосфаті SnP_2S_6 , катіони Стануму займають октаедричні порожнини в межах ДКО у вигляді кубооктаедра. Таким чином, структуру сполуки SnP_2S_6 , $hR27$, 146 можна одержати при кратному заміщенні сульфід-йонів в структурі станум (IV) сульфїду SnS_2 , $hR27$, 166 на аніонні групи атомів $P_2S_6^{4-}$ в межах кубооктаедричної аніонної підґратки.

Структуру бінарної сполуки SnS_2 ($hR27$, 166, c^4a , $a = 3.640 \text{ \AA}$, $c = 53.00 \text{ \AA}$, $V = 608.15 \text{ \AA}^3$) [30] можна одержати при зрощенні ДКО атомів Сульфуру у вигляді одного кубооктаедра (для атомів S2) і двох гексагональних аналогів кубооктаедра (для атомів S1 та S3) (рис. 9). Йони Стануму утворюють плоскі трикутники у межах ДКО. НКО йонів Стануму – октаедри.

У кубічній модифікації титан сульфіді TiS_2 ($cF48$, 227, ec , $a = 9.801 \text{ \AA}$, $V = 941.48 \text{ \AA}^3$) [46], яка належить до структурного типу (СТ) Ti_2C , тріади металічного компонента формують плоский трикутник і займають октаедричні порожнини. ДКО у цієї сполуки має форму кубооктаедра (рис. 10). Отже, з геометричних міркувань, структура сполуки SnP_2S_6 , $hR27$, 146 є похідною від структурного типу Ti_2C .

Таблиця 1. Координати атомів у структурі сполуки SnP_2S_6 , $hR27$, 146

Атом	ПСТ	x	y	z
Sn	$3a$	0	0	0.39042
P1	$3a$	0	0	0.11595
P2	$3a$	0	0	0
S1	$9b$	0.02155	0.34687	0.14281
S2	$9b$	0.32221	0.31480	0.30555

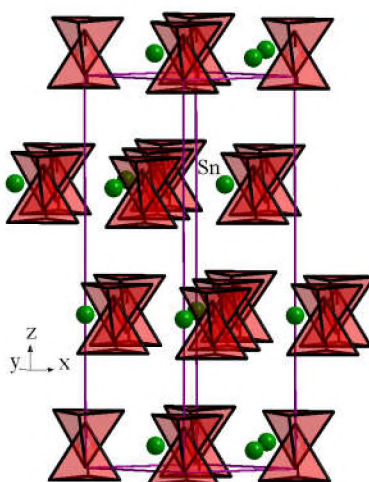


Рис. 6. Укладання поліедрів з аніонних груп у структурі сполуки SnP_2S_6 , $hR27$, 146

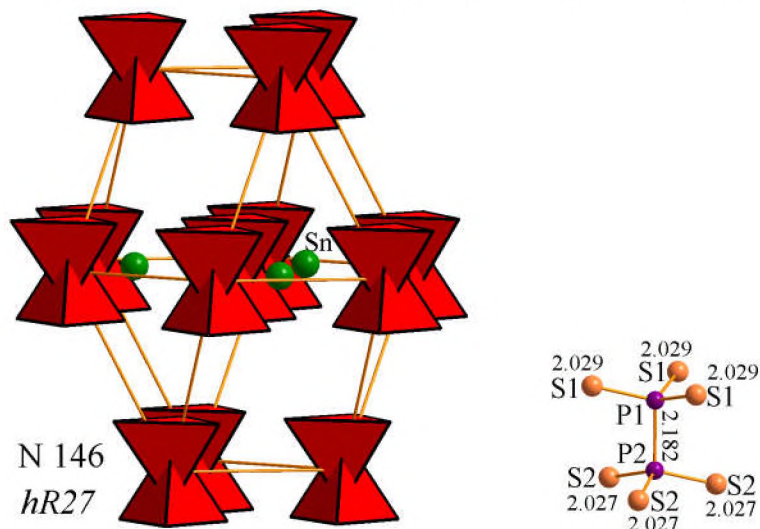


Рис. 7. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніоноутворювачів і віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки SnP_2S_6 , $hR27$, 146

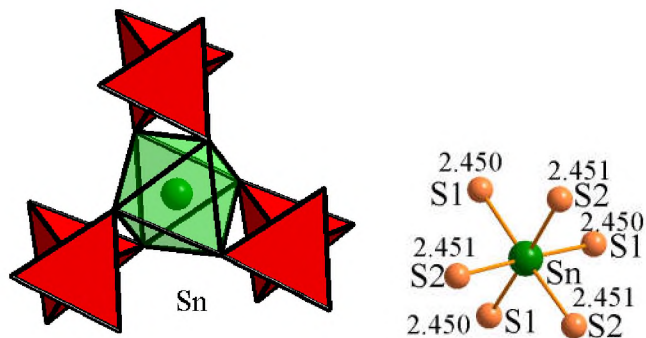


Рис. 8. Найближче координаційне оточення та віддалі до йонів Sn^{4+} у структурі сполуки SnP_2S_6 , *hR27*, 146



Рис. 9. ДКО та НКО атомів Сульфуру у структурі сполуки SnS_2 , *hR27*, 166

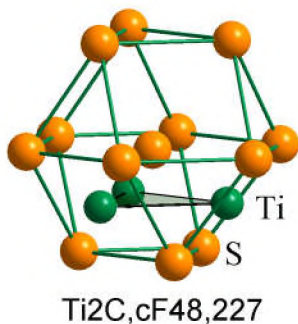


Рис. 10. ДКО та НКО атомів Сульфуру у структурі сполуки TiS_2 , *cF48*, 227 (СТ Ti_2C)

ZrP_2S_6 , *tP18*, 84, kf^2e (K)

На відміну від сполуки SnP_2S_6 , *hR27*, 146, сполука ZrP_2S_6 , *tP18*, 84 не зберігає тип аніонної підґратки для відповідного вихідного бінарного сульфїду ZrS_2 , *hP3*, 164 (рис. 14). Кристалічну структуру сполуки ZrP_2S_6 (*tP18*, 84, kf^2e , $a = 6.682 \text{ \AA}$, $c = 9.489 \text{ \AA}$, $V = 423.68 \text{ \AA}^3$) [31] також можна представити як каркас з аніонів, де йони Цирконію зміщені в тетраедричні порожнини між атомами аніонних підгруп (рис. 11). ДКО для аніонів формується у вигляді досить симетричного кубооктаедра (рис. 12). Найближче координаційне оточення йонів Цирконію – тригональна призма з двома додатковими атомами навпроти бокових граней (рис. 13).

Структура є похідною від SnP_2S_6 , *hR27*, 146: вона формується з вихідної в результаті зміщення катіонів в центри тетраедричних порожнин тотожної аніонної підґратки (рис. 7). Координати атомів у структурі сполуки ZrP_2S_6 , *tP18*, 84 наведено в табл. 2.

Кристалічну структуру сполуки ZrP_2S_6 , *tP18*, 84 також можна представити як результат кратного заміщення сульфїд-йонів на аніонні групи атомів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ в межах кубооктаедричної аніонної підґратки в структурі сполук FeS , *tP4*, 129 та FeSe *It*, *oS8*, 67 (рис. 17). У сполуки FeS , *tP4*, 129 [32] та ізоструктурного селенїду FeSe *It* [33] чи незначно деформованої похідної FeSe *It*, *oS8*, 67 [34] ДКО формується у вигляді кубооктаедра, де чотири йони Феруму займають тетраедричні порожнини.

Ізоструктурні сполуки:
 UP_2S_6 , $tP18$, 84, $a = 6.797 \text{ \AA}$, $c = 9.738 \text{ \AA}$, $V = 449.89 \text{ \AA}^3$ [35] (рис. 15);
 ThP_2S_6 , $tP18$, 84, $a = 6.888 \text{ \AA}$, $c = 9.903 \text{ \AA}$, $V = 469.84 \text{ \AA}^3$ [31] (рис. 16).

Таблиця 2. Координати атомів у структурі сполуки ZrP_2S_6 , $tP18$, 84

Атом	ПСТ	x	y	z
Zr	$2e$	0	0	1/4
P	$4j$	0.05800	0.65500	0
S1	$4j$	0.18250	0.16070	0
S2	$8k$	0.30910	0.21360	0.32090

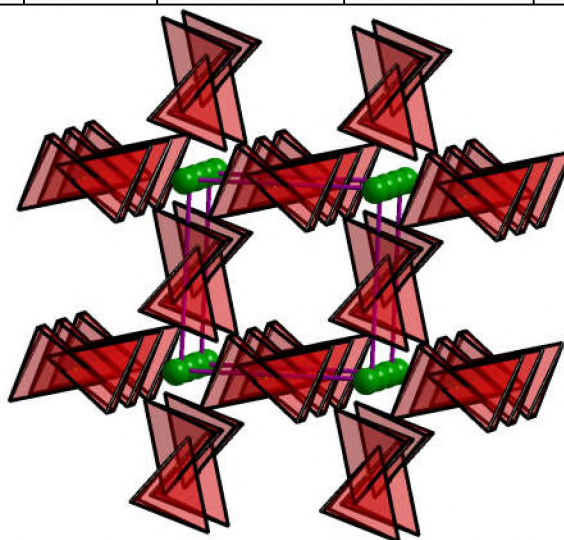


Рис. 11. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки ZrP_2S_6 , $tP18$, 84

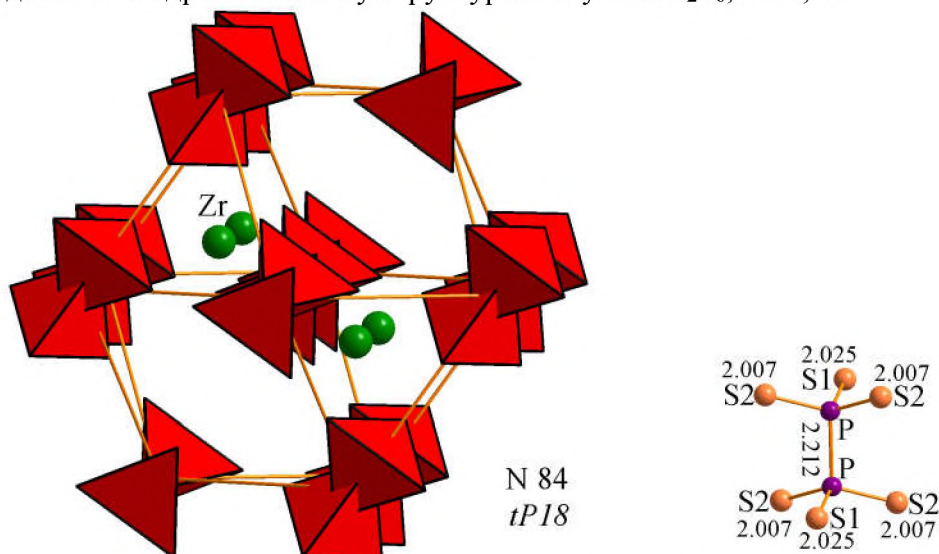


Рис. 12. Друге та найближче координаційне оточення аніонів і віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки ZrP_2S_6 , $tP18$, 84

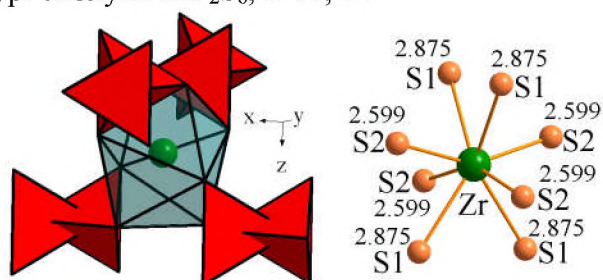


Рис. 13. Координаційне оточення та віддалі до йонів Цирконію Zr^{4+} у структурі сполуки ZrP_2S_6 , $tP18$, 84

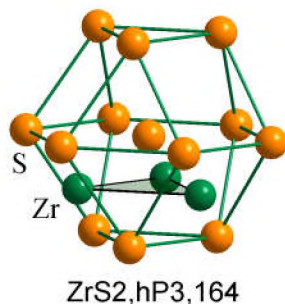


Рис. 14. ДКО та НКО атомів Сульфуру у структурі сполуки ZrS₂, *hP3*, 164

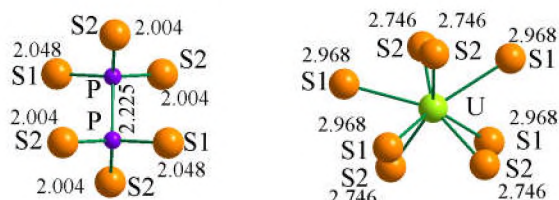


Рис. 15. Віддалі до катіону U⁴⁺ та між атомами аніонної групи P₂S₆⁴⁻ у структурі сполуки UP₂S₆, *tP18*, 84

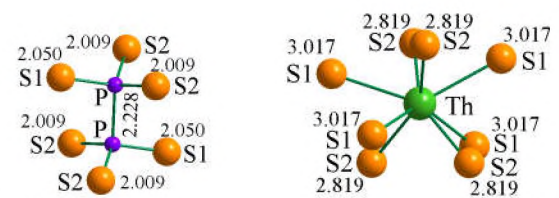


Рис. 16. Віддалі до катіону Th⁴⁺ та між атомами аніонної групи P₂S₆⁴⁻ у структурі сполуки ThP₂S₆, *tP18*, 84

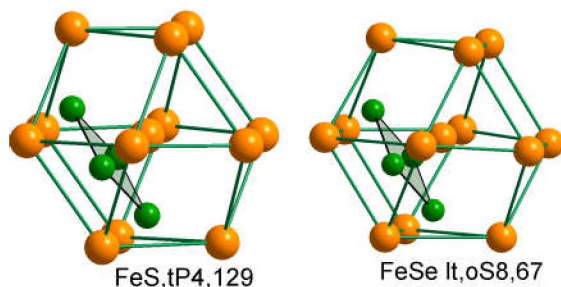


Рис. 17. ДКО та НКО атомів Сульфуру і Селену у структурі сполук FeS, *tP4*, 129 та FeSe It, *oS8*, 67

ZrP₂S₆, *tP18*, 81, *h⁴ba* (K)

Кристалічну структуру сполуки ZrP₂S₆ (*tP18*, 81, *h⁴ba*, $a = 6.6758 \text{ \AA}$, $c = 9.491 \text{ \AA}$, $V = 422.98 \text{ \AA}^3$) вивчали автори праці [36]. Як і для сполуки ZrP₂S₆, *tP18*, 84 (рис. 11), для неї формується аналогічна аніонна підґратка з аніонів (рис. 18), але за рахунок пониження симетрії частково змінюються віддалі в межах аналогічного ДКО (рис. 19). НКО для йонів Цирконію виступає деформована тригональна призма з двома додатковими атомами (рис. 20). Координати атомів у структурі сполуки ZrP₂S₆, *tP18*, 81 наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Координати атомів у структурі сполуки ZrP₂S₆, *tP18*, 81

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Zr1	1 <i>a</i>	0	0	0
Zr2	1 <i>b</i>	0	0	1/2
P	4 <i>h</i>	0.05837	0.34379	0.25090
S1	4 <i>h</i>	0.15949	0.18361	0.74790
S2	4 <i>h</i>	0.21360	0.30840	0.07048
S3	4 <i>h</i>	0.21360	0.30900	0.42935

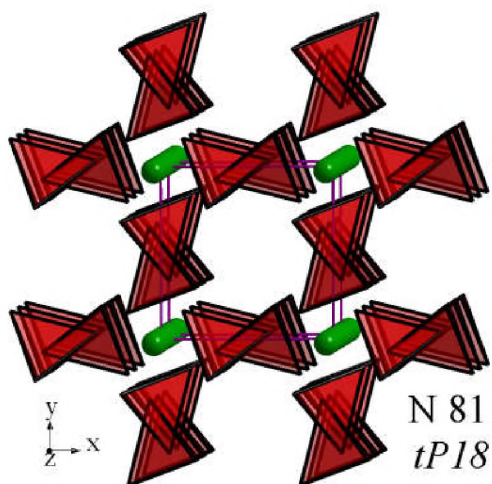


Рис. 18. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки ZrP_2S_6 , *tP18*, 81

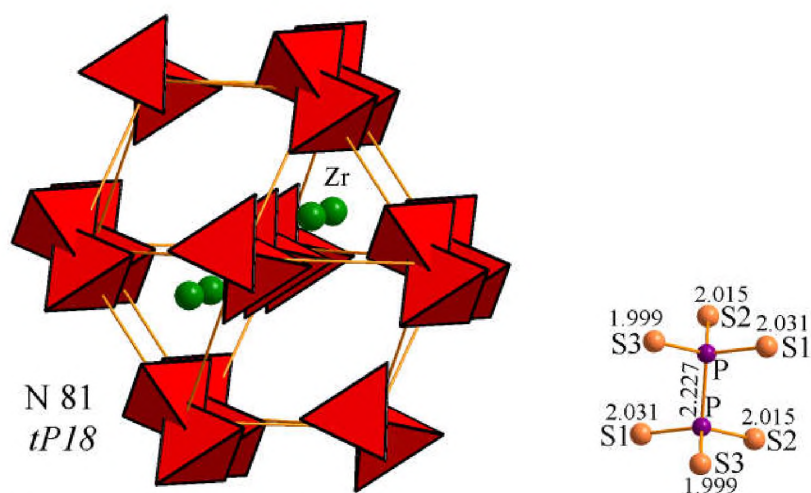


Рис. 19. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки ZrP_2S_6 , *tP18*, 81

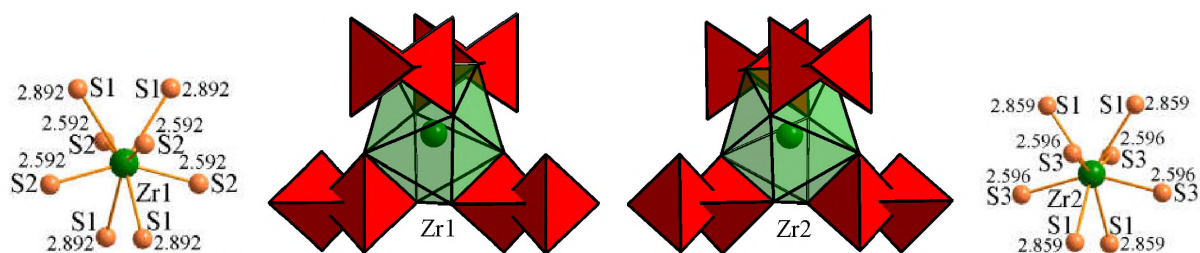


Рис. 20. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Zr^{4+} у структурі сполуки ZrP_2S_6 , *tP18*, 81

TiP_2S_6 , *oF72*, 43, b^4a ($\Gamma+2$)

Кристалічну структуру сполуки TiP_2S_6 (*oF72*, 43, b^4a , $a = 7.440 \text{ \AA}$, $b = 10.842 \text{ \AA}$, $c = 21.535 \text{ \AA}$, $V = 1737.11 \text{ \AA}^3$) [37], можна представити у вигляді каркасу з аніонів, в якому йони Титану Ti^{4+} знаходяться на площині, що розділяє дві тетраедричні порожнини (рис. 21). ДКО для аніонів є у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими вершинами проти чотирикутних граней (рис. 22). Йони Титану знаходяться на межі двох порожнин і формують трикутне оточення з атомів аніонної групи в межах ДКО. Найближче координаційне оточення йонів Титану Ti^{4+} – октаедр з атомів Сульфуру (рис. 23). Координати атомів у структурі сполуки TiP_2S_6 , *oF72*, 43 наведено в табл. 4.

Кристалічну структуру сполуки TiP_2S_6 , $oF72$, 43 можна представити як результат кратного заміщення сульфід-йонів на аніонні групи атомів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ в межах ДКО у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра структури сульфиду ZrS_2 , $hP3$, 164 (рис. 14) з врахуванням деформаційних перетворень $\Gamma \leftrightarrow X$ (рис. 3). За ДКО і наповнення структура споріднена з фрагментом, що відповідає ДКО навколо пари P2-P3 у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $hR45-15$, 148 (рис. 35), який в свою чергу, є похідним від структурного типу CdI_2 (рис. 37).

Ізоструктурна сполука:

HfP_2S_6 , $oF72$, 43, $a = 7.476 \text{ \AA}$, $b = 11.007 \text{ \AA}$, $c = 22.008 \text{ \AA}$, $V = 1811.00 \text{ \AA}^3$ [38] (рис. 24).

Таблиця 4. Координати атомів у структурі сполуки TiP_2S_6 , $oF72$, 43

Атом	ПСТ	x	y	z
Ti	$8a$	0	0	0
P	$16b$	0.11570	0.06370	0.15940
S1	$16b$	0.23620	0.02420	0.07860
S2	$16b$	0.26490	0.02720	0.23750
S3	$16b$	0.00620	0.23590	0.17370

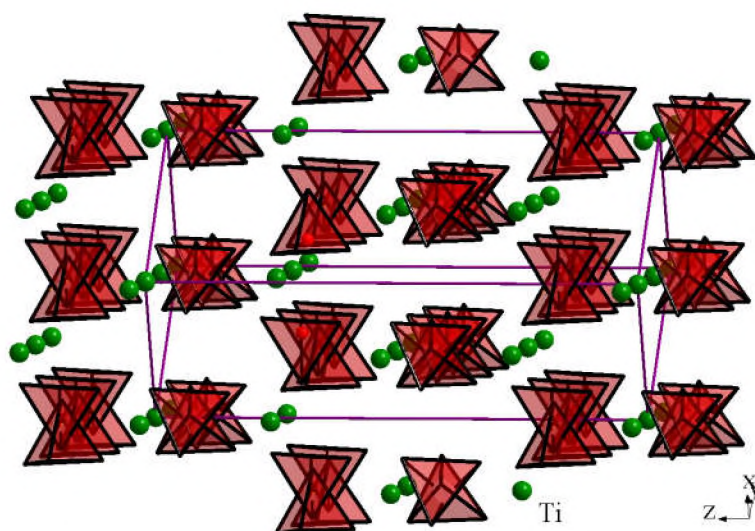


Рис. 21. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки TiP_2S_6 , $oF72$, 43

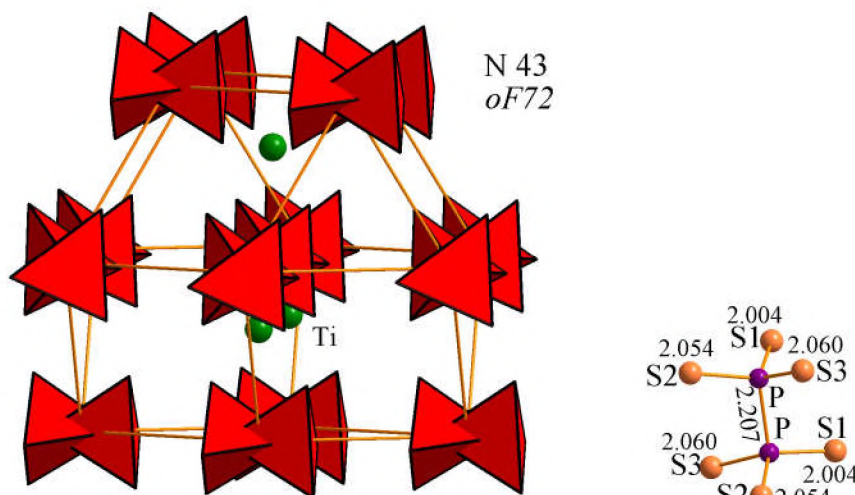


Рис. 22. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки TiP_2S_6 , $oF72$, 43

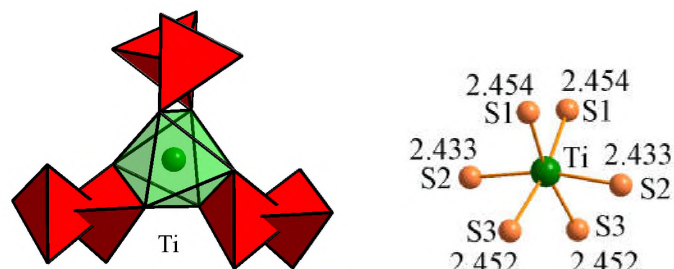


Рис. 23. Координаційне оточення та віддалі до йонів Ti^{4+} у структурі сполуки TiP_2S_6 , *oF72*, 43

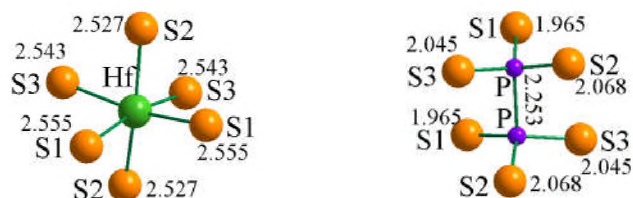


Рис. 24. Віддалі до катіону Hf^{4+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки HfP_2S_6 , *oF72*, 43

Сполуки складу $[2M^{2+}][P_2X_6^{4-}]$

Сполуки можна розглядати як варіант ізовалентного кратного заміщення, що відбувається за схемою: $M^{4+} \leftrightarrow 2M^{2+}$.

$Fe_2P_2Se_6$, *hR30*, 148, fc^2 (K)

Кристалічну структуру сполуки $Fe_2P_2Se_6$ ($FePSe_3$) (*hR30*, 148, fc^2 , $a = 6.260 \text{ \AA}$, $c = 19.817 \text{ \AA}$, $V = 672.54 \text{ \AA}^3$) [39] можна представити як укладання аніонних груп, де йони Феруму Fe^{2+} займають порожнини у шарах між атомами аніонних груп (рис. 25). ДКО формується у вигляді кубооктаедра. Катіони Fe^{2+} характеризуються трикутним оточенням з аніонних груп (рис. 26) та безпосередньо контактують з шістьма атомами Селену аніонних груп, утворюючи спотворений октаедр (рис. 27). Спотворення проходить за рахунок максимального сплюснення октаедра з йонів Феруму, який в деякому наближенні може переходити в плоский шестикутник. Координати атомів у структурі сполуки $Fe_2P_2Se_6$, *hR30*, 148 наведено в табл. 5.

Структуру сполуки $Fe_2P_2Se_6$ можна вивести зі структури SnP_2S_6 , *hR27*, 146 (рис. 7) в результаті кратного ізовалентного заміщення катіонів за схемою $M^{4+} \leftrightarrow 2M^{2+}$ в межах тотожної аніонної підґратки у вигляді кубооктаедра. Кристалічна структура сполуки $Fe_2P_2Se_6$ ($FePSe_3$) *hR30*, 148 споріднена зі структурою гексахалькогендифосфатів, похідних від сполук $Mn_{0.58}M_{0.42}Se$, *cF8,225* [40] зі структурою типу NaCl за формою ДКО (представлено на рис. 4).

Для ізоструктурних сполук спостерігається аналогічна структурна спорідненість:

- $Mn_2P_2Se_6$, *hR30,148*, $a = 6.394 \text{ \AA}$, $c = 20.019 \text{ \AA}$, $V = 708.79 \text{ \AA}^3$ [39] (рис. 28);
- $Cd_2P_2Se_6$, *hR30, 148*, $a = 6.490 \text{ \AA}$, $c = 19.970 \text{ \AA}$, $V = 728.45 \text{ \AA}^3$ [24] (рис. 29);
- $MgPSe_3$, *hR30, 148*, $a = 6.404 \text{ \AA}$, $c = 20.194 \text{ \AA}$, $V = 717.23 \text{ \AA}^3$ [41] (рис. 30);
- $Ca_{0.5}Mg_{0.5}PSe_3$, *hR30, 148*, $a = 6.390 \text{ \AA}$, $c = 20.120 \text{ \AA}$, $V = 711.48 \text{ \AA}^3$ [24] (рис. 31);
- $In_{0.67}PSe_3$ *ht, hR30,148*, $a = 6.370 \text{ \AA}$, $c = 19.860 \text{ \AA}$, $V = 697.89 \text{ \AA}^3$ [42] (рис. 32);
- $CuAlP_2Se_6$, *hR30, 148*, $a = 6.2795 \text{ \AA}$, $c = 19.9713 \text{ \AA}$, $V = 682.00 \text{ \AA}^3$ [97] (рис. 33).

Таблиця 5. Координати атомів у структурі сполуки $Fe_2P_2Se_6$, *hR30,148*

Атом	ПСТ	x	y	z
Fe	6c	0	0	1/3
P	6c	0	0	0.05450
Se	18f	0.00190	0.34120	0.08390

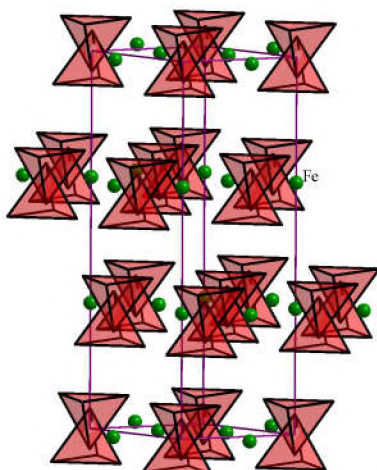


Рис. 25. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148

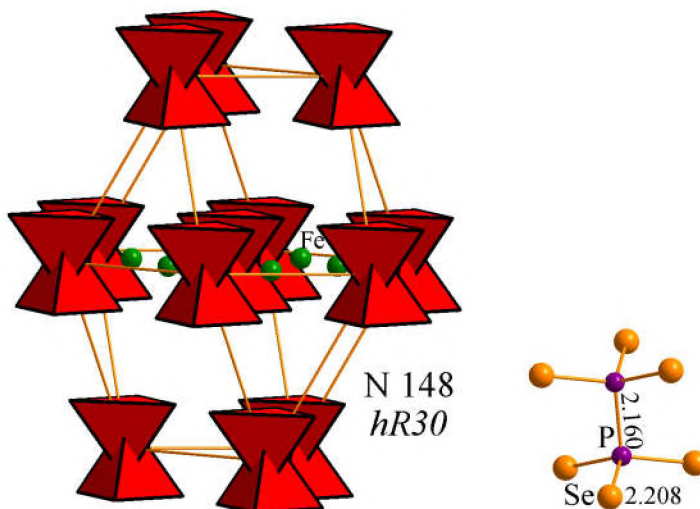


Рис. 26. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148

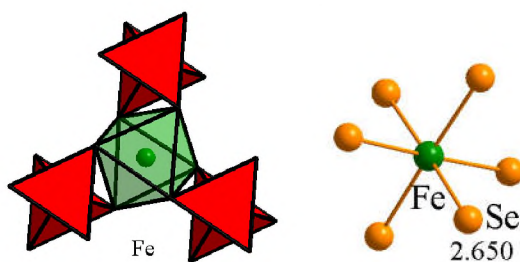


Рис. 27. Координаційне оточення та віддалі до йонів Феруму Fe^{2+} у структурі сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148

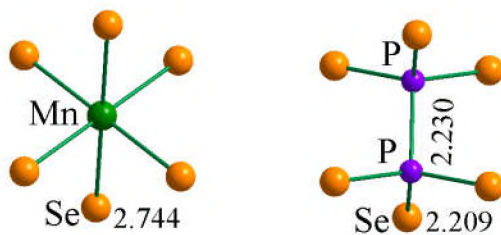


Рис. 28. Віддалі до катіону Mn^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148

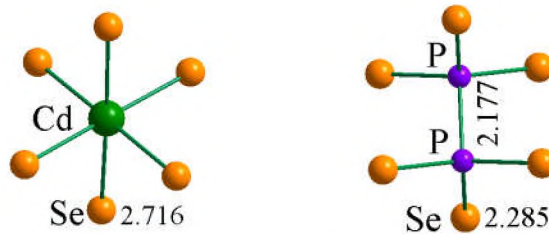


Рис. 29. Віддалі до катіону Cd^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *hR30*, 148

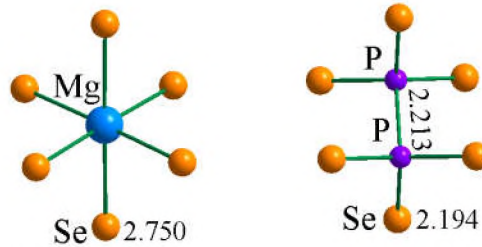


Рис. 30. Віддалі до катіону Mg^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки MgPSe_3 , *hR30*, 148

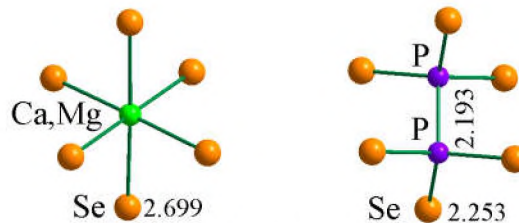


Рис. 31. Віддалі до катіону статистичної суміші $(\text{Ca}, \text{Mg})^{2+}$ та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{PSe}_3$, *hR30*, 148

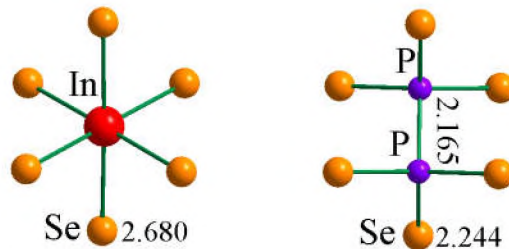


Рис. 32. Віддалі до катіону In^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{In}_{0.67}\text{PSe}_3$ *ht*, *hR30*, 148

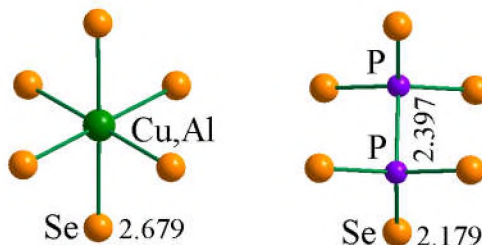


Рис. 33. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{CuAlP}_2\text{Se}_6$, *hR30*, 148

$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *hR33-3*, 148, fc^2a (*K*)

Сполуку тернарного селеніду $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (ZnPSe_3) (*hR33-3*, 148, fc^2a , $a = 6.290 \text{ \AA}$, $c = 19.930 \text{ \AA}$, $V = 682.87 \text{ \AA}^3$) [41] можна представити як варіант включення додаткової позиції

катіонів $3a$ у структуру $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148. Додатковий йон Zn^{2+} близько знаходиться до основного йона з вихідної структури і візуально рисунки відповідають відповідним з структури $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148 (рис. 25, рис. 26 та рис. 27). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR33-3$, 148 наведено в табл. 6.

Таблиця 6. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR33-3$, 148

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Zn	$6c$	0.933	0	0	0.33240
Zn'	$3a$	0.133	0	0	0
P	$6c$	1	0	0	0.05530
Se	$18f$	1	0.00230	0.33670	0.08446

$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $hR45-15$, 148 ($R-3$), fc^4a (K)+(K)+(Г)

Укладання поліедрів з атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (CdPS_3) ($hR45-15$, 148, fc^4a , $a = 6.224 \text{ \AA}$, $c = 19.490 \text{ \AA}$, $V = 653.86 \text{ \AA}^3$) [43] представлено на рис. 34. Аніонні групи атомів $[\text{P}_2\text{S}_6^{4-}]$ формуються навколо пар P1-P1 та P2-P3 статистично з йонами Кадмію. В результаті можливі як мінімум два варіанти укладки таких йонів. ДКО атомів аніонної групи навколо пари P1-P1 та пари P2-P3 (а) формується у вигляді кубооктаедра (рис. 35). ДКО атомів аніонної групи навколо пари P2-P3 (б) є у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра. НКО атомів аніонів має вигляд шестикутника для аніонної групи атомів, сформованої навколо пар P1-P1, та трикутника – для аніонної групи, сформованої навколо пар P2-P3. Обидва йони Кадмію Cd^{2+} знаходяться на межі двох порожнин в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді октаедра з атомів Сульфуру (рис. 36). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $hR45-15$, 148 наведено в табл. 7.

Кристалічну структуру сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (CdPS_3) ($hR45-15$, 148) можна розглядати як результат зрощення фрагментів, характерних для трьох структур: ДКО атомів аніонної групи навколо пари P1-P1 характерне для структури, похідної від деформованої структури типу NaCl , яка знайдена для селеніду $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148 (рис. 26); ДКО атомів аніонної групи навколо пари P2-P3 (а) відповідає ДКО у структурі сполуки CdIn_2Se_4 , $tP7,111$ (рис. 37), (nfa , $a = 5.8289 \text{ \AA}$, $c = 5.8186 \text{ \AA}$, $V = 197.69 \text{ \AA}^3$) [44]; ДКО атомів аніонної групи навколо пари P2-P3 (б) у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра споріднене з ДКО бінарного сульфїду ZrS_2 ($hP3$, 164, da , $a = 3.772 \text{ \AA}$, $c = 6.140 \text{ \AA}$, $V = 75.66 \text{ \AA}^3$) (рис. 14), [45]. Аналогічне ДКО зустрічається і в ізоструктурного титан дисульфїду TiS_2 ($hP3$, 164, $a = 0.3392 \text{ \AA}$, $c = 0.5691 \text{ \AA}$, $V = 56.71 \text{ \AA}^3$) [46]. Обидві бінарні сполуки належать до структурного типу CdI_2 . Йони металічного компонента формують плоскі трикутники і займають тетраедричні порожнини в нижній частині ДКО.

Таблиця 7. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $hR45-15$, 148

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cd1	$6c$	0.803	0	0	0.33092
Cd2	$3a$	0.393	0	0	0
P1	$6c$	0.607	0	0	0.05717
P2	$6c$	0.197	0	0	0.27550
P3	$6c$	0.197	0	0	0.38960
S	$18f$	1	0.00390	0.32760	0.08650

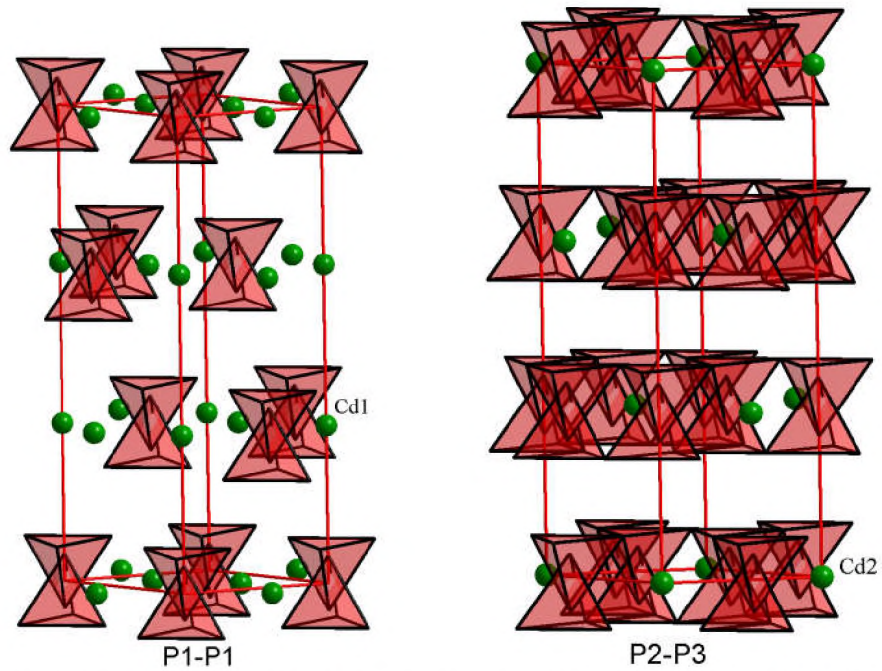


Рис. 34. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (CdPS_3), *hR45-15*, 148

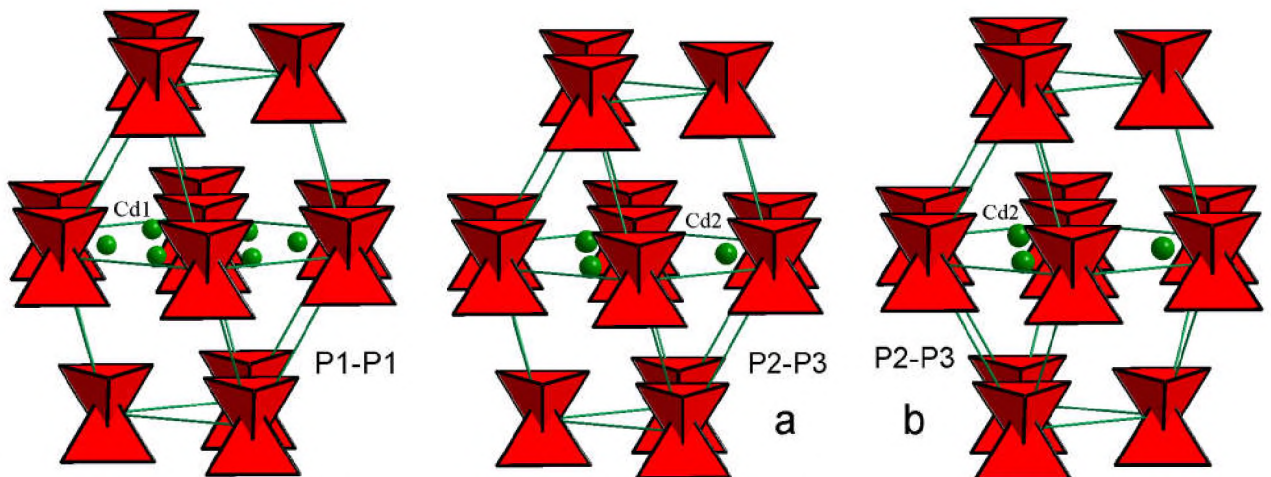


Рис. 35. ДКО і НКО атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (CdPS_3), *hR45-15*, 148

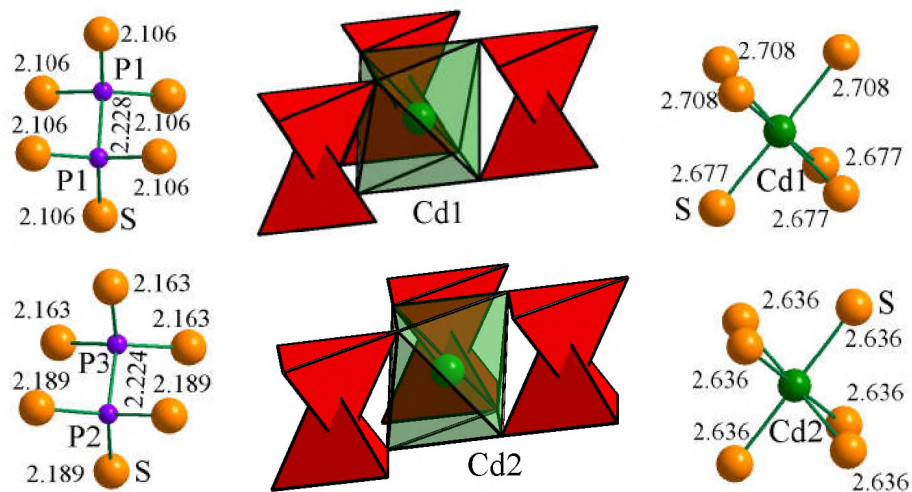
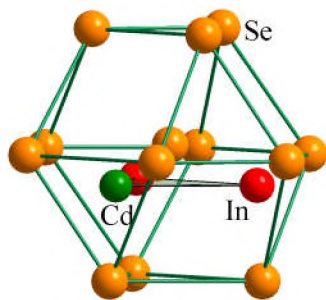


Рис. 36. Віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, координаційне оточення та віддалі до катіонів Кадмію Cd^{2+} у структурі сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (CdPS_3), *hR45-15*, 148



CdIn₂Se₄, tP7, 111

Рис. 37. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки CdIn₂Se₄, tP7, 111

Fe₂P₂Se₆, hR30, 146(R 3), b²a⁴, (K)

Укладання поліедрів з атомів аніонів у структурі сполуки Fe₂P₂Se₆ (hR30, 146, b²a⁴, a = 6.265 Å, c = 19.80, V = 673.04 Å³) [47] представлено на рис. 38. ДКО атомів аніонної групи має вигляд кубооктаедра (рис. 39). НКО атомів аніонів є у формі шестикутника. Йони Кадмію заходяться на межі октаедричних та тетраедричних порожнин в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді октаедра з атомів Селену (рис. 40). Координати атомів у структурі сполуки Fe₂P₂Se₆, hR30, 146 наведено в табл. 8.

Кристалічна структура сполуки Fe₂P₂Se₆, hR30, 146 близькоспоріднена зі структурою сполуки Fe₂P₂Se₆, hR30, 148 (рис. 26) і її можна розглядати як результат незначних деформаційних перетворень.

Ізоструктурні сполуки:

In_{1.33}P₂Se₆ ht, hR30, 146, a = 6.3620 Å, c = 19.929 Å, V = 698.56 Å³ [73] (рис. 41);

CdPSe₃, hR30, 146, a = 6.601 Å, c = 20.079 Å, V = 757.69 Å³ [48] (рис. 42);

CdPS₃, hR30, 146, a = 6.224, c = 19.490, V = 653.86 [43] (рис. 43).

Таблиця 8. Координати атомів у структурі сполуки Fe₂P₂Se₆, hR30, 146

Атом	ПСТ	x	y	z
Fe1	3a	0	0	0.39110
Fe2	3a	0	0	0.72560
P1	3a	0	0	0.11320
P2	3a	0	0	0
Se1	9b	0.00180	0.33220	0.14360
Se2	9b	0.30610	0.32180	0.30900

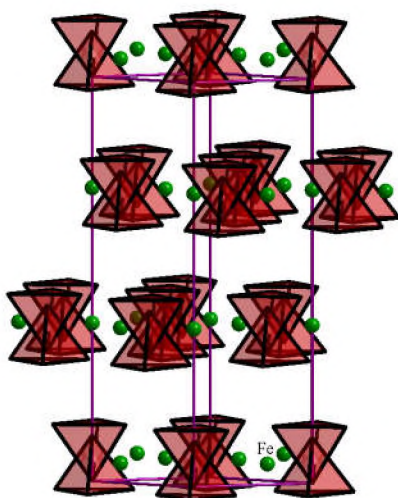


Рис. 38. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки Fe₂P₂Se₆, hR30, 146

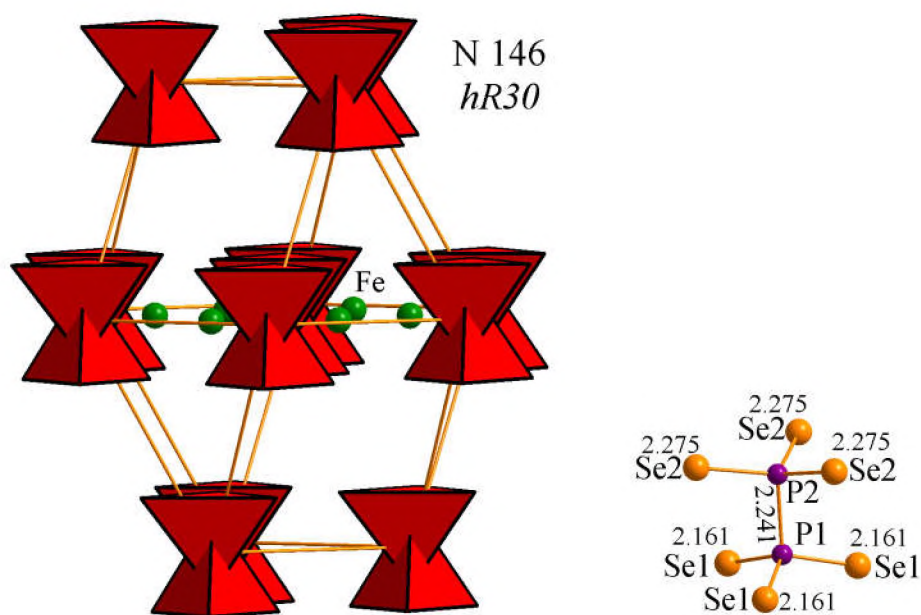


Рис. 39. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Fe_2P_2Se_6$, $hR30$, 146

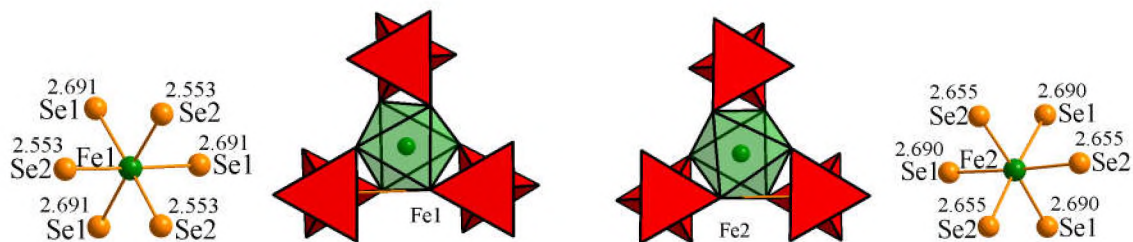


Рис. 40. Координаційне оточення та віддалі до йонів Fe^{2+} у структурі сполуки $Fe_2P_2Se_6$, $hR30$, 146

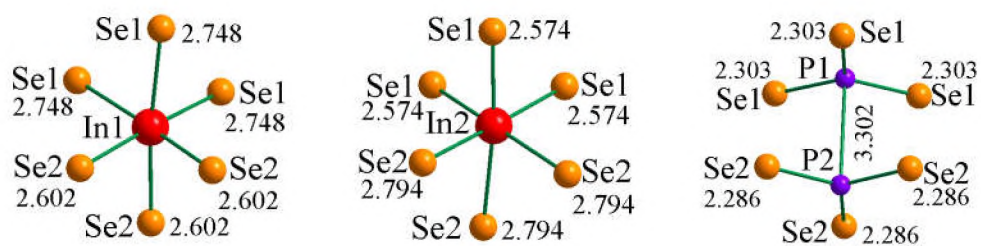


Рис. 41. Віддалі до катіону In^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $In_{1.33}P_2Se_6$ ht, $hR30$, 146

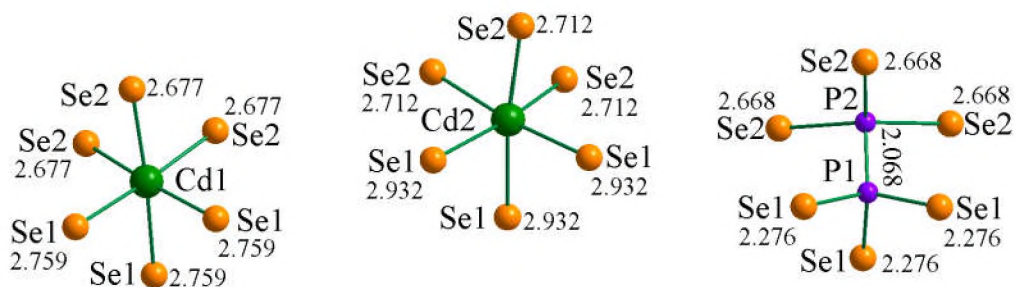


Рис. 42. Віддалі до катіону Cd^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $CdPSe_3$, $hR30$, 146

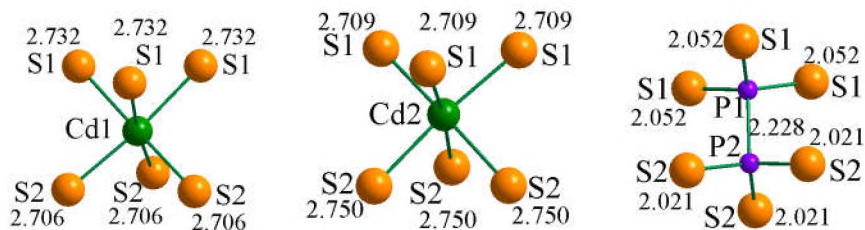


Рис. 43. Віддалі до катіону Cd^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки CdPS_3 , *hR30*, 146

$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mS40*, 15, f^6 ($K+2$)

Укладання поліедрів з атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (*mS40*, 15, f^6 , $a = 6.545 \text{ \AA}$, $b = 11.377 \text{ \AA}$, $c = 13.610 \text{ \AA}$, $\beta = 98.47^\circ$, $V = 1002.38 \text{ \AA}^3$) [49] представлено на рис. 44. ДКО атомів аніонної групи має вигляд ромбододаєдра (рис. 45). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mS40*, 15 наведено в табл. 9.

НКО аніонів має вигляд кубооктаєдра з йонів Меркурію Hg^{2+} , які, в свою чергу, займають положення на грані тетраєдричних порожнин в межах ДКО та формують НКО у вигляді тетраєдра з атомів Селену (рис. 46). За ДКО та НКО атомів аніонів сполука споріднена з HgSe *hp1* [50] (рис. 47). Структуру сполуки $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mS40*, 15 можна отримати з бінарного моноселеніду Меркурію HgSe *hp1* в результаті кратного заміщення атомів Селену на аніонні групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$.

ДКО у вигляді ромбододаєдра можна розглядати як окремий випадок кубооктаєдра з двома додатковими атомами проти чотирикутних граней. Такого типу ДКО формується навколо сульфід-йонів у структурі HgS *rt*, *hP6*, 152 [50] та селенід-йонів в ізоструктурній сполуці HgSe *hp1* [50] (рис. 47). НКО має вигляд октаєдра. Структуру цих сполук можна розглядати як похідну від структурного типу NaCl , отриману в результаті включення двох додаткових атомів у аніонну підґратку типу NaCl .

Ізоструктурна сполука:

CuCrP_2S_6 , *mS40*, 15, $a = 5.9160 \text{ \AA}$, $b = 10.2460 \text{ \AA}$, $c = 12.9737 \text{ \AA}$, $\beta = 98.75^\circ$, $V = 777.25 \text{ \AA}^3$ [51] (рис. 48).

Таблиця 9. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mS40*, 15

Атом	ПСТ	x	y	z
Hg	8f	0.17690	0.40630	0.42990
P	8f	0.29240	0.23310	0.08720
Se1	8f	0.11590	0.08100	0.12180
Se2	8f	0.21610	0.39230	0.15640
Se3	8f	0.37140	0.19660	0.38830

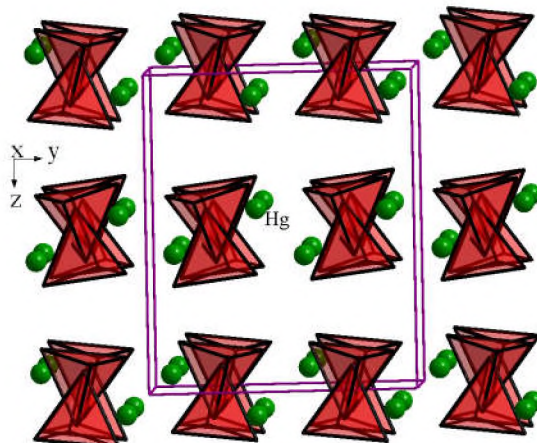


Рис. 44. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mS40*, 15

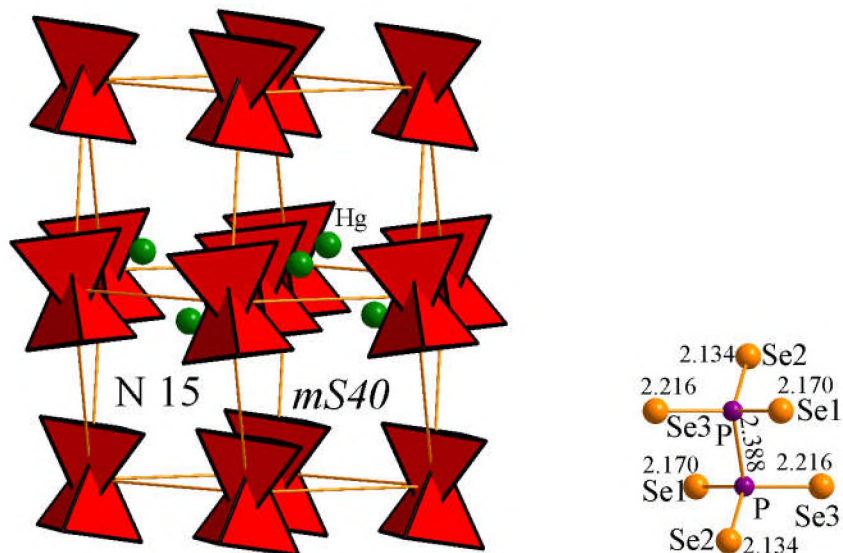


Рис. 45. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Hg_2P_2Se_6$, *mS40*, 15

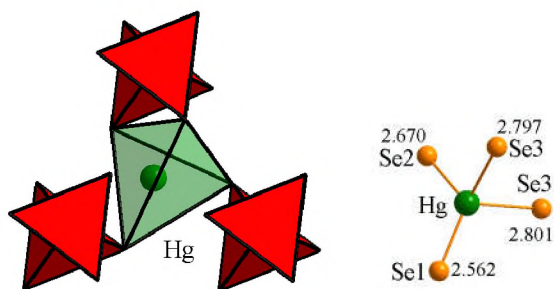


Рис. 46. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Hg^{2+} у структурі сполуки $Hg_2P_2Se_6$, *mS40*, 15

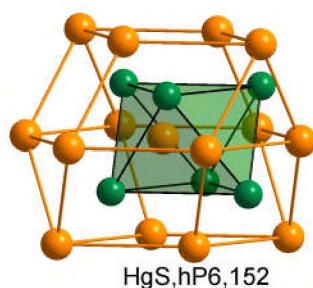


Рис. 47. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки HgS *rt*, *hP6*, 152

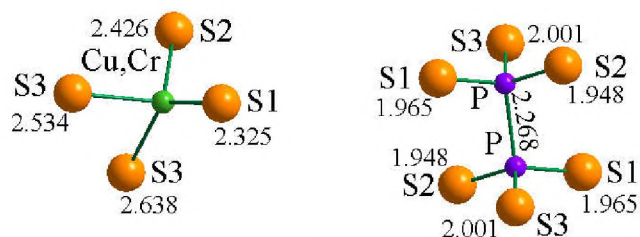


Рис. 48. Віддалі до атомів статистичної суміші Cu^+ і Cr^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$, *mS40*, 15

LiAlP_2S_6 , $mC40$, 15, f^4e^2 (Г)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки LiAlP_2S_6 ($mC40$, 15, f^4e^2 , $a = 6.783 \text{ \AA}$, $b = 10.365 \text{ \AA}$, $c = 11.776 \text{ \AA}$, $\beta = 94.40^\circ$, $V = 825.48 \text{ \AA}^3$) [52] представлено на рис. 49. Координати атомів у структурі сполуки LiAlP_2S_6 , $mC40$, 15 наведено в табл. 10.

ДКО атомів аніонної групи мають вигляд гексагонального аналога кубооктаедра (рис. 50). НКО аніонів формується у вигляді плоского шестикутника (його можна розглядати як максимально вироджений октаедр). Катіони знаходяться на межі двох порожнин: Li^+ – тетраедричних, а Al^{3+} – октаедричних в межах ДКО. НКО є у вигляді октаедра з атомів Сульфуру (рис. 51).

За ДКО, НКО_а та НКО_к в ДКО сполуки LiAlP_2S_6 , $mC40$, 15 можна розглядати як результат кратного заміщення йонів S^{2-} в структурі сполуки Cu_2S , $hP6$, 194 (рис. 52) на аніони $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$.

Таблиця 10. Координати атомів у структурі сполуки LiAlP_2S_6 , $mC40$, 15

Атом	ПСТ	x	y	z
Li	4e	0	0.65000	1/4
Al	4e	0	0.01740	1/4
P	8f	0.14920	0.33830	0.21950
S1	8f	0.19520	0.49660	0.12390
S2	8f	0.34290	0.34690	0.36000
S3	8f	0.14930	0.17140	0.12830

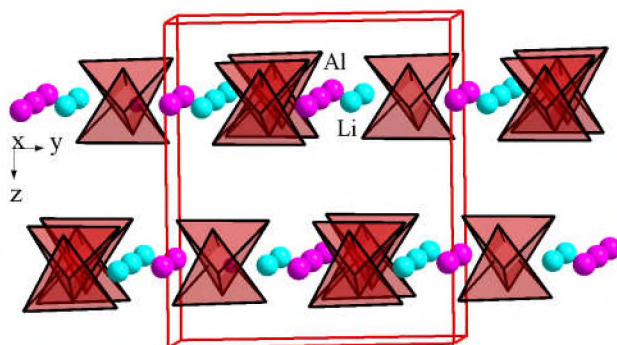


Рис. 49. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки LiAlP_2S_6 , $mC40$, 15

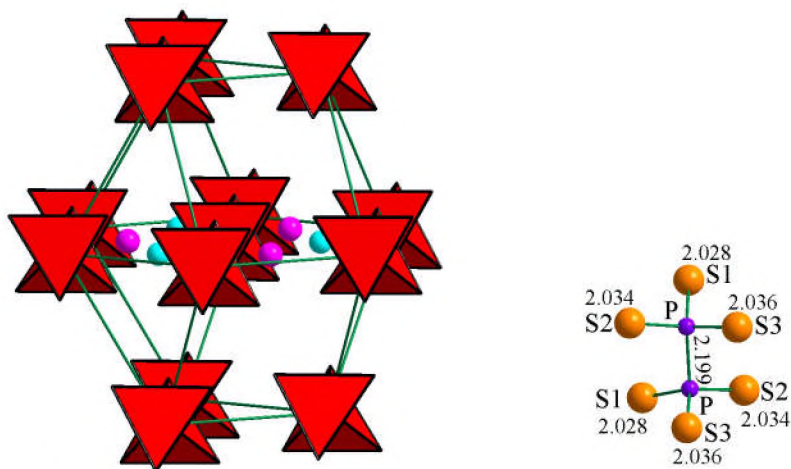


Рис. 50. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки LiAlP_2S_6 , $mC40$, 15

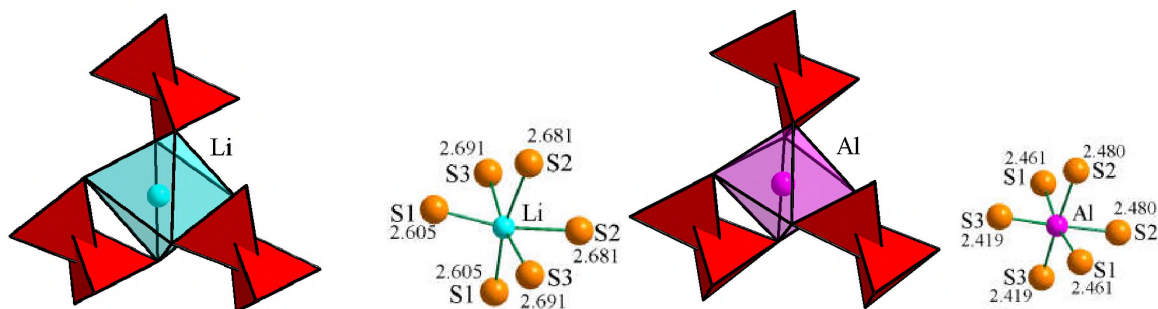


Рис. 51. Найближче координаційне оточення та віддалі до катіонів Li^+ і Al^{3+} у структурі сполуки LiAlP_2S_6 , $mC40$, 15

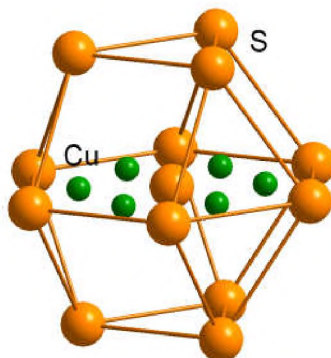


Рис. 52. ДКО та НКО сульфід-йонів у структурі сполуки Cu_2S , $hP6$, 194

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ It, $mP20$, 14, e^5 (K)

Кристалічну структуру сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ It ($mP20$, 14, e^5 , $a = 6.810 \text{ \AA}$, $b = 7.679 \text{ \AA}$, $c = 11.706 \text{ \AA}$, $\beta = 124.47^\circ$, $V = 504.67 \text{ \AA}^3$) [53] можна представити як укладання атомів аніонної групи, як показано на рис. 53. Друге координаційне оточення аніонів формується у вигляді кубооктаедра, де катіони (рис. 54) знаходяться проти трикутних граней і займають тетраедричні порожнини поміж атомів аніонних груп (рис. 55). НКО атомів аніонів є у вигляді деформованого куба (октаедра з двома додатковими атомами) з йонів Стануму Sn^{2+} . НКО йонів Sn^{2+} формується у вигляді тригональної призми з двома додатковими атомами проти бокових граней. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14 наведено в табл. 11.

ДКО у вигляді кубооктаедра, де йони металічного компонента утворюють оточення у вигляді куба для йонів халькогена та розташовані проти трикутних граней (структурний тип CaF_2), реалізується у структурі сполуки K_2Se , $cF12$, 225 [54] (рис. 5). Отже, структуру сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14 можна розглядати як результат кратного заміщення халькогенід-йонів в бінарних халькогенідах з структурою типу CaF_2 на аніони $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$.

Ізоструктурні сполуки:

$\text{SnPSe}_{1.8}\text{S}_{1.2}$, $mP20$, 14, $a = 6.667 \text{ \AA}$, $b = 7.552 \text{ \AA}$, $c = 11.550 \text{ \AA}$, $\beta = 124.28^\circ$, $V = 480.52 \text{ \AA}^3$ [55] (рис. 56);

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14, $a = 6.897 \text{ \AA}$, $b = 7.642 \text{ \AA}$, $c = 11.7497 \text{ \AA}$, $\beta = 124.42^\circ$, $V = 510.87 \text{ \AA}^3$ [56] (рис. 57);

CaPSe_3 , $mP20$, 14, $a = 6.859 \text{ \AA}$, $b = 7.519 \text{ \AA}$, $c = 11.6519 \text{ \AA}$, $\beta = 124.02^\circ$, $V = 498.09 \text{ \AA}^3$ [57] (рис. 58);

SrPSe_3 , $mP20$, 14, $a = 6.963 \text{ \AA}$, $b = 7.788 \text{ \AA}$, $c = 11.9079 \text{ \AA}$, $\beta = 124.27^\circ$, $V = 533.63 \text{ \AA}^3$ [57] (рис. 59);

$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14, $a = 7.046 \text{ \AA}$, $b = 7.862 \text{ \AA}$, $c = 12.4402 \text{ \AA}$, $\beta = 123.67^\circ$, $V = 573.56 \text{ \AA}^3$ [57] (рис. 60);

$\text{Eu}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14, $a = 6.957 \text{ \AA}$, $b = 7.793 \text{ \AA}$, $c = 11.8729 \text{ \AA}$, $\beta = 124.57^\circ$, $V = 530.04 \text{ \AA}^3$ [57]. (рис. 61);

$\text{Na}_{0.08}\text{Bi}_{0.64}\text{PS}_3$, $mP20$, 14, $a = 6.554 \text{ \AA}$, $b = 7.297 \text{ \AA}$, $c = 11.2427 \text{ \AA}$, $\beta = 123.59^\circ$, $V = 447.88 \text{ \AA}^3$ [58] (рис. 62);

EuPS₃, *mP20*, 14, $a = 6.593 \text{ \AA}$, $b = 7.531 \text{ \AA}$, $c = 11.3381 \text{ \AA}$, $\beta = 124.06^\circ$, $V = 466.37 \text{ \AA}^3$ [59] (рис. 63);

Pb_{0.5}Sn_{0.5}PS₃, *mP20*, 14, $a = 6.57 \text{ \AA}$, $b = 7.47 \text{ \AA}$, $c = 11.304 \text{ \AA}$, $\beta = 124.12^\circ$, $V = 459.28 \text{ \AA}^3$ [60] (рис. 64);

SnPS₃, *mP20*, 14, $a = 6.55 \text{ \AA}$, $b = 7.493 \text{ \AA}$, $c = 11.3157 \text{ \AA}$, $\beta = 124.19^\circ$, $V = 459.38 \text{ \AA}^3$ [61] (рис. 65).

Таблиця 11. Координати атомів у структурі сполуки Sn₂P₂Se₆, *mP20*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Sn	4e	0.28420	0.37490	0.24600
P	4e	0.62490	0.39380	0.06490
Se1	4e	0.12130	0.00750	0.23070
Se2	4e	0.39170	0.19160	0.05600
Se3	4e	0.21380	0.69790	0.04150

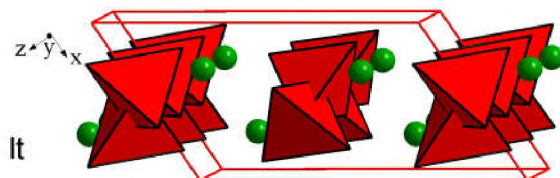


Рис. 53. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки Sn₂P₂Se₆, *mP20*, 14

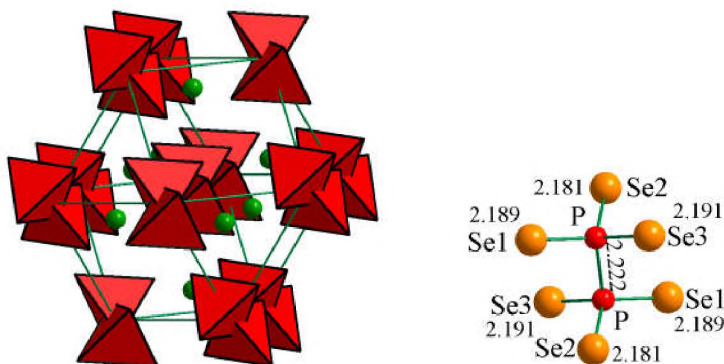


Рис. 54. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи атомів P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки Sn₂P₂Se₆, *mP20*, 14

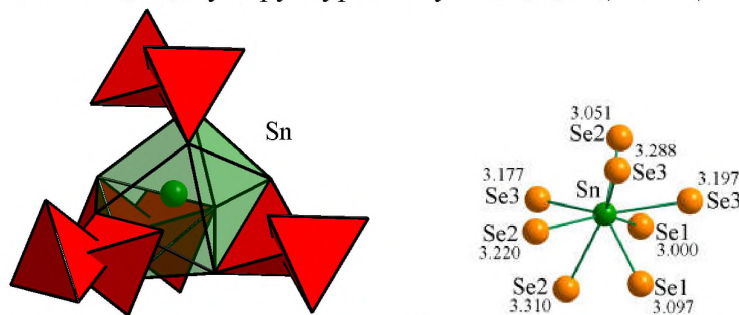


Рис. 55. Координаційне оточення та віддалі до йонів Sn²⁺ у структурі сполуки Sn₂P₂Se₆, *mP20*, 14

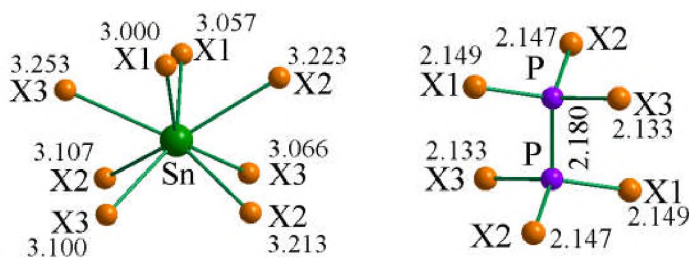


Рис. 56. Віддалі до катіону Sn⁴⁺ та між атомами аніонної групи P₂X₆⁴⁻ у структурі сполуки SnPSe_{1.8}S_{1.2}, *mP20*, 14

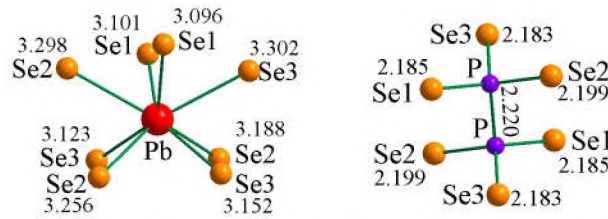


Рис. 57. Віддалі до катіону Pb^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Pb_2P_2Se_6$, *mP20*, 14

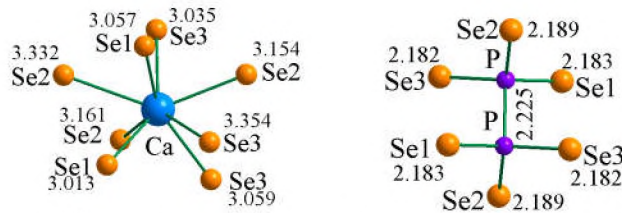


Рис. 58. Віддалі до катіону Ca^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $CaPSe_3$, *mP20*, 14



Рис. 59. Віддалі до катіону Sr^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $SrPSe_3$, *mP20*, 14

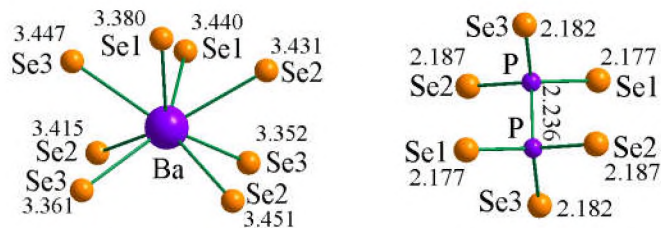


Рис. 60. Віддалі до катіону Ba^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Ba_2P_2Se_6$, *mP20*, 14

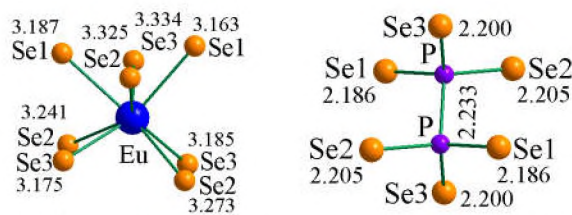


Рис. 61. Віддалі до катіону Eu^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Eu_2P_2Se_6$, *mP20*, 14

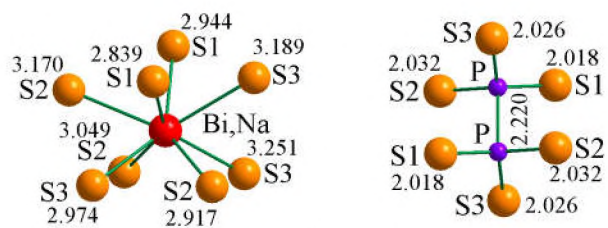


Рис. 62. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Na_{0.08}Bi_{0.64}PS_3$, *mP20*, 14

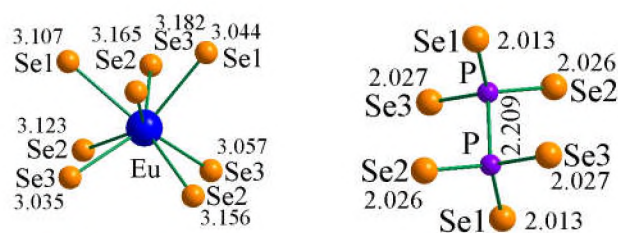


Рис. 63. Віддалі до катіону Eu^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки EuPS_3 , *mP20*, 14

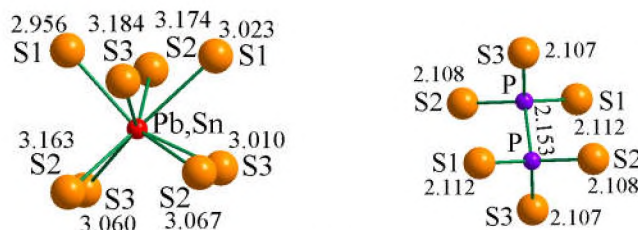


Рис. 64. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{PS}_3$, *mP20*, 14

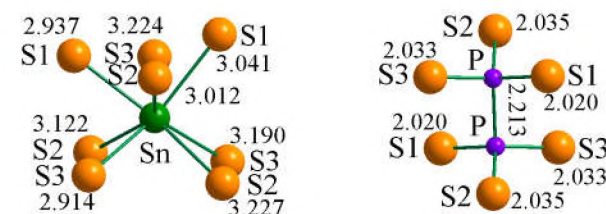


Рис. 65. Віддалі до катіону Sn^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки SnPS_3 , *mP20*, 14

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP24-4*, 14, e^6 (K)

Кристалічну структуру сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (SnPSe_3) (*mP24-4*, 14, e^6 , $a = 6.808 \text{ \AA}$, $b = 7.682 \text{ \AA}$, $c = 11.667 \text{ \AA}$, $\beta = 124.75^\circ$, $V = 501.35 \text{ \AA}^3$) [62] можна розглядати як сплітований варіант структури сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ *It*, *mP20*, 14. Тобто, кристалічна структура тернарного селеніда $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP24-4*, 14 одержується в результаті розщеплення позицій катіонів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP20*, 14 (рис. 54). Укладання поліедрів з аніонів у структурі гексаселендіфосфату $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP24-4*, 14 показано на рис. 66. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP24-4*, 14 наведено в табл. 12. Друге координаційне оточення аніонів можна представити у вигляді кубооктаедра, в якому катіони Sn^{2+} (рис. 67) знаходяться проти трикутних граней і займають тетраедричні порожнини між атомами аніонних груп. НКО аніонів має вигляд деформованого куба (октаедра з двома додатковими атомами). Катіони Sn^{2+} характеризуються НКО у вигляді тригональних призм з двома додатковими атомами проти бокових граней з атомів Селену (рис. 68).

Таблиця 12. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP24-4*, 14

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Sn11	4e	0.5	0.30190	0.37310	0.26510
Sn12	4e	0.5	0.26760	0.37750	0.22880
P1	4e	1	0.62540	0.39380	0.06490
Se1	4e	1	0.39210	0.19170	0.05620
Se2	4e	1	0.21390	0.69780	0.04150
Se3	4e	1	0.12120	0.00760	0.23090

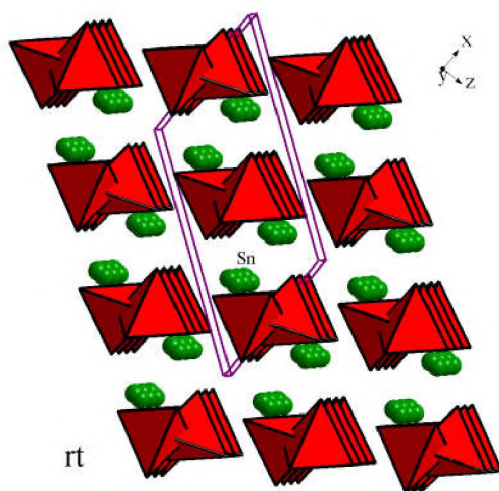


Рис. 66. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14

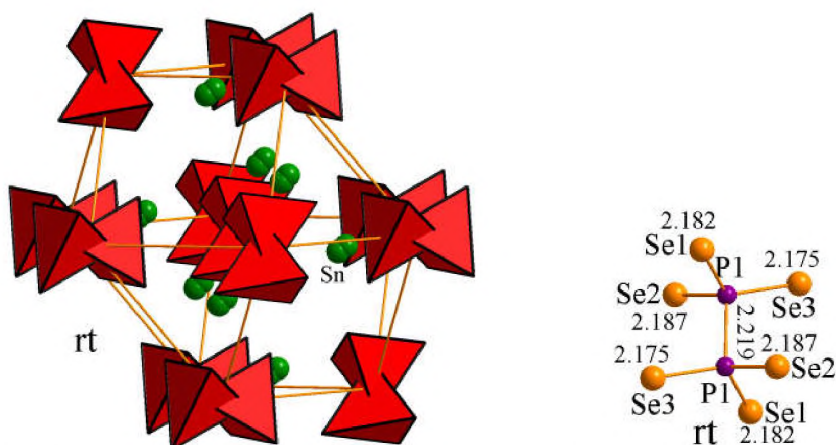


Рис. 67. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14

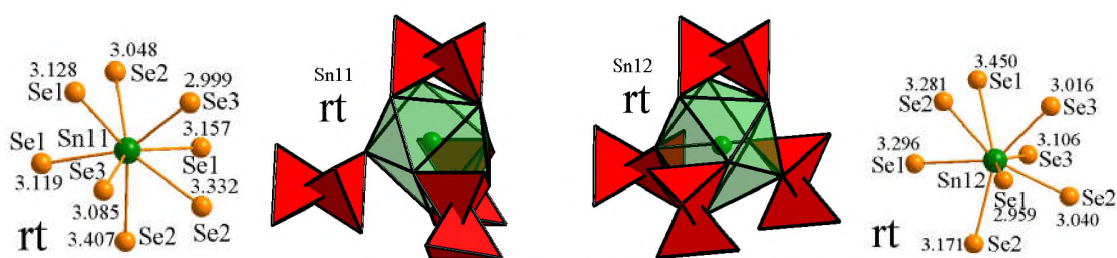


Рис. 68. Координаційне оточення та віддалі до йонів Sn^{2+} у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14

$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $mS20$, 12, ji^2g ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (FePS_3) ($mS20$, 12, ji^2g , $a = 5.947 \text{ \AA}$, $b = 10.300 \text{ \AA}$, $c = 6.7222 \text{ \AA}$, $\beta = 107.16^\circ$, $V = 393.43 \text{ \AA}^3$) [63] представлено на рис. 69. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $mS20$, 12 наведено в табл. 13. ДКО атомів аніонної групи можна зобразити у вигляді ромбододекаедра ($K+2$) (рис. 70). НКО аніонів є у вигляді шестикутника з йонів Феруму Fe^{2+} . Катіони займають площину між двома порожнинами в межах ДКО та формують НКО у вигляді октаедра з атомів халькогена (рис. 71). Кристалічну структуру сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $mS20$, 12, ji^2g можна розглядати як результат деформаційних перетворень $K \leftrightarrow P$ (рис. 3) у структурі сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 146, b^2a^4 (рис. 26).

Ізоструктурні сполуки:

- VPS₃**, *mS20*, 12, $a = 5.85 \text{ \AA}$, $b = 10.13 \text{ \AA}$, $c = 6.66 \text{ \AA}$, $\beta = 107.10^\circ$, $V = 377.23 \text{ \AA}^3$ [24] (рис. 72);
MnPS₃, *mS20*, 12, $a = 6.077 \text{ \AA}$, $b = 10.524 \text{ \AA}$, $c = 6.796 \text{ \AA}$, $\beta = 107.35^\circ$, $V = 414.86 \text{ \AA}^3$ [64] (рис. 73);
CoPS₃, *mS20*, 12, $a = 5.910 \text{ \AA}$, $b = 10.240 \text{ \AA}$, $c = 6.680 \text{ \AA}$, $\beta = 107.10^\circ$, $V = 386.39 \text{ \AA}^3$ [24] (рис. 74);
NiPS₃, *mS20*, 12, $a = 5.817 \text{ \AA}$, $b = 10.082 \text{ \AA}$, $c = 6.627 \text{ \AA}$, $\beta = 106.91^\circ$, $V = 371.85 \text{ \AA}^3$ [65] (рис. 75);
ZnPS₃, *mS20*, 12, $a = 5.9717 \text{ \AA}$, $b = 10.3424 \text{ \AA}$, $c = 6.7565 \text{ \AA}$, $\beta = 107.14^\circ$, $V = 398.76 \text{ \AA}^3$ [66] (рис. 76);
Sn₂P₂S₆, *mS20*, 12, $a = 5.99 \text{ \AA}$, $b = 10.36 \text{ \AA}$, $c = 6.80 \text{ \AA}$, $\beta = 107.10^\circ$, $V = 403.33 \text{ \AA}^3$ [24] (рис. 77);
Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS₃, *mS24*, 12, $a = 6.130 \text{ \AA}$, $b = 10.620 \text{ \AA}$, $c = 6.830 \text{ \AA}$, $\beta = 107.50^\circ$, $V = 424.06 \text{ \AA}^3$ [67] (рис. 78);
Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃, *mS24*, 12, $a = 6.03 \text{ \AA}$, $b = 10.43 \text{ \AA}$, $c = 6.78 \text{ \AA}$, $\beta = 107.30^\circ$, $V = 407.12 \text{ \AA}^3$ [67] (рис. 79);
Fe_{0.50}Ni_{0.50}PS₃, *mS24*, 12, $a = 5.893 \text{ \AA}$, $b = 10.193 \text{ \AA}$, $c = 6.651 \text{ \AA}$, $\beta = 106.76^\circ$, $V = 382.54 \text{ \AA}^3$ [65] (рис. 80);
CdFeP₂S₆, *mS20*, 12, $a = 6.080 \text{ \AA}$, $b = 10.478 \text{ \AA}$, $c = 6.801 \text{ \AA}$, $\beta = 107.26^\circ$, $V = 413.76 \text{ \AA}^3$ [68] (рис. 81);
CrPSe₃, *mS20*, 12, $a = 6.148 \text{ \AA}$, $b = 10.590 \text{ \AA}$, $c = 6.689 \text{ \AA}$, $\beta = 107.71^\circ$, $V = 414.86 \text{ \AA}^3$ [69] (рис. 82);
Ni₂P₂Se₆, *mS20*, 12, $a = 6.16 \text{ \AA}$, $b = 10.66 \text{ \AA}$, $c = 6.86 \text{ \AA}$, $\beta = 107.10^\circ$, $V = 430.55 \text{ \AA}^3$ [24] (рис. 83);
CuCrP₂Se₆, *mS20*, 12, $a = 6.1930 \text{ \AA}$, $b = 10.7240 \text{ \AA}$, $c = 6.9090 \text{ \AA}$, $\beta = 107.20^\circ$, $V = 438.33 \text{ \AA}^3$ [78] (рис. 84);
AgCrP₂Se₆, *mS20*, 12, $a = 6.305 \text{ \AA}$, $b = 10.9170 \text{ \AA}$, $c = 6.9910 \text{ \AA}$, $\beta = 107.70^\circ$, $V = 458.42 \text{ \AA}^3$ [78] (рис. 85);
AgAlP₂Se₆, *mS20*, 12, $a = 6.348 \text{ \AA}$, $b = 10.989 \text{ \AA}$, $c = 7.028 \text{ \AA}$, $\beta = 107.20^\circ$, $V = 468.34 \text{ \AA}^3$ [97] (рис. 86);
Al_{0.67}PS₃, *mS20*, 12, $a = 5.884 \text{ \AA}$, $b = 10.188 \text{ \AA}$, $c = 6.788 \text{ \AA}$, $\beta = 106.60^\circ$, $V = 389.96 \text{ \AA}^3$ [70] (рис. 87);
CuSbP₂Se₆, *mS20*, 12, $a = 6.160 \text{ \AA}$, $b = 10.710 \text{ \AA}$, $c = 6.89 \text{ \AA}$, $\beta = 106.48^\circ$, $V = 435.88 \text{ \AA}^3$ [71] (рис. 88);
CuBiP₂Se₆, *mS20*, 12, $a = 6.190 \text{ \AA}$, $b = 10.730 \text{ \AA}$, $c = 6.940 \text{ \AA}$, $\beta = 107.46^\circ$, $V = 439.71 \text{ \AA}^3$ [71] (рис. 89);
AgBiP₂Se₆, *mS20*, 12, $a = 6.20 \text{ \AA}$, $b = 10.71 \text{ \AA}$, $c = 6.90 \text{ \AA}$, $\beta = 107.20^\circ$, $V = 437.68 \text{ \AA}^3$ [71] (рис. 90).

Таблиця 13. Координати атомів у структурі сполуки Fe₂P₂S₆, *mS20*, 12

Атом	ПСТ	x	y	z
Fe	4g	0	0.16740	0
P	4i	0.55660	0	0.16920
S1	4i	0.25010	0	0.24700
S2	8j	0.24880	0.33450	0.24850

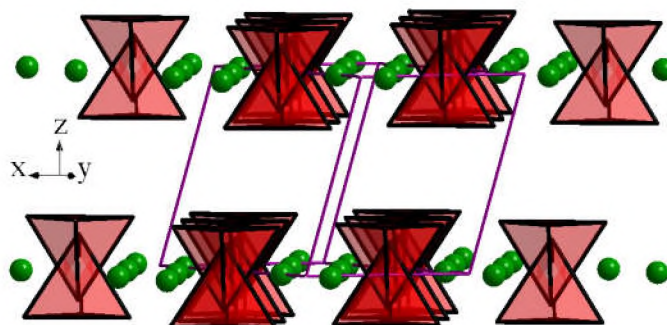


Рис. 69. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки Fe₂P₂S₆, *mS20*, 12

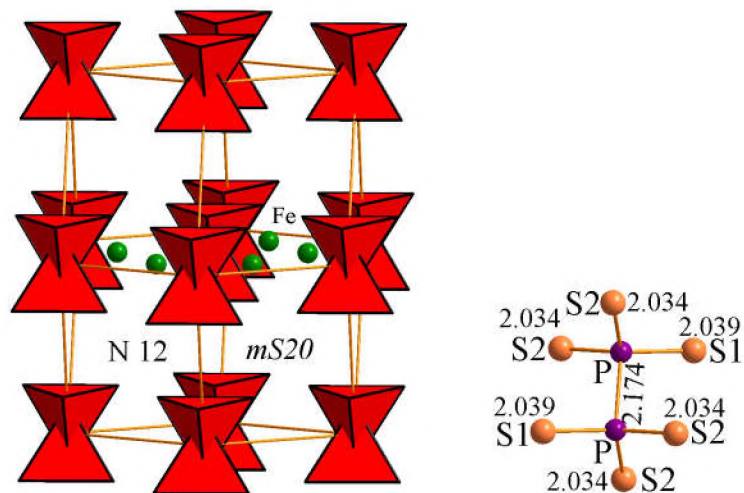


Рис. 70. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та міжатомні віддалі в межах аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Fe_2P_2S_6$, *mS20*, 12

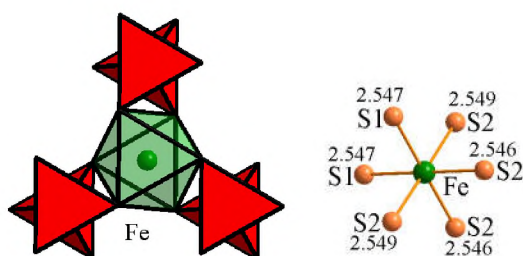


Рис. 71. Координаційне оточення та віддалі до йонів Феруму Fe^{2+} у структурі сполуки $Fe_2P_2S_6$, *mS20*, 12

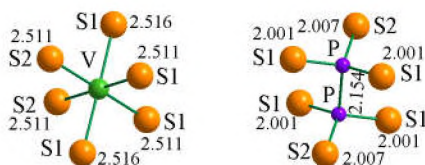


Рис. 72. Віддалі до катіону V^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки VPS_3 , *mS20*, 12

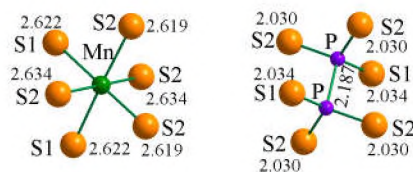


Рис. 73. Віддалі до катіону Mn^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $MnPS_3$, *mS20*, 12

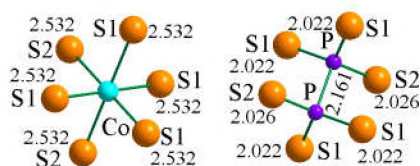


Рис. 74. Віддалі до катіону Co^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $CoPS_3$, *mS20*, 12

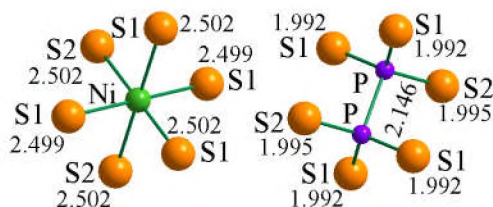


Рис. 75. Віддалі до катіону Ni^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки NiPS_3 , *mS20*, 12



Рис. 76. Віддалі до катіону Zn^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *mS20*, 12

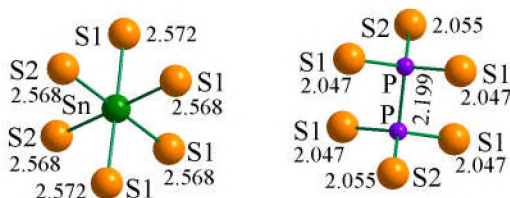


Рис. 77. Віддалі до катіону Sn^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *mS24*, 12

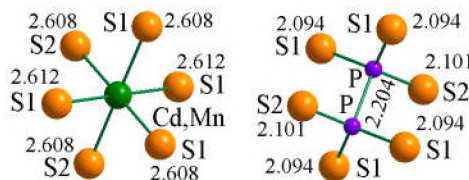


Рис. 78. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, *mS24*, 12

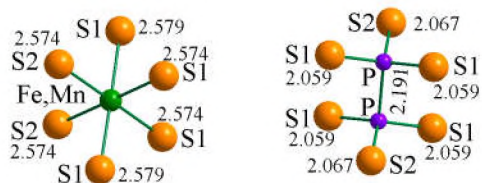


Рис. 79. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, *mS24*, 12

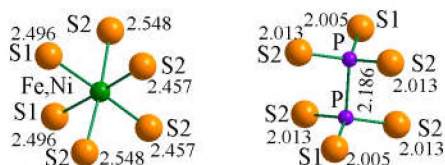


Рис. 80. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{PS}_3$, *mS24*, 12

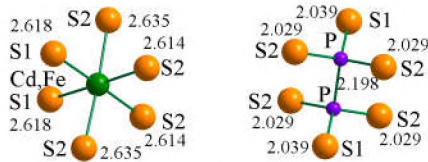


Рис. 81. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $CdFeP_2S_6$, $mS20$, 12

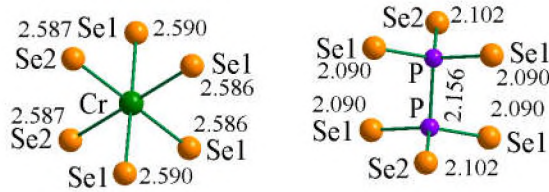


Рис. 82. Віддалі до катіону Cr^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Cr_2P_2Se_6$, $mS20$, 12

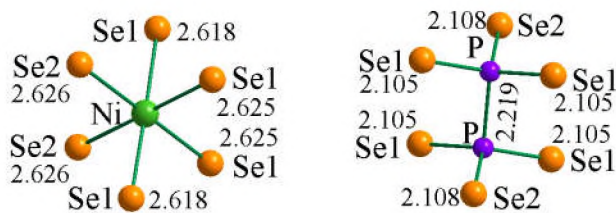


Рис. 83. Віддалі до катіону Ni^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Ni_2P_2Se_6$, $mS20$, 12



Рис. 84. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuCrP_2Se_6$, $mS20$, 12

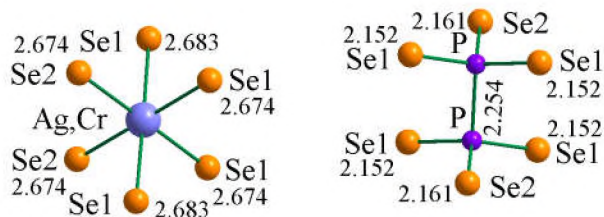


Рис. 85. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgCrP_2Se_6$, $mS20$, 12



Рис. 86. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgAlP_2Se_6$, $mS20$, 12

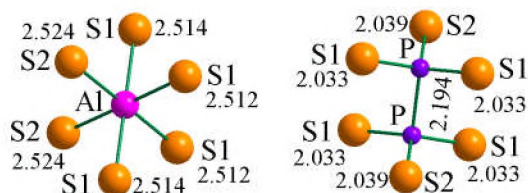


Рис. 87. Віддалі до катіону Al^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Al}_{0.67}\text{PS}_3$, $mS20$, 12

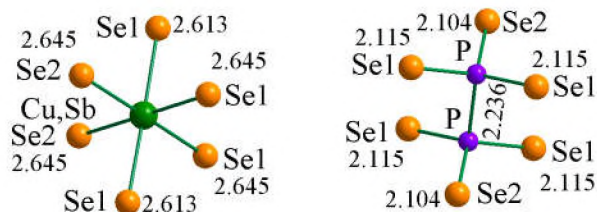


Рис. 88. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{PSe}_3$, $mS20$, 12

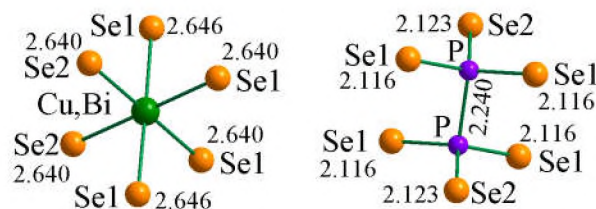


Рис. 89. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{PSe}_3$, $mS20$, 12

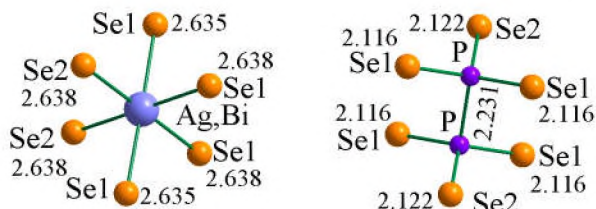


Рис. 90. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{PSe}_3$, $mS20$, 12

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ It2, $mP20$, 7, a^{10} (K)

Кристалічну структуру сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (SnPS_3 It2) ($mP20$, 7, a^{10} , $a = 6.8145 \text{ \AA}$, $b = 7.717 \text{ \AA}$, $c = 11.694 \text{ \AA}$, $\beta = 124.55^\circ$, $V = 506.51 \text{ \AA}^3$) [62] можна представити як укладання поліедрів з атомів аніонних груп, в порожнинах між якими знаходяться йони Стануму Sn^{2+} (рис. 91). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 7 наведено в табл. 14. Друге координаційне оточення атомів аніонів можна представити у вигляді кубооктаедра, де катіони (рис. 92) знаходяться проти трикутних граней – займають тетраедричні порожнини поміж атомів аніонних груп. НКО атомів аніонів має вигляд деформованого куба (октаедра з двома додатковими атомами) з Sn^{2+} . Катіони займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та формують НКО у вигляді тригональних призм з двома додатковими атомами проти бокових граней (рис. 93). Кристалічну структуру сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (SnPS_3 It2), $mP20$, 7 можна розглядати як результат незначних деформаційних перетворень у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14 (рис. 53 та рис. 54) внаслідок пониження симетрії.

Ізоструктурна сполука:

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 7, $a = 6.8980 \text{ \AA}$, $b = 7.6620 \text{ \AA}$, $c = 11.7946 \text{ \AA}$, $\beta = 124.34^\circ$, $V = 514.73 \text{ \AA}^3$ [72] (рис. 94).

Таблиця 14. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 7

Атом	ПСТ	x	y	z
Sn1	2a	0.17720	0.62150	0.04590
Sn2	2a	0.62040	0.13110	0.05010
P1	2a	0.25100	0.14240	0.20310
P2	2a	0.50200	0.35370	0.33370
Se1	2a	0.48910	0.05660	0.71340
Se2	2a	0.12750	0.05090	0.30540
Se3	2a	0.00000	0.25950	0.00000
Se4	2a	0.27200	0.55920	0.32290
Se5	2a	0.66010	0.44510	0.22480
Se6	2a	0.75420	0.24410	0.53950

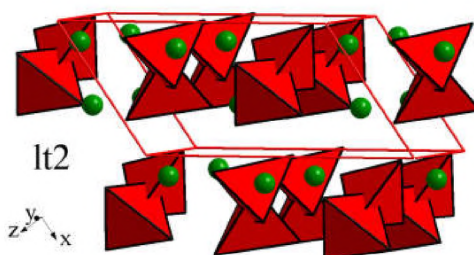


Рис. 91. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 7

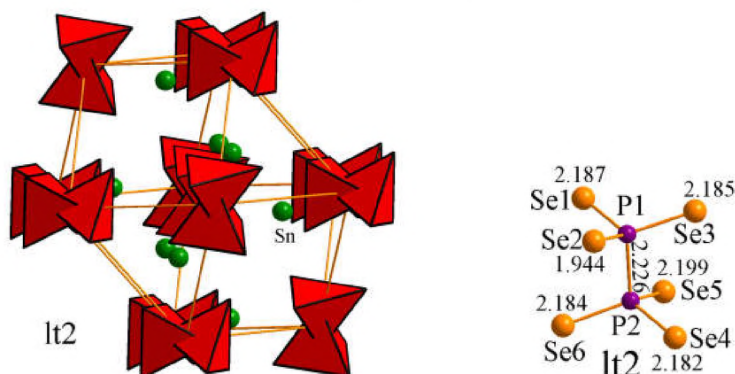


Рис. 92. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 7

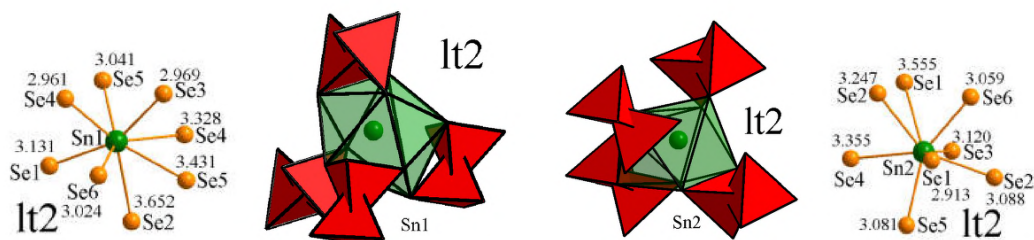


Рис. 93. Координаційне оточення та віддалі до йонів Стануму Sn^{2+} у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 7

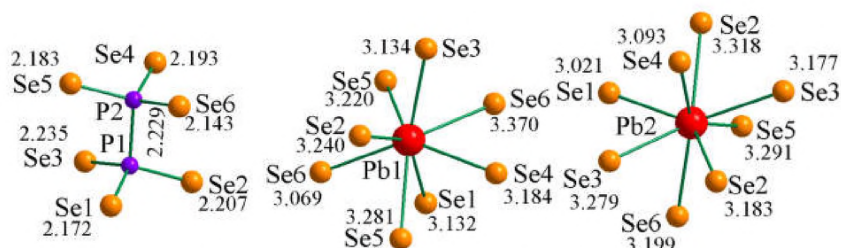


Рис. 94. Віддалі до катіону Pb^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 7

$Hg_2P_2S_6$, $aP10$, 2, i^5 ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Hg_2P_2S_6$ ($aP10$, 2, i^5 , $a = 6.23 \text{ \AA}$, $b = 6.24 \text{ \AA}$, $c = 7.10 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.70^\circ$, $\beta = 105.50^\circ$, $\gamma = 119.20^\circ$, $V=221.94 \text{ \AA}^3$) [49] предстало на рис. 95. У структурі сполук $Hg_2P_2S_6$, $aP10$, 2 (рис. 96) і $Hg_2P_2Se_6$, $mS40$, 15 (рис. 45), так як і в бінарного меркурій моносульфіду HgS rt , $hP6$, 152 (рис. 47), ДКО формується у вигляді ромбододаєдра. НКО у обох сполук також аналогічне – октаєдричне. Координати атомів у структурі сполуки $Hg_2P_2S_6$, $aP10$, 2 наведено в табл. 15.

Таблиця 15. Координати атомів у структурі сполуки $Hg_2P_2S_6$, $aP10$, 2

Атом	ПСТ	x	y	z
Hg	$2i$	0.11780	0.74890	0.33900
P	$2i$	0.45460	0.43750	0.33120
S1	$2i$	0.07610	0.33450	0.19010
S2	$2i$	0.28830	0.25430	0.73080
S3	$2i$	0.50240	0.14010	0.28040

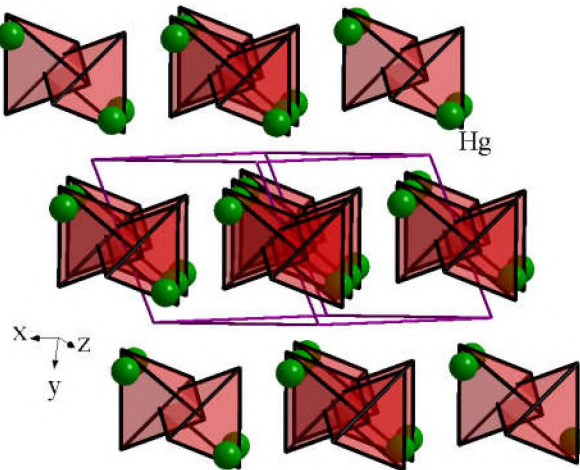


Рис. 95. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Hg_2P_2S_6$, $aP10$, 2

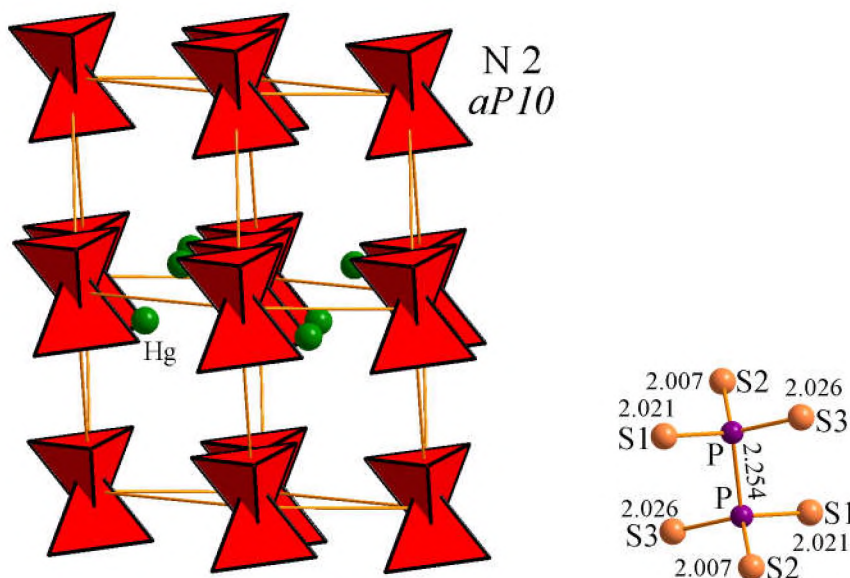


Рис. 96. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Hg_2P_2S_6$, $aP10$, 2

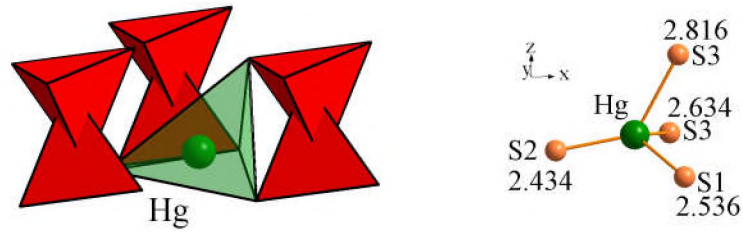


Рис. 97. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Hg^{2+} у структурі сполуки $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $aP10, 2$

Сполуки складу $[2 \cdot 0.66M^{3+}] [P_2X_6^{4-}]$

$\text{In}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 146, b^2a^4 (K)

Розташування аніонних груп, характерне для сполуки $\text{In}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$ ht ($\beta\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$) ($hR30$, 146, b^2a^4 , $a = 6.3620 \text{ \AA}$, $c = 19.929 \text{ \AA}$, $V = 698.56 \text{ \AA}^3$) [73], описано на прикладі ізоструктурного ферум (II) гексаселендифосфату $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 146 (рис. 25, рис. 26, рис. 27). Міжатомні віддалі представлено на рис. 98.

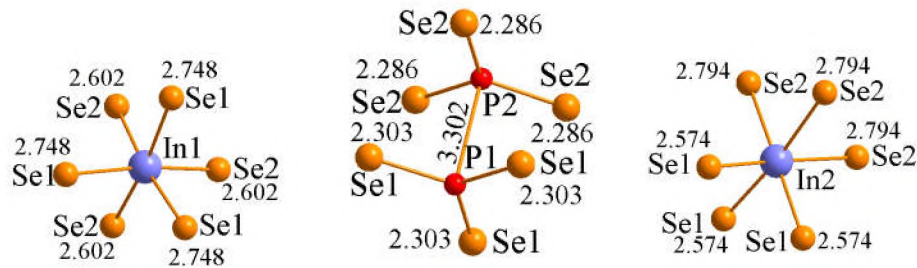


Рис. 98. Координаційне оточення катіонів In^{3+} і міжатомні віддалі в межах аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{In}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 146

$\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP60-4$, 14, e^{15} (K)+(K)

Кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$) ($mP60-4$, 14, e^{15} , $a = 6.8057 \text{ \AA}$, $b = 22.969 \text{ \AA}$, $c = 11.7226 \text{ \AA}$, $\beta = 124.10^\circ$, $V = 1517.47 \text{ \AA}^3$) [74] можна представити як пошарове укладання поліедрів з аніонних груп (рис. 99). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP60-4$, 14 наведено в табл. 16. Як видно з рис. 99, катіони теж утворюють шари перпендикулярно до осі z . Враховуючи часткове заповнення позицій йонами Церію, матеріали на основі цієї сполуки можуть мати цікаві властивості, пов'язані з дифузними процесами катіонів. ДКО (рис. 100) обох йонів – як на основі пар P1-P3, так і пар P2-P2, формуються у вигляді кубооктаедрів, а йони Церію заповнюють тетраедричні порожнини. Йони Церію в межах порожнин формують найближче координаційне оточення у вигляді дещо zdeформованих тетрагональних антипризм чи тригональних призм із двома додатковими атомами проти бокових граней (рис. 101). Слід відзначити, що всі йони Церію мають безпосередній контакт з атомами Селену до всіх чотирьох йонів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$.

За ДКО та його наповненням сполука найтісніше споріднена з відповідними структурами типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14 (рис. 54) чи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14 (рис. 68): її можна одержати з вихідних в результаті видалення двох катіонів.

Таблиця 16. Координати атомів у структурі сполуки $Ce_{1.33}P_2Se_6$, $mP60-4$, 14

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ce1	4e	0.345	0.29350	0.13020	0.24960
Ce2	4e	0.778	0.69960	0.29369	0.24594
Ce3	4e	0.875	0.28861	0.46398	0.25224
P1	4e	1	0.62620	0.13190	0.06220
P2	4e	1	0.62730	0.46480	0.06520
P3	4e	1	0.37190	0.29721	0.43520
Se1	4e	1	0.20650	0.56602	0.03978
Se2	4e	1	0.59640	0.22883	0.43713
Se3	4e	1	0.39090	0.06417	0.05389
Se4	4e	1	0.22920	0.60024	0.55437
Se5	4e	1	0.20590	0.23254	0.03932
Se6	4e	1	0.11840	0.33688	0.23134
Se7	4e	1	0.11660	0.67049	0.23694
Se8	4e	1	0.39310	0.39784	0.06052
Se9	4e	1	0.12450	0.00539	0.23349

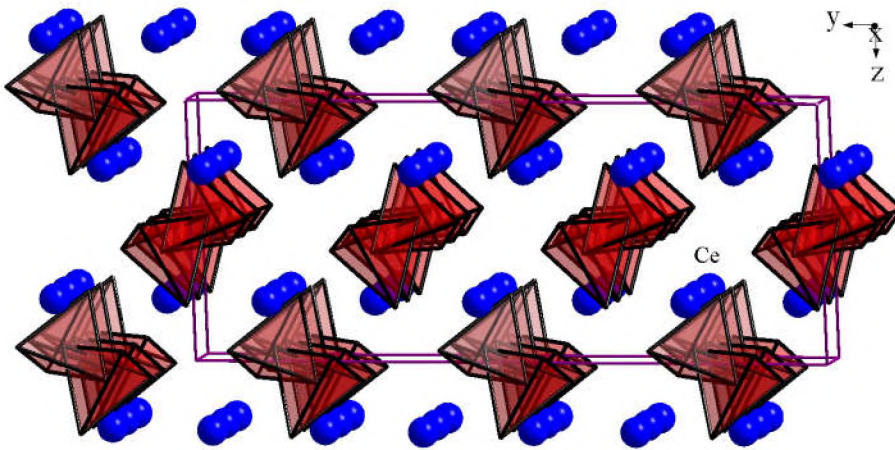


Рис. 99. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Ce_{1.33}P_2Se_6$, $mP60-4$, 14

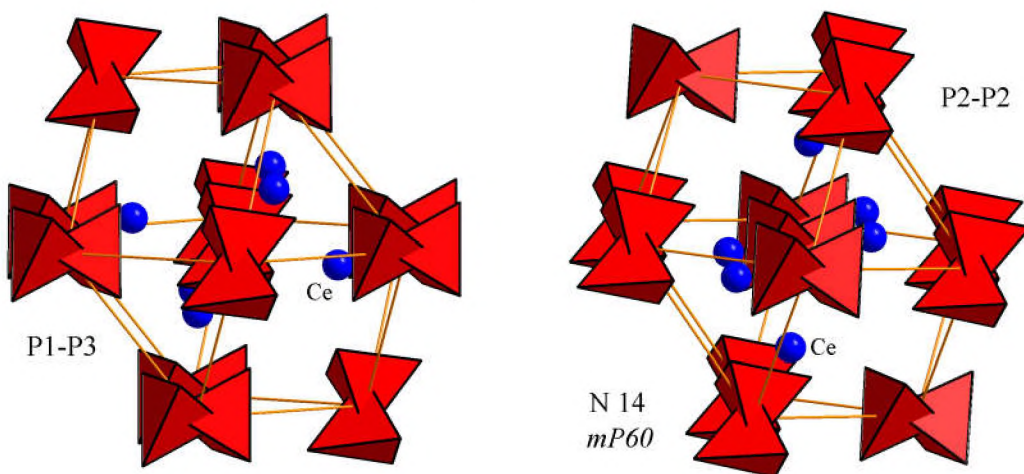


Рис. 100. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів у структурі сполуки $Ce_{1.33}P_2Se_6$, $mP60-4$, 14

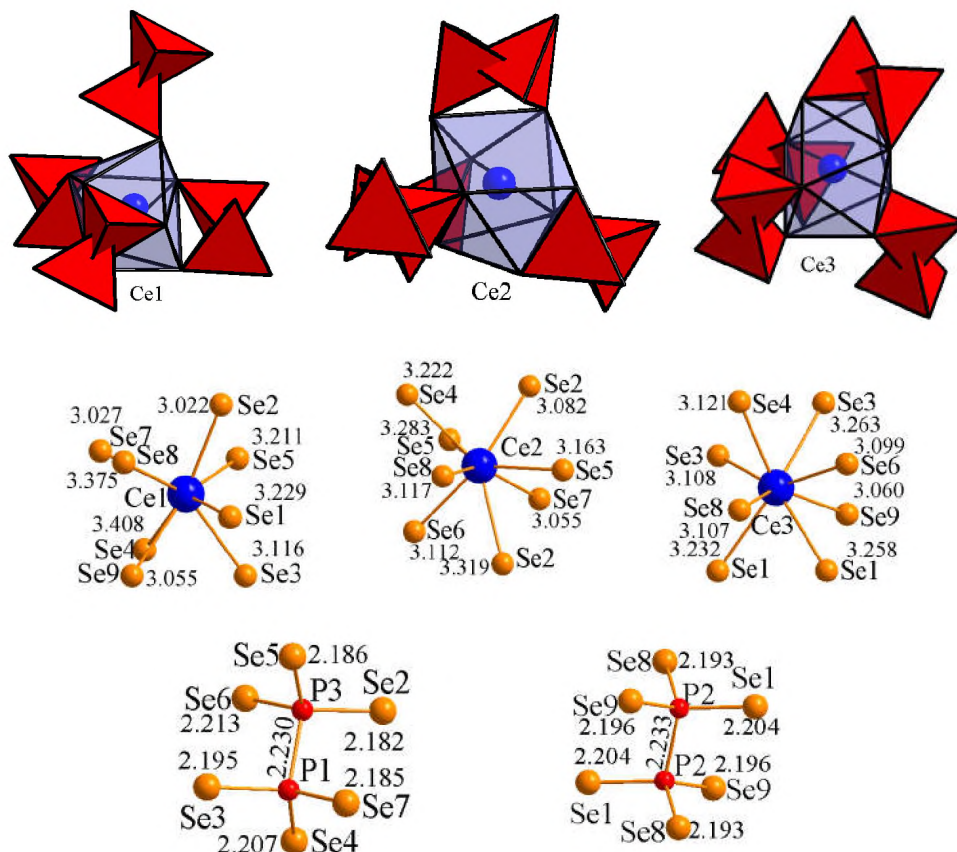


Рис. 101. Координаційне оточення і віддалі до катіону Ce^{3+} та між атомами аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Ce_{1.33}P_2Se_6$, $mP60-4$, 14

Сполуки складу $[M^{3+}]_4[P_2X_6^{4-}]_3$

$Sb_4(P_2Se_6)_3$ ($Sb_2P_3Se_9$), $mP56$, 14, e^{14} (K)+(K)

Укладання полієдрів з аніонних груп, сформованих навколо пар P1-P2 та P3-P3 у структурі сполуки $Sb_4(P_2Se_6)_3$ ($Sb_2P_3Se_9$) ($mP56$, 14, e^{14} , $a = 9.4949 \text{ \AA}$, $b = 7.4935 \text{ \AA}$, $c = 22.6546 \text{ \AA}$, $\beta = 113.52^\circ$, $V = 1477.94 \text{ \AA}^3$) [75] представлено на рис. 102. Координати атомів у структурі сполуки $Sb_4(P_2Se_6)_3$, $mP56$, 14 наведено в табл. 17. ДКО аніонної групи для обох аніонів формується у вигляді кубооктаедра. НКО аніонів навколо пари P1-P2 має вигляд тригональної призми, а навколо аніонної групи пари P3-P3 – квадрата (рис. 103). Катіони Sb^{3+} займають тетраєдричні порожнини в межах ДКО та формують НКО у вигляді тригональних призм з двома додатковими атомами проти бокових граней з атомів Селену (рис. 104). ДКО навколо пари P1-P2 має вигляд кубооктаедра, а НКО – тригональної призми з двома додатковими атомами. Вони аналогічні до відповідних полієдрів у структурі бінарної сполуки Pd_4S ($tP10$, 114, ea , $a = 5.1147$, $c = 5.5903$, $V = 146.24 \text{ \AA}^3$) [76] (рис. 106), що дає підстави розглядати структуру $Sb_4(P_2Se_6)_3$ ($Sb_2P_3Se_9$), $mP56$, 14 як результат кратного заміщення атомів Сульфуру в структурі сполуки Pd_4S на аніонну групу $P_2Se_6^{4-}$.

За обрисами та наповненням ДКО пар P3-P3 можна виділити структурні фрагменти як у структурних типів ZrP_2S_6 , $tP18$, 84 (рис. 12) та ZrP_2S_6 , $tP18$, 81 (рис. 19).

Ізоструктурна сполука:

$Bi_2P_3Se_9$, $mP56$, 14, $a = 9.5923 \text{ \AA}$, $b = 7.4745 \text{ \AA}$, $c = 22.7033 \text{ \AA}$, $\beta = 113.25^\circ$, $V = 1495.57 \text{ \AA}^3$ [75] (рис. 105).

Таблиця 17. Координати атомів у структурі сполуки $Sb_4(P_2Se_6)_3$, $mP56$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Sb1	4e	0.05760	0.09490	0.34330
Sb2	4e	0.39050	0.28350	0.14290
P1	4e	0.75280	0.34950	0.31420
P2	4e	0.07670	0.06870	0.14440
P3	4e	0.57740	0.45190	0.04840
Se11	4e	0.22560	0.74930	0.27120
Se12	4e	0.52480	0.46330	0.29760
Se13	4e	0.15770	0.64820	0.10790
Se21	4e	0.15030	0.27180	0.21850
Se22	4e	0.14960	0.44510	0.38130
Se23	4e	0.12600	0.15060	0.06050
Se31	4e	0.80280	0.42600	0.04200
Se32	4e	0.43080	0.14240	0.38230
Se33	4e	0.48410	0.18290	0.05280

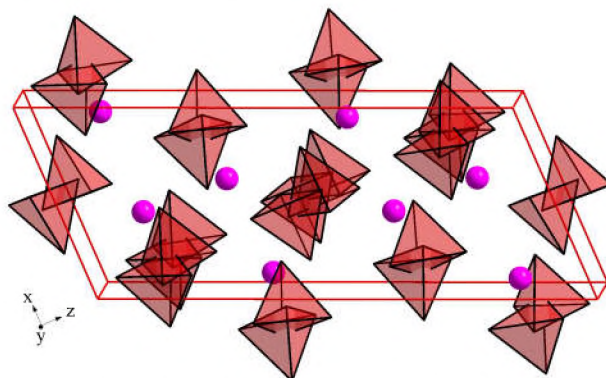


Рис. 102. Укладання поліедрів аніонів у структурі сполуки $Sb_4(P_2Se_6)_3$, $mP56$, 14

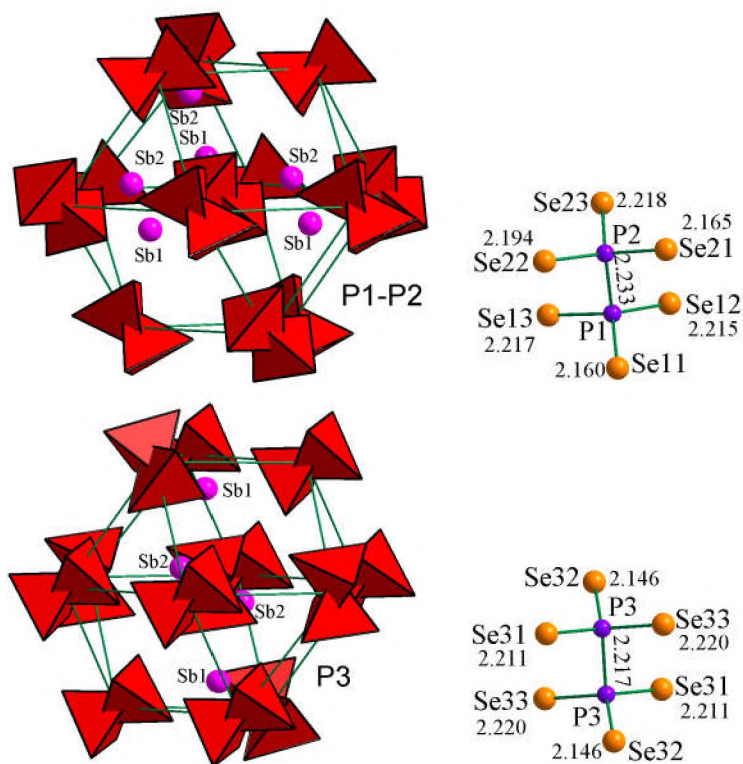


Рис. 103. ДКО та міжатомні віддалі в межах аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Sb_4(P_2Se_6)_3$, $mP56$, 14

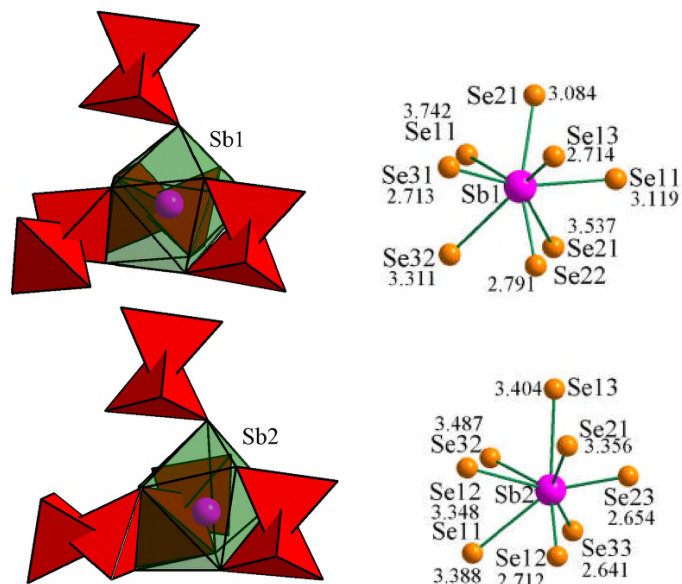


Рис. 104. Координаційне оточення в межах ДКО та віддалі до йонів Sb³⁺ у структурі сполуки Sb₄(P₂Se₆)₃, *mP56*, 14

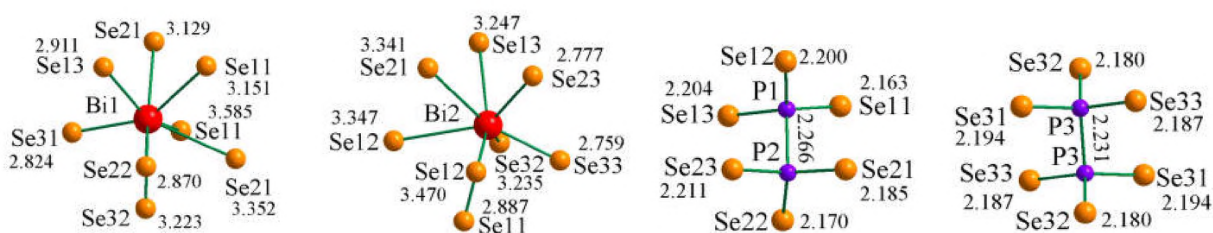


Рис. 105. Віддалі до катіону Bi³⁺ та між атомами аніонних груп P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки Bi₂P₃Se₉, *mP56*, 14

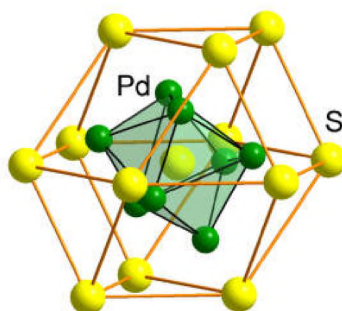


Рис. 106. НКО та ДКО для атомів Сульфуру в структурі сполуки Pd₄S, *tP10*, 114

Al₂P₃S₉, *mC56*, 5(C121), *c*¹³*a*² (Γ+2) + (Γ+2)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки Al₂P₃S₉ (*mC56*, 5(C121), *c*¹³*a*², *a* = 17.664 Å, *b* = 10.199 Å, *c* = 6.779 Å, β = 106.64°, *V* = 1170.13 Å³) [70] представлено на рис. 107. ДКО аніонної групи є у вигляді ромбододекаедра (кубооктаедра +2) (рис. 108). НКО аніонів формується у вигляді дефектного (-2) шестикутника. Катіони займають положення на межі двох порожнин в межах ДКО та утворюють НКО у вигляді октаедра з атомів Сульфуру (рис. 109). Координати атомів у структурі сполуки Al₂P₃S₉, *mC56*, 5 наведено в табл. 18.

Кристалічну структуру сполуки Al₂P₃S₉, *mC56*, 5 (рис. 108) можна розглядати як дефектну похідну від структурного типу Fe₂P₂S₆, *mS20*, 12 (рис. 26) з урахуванням деформаційних перетворень за рахунок пониження симетрії.

Таблиця 18. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Al}_2\text{P}_3\text{S}_9$, $mC56, 5$

Атом	ПСТ	x	y	z
Al1	$4c$	0.17480	0.18500	0.00100
Al2	$2a$	0	0.65600	0
Al3	$2a$	0	0	0
P1	$4c$	0.35460	0.34120	0.16650
P2	$4c$	0.01610	0.34500	0.16780
P3	$4c$	0.68790	0.34860	0.16990
S1	$4c$	0.07860	0.50980	0.24750
S2	$4c$	0.41360	0.51970	0.23690
S3	$4c$	0.24600	0.01840	0.25160
S4	$4c$	0.25300	0.33700	0.24620
S5	$4c$	0.08780	0.33400	0.75030
S6	$4c$	0.57900	0.33940	0.23310
S7	$4c$	0.08780	0.17620	0.24760
S8	$4c$	0.25170	0.68520	0.24370
S9	$4c$	0.42200	0.17460	0.23280

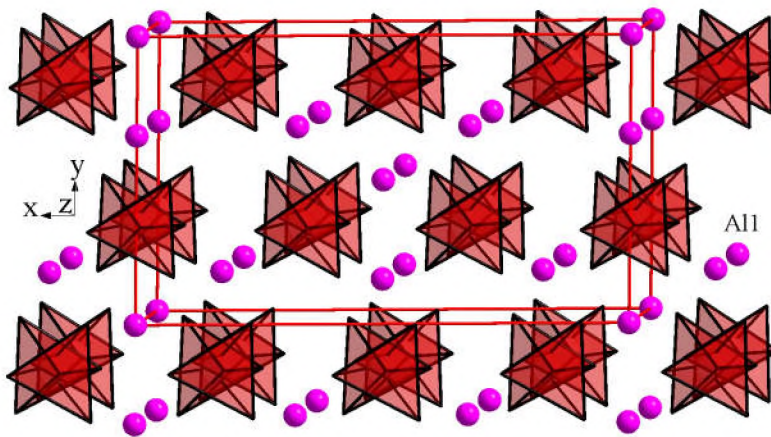


Рис. 107. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Al}_2\text{P}_3\text{S}_9$, $mC56, 5$

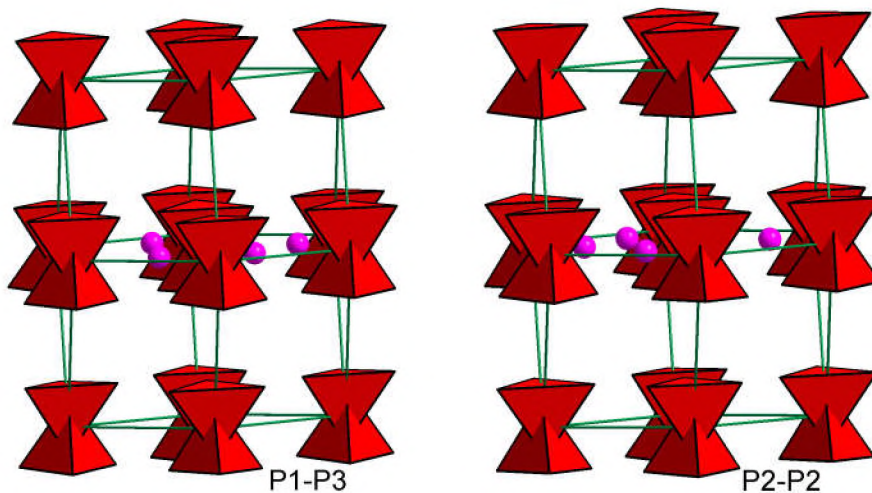


Рис. 108. ДКО і НКО аніонів у структурі сполуки $\text{Al}_2\text{P}_3\text{S}_9$, $mC56, 5$

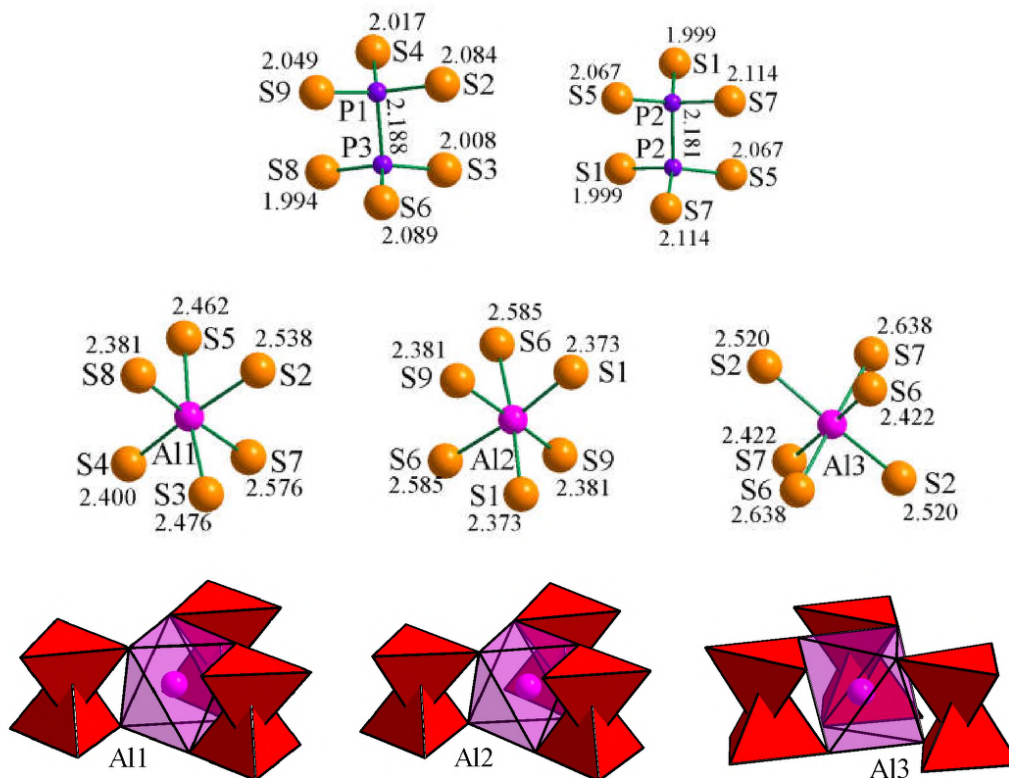


Рис. 109. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Al³⁺ і міжатомні віддалі в межах аніонних груп P₂S₆⁴⁻ у структурі сполуки Al₂P₃S₉, *mC56*, 5

Bi₂P₃Se₉ (β-Bi₄(P₂Se₆)₃), *aP56*, 2, *i*²⁸ (K) + (K) +(K) +(K)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки Bi₂P₃Se₉ (β-Bi₄(P₂Se₆)₃) (*aP56*, 2, *i*²⁸, $a = 6.764 \text{ \AA}$, $b = 12.2303 \text{ \AA}$, $c = 17.866 \text{ \AA}$, $\alpha = 94.13^\circ$, $\beta = 90.49^\circ$, $\gamma = 91.16^\circ$, $V = 1473.76 \text{ \AA}^3$) [77] представлено на рис. 110. ДКО для всіх чотирьох пар P-P має вигляд кубооктаедра (рис. 111). В межах ДКО йони Бісмуту Bi³⁺ займають тетраедричні порожнини (рис. 112) та формують НКО у вигляді тригональних призм з трьома додатковими атомами, які центрують всі бокові грані (рис. 113). Координати атомів у структурі сполуки Bi₂P₃Se₉, *aP56*, 2 наведено в табл. 19.

За ДКО та його наповненням структуру сполуки можна представити як зрощення фрагментів, характерних для інших гексахалькогендифосфатів. Для структурного фрагмента навколо пари P1-P5 (ДКО – кубооктаедр, НКО – тригональна призма, яку можна представити як дефектний (-2) куб) відповідає друге та найближче координаційне оточення аніонних груп у структурі сполуки Sn₂P₂Se₆, *mP20*, 14 (рис. 54) за умови видалення двох катіонів з НКО. Цей структурний фрагмент зустрічається у бінарних дефектних (-2) халькогенідах типу CaF₂ (рис. 5). Структурний фрагмент навколо пари P3-P3 (ДКО – кубооктаедр, НКО – дещо сплющений октаедр) подібний до ДКО та НКО аніонних груп у структурі сполуки Ce_{1.33}P₂Se₆, *mP60-4*, 14 (рис. 100), яка, в свою чергу, походить від структури типу NaCl (рис. 4). Для структурного фрагмента навколо пари P2-P6 (ДКО – кубооктаедр, НКО – тригональна біпіраміда, яку можна розглядати як тетрагональну піраміду зі зламаною чотирикутною гранню) відповідні аналоги можна виділити у структурі сполуки Ce_{1.33}P₂Se₆, *mP60-4*, 14, якщо НКО в цій структурі навколо пари P2-P6 розглядати як дефектний (-1) октаедр. Структурному фрагменту навколо пари P4-P4 (ДКО – кубооктаедр, НКО – чотирикутник) відповідає ДКО та НКО у структурі сполуки ZrP₂S₆, *tP18*, 84 (рис. 12), яка виводиться з структури бінарного ферум (II) моносульфіду FeS (рис. 17). Таким чином, структуру сполуки Bi₂P₃Se₉ (β-Bi₄(P₂Se₆)₃), *aP56*, 2 можна розглядати як зрощення фрагментів вищеназваних структурних типів.

Таблиця 19. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Bi}_2\text{P}_3\text{Se}_9$, $aP56, 2$

Атом	ПСТ	x	y	z
Bi1	2i	0.06580	0.46560	0.81320
Bi2	2i	0.02180	0.10310	0.11500
Bi3	2i	0.57120	0.03880	0.68930
Bi4	2i	0.52650	0.38870	0.38110
P1	2i	0.55400	0.25490	0.17870
P2	2i	0.07100	0.82690	0.11280
P3	2i	0.05900	0.48870	0.44270
P4	2i	0.43500	0.07930	0.48650
P5	2i	0.43200	0.41470	0.15000
P6	2i	0.05700	0.16350	0.77210
Se1	2i	0.64740	0.49050	0.07790
Se2	2i	0.33330	0.59390	0.44490
Se3	2i	0.37990	0.51080	0.25710
Se4	2i	0.15910	0.37830	0.08440
Se5	2i	0.31350	0.19210	0.24640
Se6	2i	0.60700	0.16590	0.07090
Se7	2i	0.88690	0.01410	0.25230
Se8	2i	0.36290	0.16980	0.59270
Se9	2i	0.81430	0.29720	0.24920
Se10	2i	0.14480	0.65620	0.08310
Se11	2i	0.65750	0.14840	0.41450
Se12	2i	0.32720	0.94090	0.11500
Se13	2i	0.16420	0.43820	0.62710
Se14	2i	0.16440	0.77210	0.30130
Se15	2i	0.32050	0.26580	0.78010
Se16	2i	0.11800	0.31670	0.41920
Se17	2i	0.16920	0.10400	0.95200
Se18	2i	0.16800	0.03050	0.42070

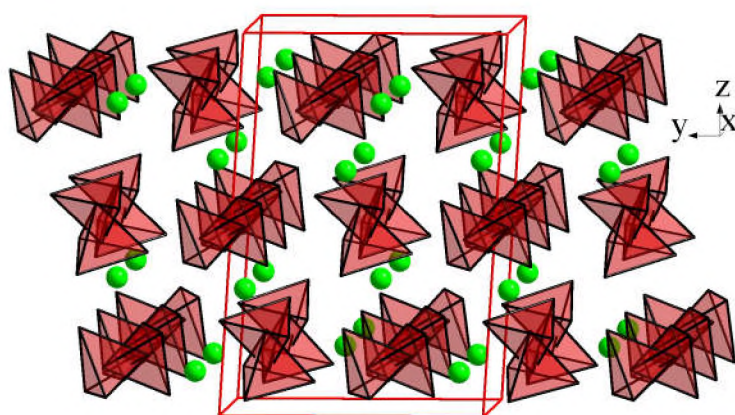


Рис. 110. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Bi}_2\text{P}_3\text{Se}_9$ ($\beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$), $aP56, 2$

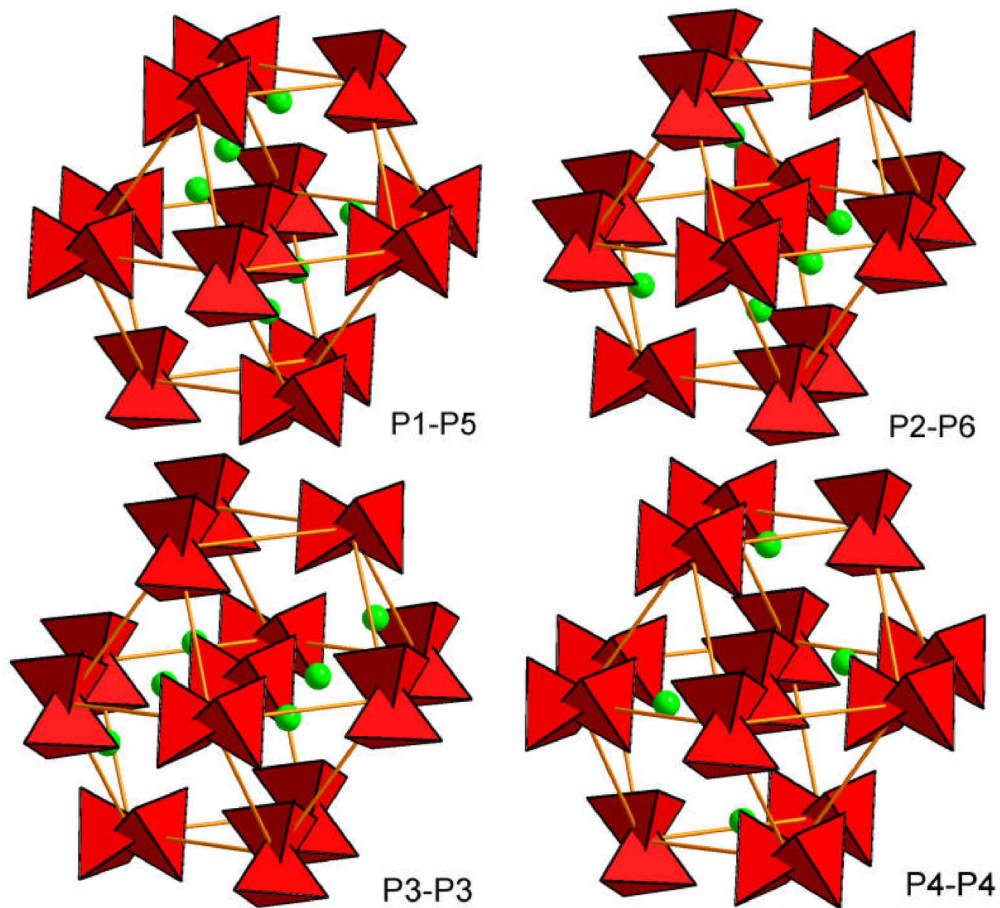


Рис. 111. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Bi}_2\text{P}_3\text{Se}_9$ ($\beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$), $aP56$, 2

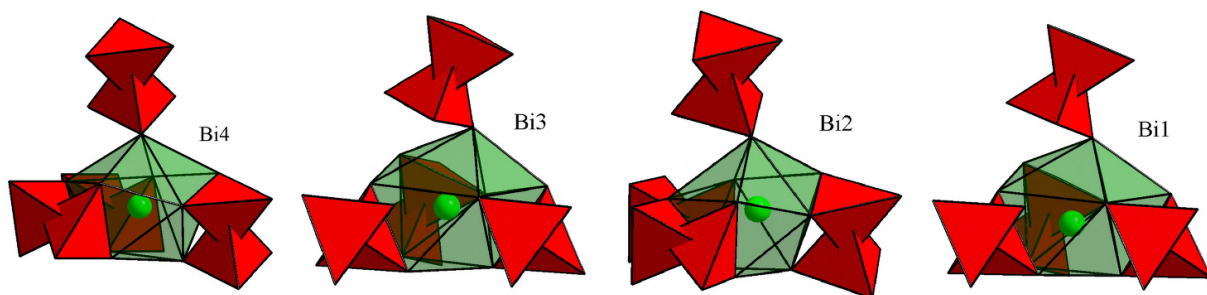


Рис. 112. Укладання йонів Бісмуту Bi^{3+} в межах ДКО у структурі сполуки $\text{Bi}_2\text{P}_3\text{Se}_9$ ($\beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$), $aP56$, 2

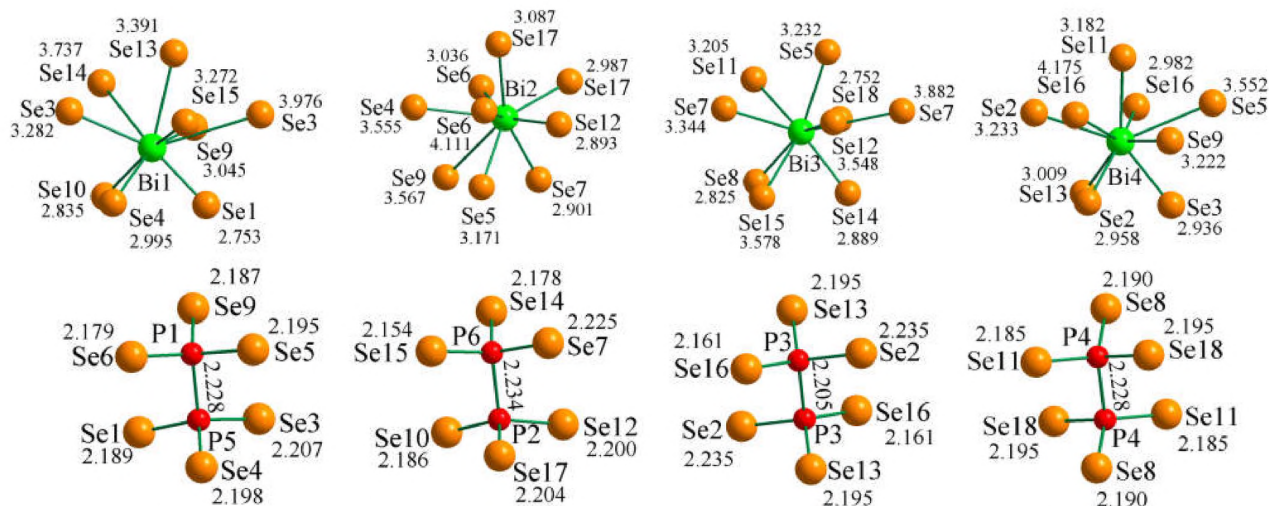


Рис. 113. Віддалі для йонів Бісмуту Bi^{3+} та між атомами аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Bi}_2\text{P}_3\text{Se}_9$ ($\beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$), $aP56$, 2

Сполуки складу $[M^+ + M^{3+}][P_2X_6^{4-}]$

Сполуки можна розглядати як варіант ізовалентного кратного заміщення, що проходить за схемою: $M^{4+} \leftrightarrow M^+ + M^{3+}$ чи $2M^{2+} \leftrightarrow M^+ + M^{3+}$

AgInP₂Se₆, *hP20*, 163, *ifca* (Г)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки *AgInP₂Se₆* (*hP20*, 163, *ifda*, $a = 6.483 \text{ \AA}$, $c = 13.330 \text{ \AA}$, $V = 485.19 \text{ \AA}^3$) [78] представлено на рис. 114. Друге координаційне оточення аніонних груп у структурі сполуки *AgInP₂Se₆*, *hP20*, 163 можна представити у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра, в якому катіони мають трикутне оточення та знаходяться в одній площині з центрами атомів аніонної групи (рис. 115). У структурі сполуки поліедри аніонів не нахилені, а катіони займають положення на рівні середини поліедрів аніонів. НКО катіонів формуються у вигляді октаедрів з атомів Селену. Координати атомів у структурі сполуки *AgInP₂Se₆*, *hP20*, 163 наведено в табл. 20.

За ДКО, НКОа та НКОк в ДКО сполуку *AgInP₂Se₆*, *hP20*, 163 можна розглядати як результат кратного заміщення сульфід-йонів в структурі сполуки *Cu₂S*, *hP6*, 194 (рис. 52) на аніонні групи $P_2Se_6^{4-}$.

Координаційне оточення катіонів та укладання поліедрів аніонів аналогічне і в ізоструктурних сполуках:

AgGaP₂Se₆, *hP20*, 163, $a = 6.3750 \text{ \AA}$, $c = 13.320 \text{ \AA}$, $V = 468.81 \text{ \AA}^3$ [78] (рис. 117);

CuInP₂Se₆, *hP20*, 163, $a = 6.392 \text{ \AA}$, $c = 13.338 \text{ \AA}$, $V = 471.95 \text{ \AA}^3$ [78] (рис. 118);

AgInP₂S₆, *hP20*, 163, $a = 6.182 \text{ \AA}$, $c = 12.957 \text{ \AA}$, $V = 428.84 \text{ \AA}^3$ [79] (рис. 119);

CuBiP₂Se₆, *hP20*, 163, $a = 6.541 \text{ \AA}$, $c = 13.263 \text{ \AA}$, $V = 491.43 \text{ \AA}^3$ [83], (рис. 120);

AgScP₂Se₆, *hP20*, 163, $a = 6.4632 \text{ \AA}$, $c = 13.3492 \text{ \AA}$, $V = 482.93 \text{ \AA}^3$ [80] (рис. 121);

AgErP₂Se₆, *hP20*, 163, $a = 6.5784 \text{ \AA}$, $c = 13.4102 \text{ \AA}$, $V = 502.58 \text{ \AA}^3$ [80] (рис. 122);

AgTmP₂Se₆, *hP20*, 163, $a = 6.5670 \text{ \AA}$, $c = 13.4216 \text{ \AA}$, $V = 501.27 \text{ \AA}^3$ [80] (рис. 123).

Таблиця 20. Координати атомів у структурі сполуки *AgInP₂Se₆*, *hP20*, 163

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag	2d	2/3	1/3	1/4
In	2a	0	0	1/4
P	4f	1/3	2/3	0.16180
Se	12i	0.01830	0.34740	0.11780

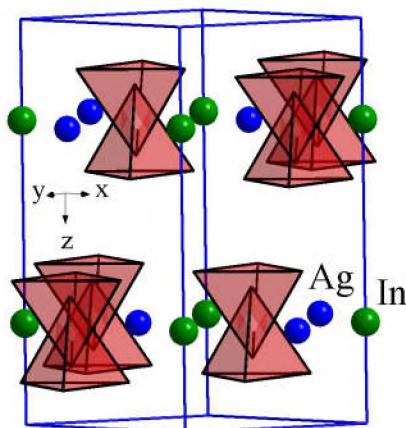


Рис. 114. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки *AgInP₂Se₆*, *hP20*, 163

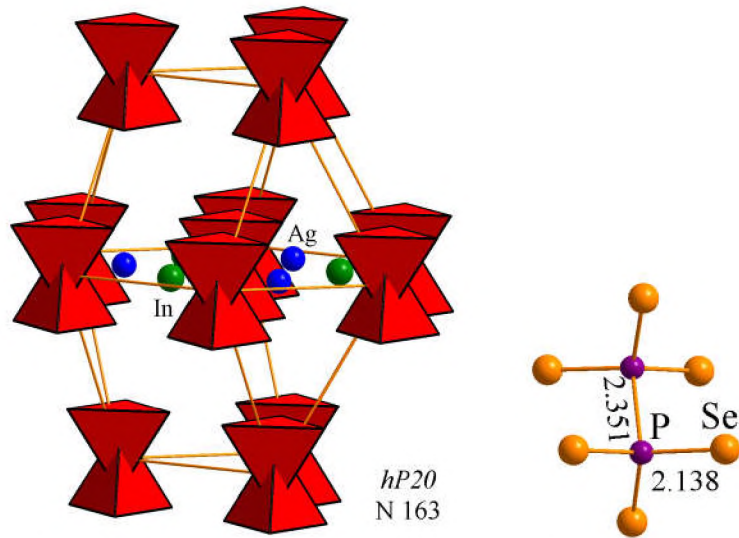


Рис. 115. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgInP_2Se_6$, $hP20$, 163

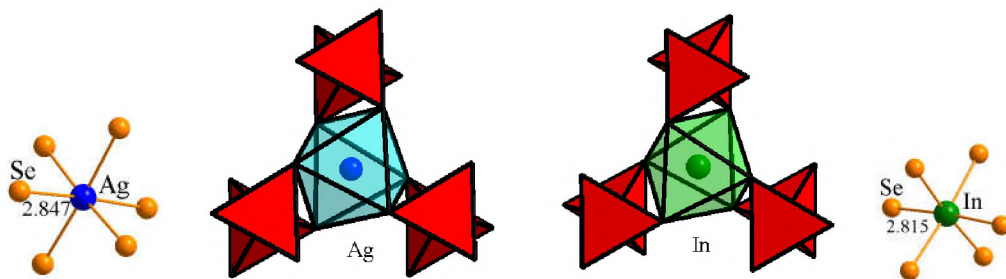


Рис. 116. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Ag^+ та In^{3+} у структурі сполуки $AgInP_2Se_6$, $hP20$, 163

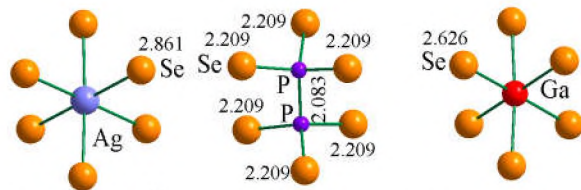


Рис. 117. Віддалі до катіонів Ag^+ і Ga^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgGaP_2Se_6$ m , $hP20$, 163

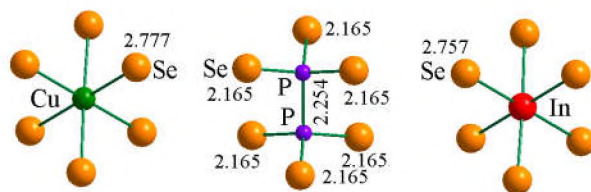


Рис. 118. Віддалі до катіонів Cu^+ і In^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuInP_2Se_6$, $hP20$, 163

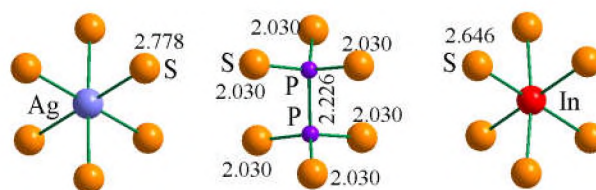


Рис. 119. Віддалі до катіонів Ag^+ і In^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgInP_2S_6$, $hP20$, 163



Рис. 120. Віддалі до катіонів Cu^+ і Bi^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, *hP20*, 163

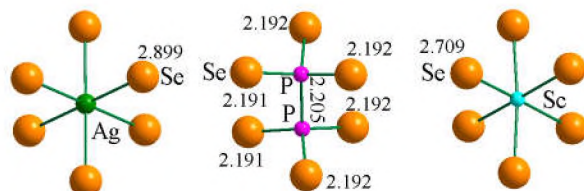


Рис. 121. Віддалі до катіонів Ag^+ і Sc^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$, *hP20*, 163

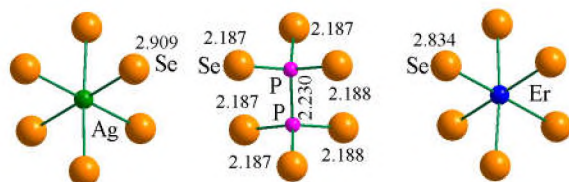


Рис. 122. Віддалі до катіонів Ag^+ і Er^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$, *hP20*, 163

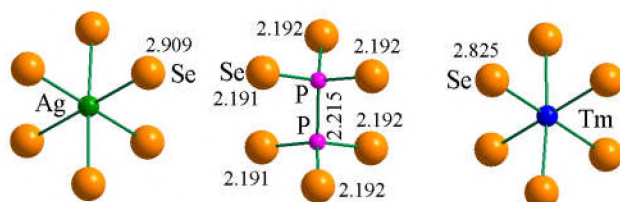


Рис. 123. Віддалі до катіонів Ag^+ і Tm^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$, *hP20*, 163

***CuInP₂Se₆*, *hP24-4*, 163, *if²ca* (Γ)**

Друге координаційне оточення аніонних груп у структурі сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (*hP24-4*, 163, *if²ca*, $a = 6.4024 \text{ \AA}$, $c = 13.358 \text{ \AA}$, $V = 474.20 \text{ \AA}^3$) [81] можна представити у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра. Просторове розташування поліедрів з аніонів, де катіони займають положення в порожнинах між аніонами, показано на рис. 125. Катіони Купруму частково займають два сплітованих положення: йони Cu^{1+} , які займають ПСТ на 40%, вирізняються трикутним оточенням аніонних груп і знаходяться в одній площині з їхніми центрами, а йони Cu^{2+} займають положення ПСТ на 30% і дещо зміщені з площини. Отже, структуру сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, *hP24-4*, 163 можна розглядати як зрощення двох структурних варіантів: першого, характерного для структури купрум (I) сульфідів Cu_2S , (рис. 52) (гексагональний аналог кубооктаедра, шестикутник, трикутник) та другого (гексагональний аналог кубооктаедра, тригональна призма+3, трикутник), що одержується в результаті кратного заміщення в структурі сполуки $\beta\text{-Rb}_2\text{Te}$, *hP6*, 194 телурид-йонів на аніонні групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ (рис. 127) [82]). Координати атомів у структурі сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, *hP24-4*, 163 наведено в табл. 21.

У структурі β -Rb₂Te, *hP*6,194 з вюрцитною аніонною підґраткою ДКО має вигляд гексагонального аналога кубооктаедра, де йони металічного компонента утворюють тригонально-призматичне з трьома додатковими атомами проти бокових граней найближче координаційне оточення. Йони Rb⁺ з НКО центрують шість чотирикутних граней, а решта три знаходяться навпроти ребер між трикутними гранями.

Таблиця 21. Координати атомів у структурі сполуки CuInP₂Se₆, *hP*24-4, 163

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cu1	2c	0.4	1/3	2/3	1/4
Cu2	4f	0.3	1/3	2/3	0.16200
In	2a	1	0	0	1/4
P	4f	1	1/3	2/3	0.66160
Se	12i	1	0.33590	0.00350	0.11890

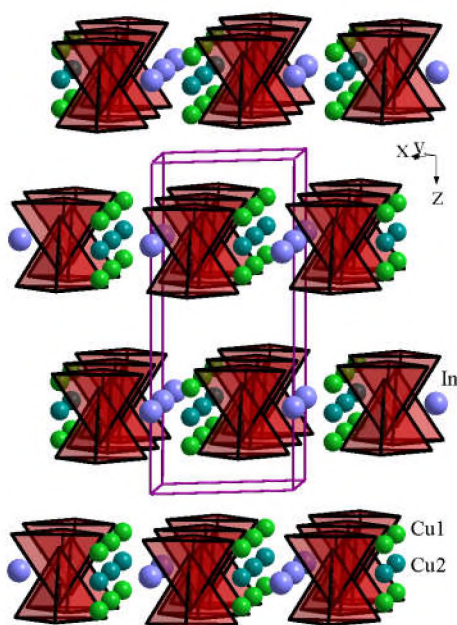


Рис. 124. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки CuInP₂Se₆, *hP*24-4, 163

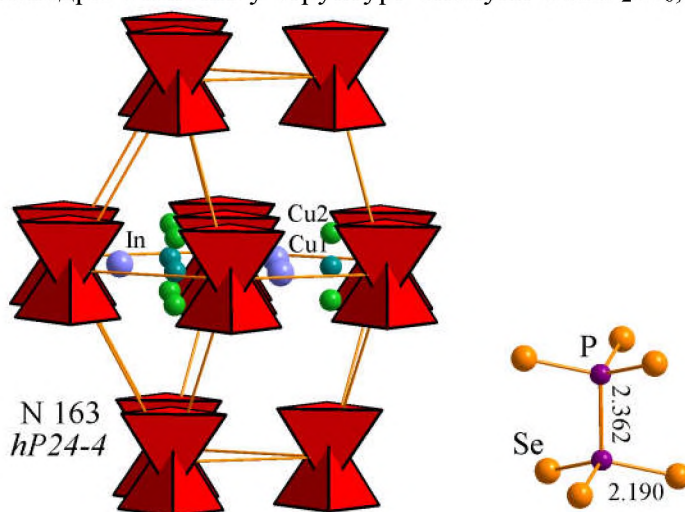


Рис. 125. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та між атомами аніонної групи P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки CuInP₂Se₆, *hP*24-4, 163

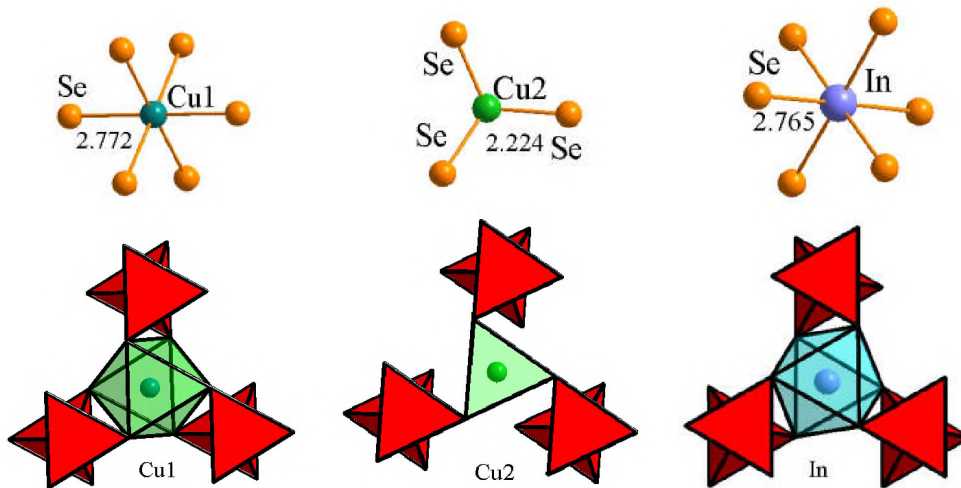


Рис. 126. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cu^+ та In^{3+} у структурі сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, *hP24-4*, 163

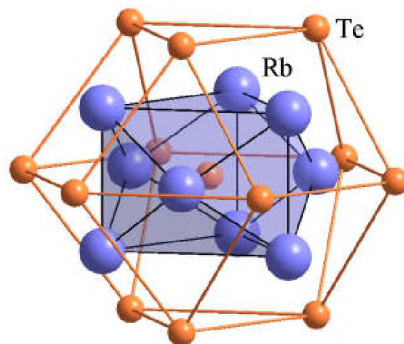


Рис. 127. ДКО та НКО для атомів Телуру в структурі $\beta\text{-Rb}_2\text{Te}$, *hP6*, 194

$\text{CuAlP}_2\text{Se}_6$, *hR30*, 148, fc^2 (K)

Сполука $\text{CuAlP}_2\text{Se}_6$ (*hR30*, 148, fc^2 , $a = 6.2795 \text{ \AA}$, $c = 19.9713 \text{ \AA}$, $V = 682.00 \text{ \AA}^3$) [97] ізоструктурна до ферум (II) гексасульфурдифосфату $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (FePSe_3), *hR30*, 148, fc^2 (рис. 25, рис. 26, рис. 27). Особливістю цієї сполуки є статистична зайнятість одного положення ПСТ $6c$ йонами Cu^+ та Al^{3+} (рис. 128).

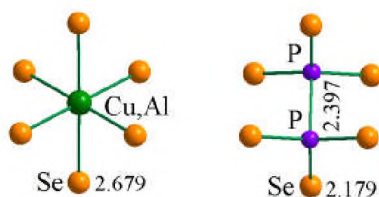


Рис. 128. Віддалі до катіону статистичної суміші та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{CuAlP}_2\text{Se}_6$, *hR30*, 148

$\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, *hR60*, 148, fc^4 (K)

Кристалічну структуру сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ (*hR60*, 148, fc^4 , $a = 6.6524 \text{ \AA}$, $c = 39.615 \text{ \AA}$, $V = 1518.26 \text{ \AA}^3$) [83] можна представити як щільне укладання аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$, що об'єднані в блоки вздовж напрямку $00z$ (рис. 129). ДКО аніонів формується у вигляді кубооктаедра (рис. 130). НКО аніонної групи атомів має вигляд сплющеного октаедра. Йони Бісмуту Bi^{3+} в межах ДКО знаходяться на гранях, що розділяють тетраедричну і октаедричну порожнини, тоді як йони Аргентуму Ag^+ зміщені в сторону тетраедричних порожнин. НКО

обох катіонів утворюються у формі октаедра з атомів Селену (рис. 131). Координати атомів у структурі сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, $hR60$, 148 наведено в табл. 22.

За ступенем деформації октаедра НКО аніонної групи структура знаходиться між структурними типами $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP60$, 14, e^{15} (рис. 100) та $\text{CuAlP}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148, fc^2 (рис. 26).

Таблиця 22. Координати атомів у структурі сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, $hR60$, 148

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag	$6c$	0	0	0.09440
Bi	$6c$	0	0	0.41200
P1	$6c$	0	0	0.22220
P2	$6c$	0	0	0.27900
Se1	$18f$	0.33210	0.04160	0.03890
Se2	$18f$	0.02300	0.32360	0.20460

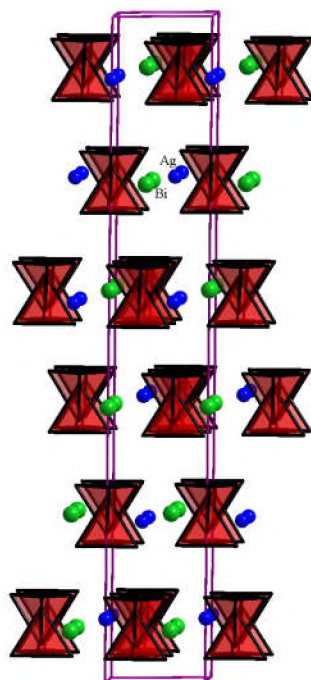


Рис. 129. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, $hR60$, 148

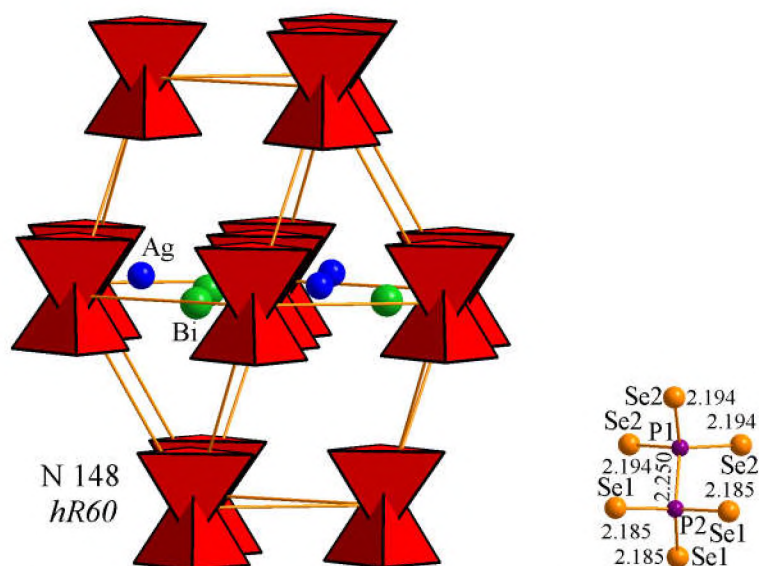


Рис. 130. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, $hR60$, 148

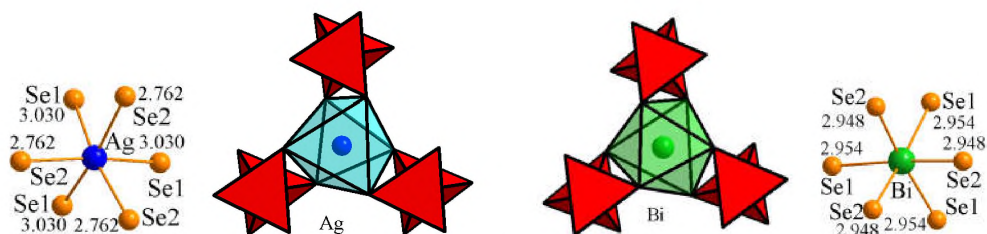


Рис. 131. Координаційне оточення та віддалі до йонів Ag^+ та Bi^{3+} у структурі сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, *hR60*, 148

$\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, *hR66-6*, 148, f^2c^5 (K)

Кристалічну структуру сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ *It2* (*hR66-6*, 148, f^2c^5 , $a = 6.5532 \text{ \AA}$, $c = 39.762 \text{ \AA}$, $V = 1478.79 \text{ \AA}^3$) [83] можна розглядати як похідну від структури аргентум, бісмут гексаселендифосфату $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, *hR60*, 148. Її можна одержати шляхом розщеплення позиції *6c*, зайнятої йонами Аргентуму у вихідній структурі. В результаті такої операції у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ *It2*, *hR66-6*, 148 отримуємо два сорти йонів Купруму (Cu^{1+} і Cu^{2+}) – менш і більш віддалених від площини симетрії поліедрів аніонних груп, які займають положення ПСТ на 85 та 15%, відповідно. ДКО аніонів формується у вигляді кубооктаедра (рис. 133), в якому йони Cu^+ зміщені в сторону порожнин, а йони Бісмуту Bi^{3+} знаходяться на межі тетраедричних і октаедричних порожнин (рис. 133). Координати атомів у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, *hR66-6*, 148 наведено в табл. 23.

Таблиця 23. Координати атомів у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, *hR66-6*, 148

Атом	ПСТ	КЗП	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu1	<i>6c</i>	0.85	0	0	0.11320
Cu2	<i>6c</i>	0.15	0	0	0.09060
Bi	<i>6c</i>	1	0	0	0.40930
P1	<i>6c</i>	1	0	0	0.27950
P2	<i>6c</i>	1	0	0	0.22280
Se1	<i>18f</i>	1	0.32170	0.04280	0.03940
Se2	<i>18f</i>	1	0.01740	0.32780	0.20530

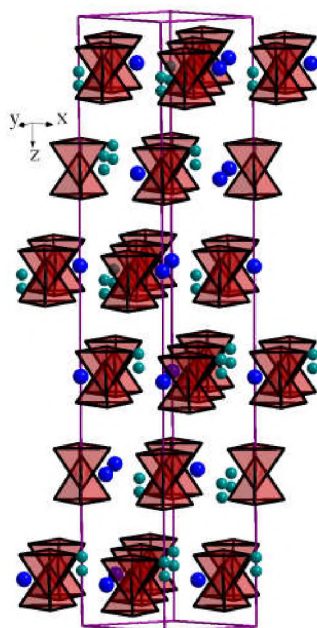


Рис. 132. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, *hR66-6*, 148

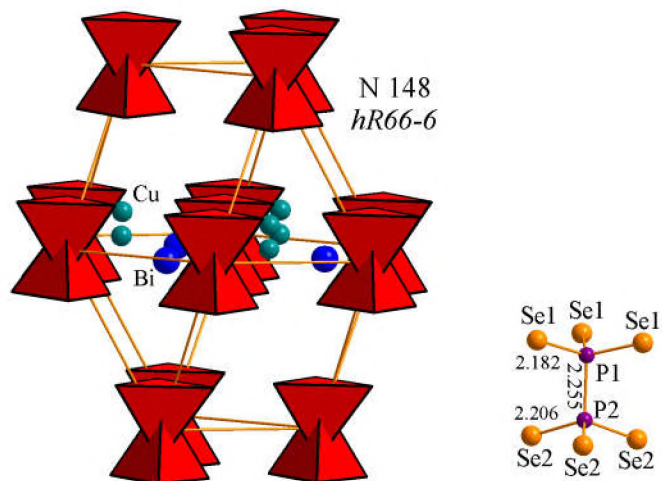


Рис. 133. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuBiP_2Se_6$, $hR66-6$, 148

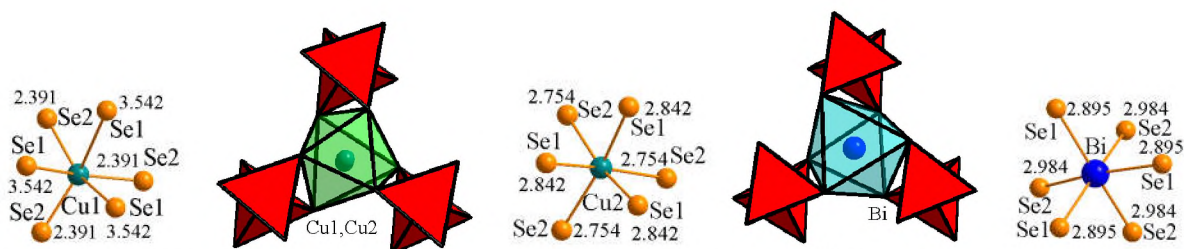


Рис. 134. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cu^+ і Bi^{3+} у структурі сполуки $CuBiP_2Se_6$, $hR66-6$, 148

$CuBiP_2Se_6$, $hR120$, 148, f^4c^8 (K)+(Г),

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $CuBiP_2Se_6$ Іт1 ($hR120$, 148, f^4c^8 , $a = 6.5591 \text{ \AA}$, $c = 79.385 \text{ \AA}$, $V = 2957.72 \text{ \AA}^3$) [83] представлено на рис. 135. Координати атомів у структурі сполуки $CuBiP_2Se_6$, $hR120$, 148 наведено в табл. 24.

Кристалічна структура сполуки $CuBiP_2Se_6$ Іт1, $hR120$, 148 характеризується чотирма незалежними положеннями ПСТ, зайнятими атомами Фосфору. Вони утворюють дві пари P2 - P3 та P1-P4, які формують навколо себе аніонні групи $P_2Se_6^{4-}$. ДКО (рис. 136) цих аніонів мають різну форму: для пари P2-P3 формуються у вигляді кубооктаедра та гексагонального аналога кубооктаедра для пари P1-P4. Відповідно, структуру купрум (I), бісмут (III) гексаселендифосфату можна розглядати як зрощення фрагментів, характерних для сполук $Fe_2P_2Se_6$, (рис. 26) та $AgInP_2Se_6$ (похідна від структури Cu_2S , $hP6$, 194 (рис. 52)).

Таблиця 24. Координати атомів у структурі сполуки $CuBiP_2Se_6$, $hR120$, 148

Атом	ПСТ	x	y	z
Cu1	6c	0	0	0.36310
Cu2	6c	0	0	0.45700
Bi1	6c	0	0	0.20790
Bi2	6c	0	0	0.04450
P1	6c	0	0	0.11090
P2	6c	0	0	0.30520
P3	6c	0	0	0.27710
P4	6c	0	0	0.13920
Se1	18f	0.05330	0.34570	0.26980
Se2	18f	0.00360	0.36820	0.18630
Se3	18f	0.34320	0.01700	0.01940
Se4	18f	0.02410	0.33040	0.10290

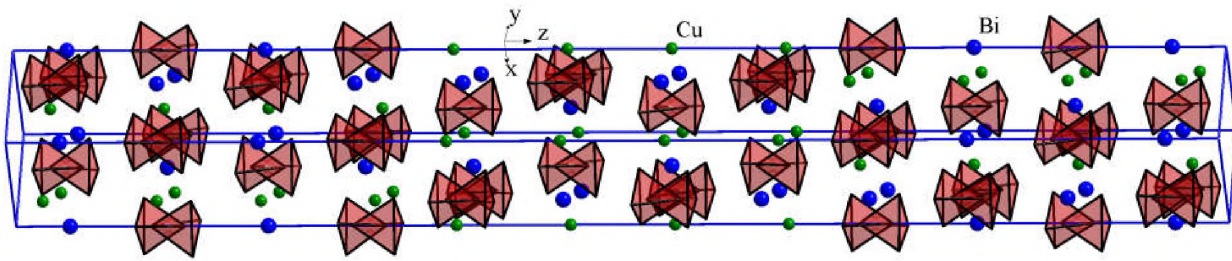


Рис. 135. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ $1t1$, $hR120$, 148

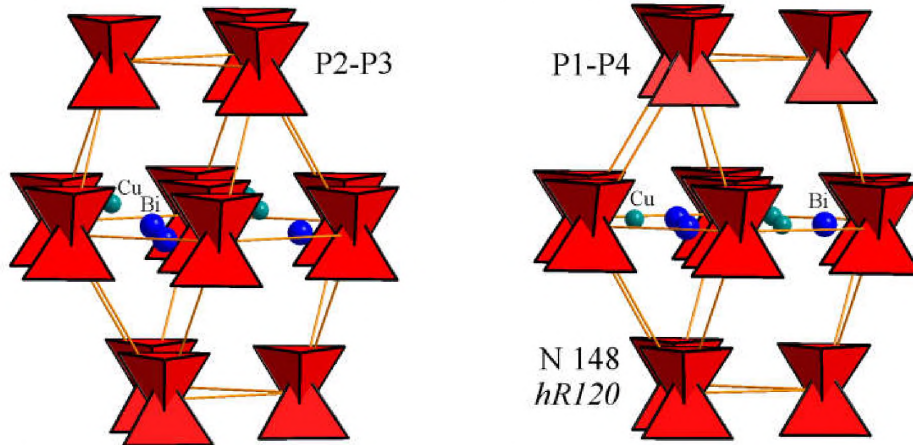


Рис. 136. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $hR120$, 148

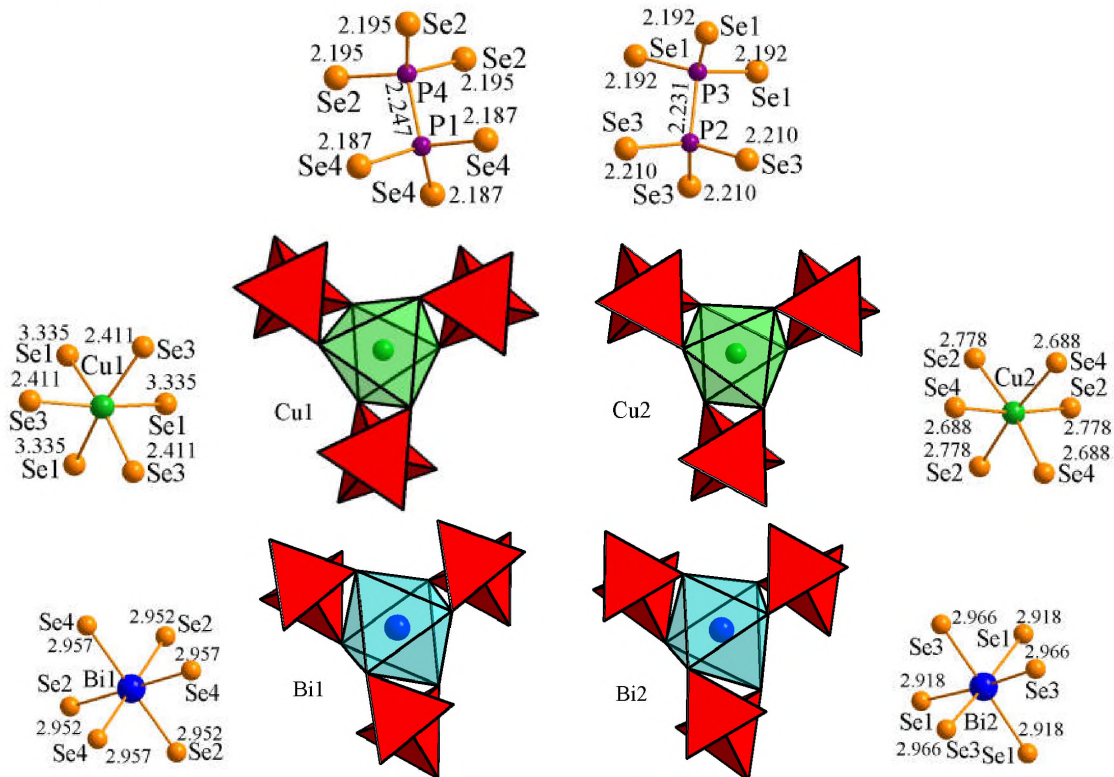


Рис. 137. Міжатомні віддалі в межах аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$, координаційне оточення та віддалі до йонів Cu^+ та Bi^{3+} у структурі сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $hR120$, 148

$\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$, $tP44$, 84, k^2j^6ca ($K-1$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ ($tP44$, 84, k^2j^6ca , $a = 13.8260 \text{ \AA}$, $c = 7.5173 \text{ \AA}$, $V = 1436.99 \text{ \AA}^3$) [84] представлено на рис. 138. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$, $tP44$, 84 наведено в табл. 25. ДКО аніонної групи формується у вигляді дефектного -1 кубооктаедра (рис. 139). НКО аніонів має вигляд октаедра

з катіонів Cs^+ та As^{3+} . Йони Арсену As^{3+} знаходяться між двома аніонними групами $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ в межах ДКО та формують НКО октаедричної форми з атомів Селену (рис. 140). Йони Цезію1 характеризуються октаедричним оточенням аніонних груп, Цезію2 – тригонально-біпірамідальним, Цезію3 – тетрагонально-пірамідальним оточенням та формують НКО у вигляді куба з двома додатковими атомами проти протилежних граней (дефектний -2 кубооктаедр) для йонів $\text{Cs}1^+$ і дефектного -1 кубооктаедра для йонів $\text{Cs}2^+$ та $\text{Cs}3^+$ (рис. 140). За ДКО аніонів на його наповнення кристалічну структуру сполуки $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$, *tP44*, 84 можна розглядати як дефектну похідну від сполук з мотивом типу NaCl (рис. 4).

Ізоstrukturні сполуки:

$\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ *tP44*, 84, $a = 13.5875 \text{ \AA}$, $c = 7.2999 \text{ \AA}$, $V = 1347.71 \text{ \AA}^3$ [84] (рис. 141);

$\text{Cs}_5\text{InP}_4\text{Se}_{12}$ *tP44*, 84, $a = 13.88 \text{ \AA}$, $c = 7.597 \text{ \AA}$, $V = 1464.9 \text{ \AA}^3$ [85] (рис. 142).

Таблиця 25. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$, *tP44*, 84

Атом	ПСТ	x	y	z
Cs1	2a	0	0	0
Cs2	4j	0.31818	0.65665	0
Cs3	4j	0.32337	0.03265	0
As	2c	0	1/2	0
P1	4j	0.2030	0.3915	0
P2	4j	0.1142	0.2555	0
Se1	8k	0.15093	0.17956	0.24250
Se2	4j	0.03568	0.69130	0
Se3	4j	0.3529	0.3651	0
Se4	8k	0.14851	0.47209	0.2342

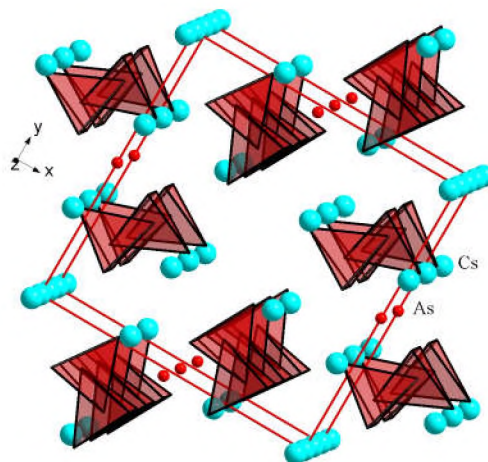


Рис. 138. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$, *tP44*, 84

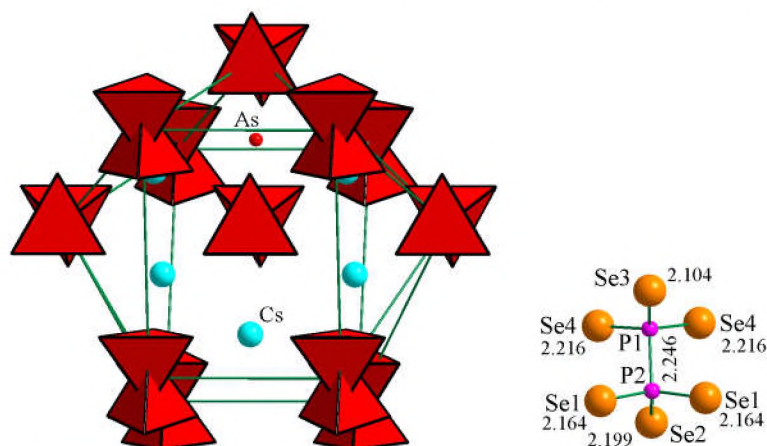


Рис. 139. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$, *tP44*, 84

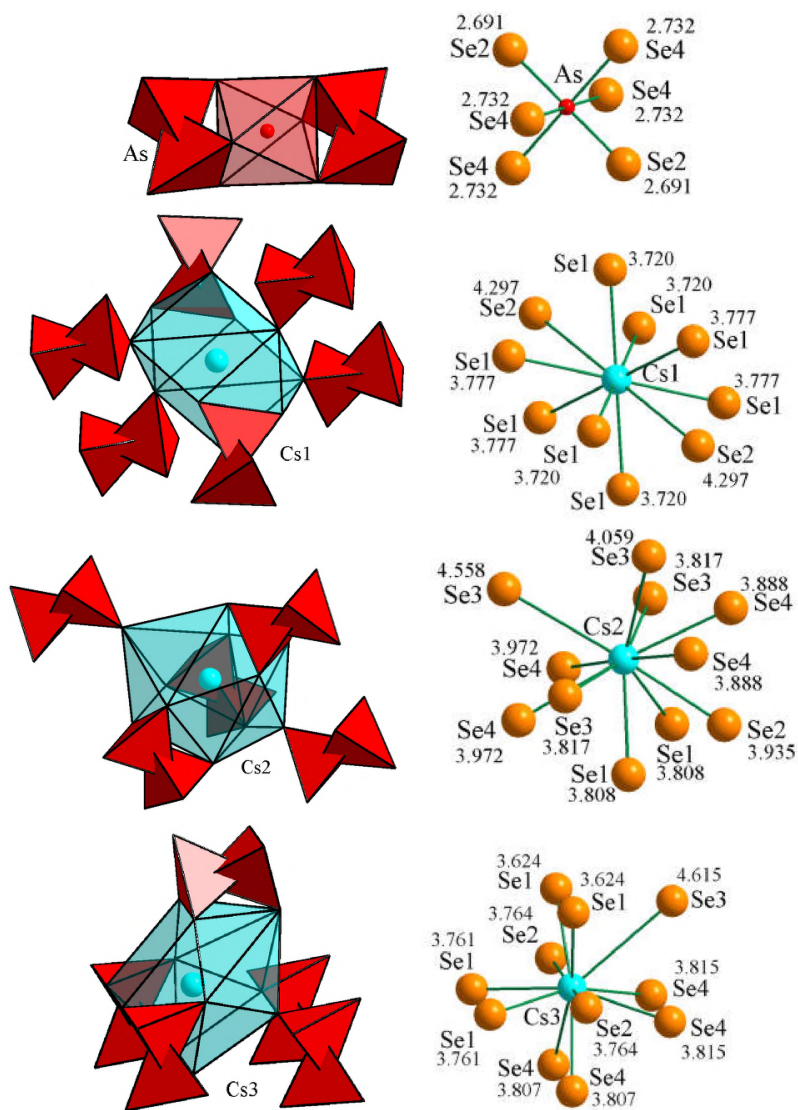


Рис. 140. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cs^+ і As^{3+} у структурі сполуки $Cs_5As(P_2Se_6)_2$, *tP44*, 84

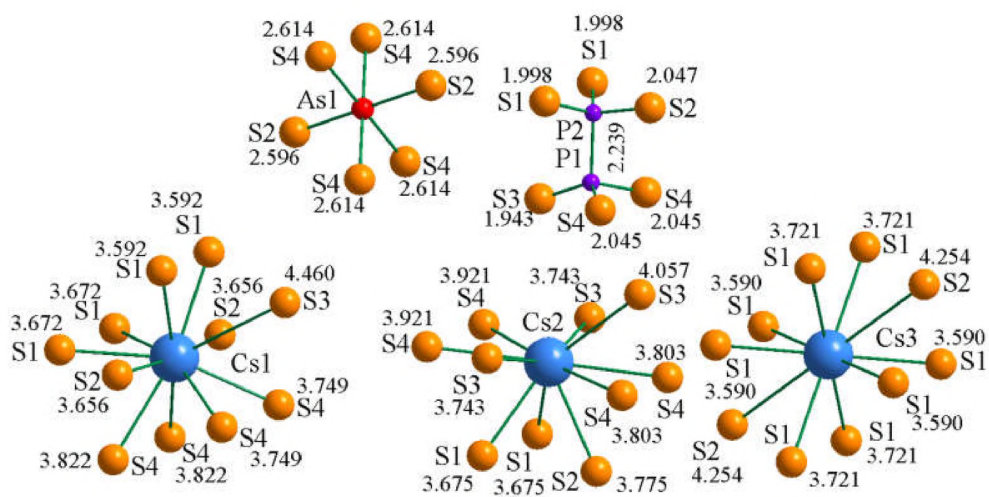


Рис. 141. Віддалі до катіонів Cs^+ і As^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Cs_5As(P_2S_6)_2$, *tP44*, 84

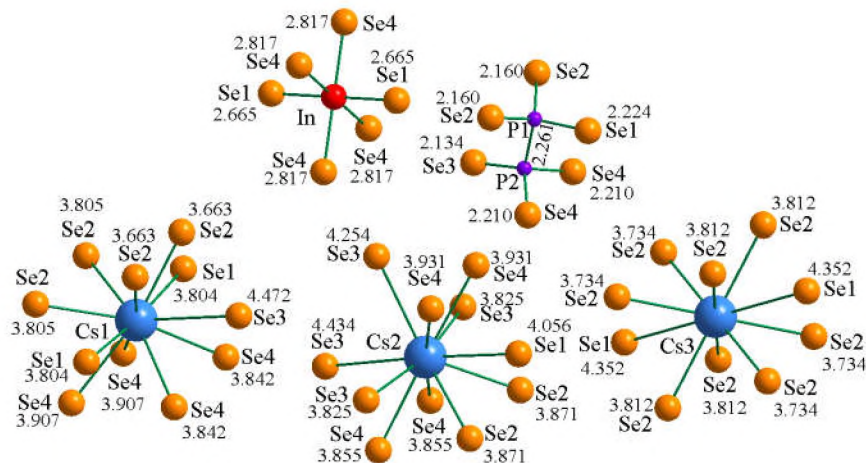


Рис. 142. Віддалі до катіонів Cs^+ і In^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_5\text{InP}_4\text{Se}_{12}$ *tP44*, 84

$\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$, *oP80*, 61, c^{10} ($\Gamma+2$)

У структурі сполуки $\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$ (*oP80*, 61, c^{10} , $a = 7.4730 \text{ \AA}$, $b = 12.1690 \text{ \AA}$, $c = 22.4840 \text{ \AA}$, $V = 2044.67 \text{ \AA}^3$) [78] поліедри з аніонів формують гофровані шари, канали між якими заповнені рівноцінно чотирма парами катіонів обох сортів (рис. 143). ДКО аніонних груп можна представити у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими атомами (рис. 144). Катіони формують оточення навколо центрального аніона у вигляді деформованої тетрагональної піраміди (чи тригональної біпіраміди) та дещо зміщені в тетраедричні порожнини. Йони Ag^+ мають трикутне оточення з аніонних груп, а йони Ga^{3+} знаходяться між двома аніонами (рис. 145). НКО обох сортів катіонів формують тетраедричне оточення з атомів Селену (рис. 145). Координати атомів у структурі сполуки $\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$, *oP80*, 61 наведено в табл. 26.

Кристалічну структуру сполуки $\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$, *oP80*, 61 можна представити як результат кратного заміщення сульфід-йонів на аніонні групи атомів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ в межах аніонної підґратки у вигляді деформованого гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими атомами Сульфуру у структурі сполуки AgCuS (*oP12*, 26, b^3a^3 , $a = 4.0431 \text{ \AA}$, $b = 6.5910 \text{ \AA}$, $c = 7.9149 \text{ \AA}$, $V = 210.92 \text{ \AA}^3$ (рис. 146).

Таблиця 26. Координати атомів у структурі сполуки $\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$, *oP80*, 61

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag	8c	0.34070	0.10030	0.48390
Ga	8c	0.22920	0.36520	0.15830
P1	8c	0.04430	0.09950	0.15670
P2	8c	0.25860	0.12690	0.08770
Se1	8c	0.46020	0.23410	0.13290
Se2	8c	0.18850	0.00630	0.22740
Se3	8c	0.15170	0.19600	0.00670
Se4	8c	0.47070	0.26360	0.30820
Se5	8c	0.32440	0.00940	0.37970
Se6	8c	0.12460	0.46360	0.06950

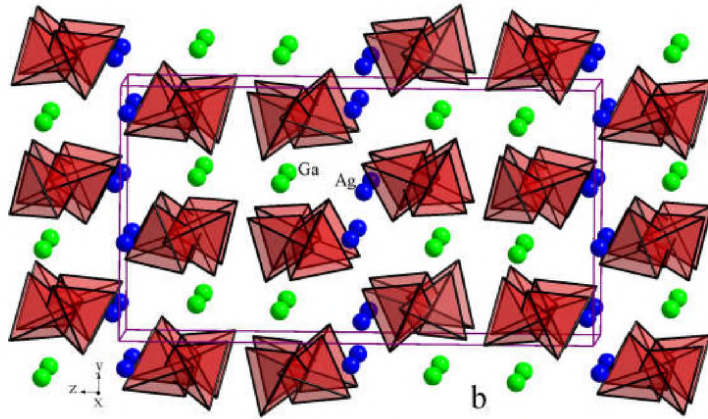


Рис. 143. Просторове розташування поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$, *oP80*, 61

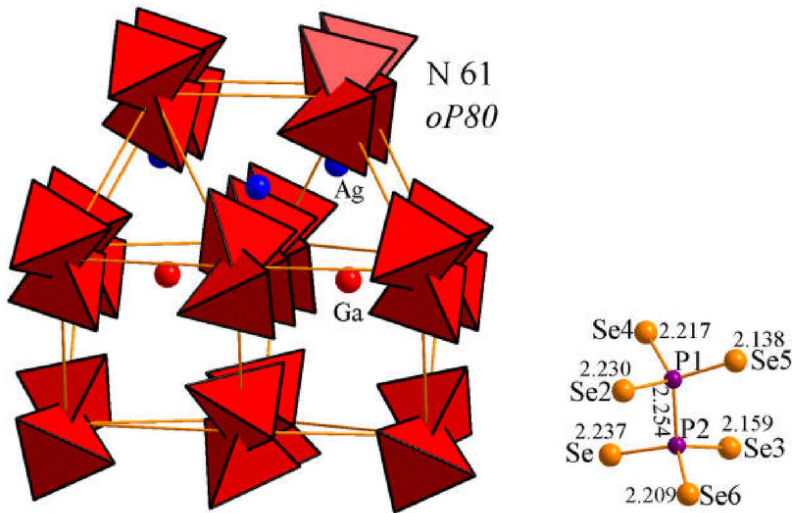


Рис. 144. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$, *oP80*, 61

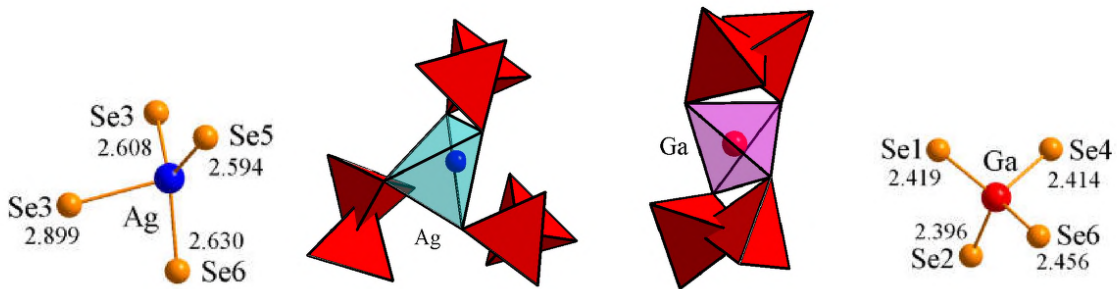


Рис. 145. Координаційне оточення та віддалі до йонів Ag^+ і Ga^{3+} у структурі сполуки $\text{AgGaP}_2\text{Se}_6$, *oP80*, 61

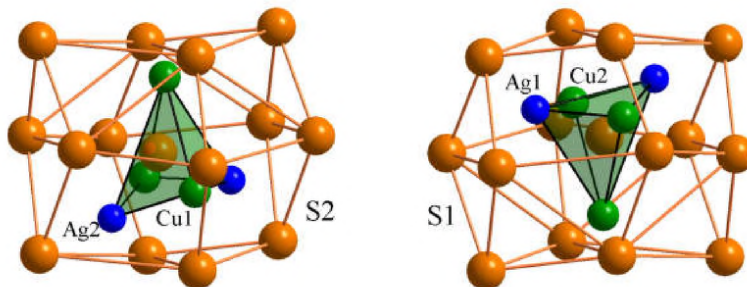


Рис. 146. ДКО та НКО атомів Сульфуру у структурі сполуки AgCuS , *oP12*, 26

NaCrP₂S₆, oF80, 43, b⁴a² (Г+2)

Укладання поліедрів з аніонів (рис. 147) для сполуки NaCrP₂S₆ (oF80, 43, b⁴a², a = 7.9828 Å, b = 10.9742 Å, c = 20.8590 Å, V = 1827.35 Å³) [86] однотипне до укладання поліедрів з аніонів у структурі титан (IV) гексасульфурдифосфату TiP₂S₆, oF72, 43 (рис. 21). Координати атомів у структурі сполуки NaCrP₂S₆, oF80, 43 наведено в табл. 27.

За розташуванням катіонів в обох сполуках прослідковується механізм заміщення одного йона Ti⁴⁺ на пару йонів Na⁺ та Cr³⁺ за вищевказаною схемою M⁴⁺ ↔ M⁺ + M³⁺. Як видно з рис. 148 та рис. 22, йони Хрому Cr³⁺ займають у структурі положення йонів Титану Ti⁴⁺, тоді як йони натрію Na⁺ додатково включені в структуру. ДКО у структурі сполуки формується у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими атомами (рис. 148). Найближче координаційне оточення йонів Cr³⁺ та Na⁺ для сполуки NaCrP₂S₆, oF80, 43 є у формі трикутника з аніонних груп (представлено на рис. 149). Для обох сортів катіонів характерним є октаедричне оточення з атомів Сульфуру.

Ізоструктурна сполука:

NaAlP₂S₆, oF80, 43, a = 8.040 Å, b = 10.9452 Å, c = 20.8801, V = 1837.44 Å³ [52] (рис. 150).

Таблиця 27. Координати атомів у структурі сполуки NaCrP₂S₆, oF80, 43

Атом	ПСТ	x	y	z
Na	8a	0	0	0.33545
Cr	8a	0	0	0
P	16b	0.11229	0.05848	0.16078
S1	16b	0.22597	0.01133	0.07722
S2	16b	0.03178	0.23263	0.16954
S3	16b	0.25908	0.02814	0.23812

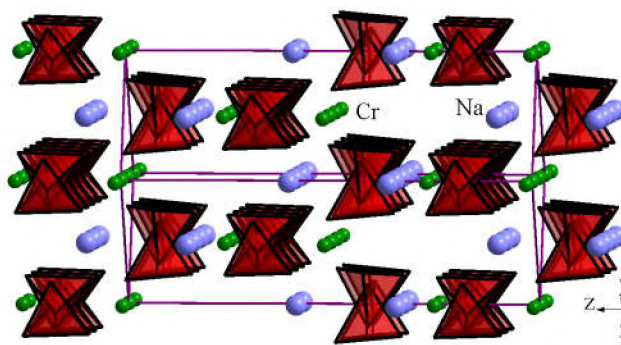


Рис. 147. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки NaCrP₂S₆, oF80, 43

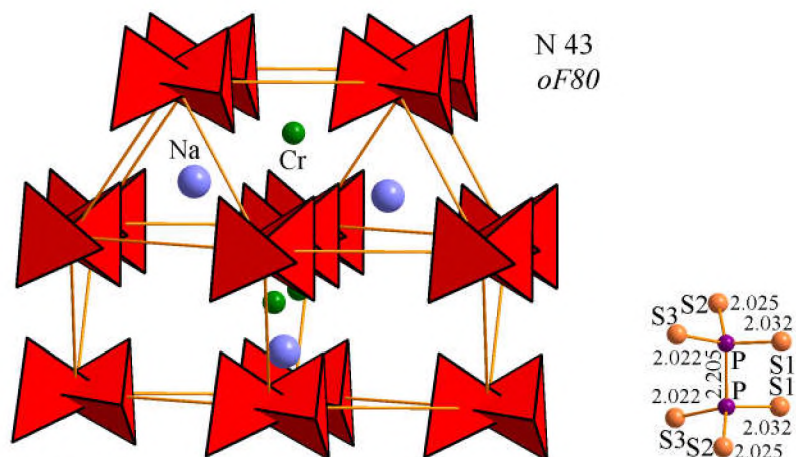


Рис. 148. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи P₂S₆⁴⁻ у структурі сполуки NaCrP₂S₆, oF80, 43

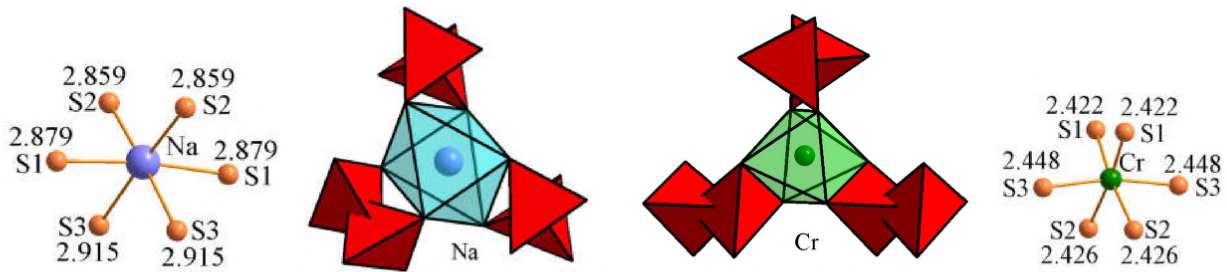


Рис. 149. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Na^+ та Cr^{3+} у структурі сполуки NaCrP_2S_6 , *oF80*, 43

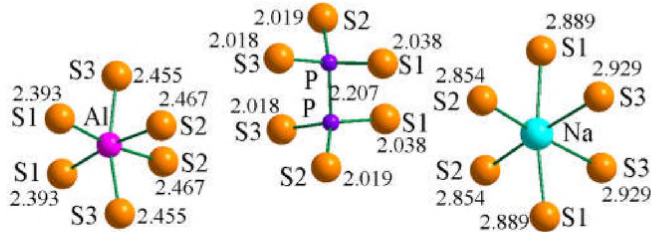


Рис. 150. Віддалі до катіонів Na^+ та Al^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки NaAlP_2S_6 , *oF80*, 43

KYP_2Se_6 , *oP40*, 19($P2_12_12_1$), a^{10} (К)

Поліедри аніонів у структурі сполуки KYP_2Se_6 (*oP40*, 19, a^{10} , $a = 6.7366 \text{ \AA}$, $b = 7.4286 \text{ \AA}$, $c = 21.6030 \text{ \AA}$, $V = 1081.09 \text{ \AA}^3$) [87] утворюють шари (рис. 151), в яких вони попарно взаємно повернуті на 90° . ДКО аніонів є кубооктаедр (рис. 152), а НКО – деформований куб. Катіони займають всі тетраедричні порожнини між атомами аніонних груп. НКО катіонів формується у вигляді тетраедра, обидва йони характеризуються тригонально-призматичним оточенням з двома додатковими атомами (рис. 153). Координати атомів у структурі сполуки KYP_2Se_6 , *oP40*, 19 наведено в табл. 28.

За ДКО та його наповненням сполука споріднена з гексаселендифосфатом $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP20*, 7 (рис. 54), який є похідним від структурного типу CaF_2 (рис. 5). За ДКО кристалічну структуру сполуки KYP_2Se_6 , *oP40*, 19 можна розглядати як результат розділення позицій, зайнятих катіонами Стануму у структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP20*, 14 (рис. 54) з незначним пониженням симетрії.

Ізоструктурні сполуки:

KGdP_2Se_6 , *oP40*, 19, $a = 6.7590 \text{ \AA}$, $b = 7.4730 \text{ \AA}$, $c = 21.5960 \text{ \AA}$, $V = 1090.81 \text{ \AA}^3$ [87] (рис. 154);

KTbP_2Se_6 , *oP40*, 19, $a = 6.73 \text{ \AA}$, $b = 7.43 \text{ \AA}$, $c = 21.30 \text{ \AA}$, $V = 1065.08 \text{ \AA}^3$ [88] (рис. 155).

Таблиця 28. Координати атомів у структурі сполуки KYP_2Se_6 , *oP40*, 19

Атом	ПСТ	x	y	z
K	$4a$	0.12370	0.52090	0.00440
Y	$4a$	0.21680	0.67880	0.24892
P1	$4a$	0.32390	0.05160	0.61050
P2	$4a$	0.30870	0.17200	0.16480
Se1	$4a$	0.07740	0.36590	0.33084
Se2	$4a$	0.06700	0.37260	0.16815
Se3	$4a$	0.36890	0.04980	0.25662
Se4	$4a$	0.58870	0.26270	0.12731
Se5	$4a$	0.10840	0.26610	0.61916
Se6	$4a$	0.11900	0.04080	0.01771

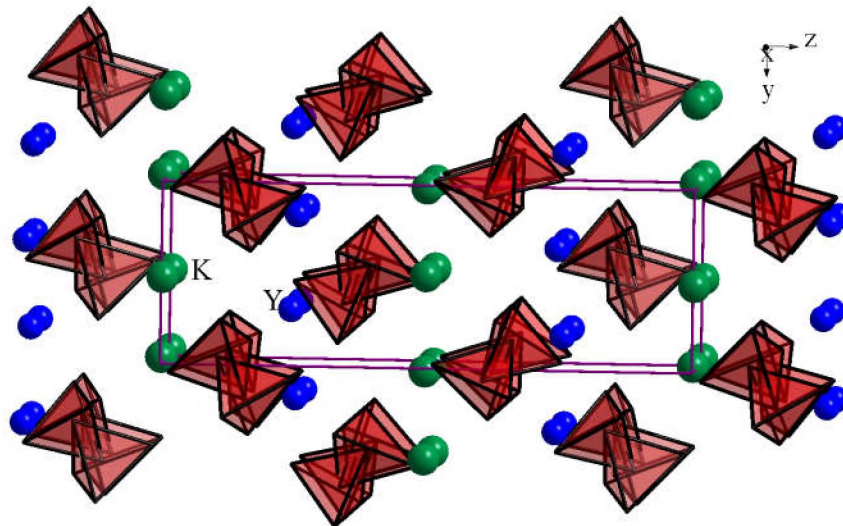


Рис. 151. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки KYP_2Se_6 , $oP40$, 19

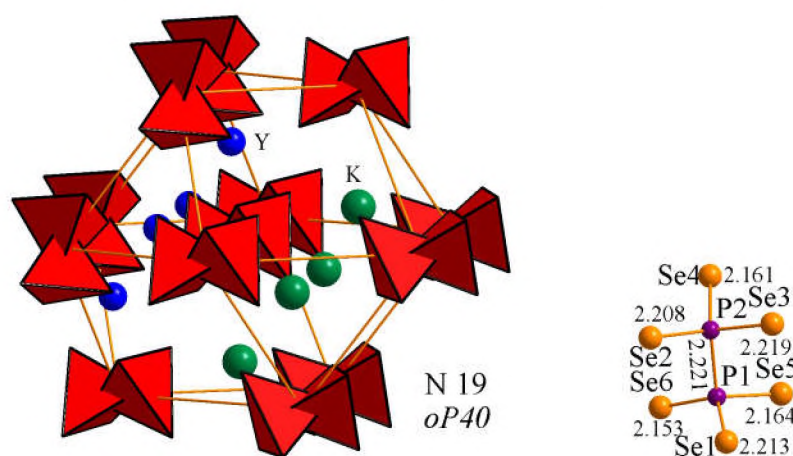


Рис. 152. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки KYP_2Se_6 , $oP40$, 19

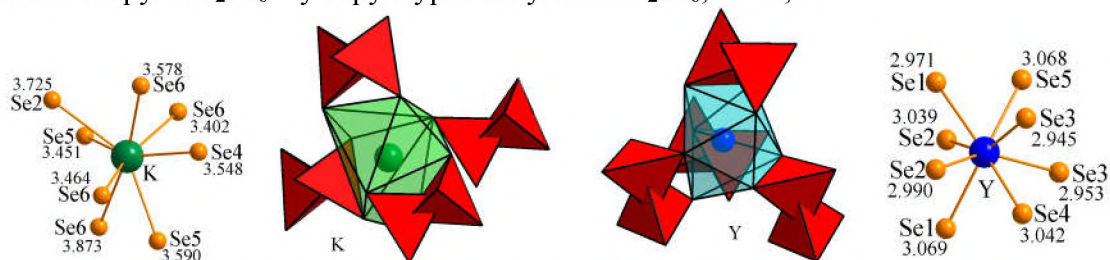


Рис. 153. Координаційне оточення та віддалі до катіонів K^+ і Y^{3+} у структурі сполуки KYP_2Se_6 , $oP40$, 19

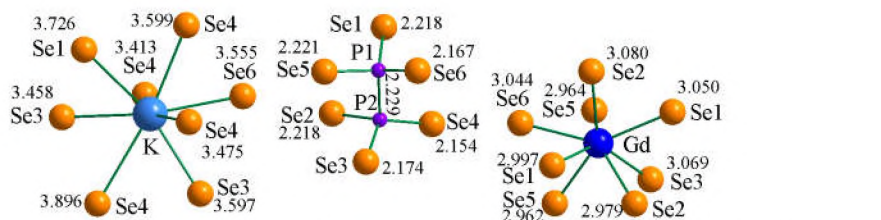


Рис. 154. Віддалі до катіонів K^+ та Gd^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $KGdP_2Se_6$, $oP40$, 19

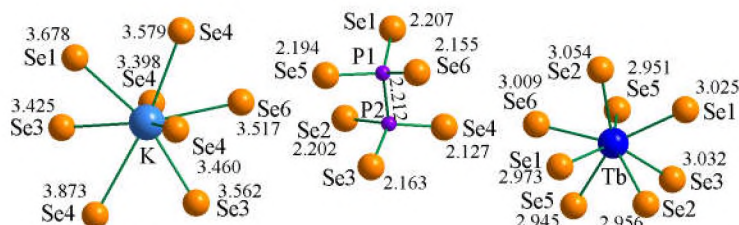


Рис. 155. Віддалі до катіонів K^+ та Tb^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $K Tb P_2 Se_6$, *oP40*, 19

$CuCrP_2S_6$, *mS52-12*, 15, f^6 ($\Gamma+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$ (*mS52-12*, 15, f^6 , $a = 5.916 \text{ \AA}$, $b = 10.246 \text{ \AA}$, $c = 12.9737 \text{ \AA}$, $\beta = 98.75^\circ$, $V = 777.25 \text{ \AA}^3$) [89] представлено на рис. 156. Координати атомів у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$, *mS52-12*, 15 наведено в табл. 29. ДКО атомів аніонної групи має вигляд гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими атомами ($\Gamma+2$) (рис. 157). НКО аніонів є у формі тригональної призми з сплітованих (за рахунок розщеплення позиції) йонів Купруму Cu^+ з трьома додатковими йонами Хрому Cr^{3+} проти бокових граней. Йони Cu^+ (B) займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді октаедра (рис. 158). Йони Cr^{3+} та Cu^+ (A) характеризуються найближчим трикутним координаційним оточенням в межах ДКО та НКО у вигляді октаедра і октаедра з одним додатковим атомом Сульфуру, відповідно.

Структуру сполуки $CuCrP_2S_6$ *mS52-12*, 15 можна розглядати як похідну від структурного типу $AgInP_2Se_6$, *hP20*, 163 (рис. 115), отриману в результаті збільшення кількості аніонів в ДКО за механізмом $\Gamma \leftrightarrow \Gamma+2$ (рис. 3) та розщепленням половини позицій, зайнятих катіонами.

Таблиця 29. Координати атомів у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$, *mS52-12*, 15

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cu(A)	8f	0.33	0.03750	0.25210	0.34820
Cu(B)	8f	0.17	0.02040	0.25200	0.26700
Cr	4e	1	0	0.58510	1/4
P	8f	1	0.46890	0.41810	0.16560
S(A)	8f	1	0.12350	0.43230	0.12640
S(B)	8f	1	0.14200	0.07760	0.12640
S(C)	8f	1	0.40170	0.24560	0.37570

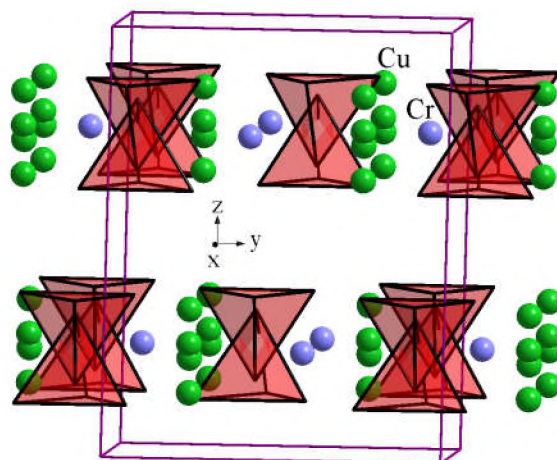


Рис. 156. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$, *mS52-12*, 15

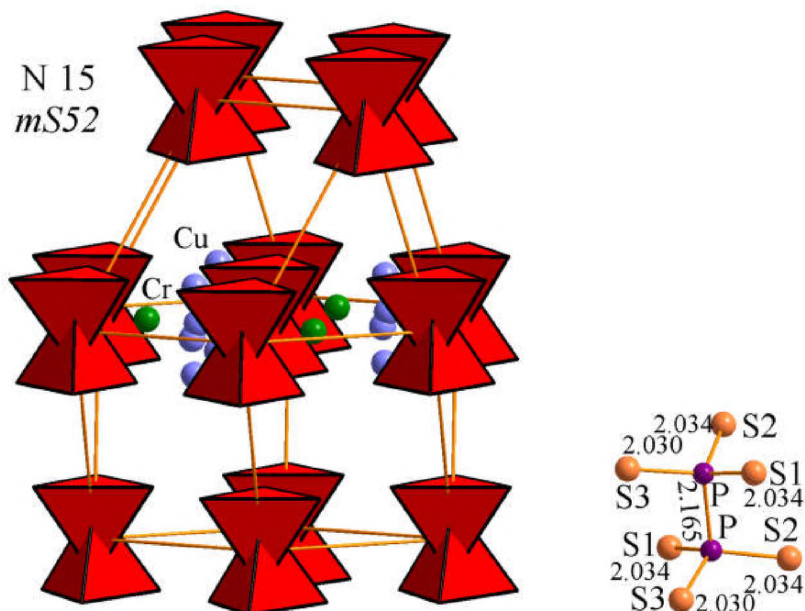


Рис. 157. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$, *mS52-12, 15*

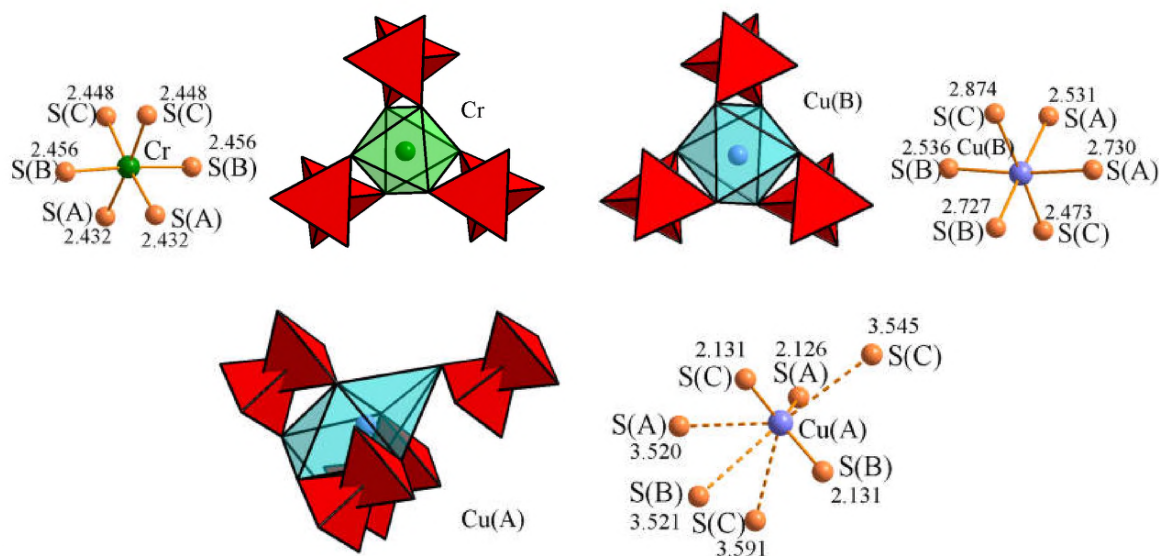


Рис. 158. Координаційне оточення та міжатомні віддалі до катіонів Cu^+ і Cr^{3+} у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$, *mS52-12, 15*

$AgCeP_2Se_6$, *mP24-4, 14, e^6* (K)

Кристалічну структуру сполуки $AgCeP_2Se_6$ (*mP24-4, 14, e^6*, $a = 6.6426 \text{ \AA}$, $b = 7.482 \text{ \AA}$, $c = 11.757 \text{ \AA}$, $\beta = 122.07^\circ$, $V = 495.16 \text{ \AA}^3$) [90] можна розглядати як надструктуру до $Sn_2P_2Se_6$, *mP24-4, 14*, одержану заміною однакових катіонів Sn^{2+} двома йонами різного заряду Ag^+ та Ce^{3+} (рис. 92). Координати атомів у структурі сполуки $AgCeP_2Se_6$, *mP24-4, 14* наведено в табл. 30. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $AgCeP_2Se_6$, *mP24-4, 14* представлено на рис. 159. ДКО атомів аніонної групи має вигляд кубооктаедра (рис. 160). НКО атомів аніонів є у вигляді деформованого куба з йонів Ag^+ та Ce^{3+} . Обидва катіони займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та формують НКО у вигляді тригональних призм з двома додатковими атомами проти бокових граней для йонів Аргентуму Ag^+ і трьома – для йонів Церію Ce^{3+} (рис. 161).

Таблиця 30. Координати атомів у структурі сполуки $\text{AgCeP}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ag	4e	0.5	0.21800	0.05770	0.24790
Ce	4e	0.5	0.21329	0.11060	0.25439
P	4e	1	0.12680	0.60720	0.06350
Se1	4e	1	0.37952	0.48175	0.25523
Se2	4e	1	0.10461	0.30711	0.42766
Se3	4e	1	0.71244	0.28801	0.04294

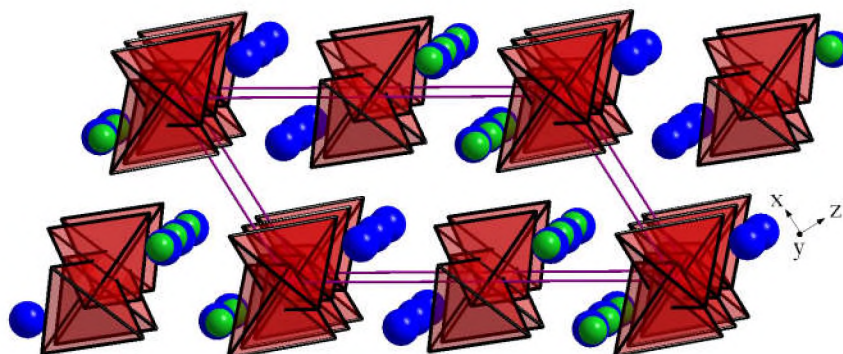


Рис. 159. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{AgCeP}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14

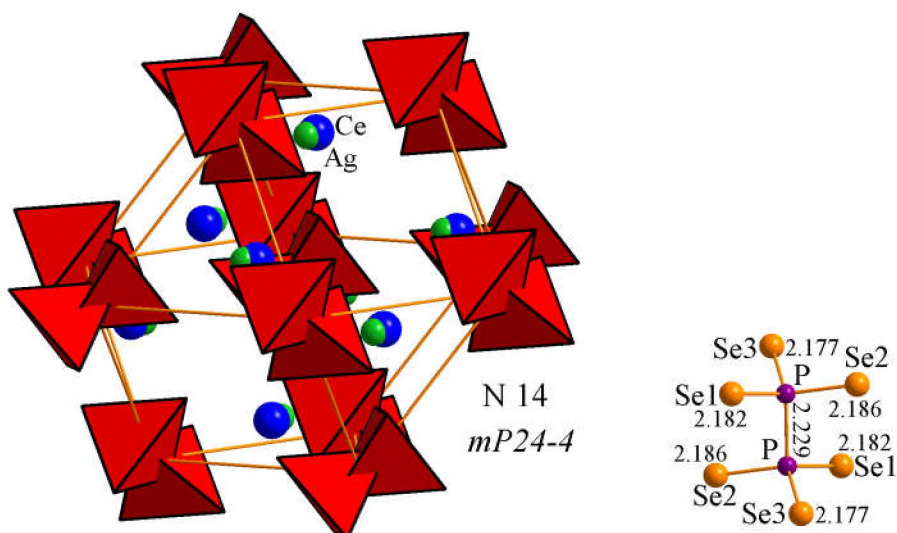


Рис. 160. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{AgCeP}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14

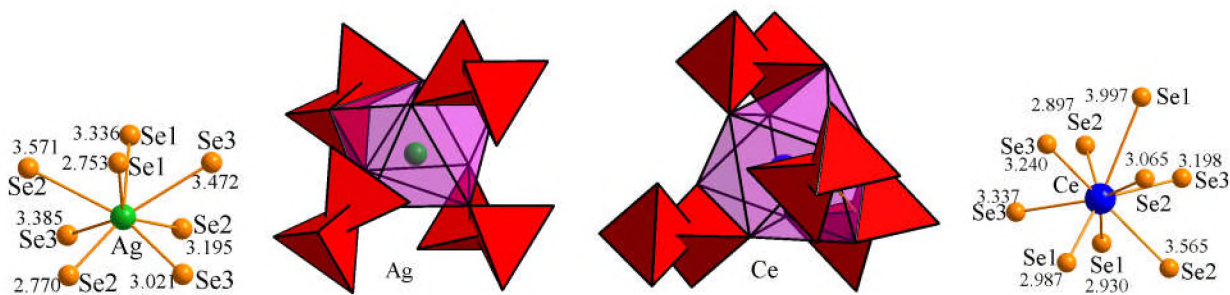


Рис. 161. Координаційне оточення та міжатомні віддалі до катіонів Ag^+ і Ce^{3+} у структурі сполуки $\text{AgCeP}_2\text{Se}_6$, $mP24-4$, 14

TlBiP₂Se₆ m2, mP40, 14, e¹⁰ (K)

Кристалічну структуру сполуки TlBiP₂Se₆ m2 (СТ KBiP₂Se₆, mP40, 14, e¹⁰, a = 12.539 Å, b = 7.499 Å, c = 12.248 Å, β = 113.73°, V = 1054.30 Å³) [90] на рис. 162 представлено як укладання шарів з поліедрів навколо атомів Фосфору з атомів Селену в аніонній групі P₂Se₆⁴⁻. Координати атомів у структурі сполуки TlBiP₂Se₆ m2, mP40, 14 наведено в табл. 31.

Особливістю структури цієї сполуки є те, що пара Р-Р утворюється двома різними сортами атомів Фосфору. ДКО аніонів має вигляд кубооктаедра, НКО є у формі октаедра, катіони знаходяться у тетраедричних порожгнинах в межах ДКО (рис. 163). Навколо катіонів Tl⁺ утворюється поліедр у формі тригональної призми з двома додатковими атомами Селену, а навколо Bi³⁺ – октаедр. (рис. 164). За ДКО та НКО сполука споріднена з Ce_{1.33}P₂Se₆, mP60, 14, рис. 101.

Ізоструктурні сполуки:

KBiP₂Se₆, mP40, 14, a = 12.403 Å, b = 7.595 Å, c = 12.412 Å, β = 111.58°, V = 1087.26 Å³ [91] (рис. 165);

NaSbP₂Se₆, mP40, 14, a = 11.231 Å, b = 7.2807 Å, c = 11.640 Å, β = 108.99°, V = 900.00 Å³ [92] (рис. 166);

NaSmP₂Se₆, mP40, 14, a = 11.579 Å, b = 7.2994 Å, c = 11.0717 Å, β = 111.30°, V = 871.86 Å³ [93] (рис. 167);

KLAP₂Se₆, mP40, 14, a = 12.4247 Å, b = 7.8047 Å, c = 11.9279 Å, β = 109.61°, V = 1089.56 Å³ [94], (рис. 168);

KPrP₂Se₆, mP40, 14, a = 12.3020 Å, b = 7.7350 Å, c = 11.8600 Å, β = 109.28°, V = 1065.26 Å³ [94], (рис. 169);

NaCeP₂Se₆, mP40, 14, a = 12.1422 Å, b = 7.6982 Å, c = 11.7399 Å, β = 111.54°, V = 1020.69 Å³ [74] (рис. 170).

Таблиця 31. Координати атомів у структурі сполуки TlBiP₂Se₆ m2, mP40, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Tl	4e	0.57740	0.07571	0.34511
Bi	4e	0.12056	0.35004	0.34041
P1	4e	0.76180	0.36870	0.18460
P2	4e	0.23950	0.09020	0.19480
Se1	4e	0.58719	0.26567	0.09867
Se2	4e	0.31130	-0.00864	0.07303
Se3	4e	0.83166	0.49033	0.06163
Se4	4e	0.33789	0.30167	0.31838
Se5	4e	0.05676	0.18742	0.11243
Se6	4e	0.11441	0.67897	0.19110

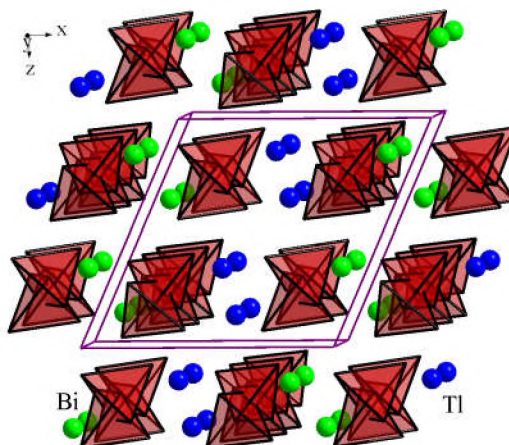


Рис. 162. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки TlBiP₂Se₆ m2, mP40, 14

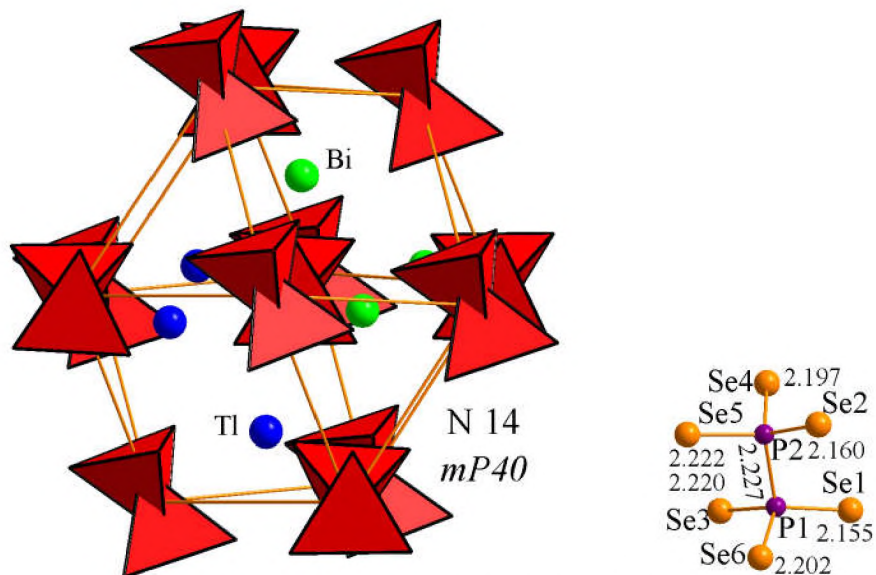


Рис. 163. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $TlBiP_2Se_6$ *m2, mP40, 14*

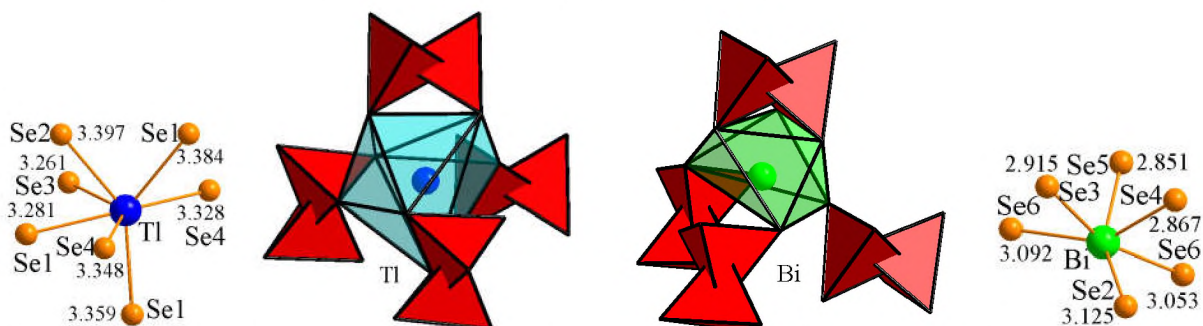


Рис. 164. Координаційне оточення та віддалі до йонів Tl^+ та Bi^{3+} у структурі сполуки $TlBiP_2Se_6$ *m2, mP40, 14*

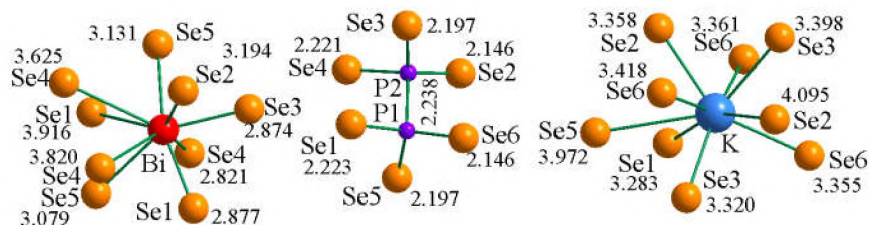


Рис. 165. Віддалі до катіонів K^+ і Bi^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $KBiP_2Se_6$ *mP40, 14*

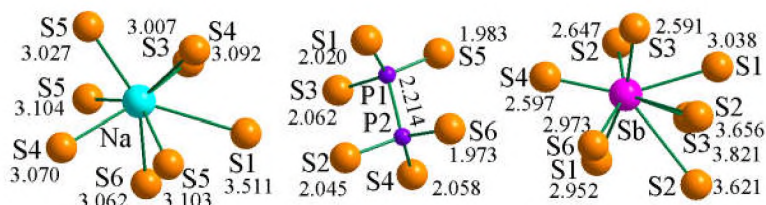


Рис. 166. Віддалі до катіонів Na^+ і Sb^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $NaSbP_2S_6$ *mP40, 14*

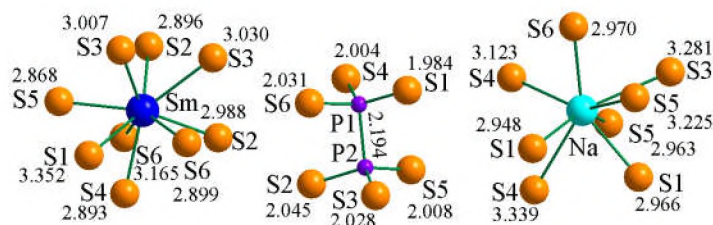


Рис. 167. Віддалі до катіонів Na^+ і Sm^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки NaSmP_2S_6 , $mP40$, 14

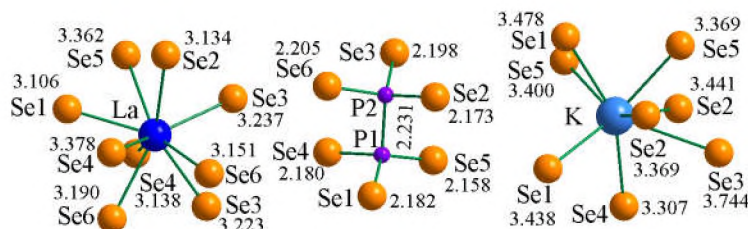


Рис. 168. Віддалі до катіонів K^+ і La^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки KLaP_2Se_6 , $mP40$, 14

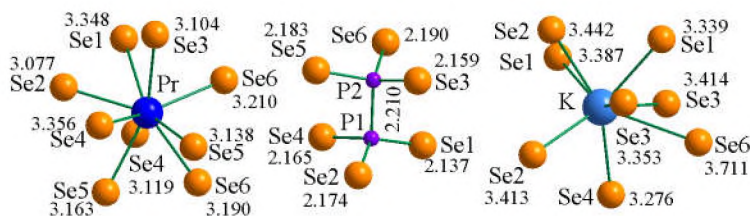


Рис. 169. Віддалі до катіонів K^+ і Pr^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки KPrP_2Se_6 , $mP40$, 14

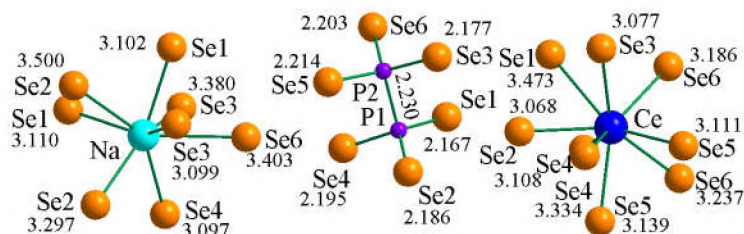


Рис. 170. Віддалі до катіонів Na^+ і Ce^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{NaCeP}_2\text{Se}_6$, $mP40$, 14

$\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ $m1$, $mP80$, 14, e^{20} (K)+(K)

Кристалічну структуру сполуки $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ $m1$ ($mP80$, 14, e^{20} , $a = 12.250 \text{ \AA}$, $b = 7.5518 \text{ \AA}$, $c = 22.834 \text{ \AA}$, $\beta = 97.65^\circ$, $V = 2093.56 \text{ \AA}^3$) [90] можна представити як укладання поліедрів аніонів у вертикальні та горизонтальні шари, як показано на рис. 171. В кожному наступному шарі поліедри через один повернуті один відносно одного на 90° . ДКО обох сортів аніонів, що формуються навколо пар P1-P2 та P3-P4, мають вигляд кубооктаедра (рис. 172). Катіони в межах ДКО зміщені в тетраедричні порожнини. НКО аніонів формуються у вигляді деформованих кубів. НКО катіонів Tl^+ та Bi^{3+} є у вигляді тригональних призм з одним додатковим атомом проти бокової грані, а в Bi^{3+} – у вигляді октаедра (рис. 173). Координати атомів у структурі сполуки $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ $m1$, $mP80$, 14 наведено в табл. 32.

За ДКО та НКОа кристалічну структуру сполуки $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ $m1$ $mP80$, 14 можна розглядати як похідну від структури сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP20$, 14, e^5 (рис. 54), яка є похідною від СТ CaF_2 (рис. 5).

Таблиця 32. Координати атомів у структурі сполуки $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ $m1$, $mP80$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Tl1	4e	0.33787	0.41727	0.42156
Tl2	4e	0.58261	0.40761	0.17436
Bi1	4e	0.20132	0.65385	0.07958
Bi2	4e	0.06180	0.15092	0.17139
P1	4e	0.85520	0.40390	0.09671
P2	4e	0.08230	0.12680	0.34410
P3	4e	0.33590	0.12450	0.09270
P4	4e	0.59790	0.40380	0.34680
Se1	4e	0.02329	0.32162	0.40391
Se2	4e	0.05165	0.50419	0.21770
Se3	4e	0.21491	0.21704	0.29770
Se4	4e	0.00132	0.31027	0.05750
Se5	4e	0.18207	0.70032	0.34177
Se6	4e	0.27815	0.00568	0.46554
Se7	4e	0.56669	0.19525	0.41009
Se8	4e	0.45793	0.49223	0.28905
Se9	4e	0.74403	0.31170	0.30740
Se10	4e	0.19922	0.00572	0.03230
Se11	4e	0.46888	0.22849	0.04993
Se12	4e	0.27683	0.31631	0.15410

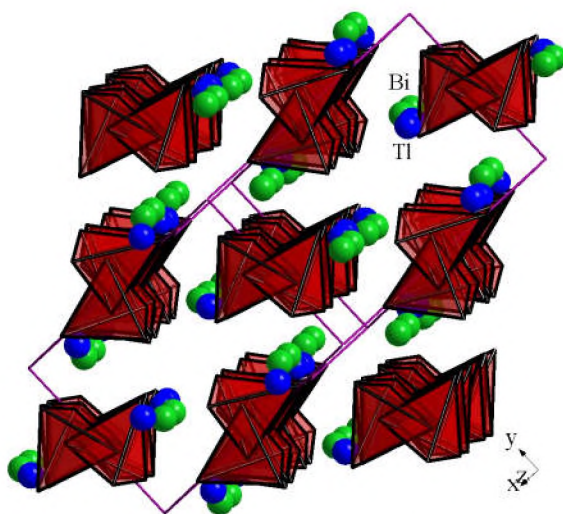


Рис. 171. Укладання поліедрів з аніонних груп у структурі сполуки $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ $m1$, $mP80$, 14

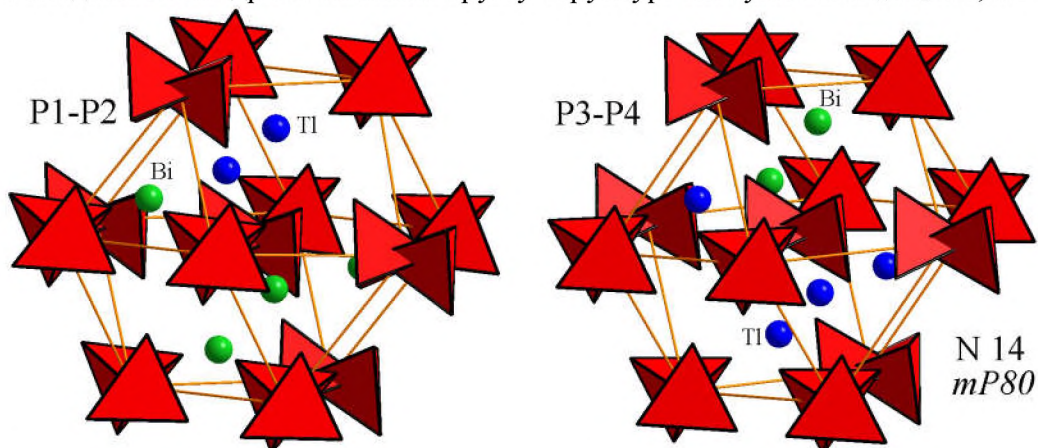


Рис. 172. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів у структурі сполуки $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ $m1$, $mP80$, 14

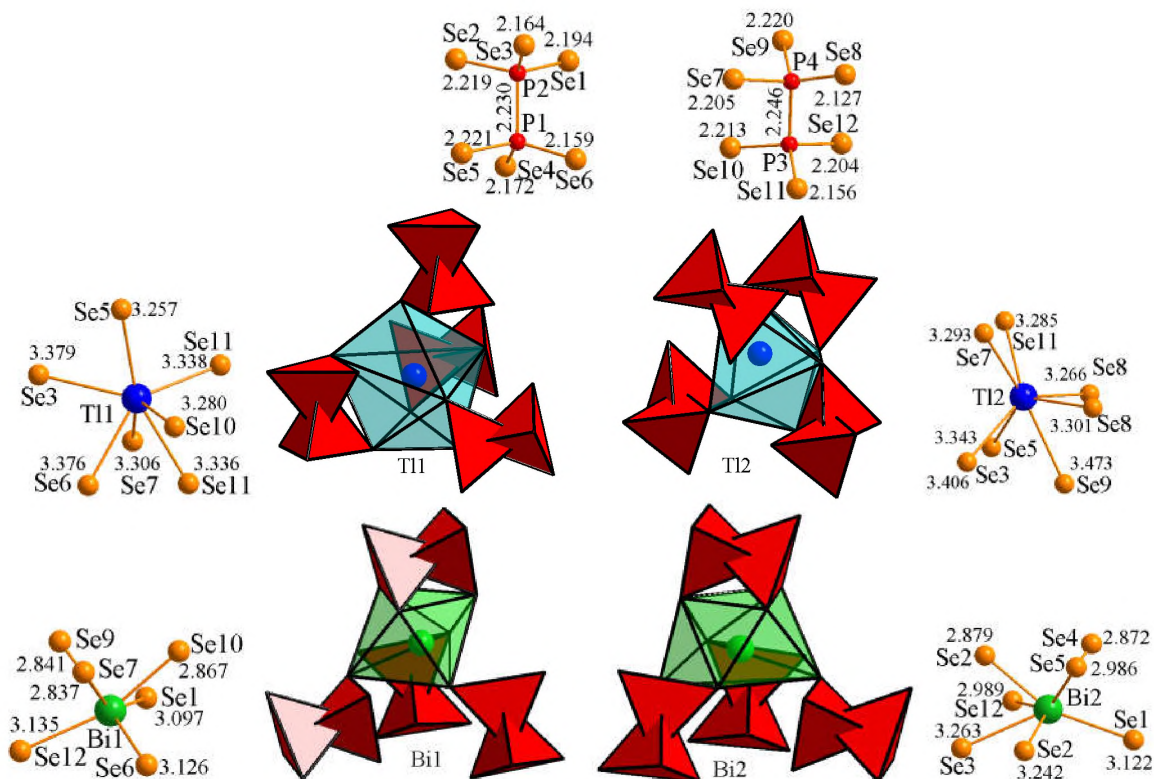


Рис. 173. Координаційне оточення та віддалі до йонів Tl⁺ та Bi³⁺ і між атомами аніонної групи P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки TlBiP₂Se₆ *mP80*, 14

KInP₂Se₆, *mP40*, 14, e¹⁰ (K)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки KInP₂Se₆ (*mP40*, 14 (P12₁/c1), e¹⁰, $a = 7.5112 \text{ \AA}$, $b = 6.4861 \text{ \AA}$, $c = 22.8633 \text{ \AA}$, $\beta = 100.03^\circ$, $V = 1096.85 \text{ \AA}^3$) [86] представлено на рис. 174. Координати атомів у структурі калій, індій гексаселендифосфату KInP₂Se₆, *mP40*, 14 наведено в табл. 33. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді кубооктаедра (рис. 175). НКО атомів аніонів має форму тригональної біпіраміди, яку можна розглядати як тетрагональну піраміду зі зламною чотирикутною гранню. Йони Калію K⁺ характеризуються тригонально-призматичним оточенням аніонних груп і утворюють з атомами Селену поліедри у формі гексагонального аналога кубооктаера. Йони Індію In³⁺ займають положення між двома порожнинами (тетраедричними та октаедричними) в межах ДКО та утворюють НКО у вигляді октаедра. За ДКО та його наповненням структуру можна розглядати як дефектну (-1) похідну за катіоном структурного типу Ce_{1.33}P₂Se₆ (рис. 101).

Ізоструктурна сполука:

NaCrP₂Se₆, *mP40*, 14, $a = 7.0279 \text{ \AA}$, $b = 5.8797 \text{ \AA}$, $c = 22.1424 \text{ \AA}$, $\beta = 106.38^\circ$, $V = 877.82 \text{ \AA}^3$ [86] (рис. 177).

Таблиця 33. Координати атомів у структурі сполуки KInP₂Se₆, *mP40*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
K	4e	0.32693	0.48680	0.28153
In	4e	0.09298	0.74834	0.04666
P1	4e	0.09436	0.24420	0.13276
P2	4e	0.34298	0.25200	0.09138
Se1	4e	0.25504	0.41183	0.00401
Se2	4e	0.11553	0.58378	0.43283
Se3	4e	0.03338	0.56873	0.14731
Se4	4e	0.58347	0.42913	0.42045
Se5	4e	0.14441	0.07131	0.21373
Se6	4e	0.55022	0.41983	0.14733

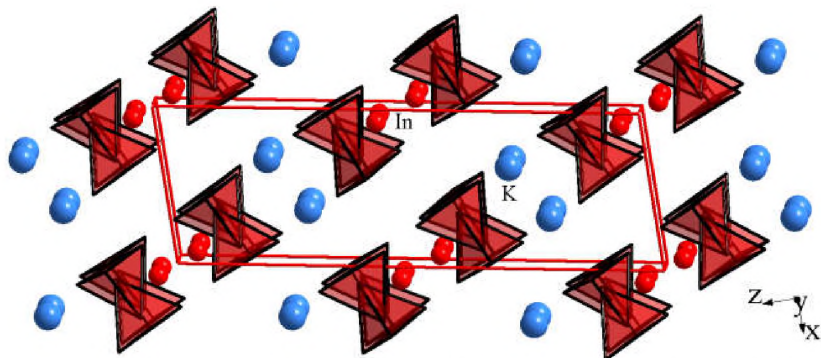


Рис. 174. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки KInP_2Se_6 , $mP40$, 14

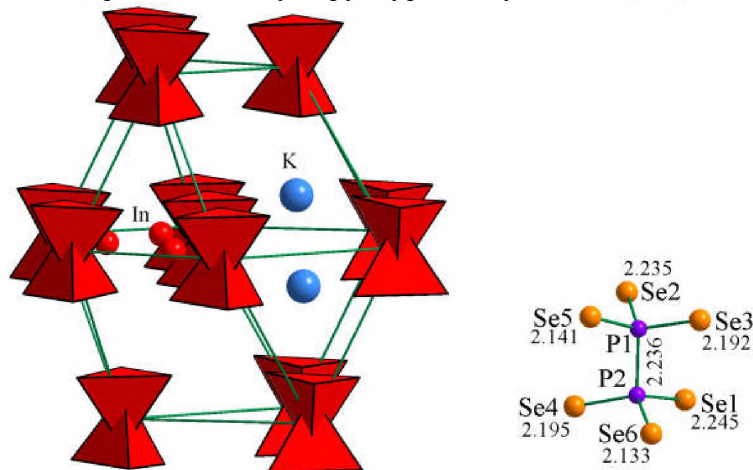


Рис. 175. ДКО і НКО атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки KInP_2Se_6 , $mP40$, 14

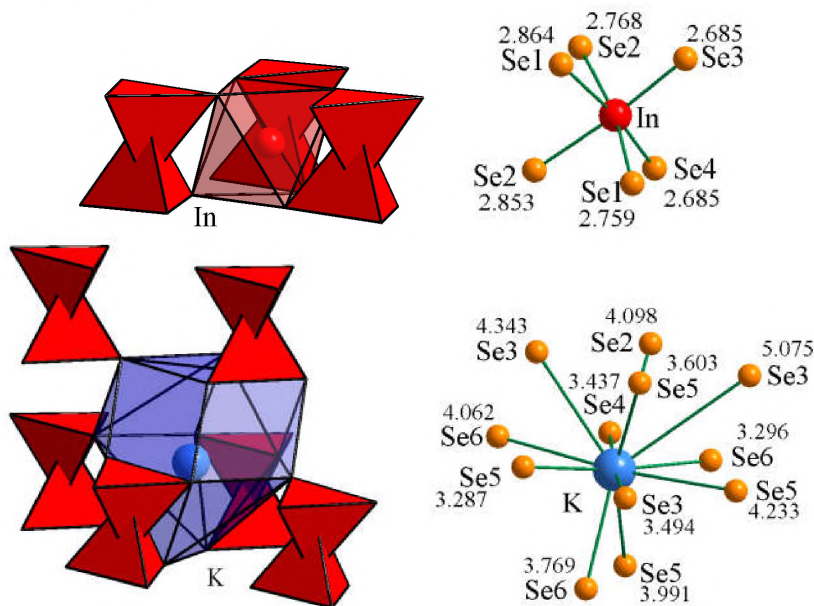


Рис. 176. Координаційне оточення та віддалі до катіонів K^+ і In^{3+} у структурі сполуки KInP_2Se_6 , $mP40$, 14

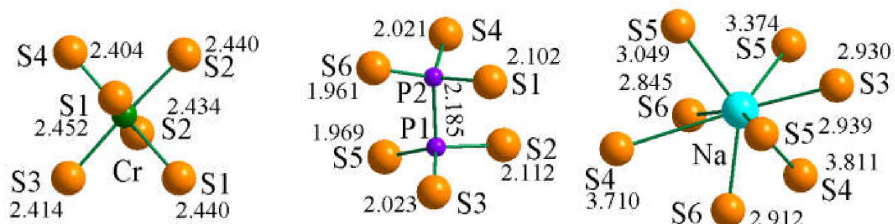


Рис. 177. Віддалі до катіонів Na^+ і Cr^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{NaCrP}_2\text{Se}_6$, $mP40$, 14

Cs₄Sb₂P₅Se₁₅, mP104, 14, e²⁶ (K)+(K)+(K)

Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки Cs₄Sb₂P₅Se₁₅ (mP104, 14, e²⁶, $a = 15.4890 \text{ \AA}$, $b = 11.5050 \text{ \AA}$, $c = 22.4082 \text{ \AA}$, $\beta = 127.88^\circ$, $V = 3151.93 \text{ \AA}^3$) [95] представлено на рис. 178. ДКО аніонних груп для всіх трьох сортів пар P-P є у вигляді кубооктаєдрів (рис. 179). НКО аніонів, згрупованих навколо пари P1-P5 має форму деформованого куба, навколо пари P2-P4 – деформованого дефектного(-1) куба, а навколо пари P3-P3 – деформованого октаєдра. Йони Цезію Cs⁺ займають тетраєдричні порожнини в межах ДКО та формують НКО у вигляді кубооктаєдра (рис. 180). Йони Стібію Sb³⁺ знаходяться на межі двох порожнин в околі ДКО та формують НКО у вигляді тетрагональної піраміди. Координати атомів у структурі сполуки Cs₄Sb₂P₅Se₁₅, mP104, 14 наведено в табл. 34.

За ДКО та НКОа кристалічну структуру сполуки Cs₄Sb₂P₅Se₁₅ mP104, 14 можна розглядати як зрощення фрагментів, характерних для сполук, похідних від структурного типу CaF₂ (сполуки Sn₂P₂Se₆, mP20, 14, e⁵ (рис. 54), дефектної (-1 катіон) похідної від структурного типу CaF₂ (рис. 5) та похідної від структурного типу Ce_{1.33}P₂Se₆, рис. 101.)

Ізоструктурна сполука:

Cs₄Bi₂P₅Se₁₅, mP104, 14, $a = 15.7520 \text{ \AA}$, $b = 11.5230 \text{ \AA}$, $c = 22.7586 \text{ \AA}$, $\beta = 128.37^\circ$, $V = 3238.54 \text{ \AA}^3$ [95] (рис. 181).

Таблиця 34. Координати атомів у структурі сполуки Cs₄Sb₂P₅Se₁₅, mP104, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Cs1	4e	0.11390	0.75080	0.20980
Cs2	4e	0.11910	0.27980	0.21010
Cs3	4e	0.28170	0.76390	0.09190
Cs4	4e	0.51560	0.24750	0.00150
Sb1	4e	0.37422	0.36980	0.15902
Sb2	4e	0.20910	0.16010	0.02670
P1	4e	0.26230	0.44640	0.41700
P2	4e	0.57330	0.46010	0.15560
P3	4e	0.07130	0.44630	0.01360
P4	4e	0.38920	0.07750	0.25120
P5	4e	0.11810	0.56150	0.37310
Se1	4e	0.41450	0.25230	0.29410
Se2	4e	0.17710	0.73650	0.39730
Se3	4e	0.39550	0.49350	0.06550
Se4	4e	0.51200	0.02650	0.23240
Se5	4e	0.06730	0.50530	0.44630
Se6	4e	0.37050	0.02480	0.04120
Se7	4e	0.01620	0.26600	0.00430
Se8	4e	0.57950	0.28550	0.19740
Se9	4e	0.22390	0.03640	0.15250
Se10	4e	0.00670	0.01730	0.24220
Se11	4e	0.19850	0.26730	0.40600
Se12	4e	0.32910	0.48780	0.36130
Se13	4e	0.19950	0.49740	0.13340
Se14	4e	0.11110	0.01200	0.44080
Se15	4e	0.31930	0.00230	0.36950

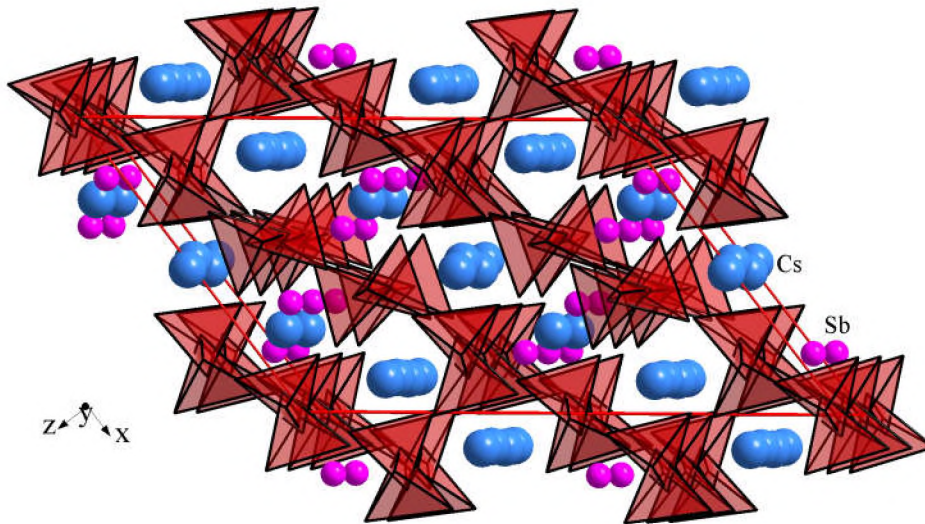


Рис. 178. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{P}_5\text{Se}_{15}$, $mP104$, 14

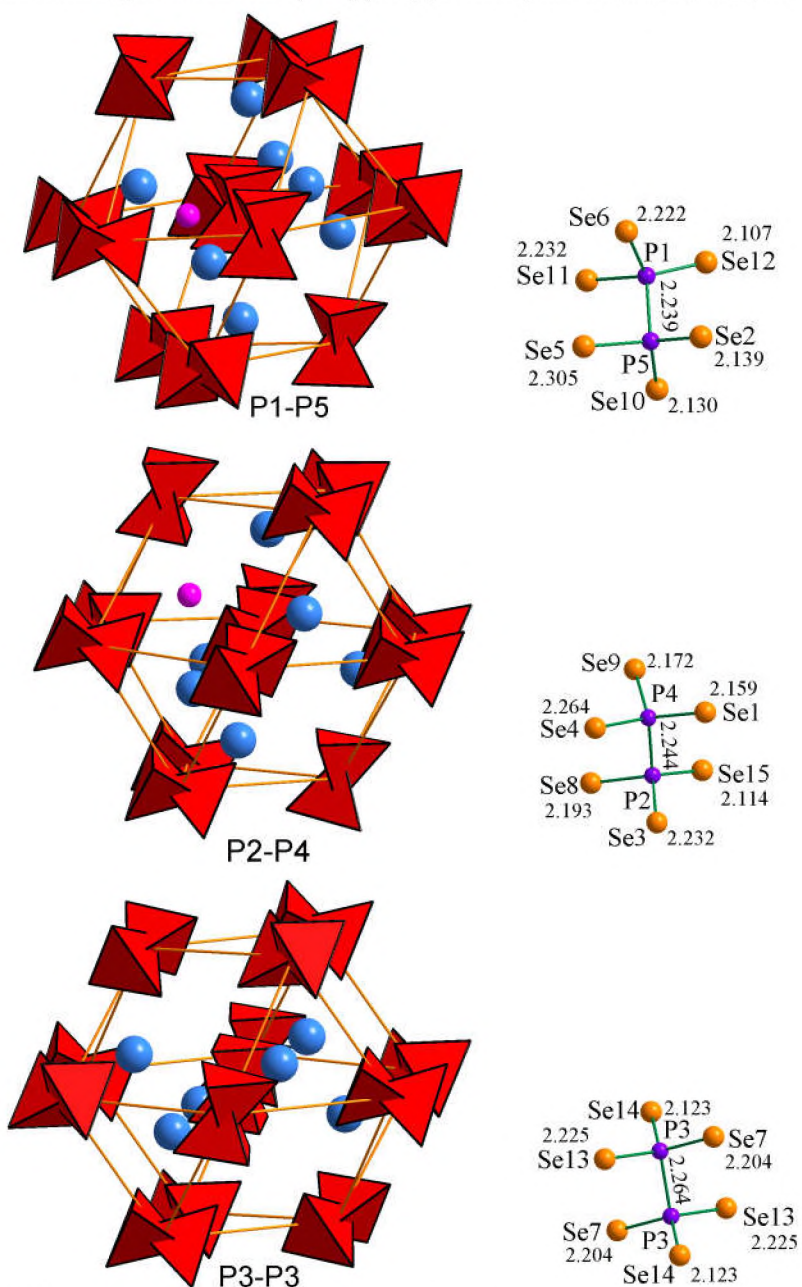


Рис. 179. ДКО та НКО атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{P}_5\text{Se}_{15}$, $mP104$, 14

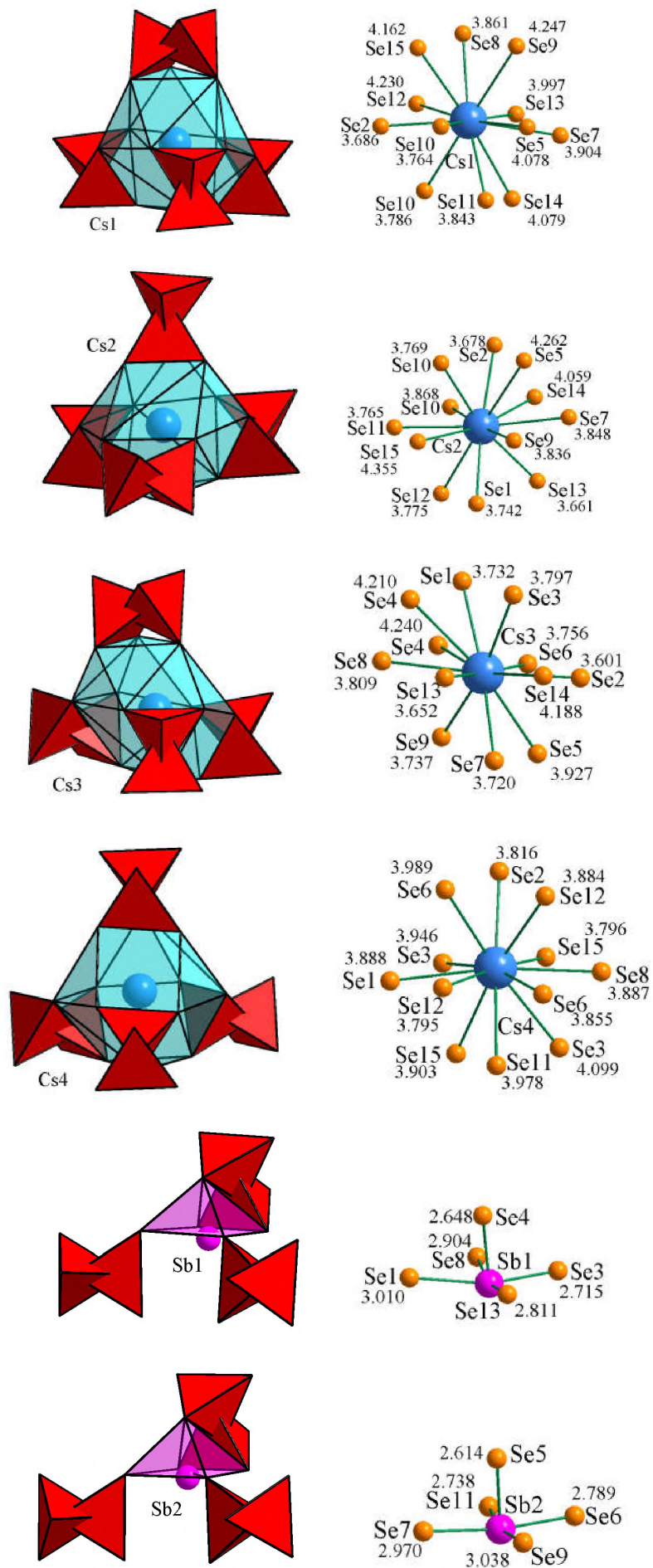


Рис. 180. Координаційне оточення катіонів Cs^+ і Sb^{3+} та віддалі до них у структурі сполуки $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{P}_5\text{Se}_{15}$, $mP104$, 14

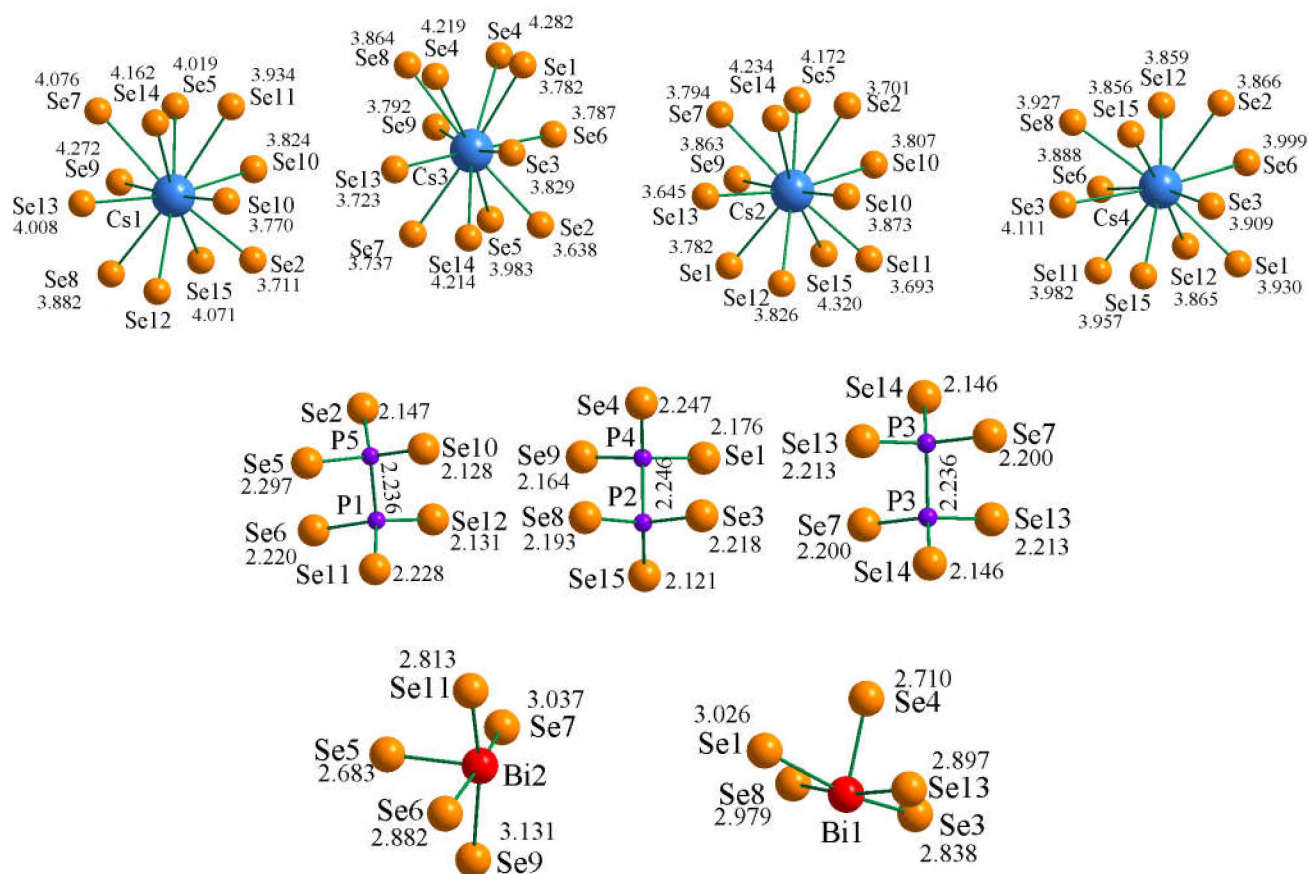


Рис. 181. Віддалі до катіонів Cs⁺ та Bi³⁺ між атомами аніонної групи P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки Cs₄Bi₂P₅Se₁₅, *mP*104, 14

K₇As₃P₈Se₂₄, *mP*504, 14, *e*¹²⁶ (12K)

Кристалічну структуру сполуки K₇As₃P₈Se₂₄ (*mP*504, 14, *e*¹²⁶, *a* = 25.0706 Å, *b* = 9.5948 Å, *c* = 59.6227 Å, β = 93.38°, *V* = 14317.08 Å³) [84] можна представити як укладання дванадцяти пар P-P, що формують таку ж кількість аніонних груп гексаселендіфосфатів P₂Se₆⁴⁻ (рис. 182). Координати атомів у структурі сполуки K₇As₃P₈Se₂₄, *mP*504, 14 наведено в табл. 35. ДКО для всіх аніонів мають форму кубооктаєдрів. НКО аніонів формують восьми- і семивершинники, які за обрисами наближаються до кубів (навколо пар P1-P12, P2-P24, P22-P23) або дефектних (-1) кубів (решта аніонів) (рис. 183, рис. 184, рис. 185). Катіони K⁺ займають октаєдричні порожнини в межах ДКО та характеризуються поліедрами: тригональними призмами з одним додатковим атомом для йонів K14⁺, K19⁺, з двома додатковими атомами для K3⁺, K16⁺, K17⁺, K20⁺ та трьома центрованими гранями для K7⁺, K10⁺, кубами з одним додатковим атомом для K4⁺, K5⁺, K9⁺, K13⁺, K18⁺, K21⁺, з двома додатковими атомами для йонів K1⁺, K2⁺, K6⁺, K8⁺, K11⁺, K15⁺ (рис. 186). Катіони As³⁺ в межах ДКО займають тетраєдричні порожнини, часто зміщені до граней (рис. 187) і характеризуються трикутним оточенням з атомів Селену.

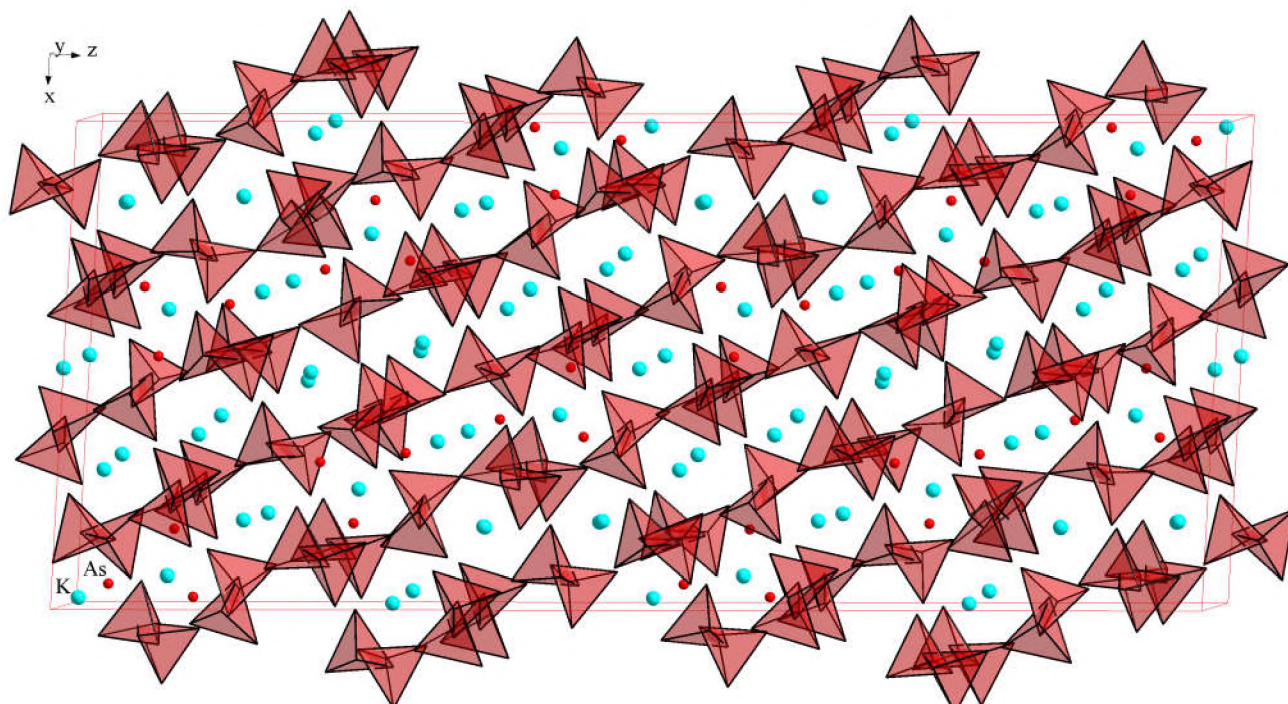
Кристалічну структуру сполуки можна представити як варіант зрощення трьох структурних фрагментів структур типу Sn₂P₂Se₆, *mP*20, 14 (рис. 54) та дев'яти структурних фрагментів Yb₂FeS₄, *cF*72, 227 (рис. 216).

Таблиця 35. Координати атомів у структурі сполуки $K_7As_3P_8Se_{24}$, $mP504$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
1	2	3	4	5
As1	4e	0.48469	0.25146	0.07644
As2	4e	0.37827	0.25574	0.13563
As3	4e	0.34258	0.23397	0.06170
As4	4e	0.17321	0.73985	0.24631
As5	4e	0.68355	0.27867	0.29483
As6	4e	0.70199	0.26801	0.22130
As7	4e	0.01474	0.22151	0.39290
As8	4e	0.04118	0.25106	0.46773
As9	4e	0.15293	0.24783	0.41298
K1	4e	0.16810	0.2130	0.04335
K2	4e	0.17884	0.7590	0.34240
K3	4e	0.33201	0.2785	0.18918
K4	4e	0.23455	0.2688	0.25522
K5	4e	0.06594	0.7348	0.40527
K6	4e	0.01002	0.7302	0.20828
K7	4e	0.71740	0.2483	0.03446
K8	4e	0.64498	0.2434	0.11516
K9	4e	0.60379	0.2426	0.42764
K10	4e	0.38608	0.2371	0.37714
K11	4e	0.02773	0.2333	0.20257
K12	4e	0.18574	0.2624	0.33247
K13	4e	0.30605	0.2430	0.46163
K14	4e	0.45670	0.2758	0.30435
K15	4e	0.16649	0.7217	0.13269
K16	4e	0.15732	0.2445	0.14333
K17	4e	0.02085	0.7625	0.48227
K18	4e	0.50954	0.2493	0.49452
K19	4e	0.17813	0.7361	0.03019
K20	4e	0.63839	0.2761	0.34819
K21	4e	0.51781	0.2929	0.20845
P1	4e	0.59244	0.4389	0.05158
P2	4e	0.08891	0.4431	0.25840
P3	4e	0.15936	0.8906	0.19234
P4	4e	0.22632	0.0421	0.19246
P5	4e	0.57037	0.1096	0.27540
P6	4e	0.36613	0.5046	0.24332
P7	4e	0.30580	0.0705	0.30009
P8	4e	0.66635	0.4494	0.16952
P9	4e	0.05851	0.0425	0.35042
P10	4e	0.01945	0.4337	0.14528
P11	4e	0.08591	0.6352	0.57610
P12	4e	0.47614	0.0537	0.43511
P13	4e	0.04196	0.0156	0.05383
P14	4e	0.14789	0.0789	0.49056
P15	4e	0.86445	0.4766	0.04268
P16	4e	0.19631	0.5485	0.40176
P17	4e	0.26698	0.4264	0.39189
P18	4e	0.52724	0.4843	0.37693

1	2	3	4	5
P19	4e	0.49061	0.0870	0.15606
P20	4e	0.29523	0.5267	0.11701
P21	4e	0.24756	0.3781	0.09565
P22	4e	0.38025	0.0605	0.01724
P23	4e	0.30423	0.5520	0.52349
P24	4e	0.12680	0.5584	0.28791
Se1	4e	0.59970	0.49352	0.01707
Se2	4e	0.57380	0.05933	0.16378
Se3	4e	0.47246	0.30685	0.14524
Se4	4e	0.43625	0.01837	0.18032
Se5	4e	0.37982	0.45534	0.11168
Se6	4e	0.28903	0.73208	0.10348
Se7	4e	0.27288	0.49647	0.15090
Se8	4e	0.16575	0.43926	0.09480
Se9	4e	0.26976	0.17314	0.10789
Se10	4e	0.27539	0.41484	0.06087
Se11	4e	0.29039	0.02027	0.05907
Se12	4e	0.66223	0.47249	0.07351
Se13	4e	0.24037	0.01635	0.00042
Se14	4e	0.32053	0.72934	0.02406
Se15	4e	0.35188	0.28041	0.02226
Se16	4e	0.44067	0.00330	0.04263
Se17	4e	0.39866	0.46941	0.48312
Se18	4e	0.08193	0.52304	0.31660
Se19	4e	0.21111	0.51532	0.29108
Se20	4e	0.11322	0.77919	0.27578
Se21	4e	0.10633	0.22713	0.26291
Se22	4e	0.00703	0.50551	0.25317
Se23	4e	0.56002	0.21652	0.05325
Se24	4e	0.13680	0.52613	0.22990
Se25	4e	0.12324	0.58131	0.72569
Se26	4e	0.09919	0.54285	0.66809
Se27	4e	0.19899	0.69198	0.18980
Se28	4e	0.26406	0.01600	0.16148
Se29	4e	0.19957	0.24804	0.20036
Se30	4e	0.72213	0.47451	0.27691
Se31	4e	0.59995	0.32818	0.27227
Se32	4e	0.57567	0.03894	0.30974
Se33	4e	0.49596	0.08352	0.25682
Se34	4e	0.45955	0.26835	0.43348
Se35	4e	0.28884	0.57354	0.22541
Se36	4e	0.37286	0.28434	0.24280
Se37	4e	0.62758	0.08654	0.22193
Se38	4e	0.64219	0.46708	0.22472
Se39	4e	0.77435	0.49637	0.20936
Se40	4e	0.32080	0.28378	0.30560
Se41	4e	0.69192	0.23280	0.18103
Se42	4e	0.58147	0.48051	0.16367
Se43	4e	0.28507	0.00256	0.35754

1	2	3	4	5
Se44	4e	0.88465	0.49183	0.12231
Se45	4e	0.52094	0.44838	0.09845
Se46	4e	0.08353	0.01043	0.31724
Se47	4e	0.03030	0.26468	0.35387
Se48	4e	0.00623	0.21369	0.14352
Se49	4e	0.07913	0.50614	0.16994
Se50	4e	0.03720	0.50818	0.11031
Se51	4e	0.05327	0.59996	0.61011
Se52	4e	0.16749	0.57439	0.57929
Se53	4e	0.06458	0.66364	0.06219
Se54	4e	0.04624	0.22067	0.06781
Se55	4e	0.07005	0.51027	0.52066
Se56	4e	0.45339	0.47691	0.04550
Se57	4e	0.04436	0.44906	0.44346
Se58	4e	0.13455	0.29932	0.47927
Se59	4e	0.08593	0.48560	0.01179
Se60	4e	0.22849	0.45798	0.00171
Se61	4e	0.05422	0.04837	0.44391
Se62	4e	0.13935	0.75573	0.46027
Se63	4e	0.19863	0.05990	0.43653
Se64	4e	0.18626	0.44650	0.43534
Se65	4e	0.12872	0.47687	0.38037
Se66	4e	0.78363	0.26172	0.09640
Se67	4e	0.53226	0.06305	0.10009
Se68	4e	0.33111	0.45321	0.41664
Se69	4e	0.23020	0.20973	0.39124
Se70	4e	0.28290	0.48036	0.35799
Se71	4e	0.52452	0.26290	0.37392
Se72	4e	0.38950	0.05430	0.11157

Рис. 182. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $K_7As_3P_8Se_{24}$, $mP504$, 14

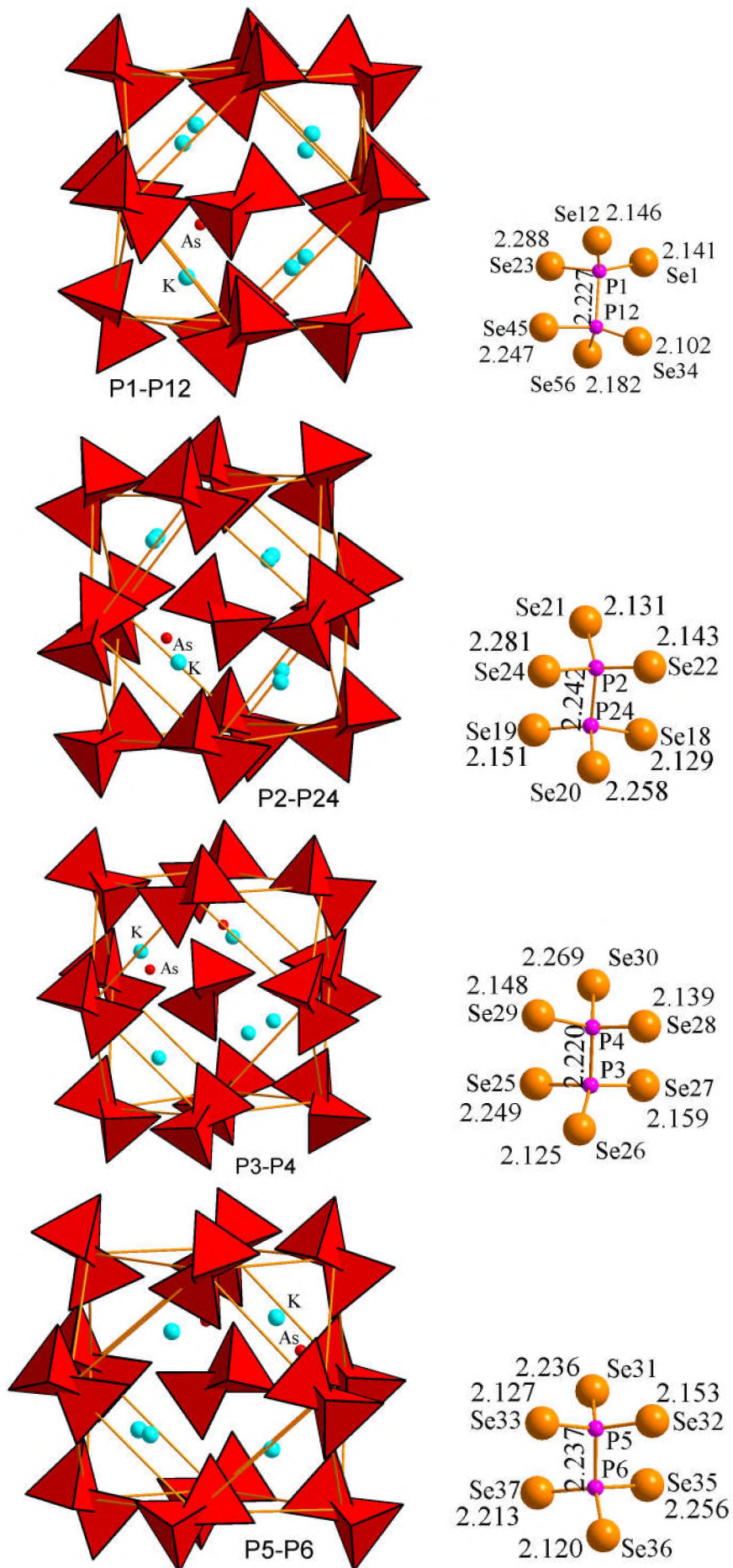


Рис. 183. ДКО та НКО атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ навколо пар P1-P12, P2-P24, P3-P4, P5-P6 у структурі сполуки $K_7As_3P_8Se_{24}$, *mP*504, 14

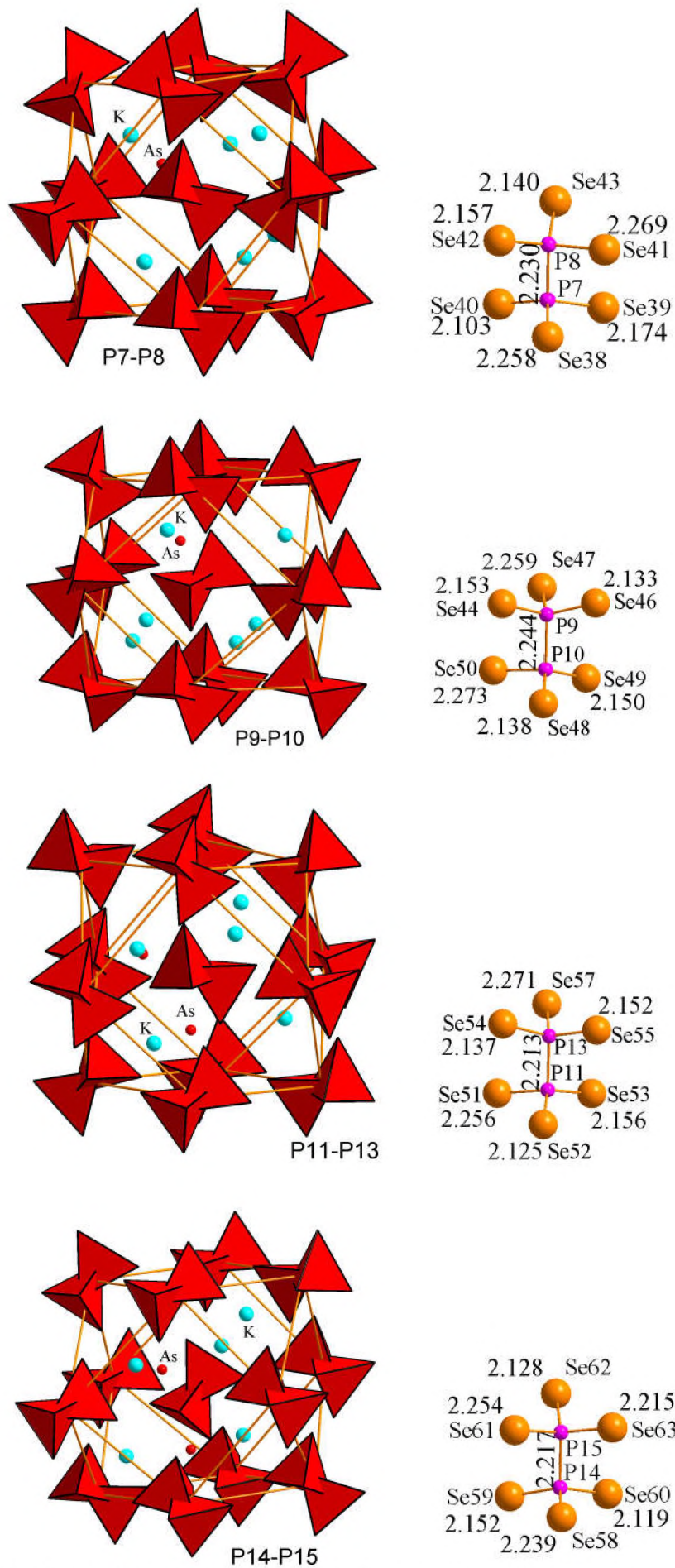


Рис. 184. ДКО та НКО атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ навколо пар P7-P8, P9-P10, P11-P13, P14-P15 у структурі сполуки $K_7As_3P_8Se_{24}$, *mP*504, 14

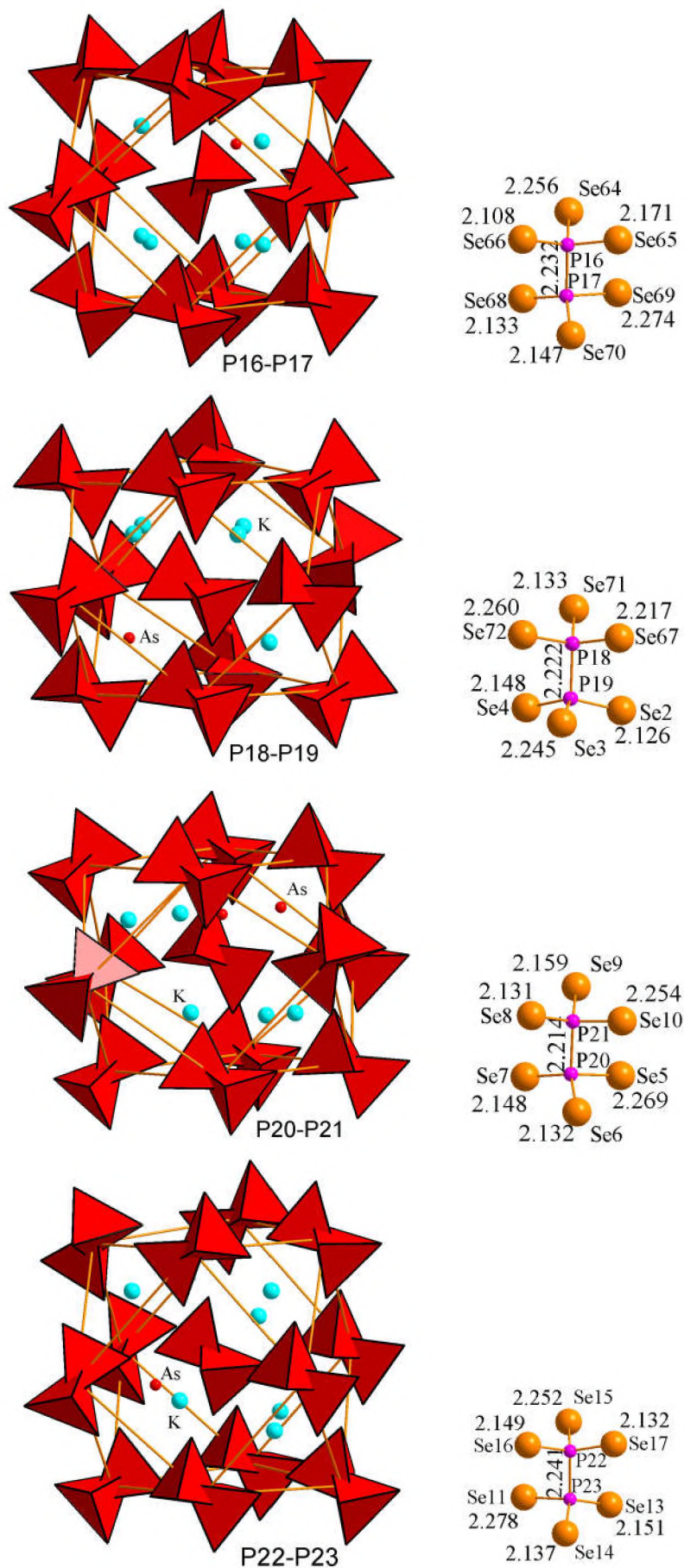


Рис. 185. ДКО та НКО атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ навколо пар P16-P17, P18-P19, P20-P21, P22-P23 у структурі сполуки $K_7As_3P_8Se_{24}$, *mP*504, 14

$AgCrP_2S_6$, $mP20$, 13, g^4f^2 ($K+2$)

Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $AgCrP_2S_6$ ($mP20$, 13, g^4f^2 , $a = 6.745 \text{ \AA}$, $b = 10.632 \text{ \AA}$, $c = 5.89 \text{ \AA}$, $\beta = 105.88^\circ$, $V = 406.41 \text{ \AA}^3$) [96] представлено на рис. 188. Координати атомів у структурі сполуки $AgCrP_2S_6$, $mP20$, 13 наведено в табл. 36. ДКО атомів аніонної групи має вигляд кубооктаедра з двома додатковими атомами ($K+2$) (рис. 189). НКО атомів аніонів – шестикутник з катіонів Ag^+ та Cr^{3+} . Катіони займають трикутні порожнини в межах ДКО та характеризуються полієдрами у формі октаедра з атомів Сульфуру (рис. 190). За ДКО та його наповненням сполука є похідною від структури сполуки $Fe_2P_2Se_6$, $hR30$, 148 (рис. 26), яку можна одержати в результаті перерозподілу катіонів ($2M^{2+} \leftrightarrow M^{1+} + M^{3+}$) з незначним підвищенням симетрії.

Таблиця 36. Координати атомів у структурі сполуки $AgCrP_2S_6$, $mP20$, 13

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag	2f	1/2	0.43690	1/4
Cr	2f	1/2	0.07890	1/4
P	4g	0.33020	0.24530	0.70200
S1	4g	0.26060	0.22880	0.01450
S2	4g	0.27160	0.07660	0.50790
S3	4g	0.21310	0.60530	0.01720

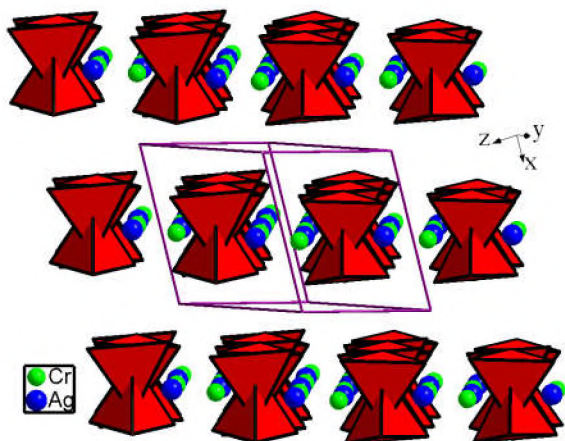


Рис. 188. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $AgCrP_2S_6$, $mP20$, 13

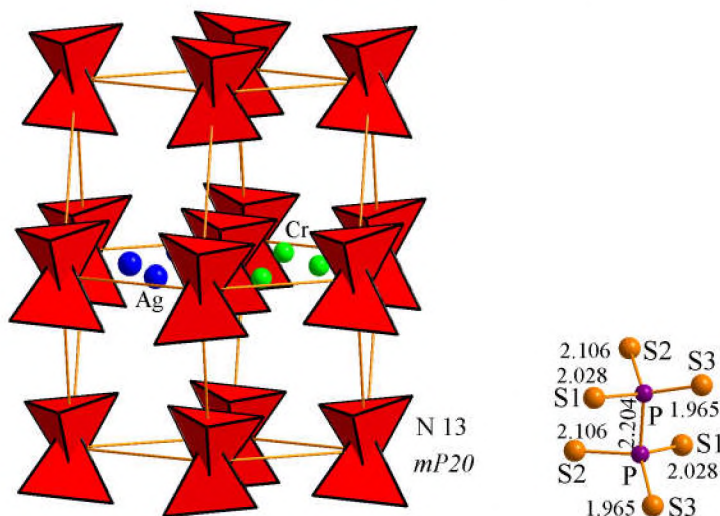


Рис. 189. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgCrP_2S_6$, $mP20$, 13

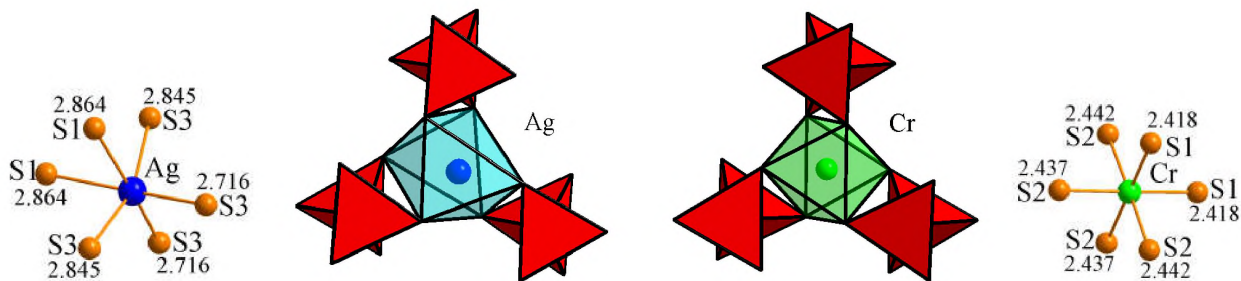


Рис. 190. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Ag^+ та Cr^{3+} у структурі сполуки AgCrP_2S_6 , $mP20$, 13

AgCrP_2S_6 , $mP32-12$, 13, g^7e^2 ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки AgCrP_2S_6 ($mP32-12$, 13, g^7e^2 , $a = 6.745 \text{ \AA}$, $b = 10.632 \text{ \AA}$, $c = 5.892 \text{ \AA}$, $\beta = 105.88^\circ$, $V = 406.41 \text{ \AA}^3$) [96] представлено на рис. 191. Координати атомів у структурі сполуки AgCrP_2S_6 , $mP32-12$, 13 наведено в Таблиця 37. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді кубооктаедра з двома додатковими атомами ($K+2$) (рис. 192). НКО атомів аніонів має вигляд шестикутника з йонів Ag^+ та Cr^{3+} і відрізняється від НКО у структурі сполуки AgCrP_2S_6 $mP20$, 13, яка є похідною від структури типу $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148 (рис. 26) зі сплитованими положеннями йонів Ag^+ . Катіони займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у формі октаедра з атомів Сульфуру (рис. 193).

Таблиця 37. Координати атомів у структурі сполуки AgCrP_2S_6 , $mP32-12$, 13

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ag0	2e	0.5	0	0.06620	1/4
Ag1	4g	0.083	0.01790	0.06900	0.26260
Ag2	4g	0.083	0.02730	0.05090	0.17960
Ag3	4g	0.083	0.00820	0.05280	0.29300
Cr	2e	1	0	0.42120	1/4
P	4g	1	0.16980	0.74540	0.29790
S1	4g	1	0.23940	0.27130	0.48530
S2	4g	1	0.22850	0.57660	0.49230
S3	4g	1	0.71300	0.10530	0.51740

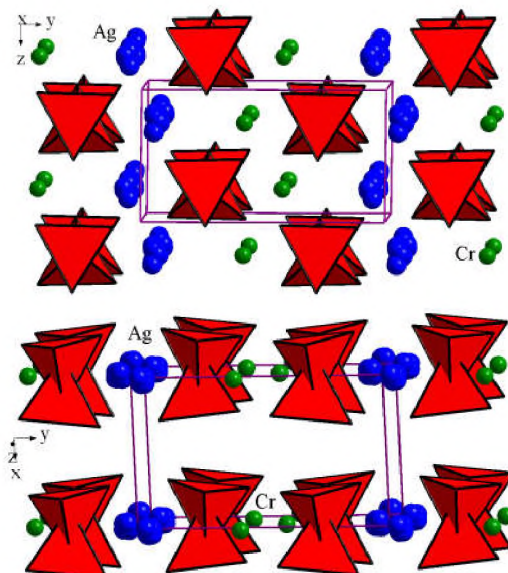


Рис. 191. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки AgCrP_2S_6 , $mP32-12$, 13

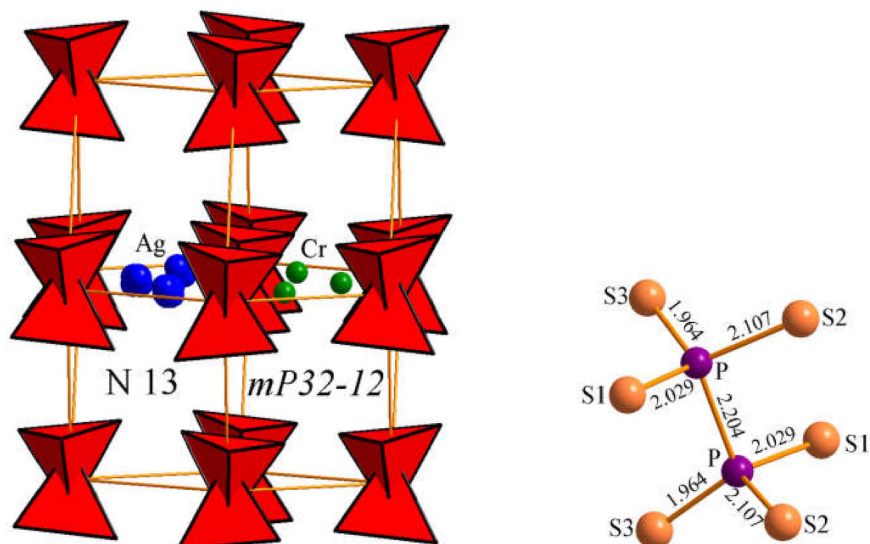


Рис. 192. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgCrP_2S_6$, $mP32-12$, 13

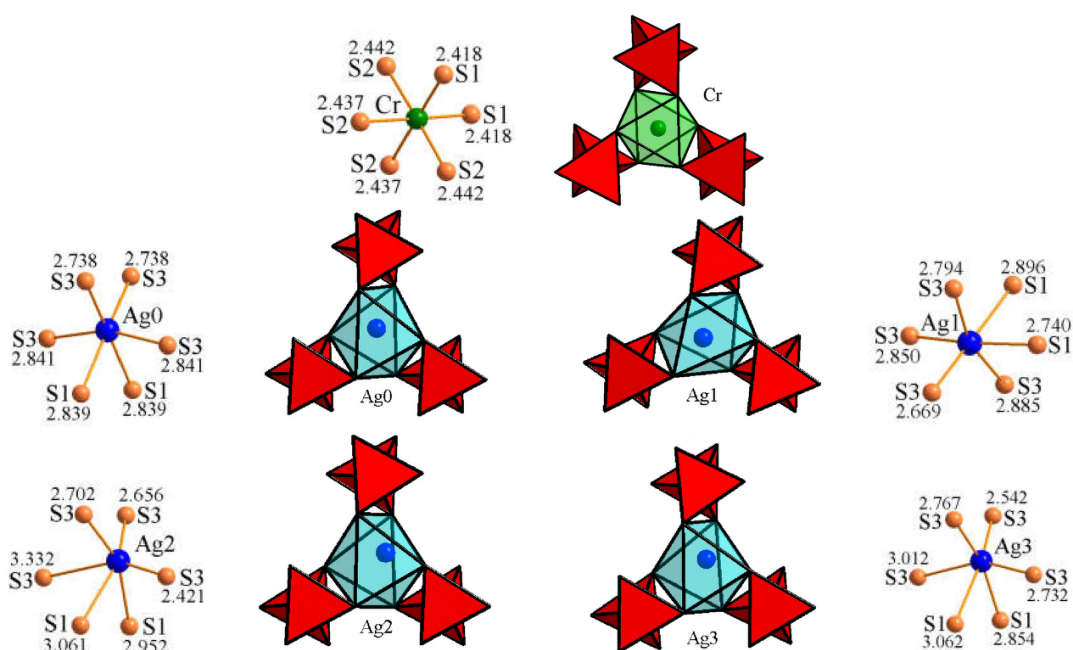


Рис. 193. Координаційне оточення катіонів Ag^+ і Cr^{3+} та віддалі до них у структурі сполуки $AgCrP_2S_6$, $mP32-12$, 13

$AgAlP_2Se_6$, $mS20,12$, ji^2g ($K+2$)

ДКО, НКО та розташування поліедрів для атомів аніонної групи сполуки $AgAlP_2Se_6$, $mS20,12$ [97] тотожне відповідним поліедром у сполуці $Fe_2P_2S_6$ $\{FePSe_3\}$, $mS20,12$ (рис. 69, рис. 70, рис. 71), яка є похідною від структури сполуки $Fe_2P_2S_6$ (рис. 26). Координаційне оточення і віддалі для статистичних сумішей катіонів ($M^*=0.5Ag^+ + 0.5Al^{3+}$) та атомів аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ представлено на рис. 223.

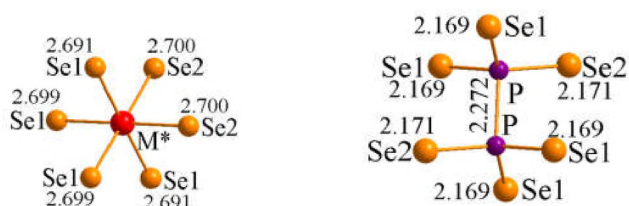


Рис. 194. Координаційне оточення та віддалі до катіонів статистичної суміші ($M^*=0.5Ag^+ + 0.5Al^{3+}$) і атомів аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgAlP_2Se_6$, $mS20,12$

CuInP_2S_6 , $mS44-4$, 9, a^{11} ($\Gamma+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки CuInP_2S_6 ($mS44-4$, 9, a^{11} , $a = 6.0956 \text{ \AA}$, $b = 10.5645 \text{ \AA}$, $c = 13.1873 \text{ \AA}$, $\beta = 99.12^\circ$, $V = 838.49 \text{ \AA}^3$) [98] представлено на рис. 195. Координати атомів у структурі сполуки CuInP_2S_6 , $mS44-4$, 9 наведено в табл. 38. ДКО атомів аніонної групи має вигляд гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими атомами ($\Gamma+2$) (рис. 196). НКО атомів аніонів формує тригональну призму з катіонів Купруму з трьома додатковими катіонами Індію проти бокових граней. Катіони займають площини на межі двох порожнин в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді трикутника для Cu^+ та октаедра для In^{3+} (рис. 197).

Структура сполуки CuInP_2S_6 , $mS44-4$, 9 (рис. 196) є похідною від СТ CuCrP_2S_6 , $mS52-12$, 15 (рис. 157) і відрізняється відсутністю сплітованих позицій серед катіонів.

Ізоструктурна сполука:

$\text{CuInP}_2\text{S}_4.2\text{Se}_{1.8}$, $mS44-4$, 9, $a = 6.201 \text{ \AA}$, $b = 10.756 \text{ \AA}$, $c = 13.4181 \text{ \AA}$, $\beta = 99.02^\circ$, $V = 883.89 \text{ \AA}^3$ [99] (рис. 198).

Таблиця 38. Координати атомів у структурі сполуки CuInP_2S_6 , $mS44-4$, 9

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cu	$4a$	0.875	0.07320	0.41450	0.23790
Cu1	$4a$	0.1	0.00000	0.41500	0.00000
In	$4a$	1	0.53200	0.24808	0.10100
P1	$4a$	1	0.06250	0.08100	0.20010
P2	$4a$	1	0.01030	0.08260	0.02980
S1	$4a$	1	0.39620	0.09880	0.24600
S2	$4a$	1	0.44180	0.41450	0.24400
S3	$4a$	1	0.39250	0.73230	0.24600
S4	$4a$	1	0.17560	0.42270	0.48460
S5	$4a$	1	0.16690	0.07530	0.49140
S6	$4a$	1	0.64770	0.25570	0.48890

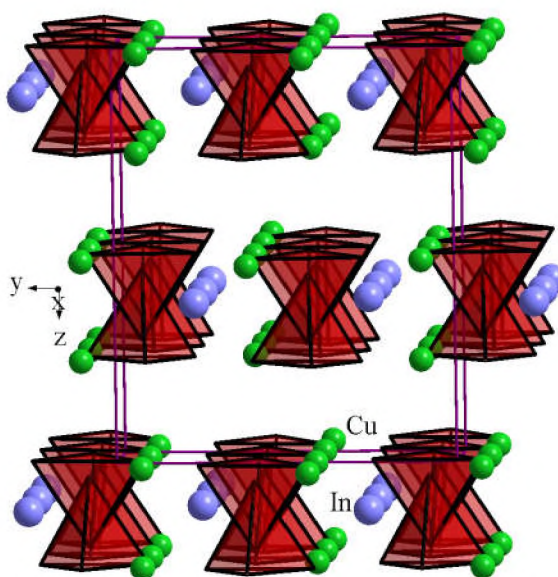


Рис. 195. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки CuInP_2S_6 , $mS44-4$, 9

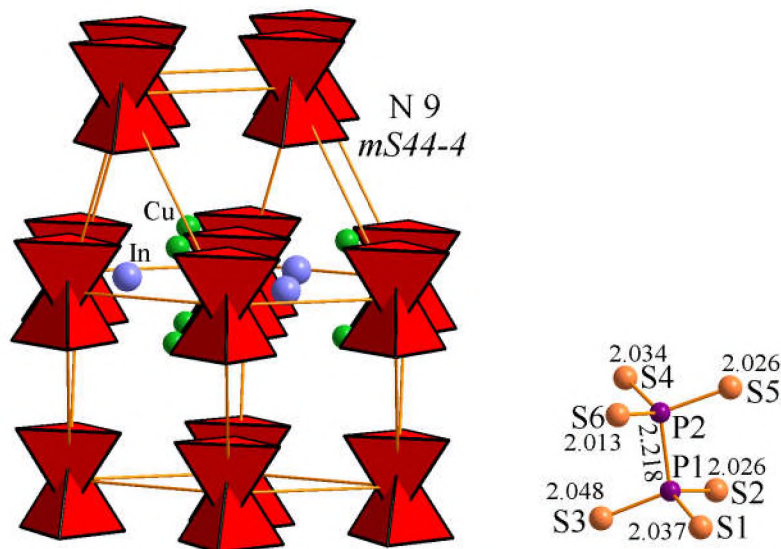


Рис. 196. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuInP_2S_6$, $mS44-4$, 9

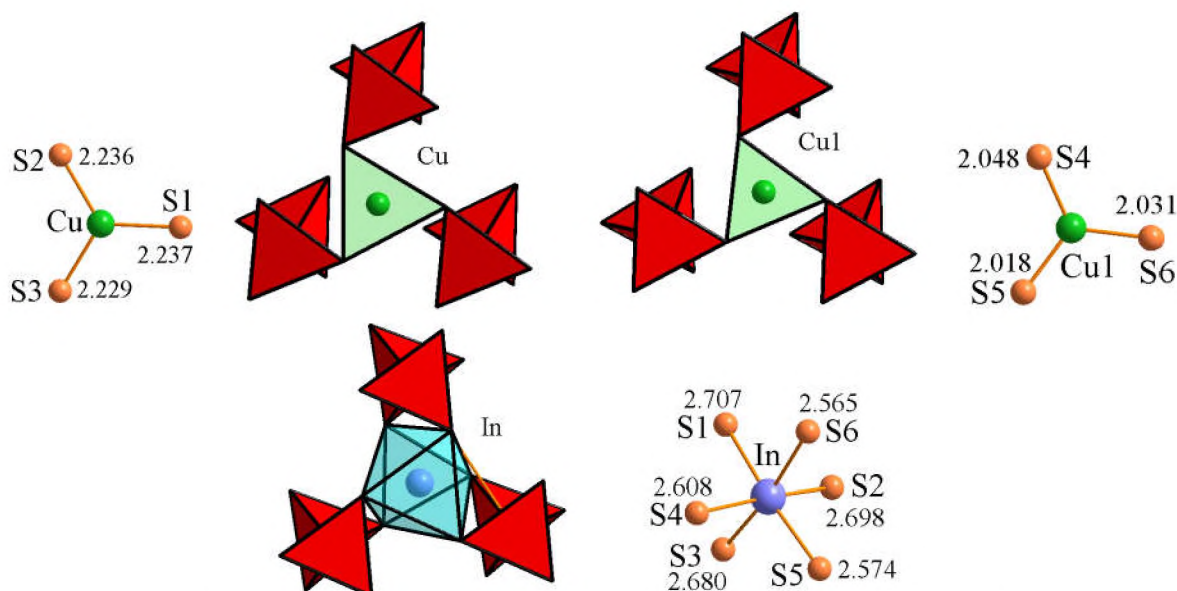


Рис. 197. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cu^+ і In^{3+} у структурі сполуки $CuInP_2S_6$, $mS44-4$, 9

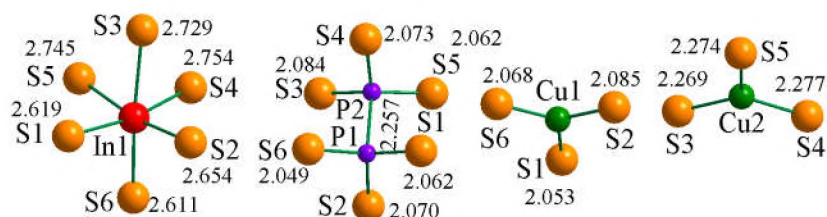


Рис. 198. Віддалі до катіонів Cu^+ і In^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2X_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuInP_2S_{4.2}Se_{1.8}$, $mS44-4$, 9

$CuCrP_2S_6$, $mP40$, 7, a^{20} ($\Gamma+2$)+($\Gamma+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$ ($mP40$, 7, a^{20} , $a = 5.935 \text{ \AA}$, $b = 10.282 \text{ \AA}$, $c = 13.368 \text{ \AA}$, $\beta = 106.78^\circ$, $V = 781.03 \text{ \AA}^3$) [100] показано на рис. 199. Координати атомів у структурі сполуки $CuCrP_2S_6$, $mP40$, 7 наведено в табл. 39. ДКО атомів аніонної групи має вигляд гексагонального аналога кубооктаедра з двома додатковими атомами ($\Gamma+2$) (рис. 200). НКО атомів аніонів можна представити у формі деформованих октаедрів з катіонів Cu^+

та Cr^{3+} . Катіони знаходяться на межі двох порожнин в межах ДКО та формують НКО у вигляді трикутника для катіонів Купруму та октаедра для катіонів Хрому з атомів халькогена (рис. 201).

За ДКО та його наповненням структура споріднена зі структурою типу NaCrP_2S_6 , *oF80*, 43 (рис. 148), в якій при пониженні симетрії проходить розділення положень, зайнятих атомами аніонних груп.

Таблиця 39. Координати атомів у структурі сполуки CuCrP_2S_6 , *mP40*, 7

Атом	ПСТ	x	y	z
Cu1	2a	0.33200	0.50000	0.24000
Cu2	2a	0.70200	0.00400	0.03300
Cr1	2a	0.26100	0.16800	0.13500
Cr2	2a	0.78800	0.67000	0.13100
P1	2a	0.34000	0.16300	0.71200
P2	2a	0.80600	0.33800	0.20200
P3	2a	0.21500	0.16800	0.53900
P4	2a	0.71800	0.33700	0.03000
S1	2a	0.98600	0.50400	0.25600
S2	2a	0.50800	0.00900	0.25300
S3	2a	0.55100	0.51100	0.01000
S4	2a	0.06300	0.00900	0.00300
S5	2a	0.54900	0.67600	0.25200
S6	2a	0.01800	0.18200	0.25400
S7	2a	0.00000	0.67400	0.00000
S8	2a	0.49100	0.18400	0.01100
S9	2a	0.52200	0.31700	0.25700
S10	2a	0.02900	0.16800	0.74700
S11	2a	0.04700	0.33200	0.01200
S12	2a	0.52400	0.18800	0.50400

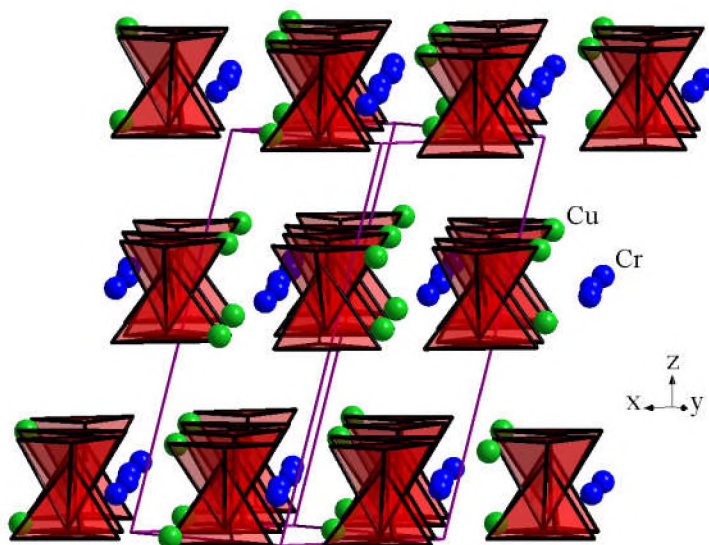


Рис. 199. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки CuCrP_2S_6 , *mP40*, 7

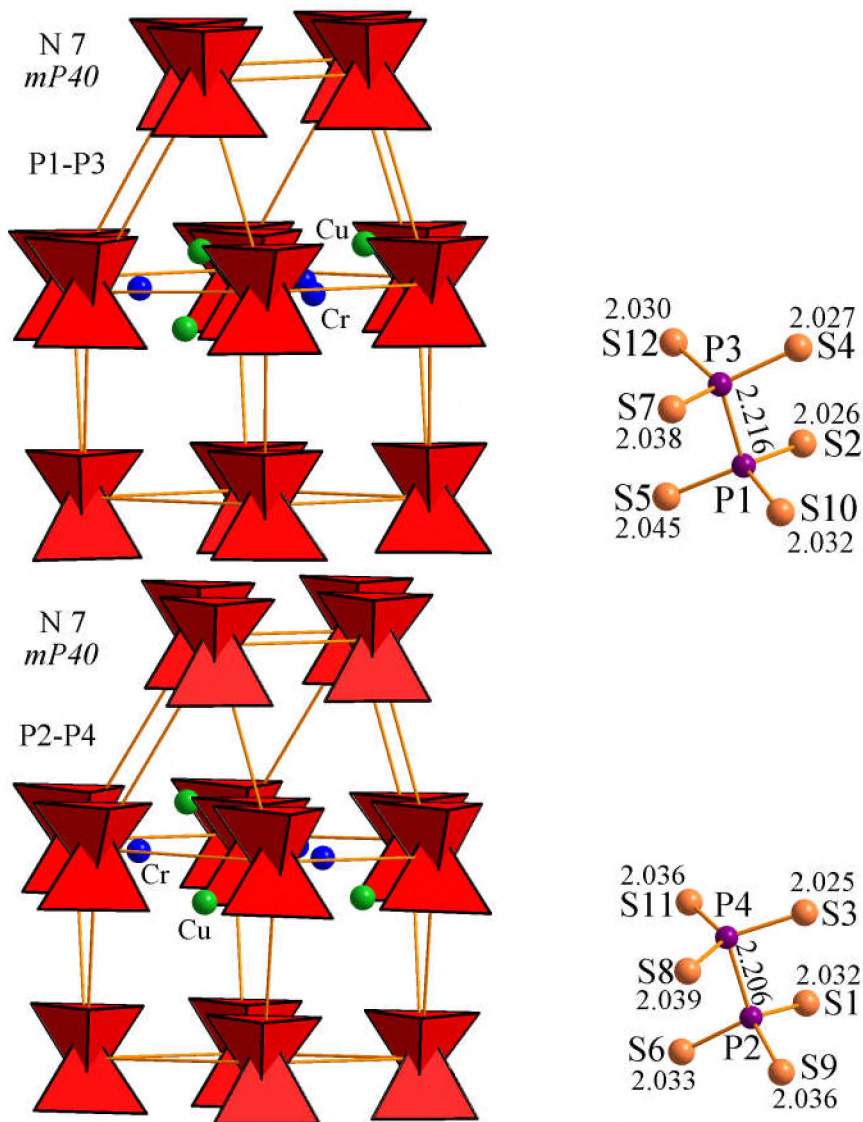


Рис. 200. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки CuCrP_2S_6 , $mP40, 7$

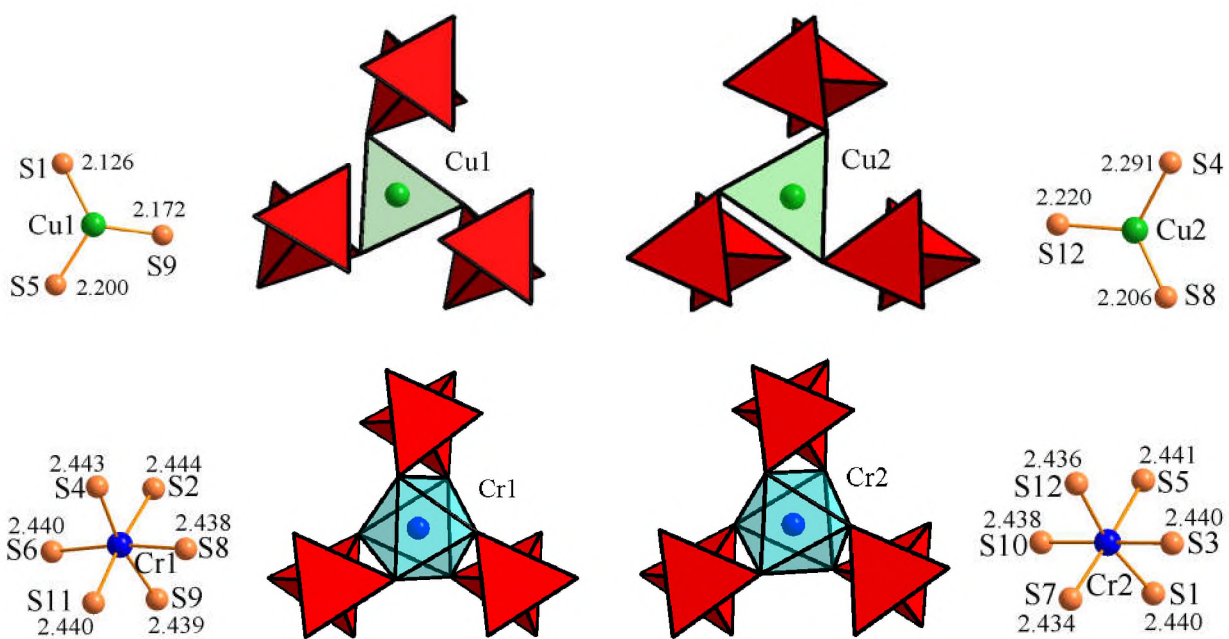


Рис. 201. Координаційне оточення катіонів Cu^+ і Cr^{3+} та віддалі до них у структурі сполуки CuCrP_2S_6 , $mP40, 7$

$CuVP_2S_6$, $mS30-10$, 5, c^7a (K+2)

Укладання поліедрів з атомів аніонів у структурі сполуки $CuVP_2S_6$ ($mS30-10$, 5, c^7a , $a = 5.9462 \text{ \AA}$, $b = 10.299 \text{ \AA}$, $c = 6.687 \text{ \AA}$, $\beta = 107.25^\circ$, $V = 391.10 \text{ \AA}^3$ [101] представлено на рис. 202. ДКО аніонів має вигляд ромбододакедра (K+2) (рис. 203). НКО атомів аніонів є у вигляді тригональної призми з сплітованих катіонів Купруму з додатковими катіонами Ванадію проти бокових граней. Катіони займають трикутні ($Cu1^+$, $Cu2^+$, V^{3+}) та тетраедричні ($Cu3^+$) порожнини в межах ДКО та формують НКО у вигляді трикутника ($Cu2^+$), тетраедра ($Cu3^+$) та октаедра ($Cu1^+$, V^{3+}) з атомів Сульфуру (рис. 204). Координати атомів у структурі сполуки $CuVP_2S_6$, $mS30-10$, 5 наведено в табл. 40.

Таблиця 40. Координати атомів у структурі сполуки $CuVP_2S_6$, $mS30-10$, 5

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cu1	4c	0.139	0.47000	0.15780	0.01200
Cu2	4c	0.265	0.56930	0.16410	0.21500
Cu3	4c	0.066	0.62600	0.16180	0.37100
V	2a	1	0	0	0
P	4c	1	0.05580	0.33080	0.16970
S1	4c	1	0.22700	0.16000	0.25390
S2	4c	1	0.26660	0.48900	0.24930
S3	4c	1	0.24760	0.34430	0.75100

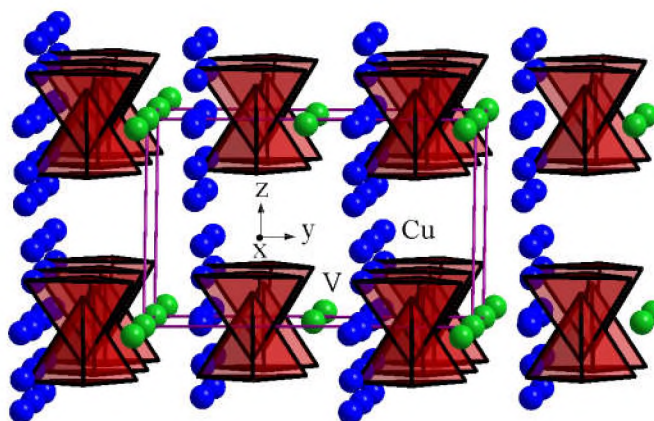


Рис. 202. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $CuVP_2S_6$, $mS30-10$, 5

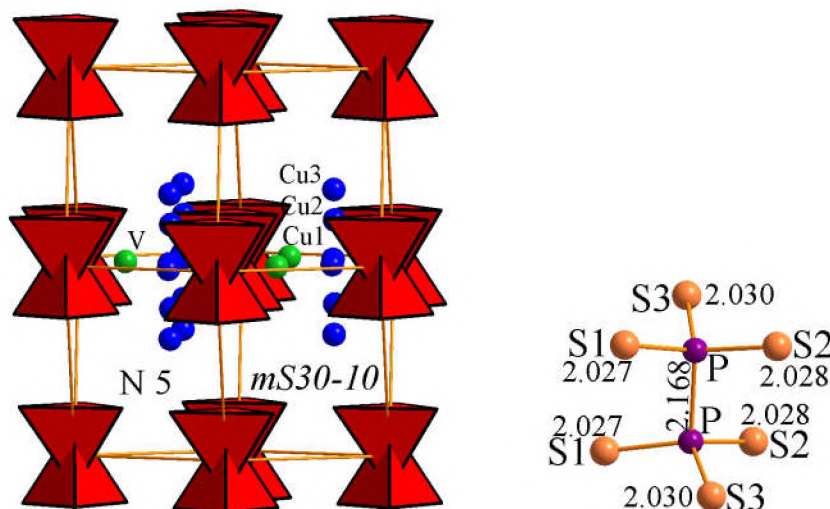


Рис. 203. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $CuVP_2S_6$, $mS30-10$, 5

Структуру можна розглядати як результат укладання фрагментів двох структур. ДКО аніонів, що має вигляд ромбододекаедра (K+2) та НКО атомів аніонів у вигляді тригональної призми з додатковими катіонами проти бокових граней спостерігається у структурі сполуки Ag_2S , $mP12$, 14 (рис. 205) [102] та у CuVP_2S_6 , $mS22-2$, 5 (рис. 207). ДКО аніонів, що має вигляд ромбододекаедра (K+2) та НКО атомів аніонів у вигляді шестикутника формується у структурі сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148 (рис. 26).

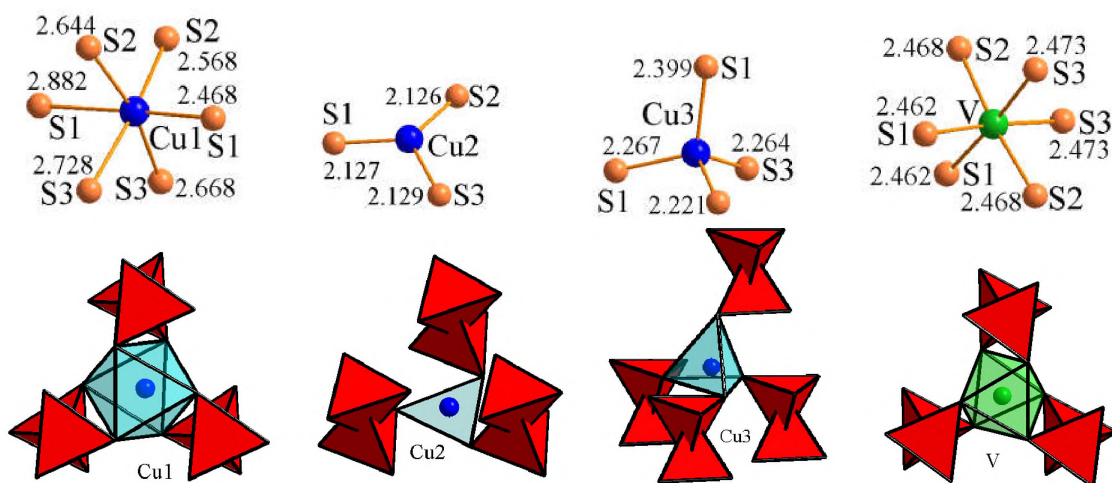


Рис. 204. Координаційне оточення катіонів Cu^+ і V^{3+} та віддалі до них у структурі сполуки CuVP_2S_6 , $mS30-10,5$

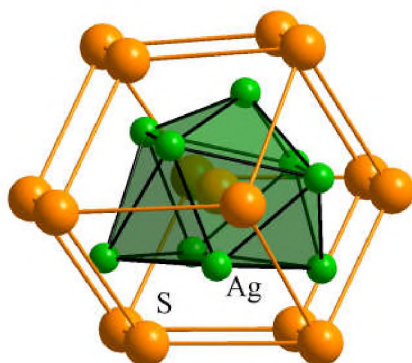


Рис. 205. ДКО та НКО атомів Сульфуру в структурі сполуки Ag_2S , $mP12$, 14

CuVP_2S_6 , $mS22-2$, 5, c^5a (K+2)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки CuVP_2S_6 ($mS22-2$, 5, c^5a , $a = 5.955 \text{ \AA}$, $b = 10.321 \text{ \AA}$, $c = 6.699 \text{ \AA}$, $\beta = 107.46^\circ$, $V = 392.76 \text{ \AA}^3$) [103] представлено на рис. 206. Координати атомів у структурі сполуки CuVP_2S_6 , $mS22-2$, 5 наведено в табл. 41. ДКО атомів аніонної групи має форму ромбододекаедра (K+2) (рис. 207). НКО атомів аніонів формується у вигляді тригональних призми з трьома додатковими атомами проти бокових граней з катіонів Купруму Cu^+ та Ванадію V^{3+} . Катіони є в трикутному оточенні з аніонних груп $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді трикутників для йонів Cu^+ та октаєдрів для йонів V^{3+} з атомів Сульфуру (рис. 208).

ДКО аніонів, що має вигляд ромбододекаедра (K+2) та НКО атомів аніонів у вигляді тригональної призми з додатковими катіонами проти бокових граней спостерігається у структурі сполуки Ag_2S , $mP12,14$ (рис. 205), тому структуру сполуки CuVP_2S_6 можна розглядати як результат кратного заміщення халькогенід-йонів на аніонні групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі Ag_2S , $mP12$, 14.

Ізоструктурна сполука:

$\text{CuCrP}_2\text{Se}_6$, $mS22-2$, 5, $a = 6.221 \text{ \AA}$, $b = 10.7702 \text{ \AA}$, $c = 6.9350 \text{ \AA}$, $\beta = 107.09^\circ$, $V = 444.14 \text{ \AA}^3$ [81] (рис. 209).

Таблиця 41. Координати атомів у структурі сполуки CuVP_2S_6 , $mS22-2, 5$

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cu	4c	0.5	0.56500	0.16500	0.21200
V	2a	1	0	0	0
P	4c	1	0.06800	0.33000	0.17660
S1	4c	1	0.22400	0.15400	0.24400
S2	4c	1	0.27000	0.49100	0.25500
S3	4c	1	0.75300	0.34200	0.24400

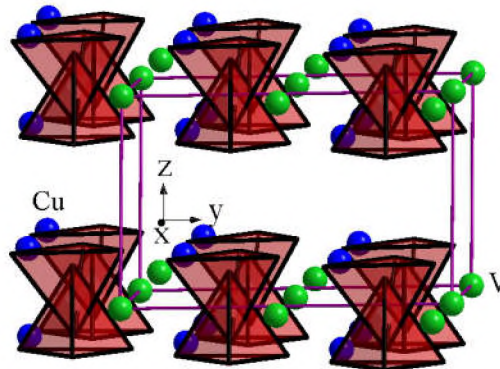


Рис. 206. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки CuVP_2S_6 , $mS22-2,5$

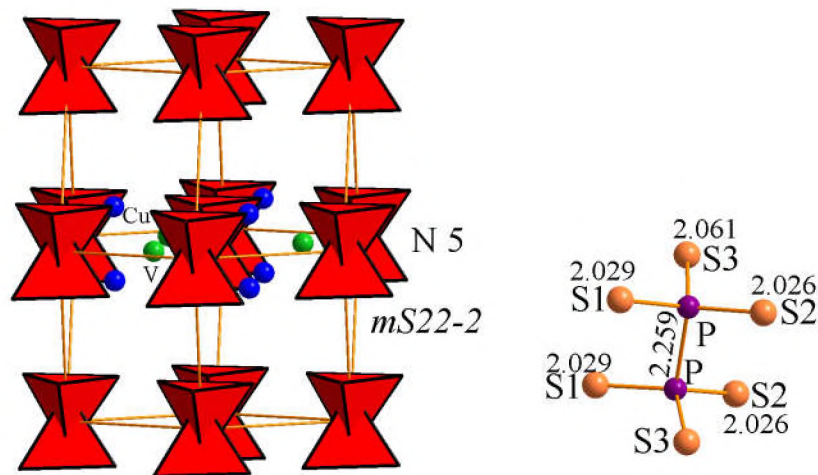


Рис. 207. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки CuVP_2S_6 , $mS22-2,5$

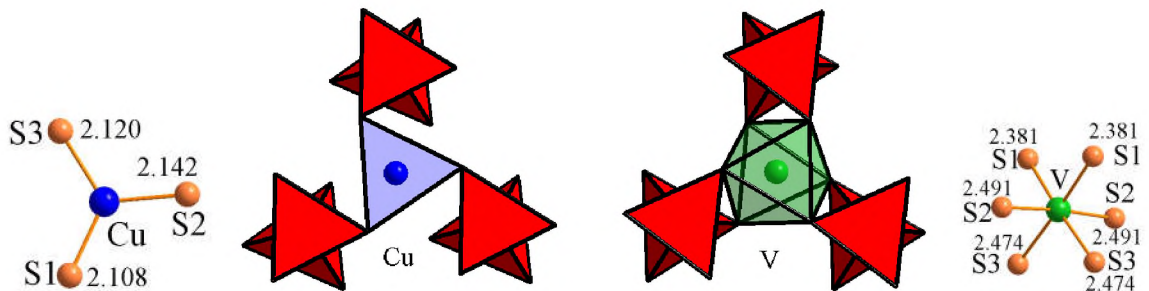


Рис. 208. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cu^+ і V^{3+} у структурі сполуки CuVP_2S_6 , $mS22-2,5$

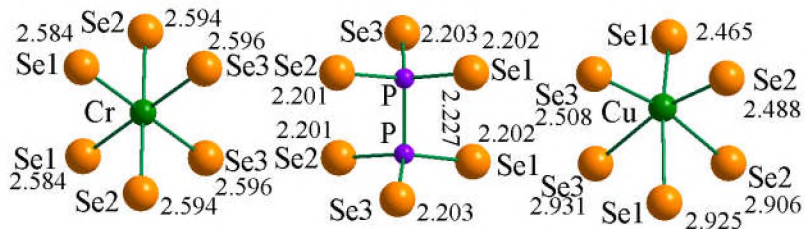


Рис. 209. Віддалі до катіонів Cu^+ і Cr^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{CuCrP}_2\text{Se}_6$, $mS22-2$, 5

AgVP_2Se_6 , $mS20$, 5, c^4a^2 ($K+2$)

У структурі сполуки AgVP_2Se_6 ($mS20$, 5, c^4a^2 , $a = 6.3399 \text{ \AA}$, $b = 11.020 \text{ \AA}$, $c = 6.9819 \text{ \AA}$, $\beta = 106.82^\circ$, $V = 466.92 \text{ \AA}^3$) [104] шари формуються почерговими колонами з аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$, які розділені окремими рядами йонів Ag^+ та V^{3+} . Укладання поліедрів з аніонів у структурі аргентум (I), ванадій (III) гексаселендифосфату представлено на рис. 210. Координати атомів у структурі сполуки AgVP_2Se_6 , $mS20$, 5 наведено в табл. 42. ДКО атомів аніонної групи має вигляд ромбододекаедра ($K+2$) (рис. 211). НКО атомів аніонів є шестикутним (можна розглядати як вироджений октаедр), що формується з йонів Ag^+ та V^{3+} . Катіони займають положення на площині, яка проходить через середину віддалі P-P центрального аніону в межах ДКО та утворюють НКО у вигляді октаедра з атомів Селену (рис. 212).

За ДКО та НКО структуру можна представити як похідну від СТ $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148 (рис. 26).

Таблиця 42. Координати атомів у структурі сполуки AgVP_2Se_6 , $mS20$, 5

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag	$2a$	0	0	0
V	$2a$	0	0.34100	0
P	$4c$	0.55110	0.16800	0.16460
Se1	$4c$	0.21690	0.49770	0.25980
Se2	$4c$	0.22480	0.32870	0.74530
Se3	$4c$	0.24690	0.19180	0.25160

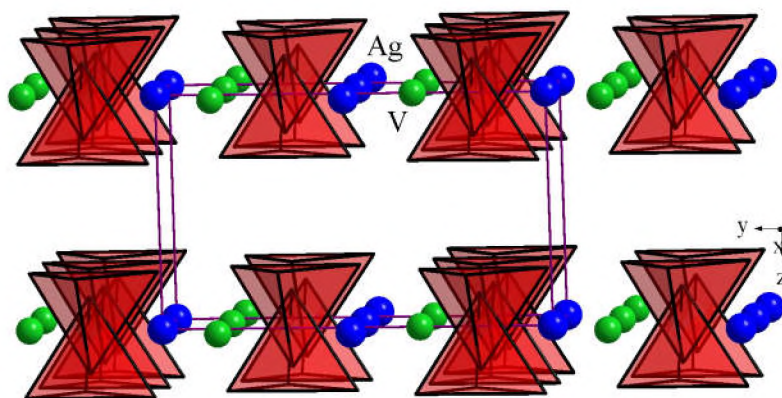


Рис. 210. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки AgVP_2Se_6 , $mS20$, 5

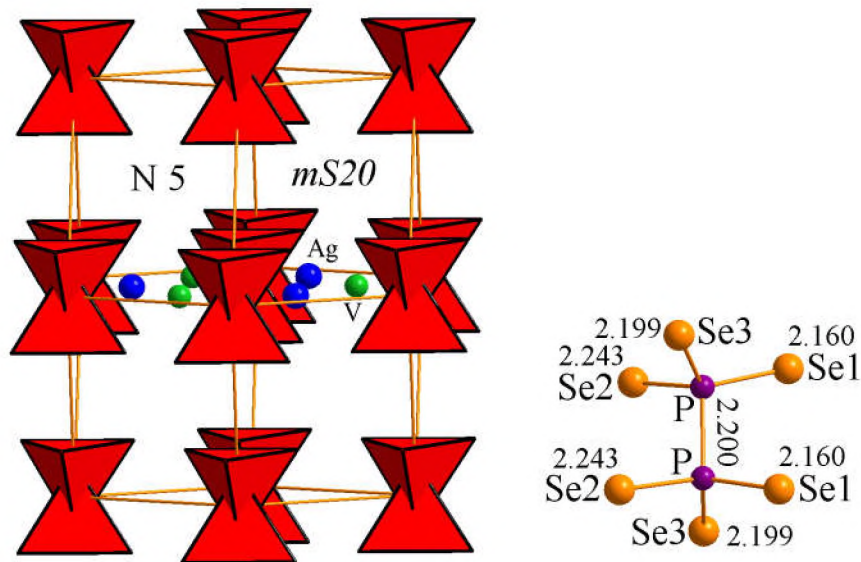


Рис. 211. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $AgVP_2Se_6$, $mS20$, 5

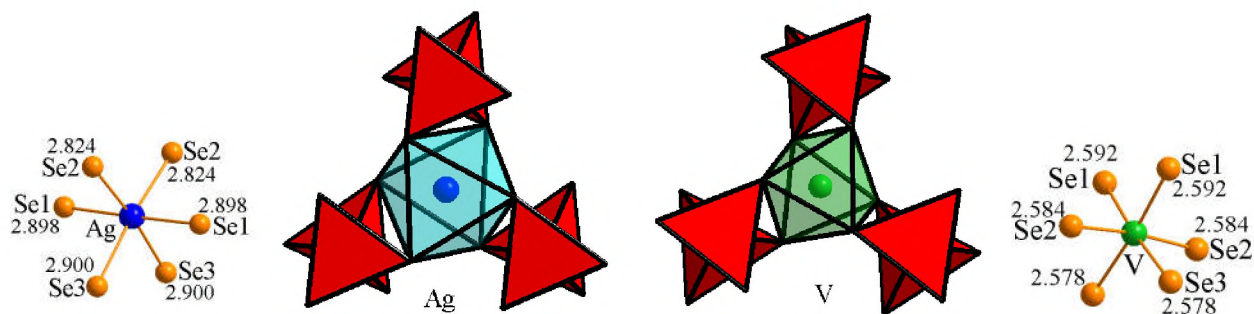


Рис. 212. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Ag^+ і V^{3+} у структурі сполуки $AgVP_2Se_6$, $mS20$, 5

$KSbP_2Se_6$, $mP20$, 4, a^{10} (K)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $KSbP_2Se_6$ ($mP20$, 4, a^{10} , $a = 6.605 \text{ \AA}$, $b = 7.651 \text{ \AA}$, $c = 9.754 \text{ \AA}$, $\beta = 92.11^\circ$, $V = 492.58 \text{ \AA}^3$) [100] представлено на рис. 213. ДКО аніонів має вигляд кубооктаедра (рис. 214). НКО атомів аніонів утворюється з іонів Калію K^+ та Стибію Sb^{3+} у формі октаедра з одним додатковим іоном. Катіони займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та утворюють НКО у вигляді тригональних призм з трьома додатковими атомами проти бокових граней (рис. 215). Координати атомів у структурі сполуки $KSbP_2Se_6$, $mP20$, 4 наведено в табл. 43.

За ДКО та його наповненням структуру можна розглядати як результат кратного заміщення атомів халькогена на аніонні групи атомів $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки Yb_2FeS_4 , $cF72$, 227 [105] (рис. 216). Кристалічну структуру сполуки Yb_2FeS_4 , $cF72$, 227, в свою чергу, можна розглядати як дефектну (-1) похідну від структурного типу CaF_2 (рис. 5).

Ізоструктурні сполуки:

$KBiP_2Se_6$, $mP20$, 4, $a = 6.9183 \text{ \AA}$, $b = 7.6633 \text{ \AA}$, $c = 10.2390 \text{ \AA}$, $\beta = 91.51^\circ$, $V = 542.65 \text{ \AA}^3$ [100] (рис. 217);

$TlBiP_2S_6$, $mP20$, 4, $a = 6.5967 \text{ \AA}$, $b = 7.3749 \text{ \AA}$, $c = 9.7911 \text{ \AA}$, $\beta = 91.27^\circ$, $V = 476.22 \text{ \AA}^3$ [90] (рис. 218);

$NaSbP_2S_6$, $mP20$, 4, $a = 6.6167 \text{ \AA}$, $b = 7.3993 \text{ \AA}$, $c = 9.895 \text{ \AA}$, $\beta = 92.12^\circ$, $V = 484.12 \text{ \AA}^3$ [92] (рис. 219);

$KSbP_2S_6$, $mP20$, 4, $a = 6.605 \text{ \AA}$, $b = 7.651 \text{ \AA}$, $c = 9.754 \text{ \AA}$, $\beta = 92.11^\circ$, $V = 492.58 \text{ \AA}^3$ [106] (рис. 220);

$KBiP_2S_6$, $mP20$, 4, $a = 6.620 \text{ \AA}$, $b = 7.4058 \text{ \AA}$, $c = 9.9002 \text{ \AA}$, $\beta = 92.11^\circ$, $V = 485.04 \text{ \AA}^3$ [107] (рис. 221).

Таблиця 43. Координати атомів у структурі сполуки KSbP_2Se_6 , $mP20$, 4

Атом	ПСТ	x	y	z
K	$2a$	0.19550	0.71443	0.00699
Sb	$2a$	0.31740	0.00000	0.48199
P1	$2a$	0.19230	0.41863	0.32655
P2	$2a$	0.29570	0.20003	0.19610
S1	$2a$	0.17160	0.30363	0.51839
S2	$2a$	0.41100	0.60863	0.32750
S3	$2a$	0.07150	0.00523	0.75228
S4	$2a$	0.55470	0.12403	0.30620
S5	$2a$	0.08780	0.01323	0.23068
S6	$2a$	0.32710	0.28343	0.00780

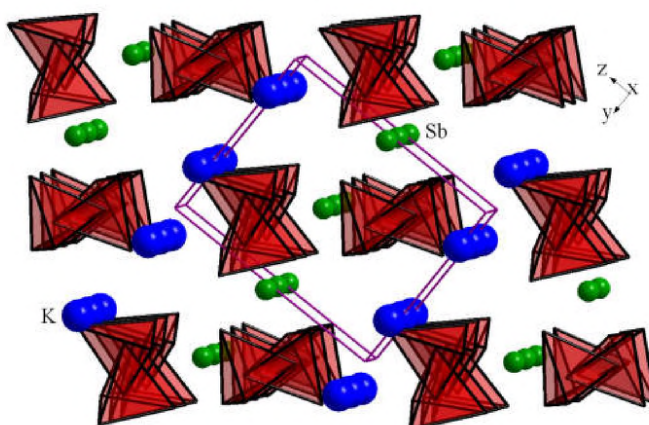


Рис. 213. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки KSbP_2Se_6 , $mP20$, 4

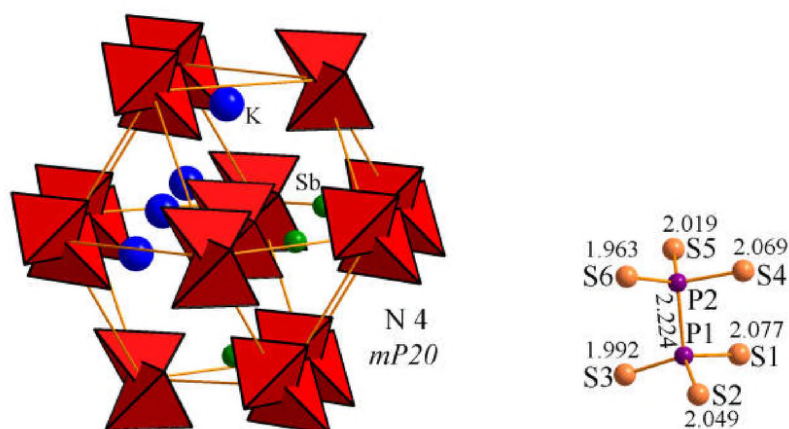


Рис. 214. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки KSbP_2Se_6 , $mP20$, 4

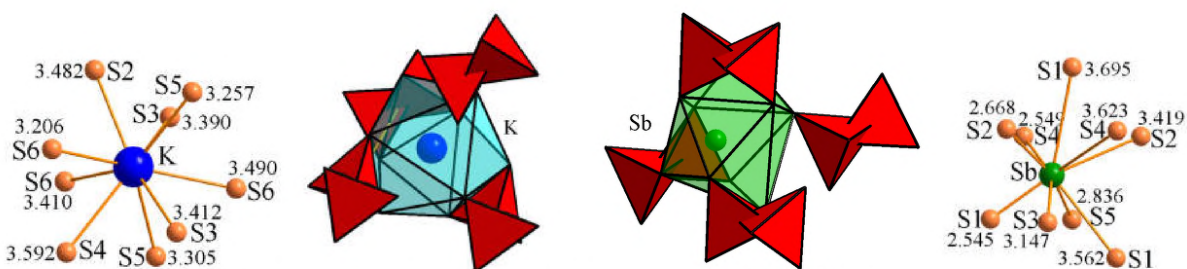


Рис. 215. Координаційне оточення та віддалі до катіонів K^+ і Sb^{3+} у структурі сполуки KSbP_2Se_6 , $mP20$, 4

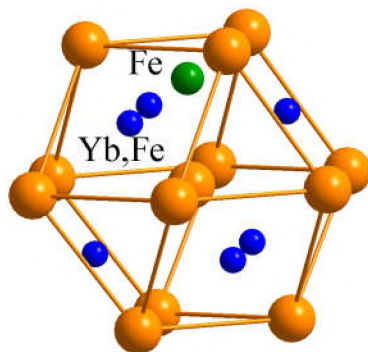


Рис. 216. ДКО та НКО атомів Сульфуру у структурі сполуки Yb_2FeS_4 , *cF72*, 227

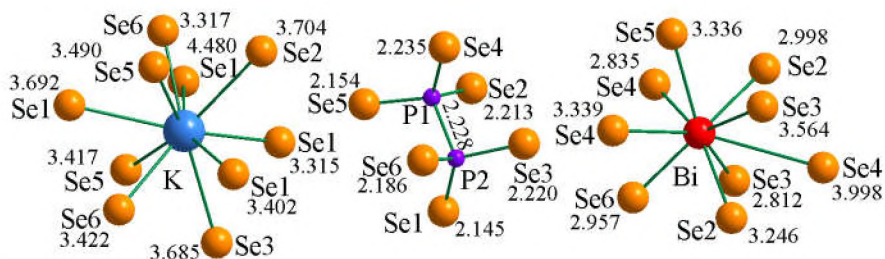


Рис. 217. Віддалі до катіонів K^+ і Bi^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки KBiP_2Se_6 , *mP20*, 4

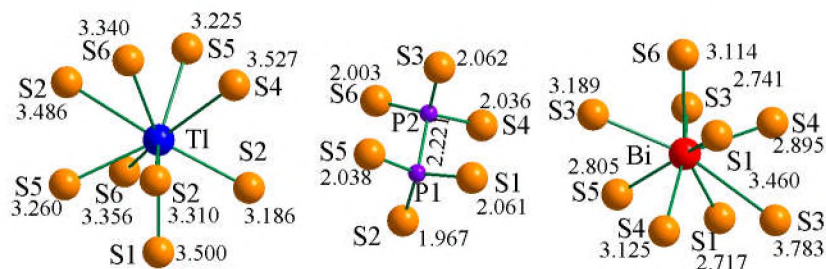


Рис. 218. Віддалі до катіонів Tl^+ і Bi^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки TlBiP_2S_6 , *mP20*, 4

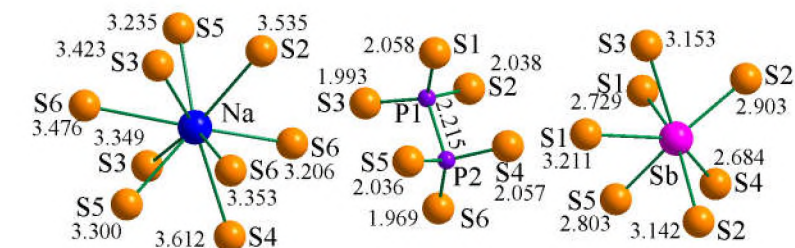


Рис. 219. Віддалі до катіонів Na^+ і Sb^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки NaSbP_2S_6 , *mP20*, 4

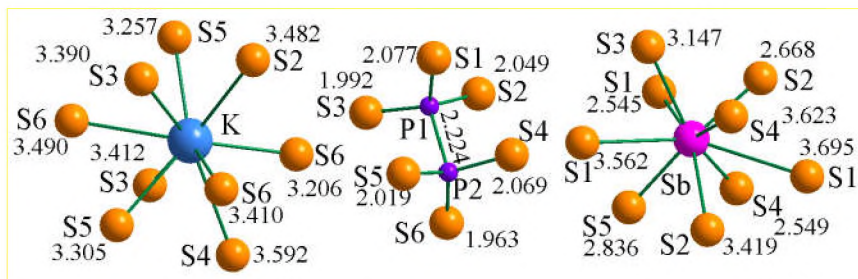


Рис. 220. Віддалі до катіонів K^+ і Sb^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки KSbP_2S_6 , *mP20*, 4

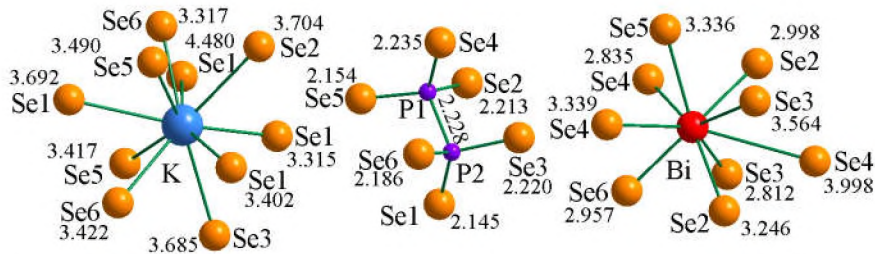


Рис. 221. Віддалі до катіонів K^+ і Bi^{3+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $KBiP_2S_6$, $mP20$, 4

$TlInP_2Se_6$, $aP20$, 2, i^{10} (Г)

Друге координаційне оточення атомів аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $TlInP_2Se_6$ ($aP20$, 2, i^{10} , $a = 6.431 \text{ \AA}$, $b = 7.5002 \text{ \AA}$, $c = 12.124 \text{ \AA}$, $\alpha = 100.55^\circ$, $\beta = 93.74^\circ$, $\gamma = 113.45^\circ$, $V=521.20 \text{ \AA}^3$) [108]) (рис. 223) можна представити у формі сильно zdeформованого гексагонального аналога кубооктаедра. Йони In^{3+} зміщені в тетраедричні порожнини (рис. 224), знаходячись на межі тетраедричних і октаедричних порожнин, а йони Tl^+ зміщені в октаедричні порожнини (рис. 224). Тут також представлено просторове розташування поліедрів з атомів аніонів, де катіони займають положення в порожнинах. Як видно з рис. 222, йони Індію In^{3+} знаходяться в одній площині з центрами атомів аніонної групи, а йони Талію Tl^+ дещо зміщені з цієї площини у міжшаровий простір. Координати атомів у структурі сполуки $TlInP_2Se_6$, $aP20$, 2 наведено в табл. 44.

Таблиця 44. Координати атомів у структурі сполуки $TlInP_2Se_6$, $aP20$, 2

Атом	ПСТ	x	y	z
Tl	$2i$	0.31115	0.67187	0.46133
In	$2i$	0.79380	0.06960	0.09371
P1	$2i$	0.30010	0.05400	0.25330
P2	$2i$	0.43400	0.34690	0.20330
Se1	$2i$	0.55630	0.28500	0.03734
Se2	$2i$	0.03110	0.84140	0.11002
Se3	$2i$	0.29570	0.43960	0.66939
Se4	$2i$	0.40540	0.01930	0.72354
Se5	$2i$	0.14270	0.42560	0.18285
Se6	$2i$	0.17100	0.09050	0.41032

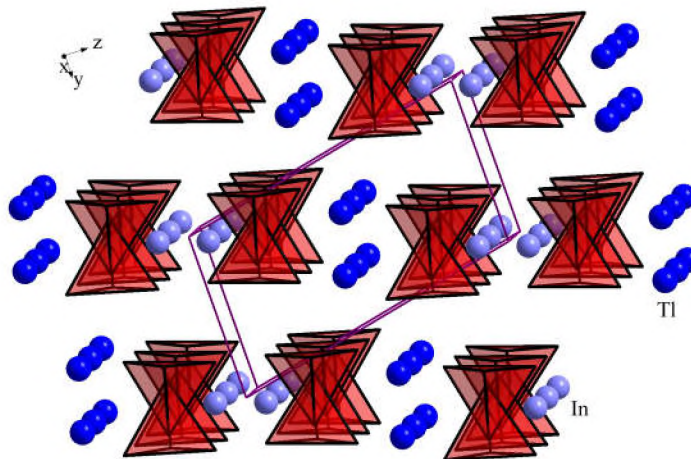


Рис. 222. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $TlInP_2Se_6$, $aP20$, 2

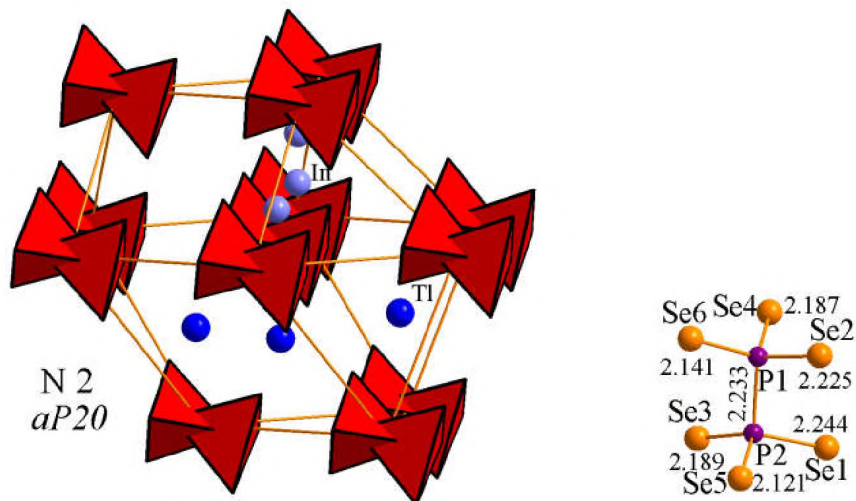


Рис. 223 Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $TlInP_2Se_6$, $aP20$, 2

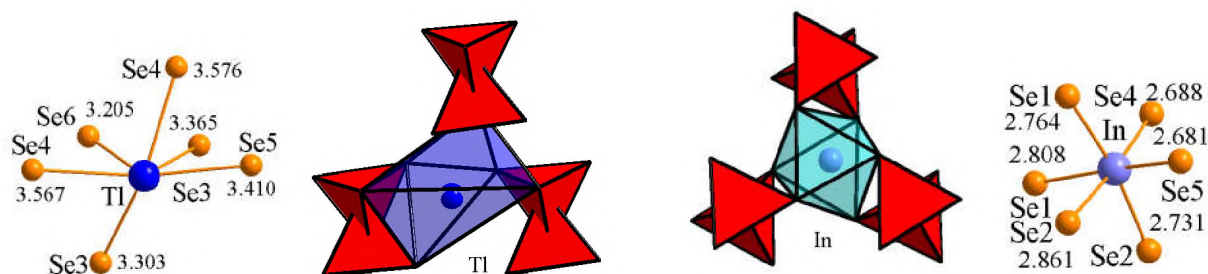


Рис. 224 Координаційне оточення та віддалі до катіонів Tl^+ та In^{3+} у структурі сполуки $TlInP_2Se_6$, $aP20$, 2

$AgBiP_2S_6$, $aP20$, 2, i^{10} (K) + (K)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $AgBiP_2S_6$ ($aP20$, 2, i^{10} , $a = 6.3833 \text{ \AA}$, $b = 7.1439 \text{ \AA}$, $c = 9.5366 \text{ \AA}$, $\alpha = 91.89^\circ$, $\beta = 91.45^\circ$, $\gamma = 94.05^\circ$, $V = 433.40 \text{ \AA}^3$) [83] представлено на рис. 226. Координати атомів у структурі сполуки $AgBiP_2S_6$, $aP20$, 2 наведено в табл. 45. ДКО навколо атомів аніонів для обох пар атомів Фосфору має вигляд кубооктаедрів (рис. 227). НКО атомів аніонів мають октаедричне оточення з йонів Аргентуму Ag^+ та Бісмуту Bi^{3+} . Обидва катіони займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та формують НКО у вигляді деформованих октаедрів з одним додатковим атомом проти бокової грані (рис. 367).

За обрисами ДКО та НКО структуру сполуки $AgBiP_2S_6$, $aP20$, 2 можна представляти як похідну від структури типу NaCl. Серед сульфідів до неї найближча структура сполуки $AgBiS_2$ rt ($hP12$, 164, d^4cba , $a = 4.070 \text{ \AA}$, $c = 19.060 \text{ \AA}$, $V = 273.43 \text{ \AA}^3$) [109]. ДКО всіх трьох атомів Сульфуру у структурі має вигляд кубооктаедра (рис. 7), НКО атомів Сульфуру – вигляд октаедра. Катіони займають октаедричні порожнини в межах ДКО. Вищевказані особливості дають підстави представляти структуру сполуки $AgBiP_2S_6$, $aP20$, 2 як похідну від структури $Se_{1.33}P_2Se_6$, $mP60-4$, 14 (рис. 101) з врахуванням деформаційних перетворень.

Ізоstrukturні сполуки:

$NaYbP_2S_6$, $aP20$, 2, $a = 6.8241 \text{ \AA}$, $b = 7.0371 \text{ \AA}$, $c = 9.1070 \text{ \AA}$, $\alpha = 87.17^\circ$, $\beta = 87.62^\circ$, $\gamma = 88.30^\circ$, $V = 436.26 \text{ \AA}^3$ [93] (рис. 228);

$NaErP_2S_6$, $aP20$, 2, $a = 6.8572 \text{ \AA}$, $b = 7.0786 \text{ \AA}$, $c = 9.1098 \text{ \AA}$, $\alpha = 87.42^\circ$, $\beta = 87.64^\circ$, $\gamma = 88.16^\circ$, $V = 441.16$ [110] (рис. 229).

Таблиця 45. Координати атомів у структурі сполуки AgBiP_2S_6 , $aP20, 2$

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag	$2i$	0.05740	1.04300	0.29020
Bi	$2i$	0.46030	0.63760	0.23280
P1	$2i$	0.56030	1.11820	0.43570
P2	$2i$	-0.06000	0.60880	0.07050
S1	$2i$	0.17410	0.81950	0.07640
S2	$2i$	0.65330	0.99890	0.25180
S3	$2i$	0.31740	0.30130	0.02970
S4	$2i$	0.32320	0.28670	0.41630
S5	$2i$	0.87930	0.48990	0.25260
S6	$2i$	0.19440	0.75590	0.45220

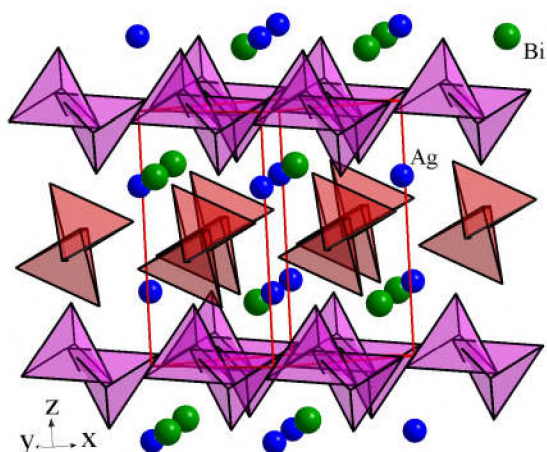


Рис. 225. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки AgBiP_2S_6 , $aP20, 2$

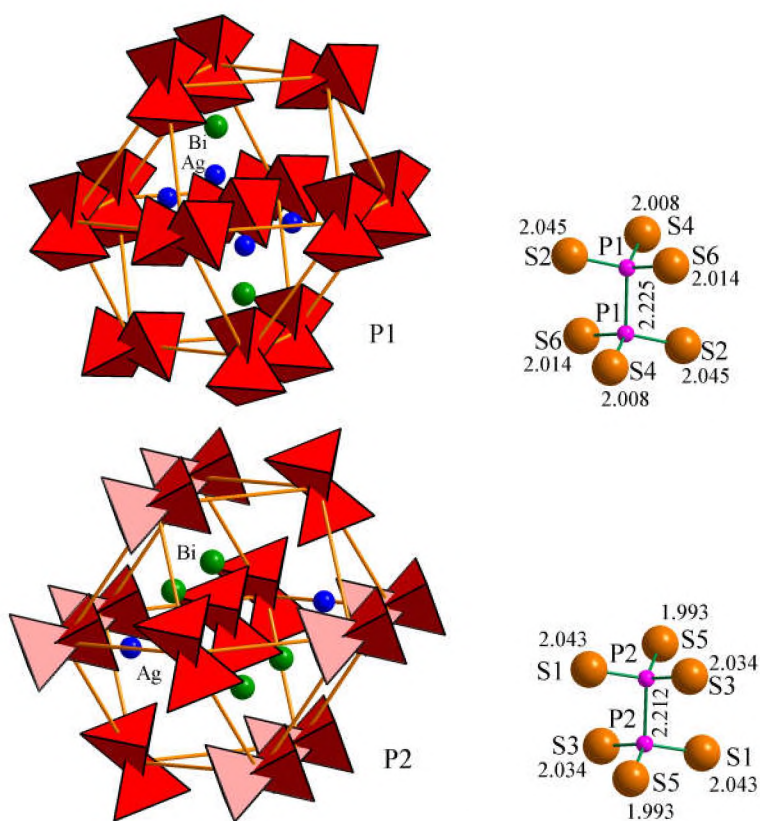


Рис. 226. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки AgBiP_2S_6 , $aP20, 2$

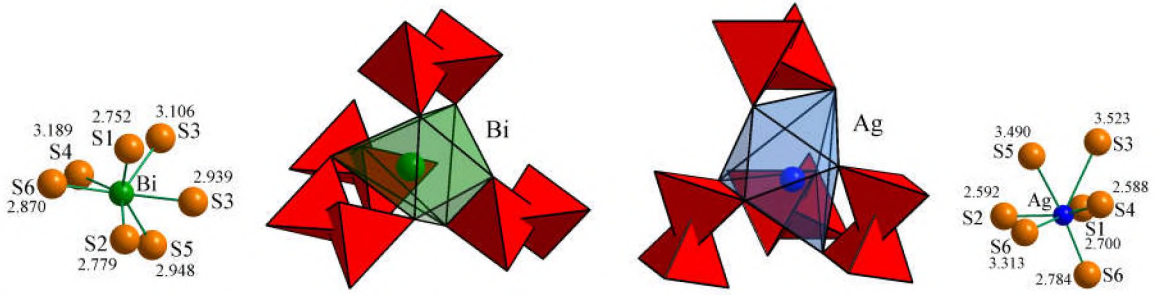


Рис. 227. Віддалі до катіонів Ag^+ та Bi^{3+} та їхнє аніонне оточення у структурі сполуки AgBiP_2S_6 , $aP20$, 2

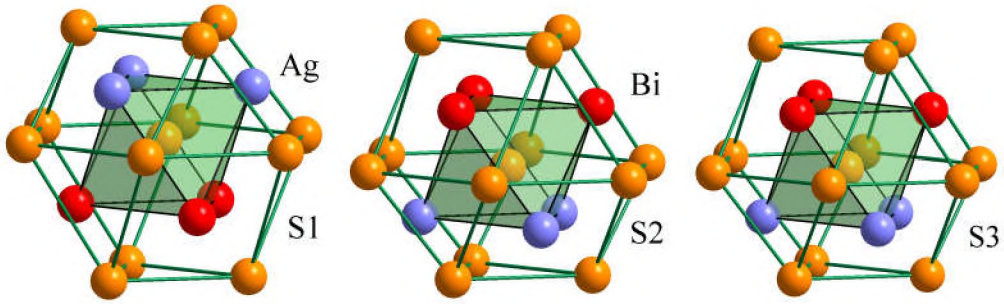


Рис. 15. Друге та найближче координаційне оточення атомів Сульфуру у структурі сполуки AgBiS_2 rt , $hP12$, 164

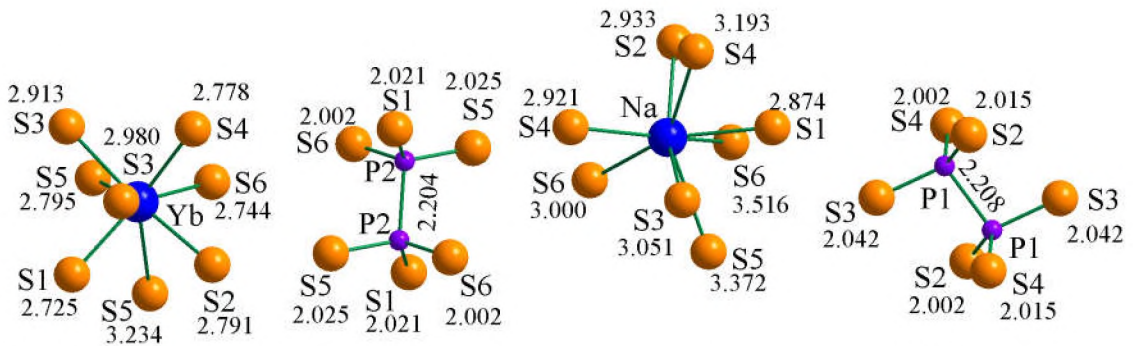


Рис. 228. Віддалі до катіонів Na^+ і Yb^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки NaYbP_2S_6 , $aP20$, 2

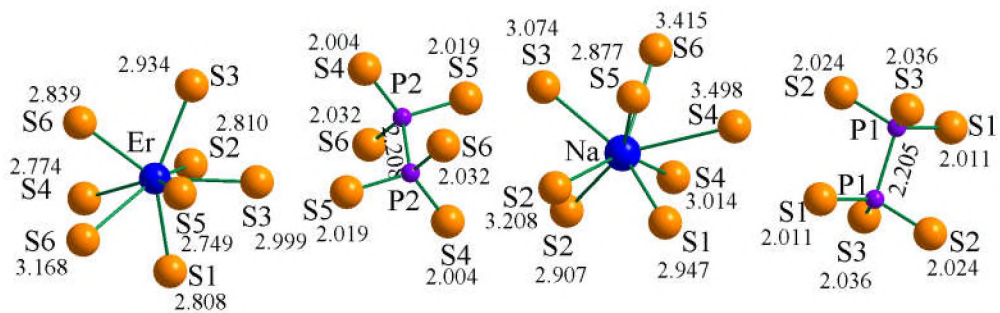


Рис. 229. Віддалі до катіонів Na^+ і Er^{3+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки NaErP_2S_6 , $aP20$, 2

Сполуки складу $[M^+ + M^{4+}] [P_2X_6^{4-}]$

$Cs_4GeP_4Se_{12}$, *oP84*, 29, a^{21} (Г) + (К)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Cs_4GeP_4Se_{12}$ (*oP84*, 29, a^{21} , $a = 14.3268 \text{ \AA}$, $b = 7.6202 \text{ \AA}$, $c = 24.6301 \text{ \AA}$, $V = 688.94 \text{ \AA}^3$) [111] представлено на рис. 230. Координати атомів у структурі сполуки $Cs_4GeP_4Se_{12}$, *oP84*, 29 наведено в табл. 46. ДКО атомів аніонної групи навколо пари P3-P4 формується у вигляді кубооктаедра, а навколо пари P1-P2 – у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра (рис. 231). НКО атомів для аніона на основі пари P1-P2 має форму октаедра, а для аніона на основі пари P3-P4 – деформованого дефектного (-1) куба або октаедра з одним додатковим атомом. Йони $Cs1^+$, $Cs2^+$ та $Cs4^+$ займають тетраедричні, а $Cs3^+$ – октаедричні порожнини в межах ДКО. Йони Ge^{4+} знаходяться між двома аніонами в межах ДКО. НКО для йонів $Cs1^+$, $Cs2^+$ та $Cs4^+$ – дефектні кубооктаедри (-2), а для $Cs3^+$ – кубооктаедри (-1). Йони Ge^{4+} характеризуються НКО у вигляді тетраедра з атомів Селену (рис. 232).

Кристалічну структуру полуки $Cs_4GeP_4Se_{12}$ можна розглядати як результат зрощення фрагментів, характерних для структури сполук $Fe_2P_2Se_6$, *hR30*, 148 (рис.26) та Yb_2FeS_4 , *cF72*, 227 (рис. 216).

Ізоstrukturні сполуки:

$K_4GeP_4Se_{12}$, *oP84*, 29, $a = 13.9465 \text{ \AA}$, $b = 7.2435 \text{ \AA}$, $c = 24.0511 \text{ \AA}$, $V = 2429.68 \text{ \AA}^3$ [111] (рис. 233);

$Rb_4GeP_4Se_{12}$, *oP84*, 29, $a = 14.1881 \text{ \AA}$, $b = 7.3566 \text{ \AA}$, $c = 24.2914 \text{ \AA}$, $V = 2535.44 \text{ \AA}^3$ [111] (рис. 234).

Таблиця 46. Координати атомів у структурі сполуки $Cs_4GeP_4Se_{12}$, *oP84*, 29

Атом	ПСТ	X	y	z
Cs1	4a	0.03627	0.26565	0.44182
Cs2	4a	0.37561	0.23027	0.33374
Cs3	4a	0.67862	0.21713	0.20761
Cs4	4a	0.82542	0.18243	0.06664
Ge	4a	0.07686	0.3290	0.13361
P1	4a	0.0986	0.2730	0.27826
P2	4a	0.4537	0.7721	0.24496
P3	4a	0.1070	0.1667	-0.00123
P4	4a	0.2048	0.3879	0.01935
Se1	4a	0.10476	0.5188	0.31876
Se2	4a	0.13327	0.0433	0.32368
Se3	4a	0.19145	0.2777	0.20104
Se4	4a	0.35946	0.7184	0.30919
Se5	4a	0.44150	0.0187	0.20288
Se6	4a	0.44514	0.5580	0.18008
Se7	4a	0.06851	0.0627	0.08373
Se8	4a	0.51596	0.2567	0.45837
Se9	4a	0.81262	0.0293	0.45910
Se10	4a	0.10352	0.5574	0.07069
Se11	4a	0.26306	0.5180	0.44595
Se12	4a	0.31415	0.3028	0.07240

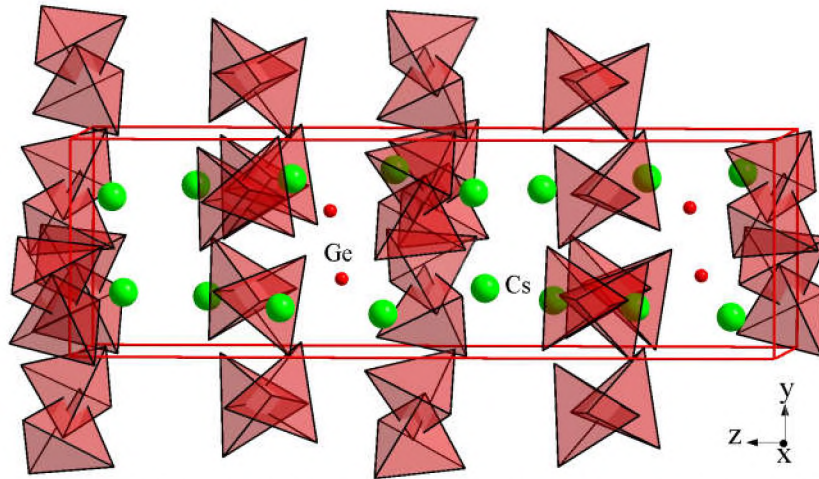


Рис. 230. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$, *oP84*, 29

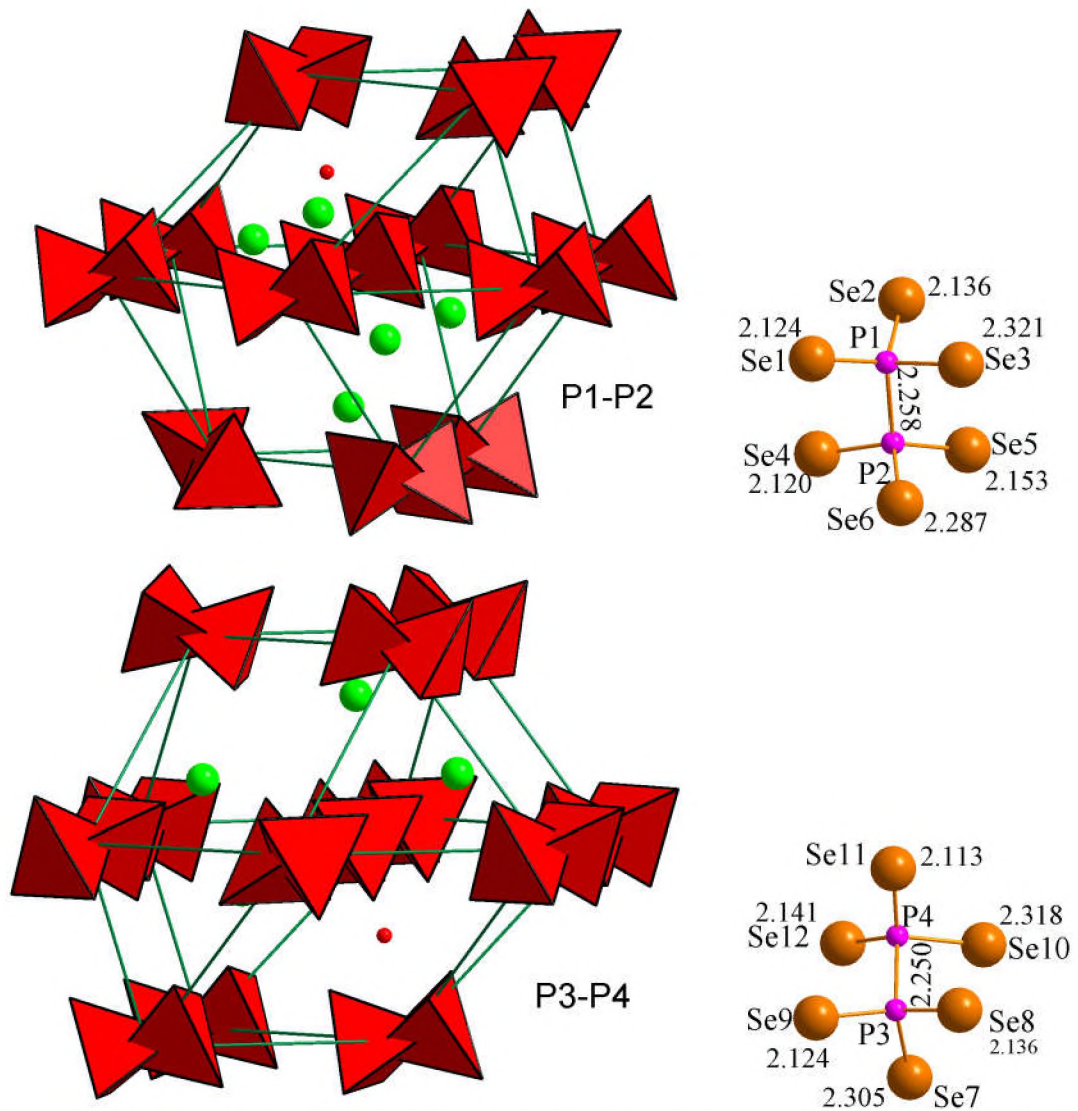


Рис. 231. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$, *oP84*, 29

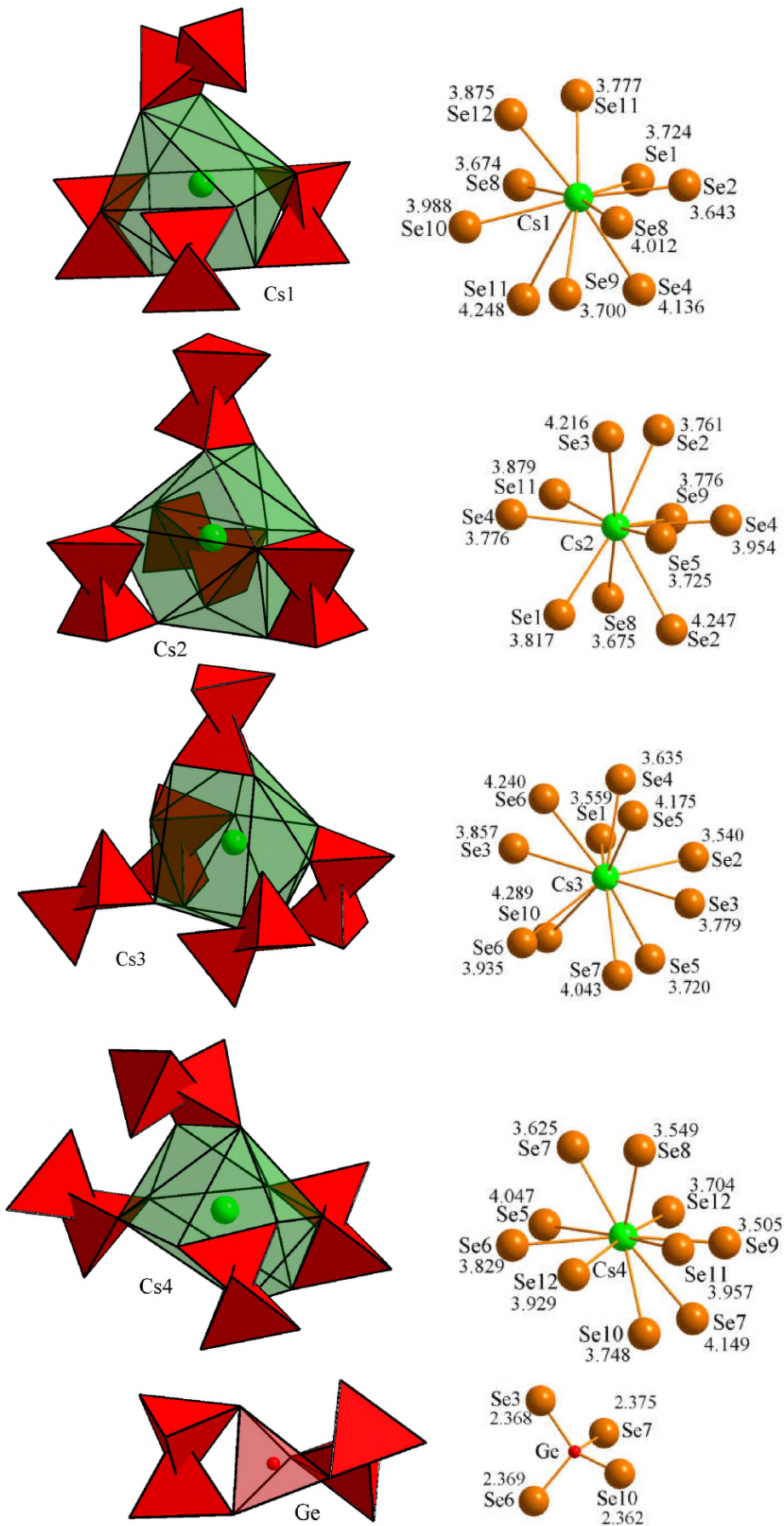


Рис. 232. Віддалі до катіонів Cs^+ і Ge^{3+} та їхнє оточення у структурі сполуки $\text{Cs}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$, *oP84*, 29

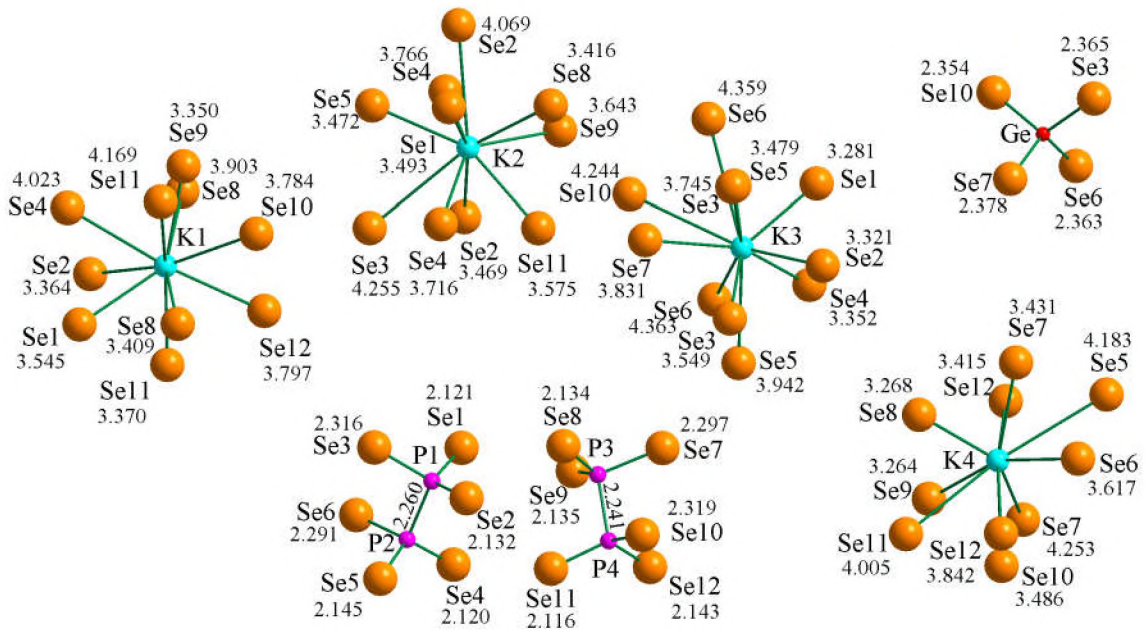


Рис. 233. Віддали до катіонів K^+ і Ge^{4+} та між атомами аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $K_4GeP_4Se_{12}$, *oP84*, 29

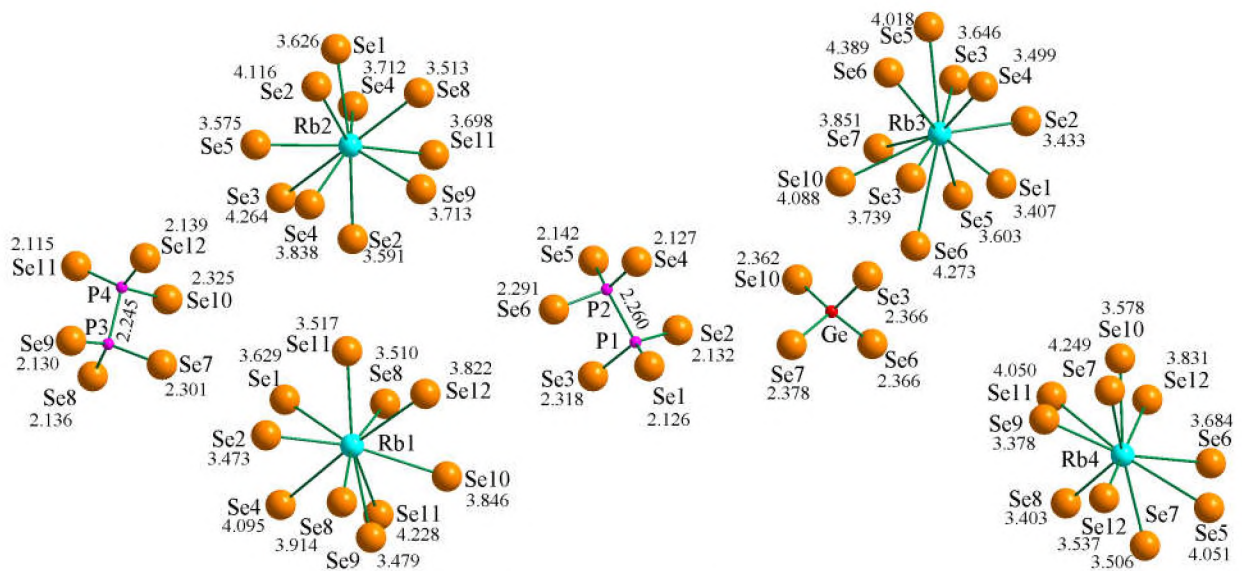


Рис. 234. Віддали до катіонів Rb^+ і Ge^{4+} та між атомами аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Rb_4GeP_4Se_{12}$, *oP84*, 29

$K_4GeP_4S_{12}$, *mS84*, 15, $f^{10}e$ (Γ)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $K_4GeP_4S_{12}$ (*mS84*, 15($C_{12}/c1$), $f^{10}e$, $a = 12.1695 \text{ \AA}$, $b = 7.8377 \text{ \AA}$, $c = 23.1846 \text{ \AA}$, $\beta = 100.19^\circ$, $V = 2176.49 \text{ \AA}^3$) [111] представлено на рис. 235. Координати атомів у структурі сполуки $K_4GeP_4S_{12}$, *mS84*, 15 наведено в табл. 47. ДКО атомів аніонної групи має вигляд гексагонального аналога кубооктаедра (рис. 236). НКО атомів аніонів приймає форму деформованого куба. Йони $K1^+$ займають тетраедричні, йони $K2^+$ –тетрагонально-призматичні порожнини, а йони Ge^{3+} знаходяться між двома аніонами в межах ДКО (рис. 237). НКО формується у вигляді тетраедра для йонів Ge^{3+} чи дефектних (-2) кубооктаедрів для йонів $K1^+$ та $K2^+$ (рис. 237).

Кристалічну структуру сполуки $K_4GeP_4S_{12}$ можна представити як результат включення додаткових катіонів у структуру сполуки $Fe_2P_2Se_6$, *hR30*, 148 (рис.26) з урахуванням деформаційних перетворень.

Ізоструктурні сполуки:

Rb₄GeP₄S₁₂, *mS84*, 15, $a = 12.3217 \text{ \AA}$, $b = 8.0462 \text{ \AA}$, $c = 23.5743 \text{ \AA}$, $\beta = 100.62^\circ$, $V = 2297.17 \text{ \AA}^3$ [111] (рис. 238);

Cs₄GeP₄S₁₂, *mS84*, 15, $a = 12.6475 \text{ \AA}$, $b = 8.3020 \text{ \AA}$, $c = 24.2428 \text{ \AA}$, $\beta = 102.01^\circ$, $V = 2489.75 \text{ \AA}^3$ [111] (рис. 239).

Таблиця 47. Координати атомів у структурі сполуки K₄GeP₄S₁₂, *mS84*, 15

Атом	ПСТ	x	y	z
K1	8f	0.18618	0.02141	0.04579
K2	8f	0.40263	0.08213	0.31592
P1	8f	0.09552	0.20937	0.37399
P2	8f	0.35270	0.43568	0.11660
Ge	4e	0	0.03672	1/4
S1	8f	0.07641	0.29030	0.45114
S2	8f	0.18989	0.34098	0.32845
S3	8f	0.06552	0.17252	0.17971
S4	8f	0.19514	0.42890	0.07828
S5	8f	0.45936	0.30190	0.08078
S6	8f	0.35867	0.37217	0.20779

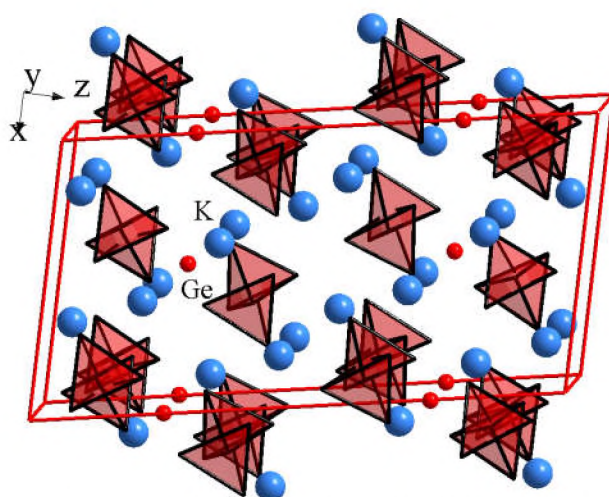


Рис. 235. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки K₄GeP₄S₁₂, *mS84*, 15

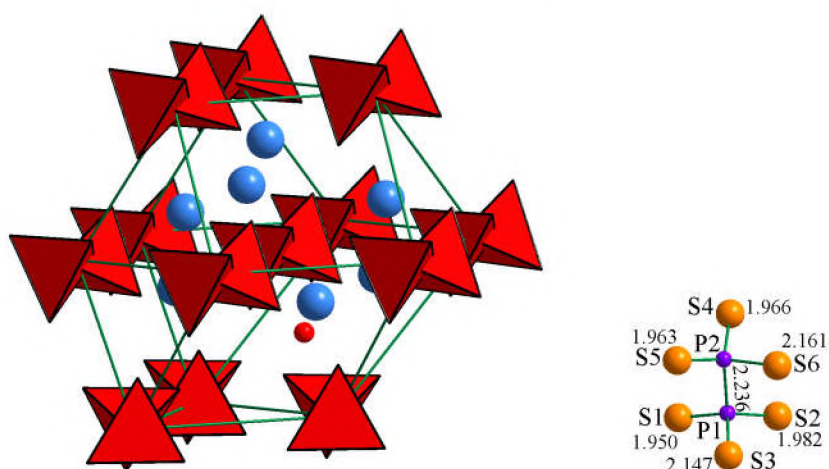


Рис. 236. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонної групи P₂S₆⁴⁻ у структурі сполуки K₄GeP₄S₁₂, *mS84*, 15

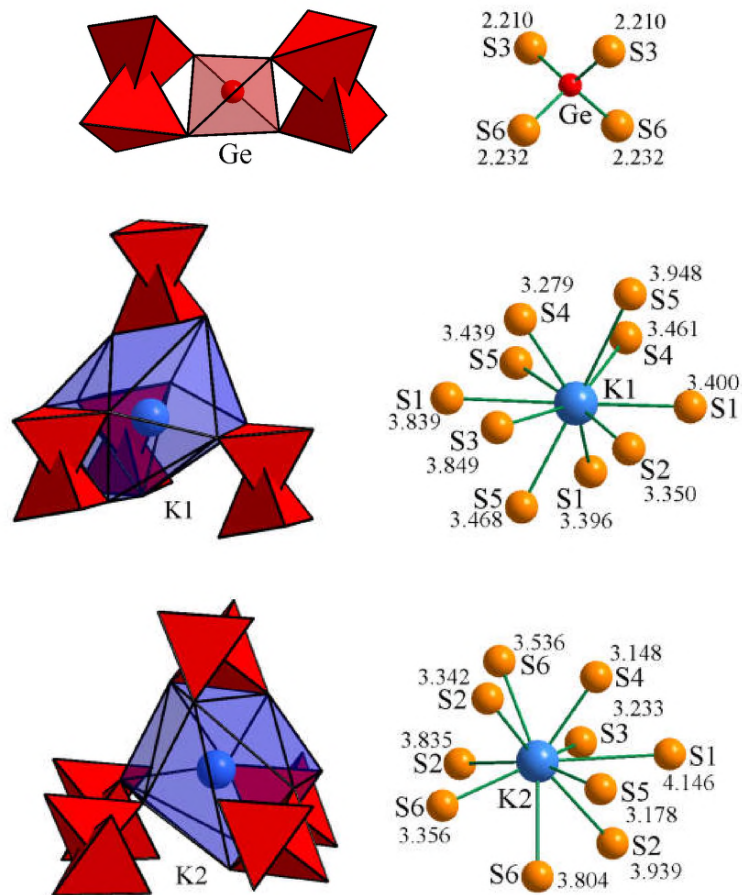


Рис. 237. НКО і віддалі до катіонів K^+ і Ge^{4+} у структурі сполуки $K_4GeP_4S_{12}$, *mS84*, 15

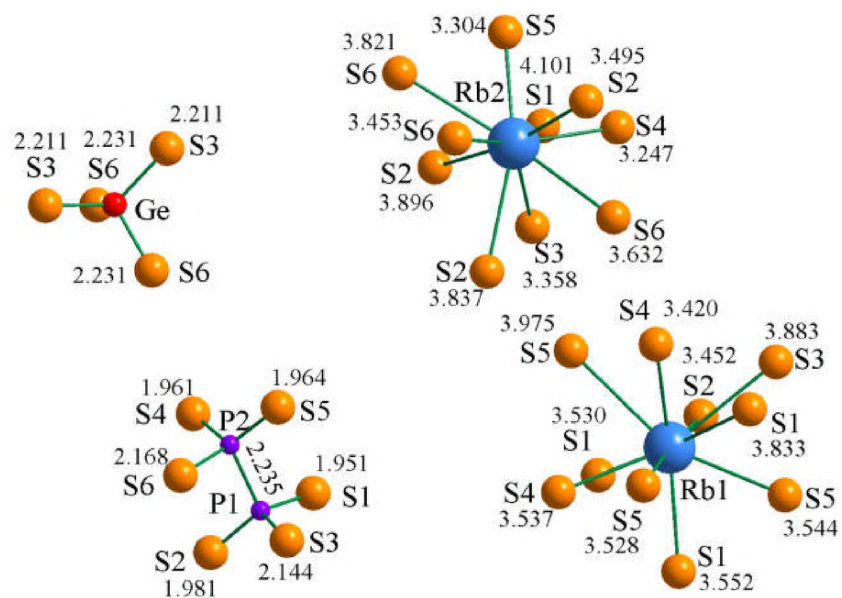


Рис. 238 Віддалі до катіонів Rb^+ і Ge^{4+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Rb_4GeP_4S_{12}$, *mS84*, 15

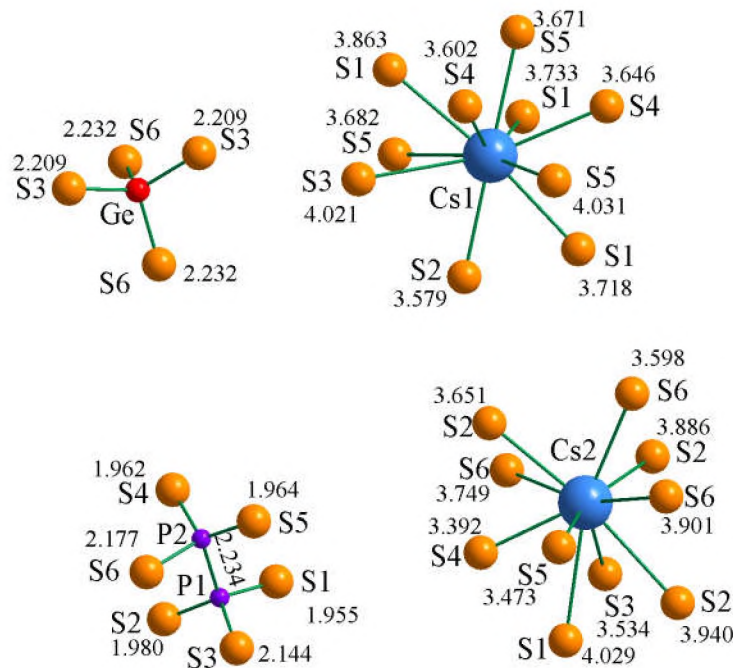


Рис. 239 Віддалі до катіонів Cs^+ і Ge^{4+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_4\text{GeP}_4\text{S}_{12}$, *mS84*, 15

$\text{K}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$, *aP60*, 2, i^{30} (K) + (K) + (K) + (K)

Укладання поліедрів аніонів у структурі сполуки $\text{K}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$ (*aP60*, 2, i^{30} , $a = 10.2245$, $b = 10.4582$, $c = 16.5384$, $\alpha = 90.34^\circ$, $\beta = 107.64^\circ$, $\gamma = 91.65^\circ$, $V = 1684.42 \text{ \AA}^3$) [112] показано на рис. 240. Координати атомів у структурі сполуки $\text{K}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$, *aP60*, 2 наведено в табл. 48. ДКО атомів аніонних груп можна зобразити у вигляді кубооктаедрів з різним наповненням (рис. 241). Йони K^+ та Th^{4+} у структурі сполуки $\text{K}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$, *aP60*, 2 займають тетраедричні порожнини в межах ДКО (рис. 242). НКО аніонних груп приймає форму октаедрів різного ступеня деформації чи тригональної призми з одним додатковим атомом проти базисної грані. НКО йонів Торію Th^{4+} та K^+ – тригональні призми з трьома додатковими атомами проти бокових граней, K^+ – деформований дефектний (-1) кубооктаедр, K^3 та K^4 – деформовані кубооктаедри. Міжатомні віддалі в межах НКО йонів Th^{4+} та K^+ показано на рис. 243.

Структуру сполуки можна розглядати як результат зрощення трьох фрагментів, характерних для структурного типу $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, *hR5*, 166 (рис. 101) та одного фрагмента, який можна отримати в результаті кратного заміщення одного халькогенід-йону на аніонну групу атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.7}\text{TiS}_2$ (*hR5*, 166 (*R-3m*), c^2a ; $a = 3.438 \text{ \AA}$, $c = 18.901 \text{ \AA}$; $V = 193.53 \text{ \AA}^3$) (рис. 244) [113].

Для ізоструктурних сполук ДКО та НКО атомів аніонів та катіонів співпадають: $\text{Rb}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$, *aP60*, 2, $a = 10.2864 \text{ \AA}$, $b = 10.5369 \text{ \AA}$, $c = 16.6914 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.41^\circ$, $\beta = 107.61^\circ$, $\gamma = 92.06^\circ$, $V = 1722.89 \text{ \AA}^3$ [112];

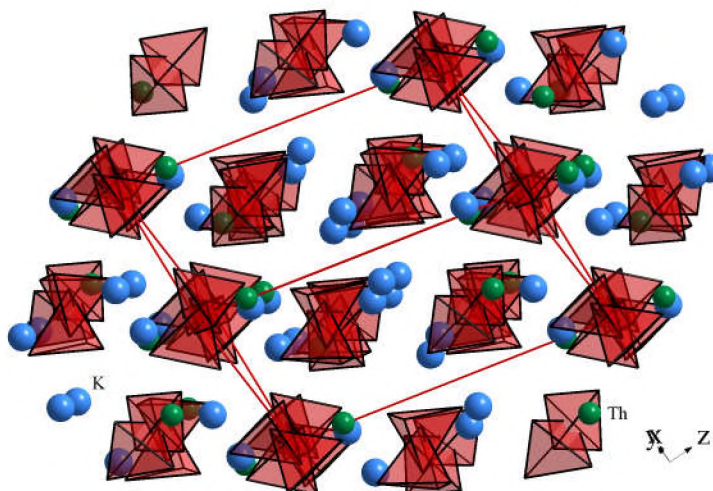
$\text{K}_2\text{UP}_3\text{Se}_9$, *aP60*, 2, $a = 10.143 \text{ \AA}$, $b = 10.407 \text{ \AA}$, $c = 16.491 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.28^\circ$, $\beta = 107.51^\circ$, $\gamma = 91.74^\circ$, $V = 1659.16 \text{ \AA}^3$ [114]

$\text{Cs}_2\text{ThP}_3\text{S}_9$, *aP60*, 2, $a = 12.303 \text{ \AA}$, $b = 12.471 \text{ \AA}$, $c = 12.541 \text{ \AA}$, $\alpha = 114.61^\circ$, $\beta = 102.55^\circ$, $\gamma = 99.89^\circ$, $V = 1631.42 \text{ \AA}^3$ [115].

Міжатомні віддалі для йонів Рубідію Rb^+ і Торію Th^{4+} у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$, *aP60*, 2 представлені на рис. 245, а для йонів Калію K^+ та Урану U^{4+} у структурі сполуки $\text{K}_2\text{UP}_3\text{Se}_9$, *aP60*, 2 – на рис. 246.

Таблиця 48. Координати атомів у структурі сполуки $K_2ThP_3Se_9$, $aP60$, 2

Атом	ПСТ	x	y	z
K1	2i	0.20370	0.17040	0.84850
K2	2i	0.04940	0.26200	0.54500
K3	2i	0.52780	0.25500	0.53320
K4	2i	0.25800	0.69150	0.13820
Th1	2i	0.72640	0.27990	0.16970
Th2	2i	0.30730	0.22200	0.22260
P1	2i	0.04010	0.50370	0.28320
P2	2i	0.72050	0.08430	0.35160
P3	2i	0.22540	0.43320	0.37820
P4	2i	0.42890	0.42430	0.00910
P5	2i	0.00990	0.07270	0.05240
P6	2i	0.44850	0.04450	0.72430
Se1	2i	0.77410	0.51400	0.06580
Se2	2i	0.49640	0.05550	0.14940
Se3	2i	0.46750	0.43530	0.14830
Se4	2i	0.03250	0.37720	0.17200
Se5	2i	0.79360	0.11680	0.03390
Se6	2i	0.87710	0.07910	0.28540
Se7	2i	0.21150	0.22400	0.37690
Se8	2i	0.61170	0.26940	0.32740
Se9	2i	0.49050	0.75620	0.01600
Se10	2i	0.14270	0.54940	0.68070
Se11	2i	0.11710	0.98830	0.17380
Se12	2i	0.13720	0.23010	0.03070
Se13	2i	0.60990	0.00920	0.66590
Se14	2i	0.07690	0.70500	0.27470
Se15	2i	0.78410	0.03260	0.48120
Se16	2i	0.38830	0.23820	0.72040
Se17	2i	0.25150	0.51770	0.49970
Se18	2i	0.37660	0.48450	0.31250

Рис. 240. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $K_2ThP_3Se_9$, $aP60$, 2

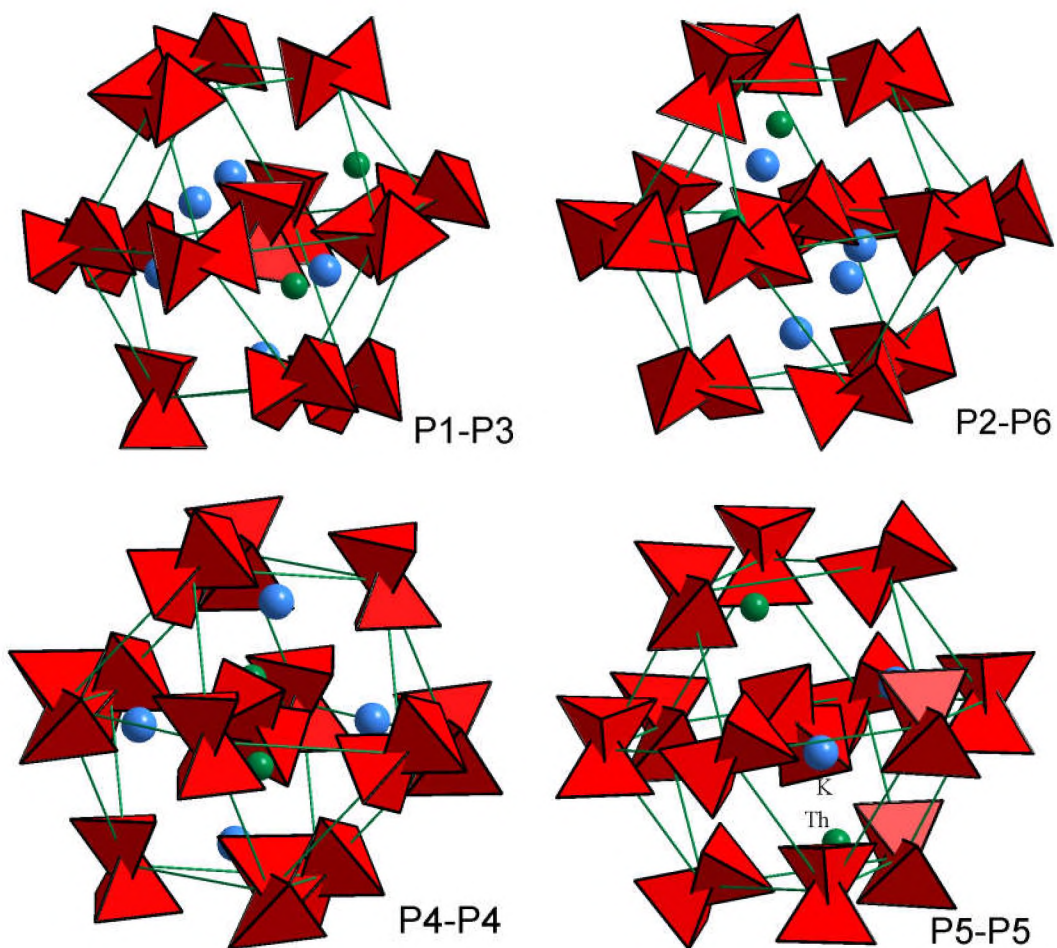


Рис. 241. ДКО атомів аніонів у структурі сполуки $K_2ThP_3Se_9$, $aP60$, 2

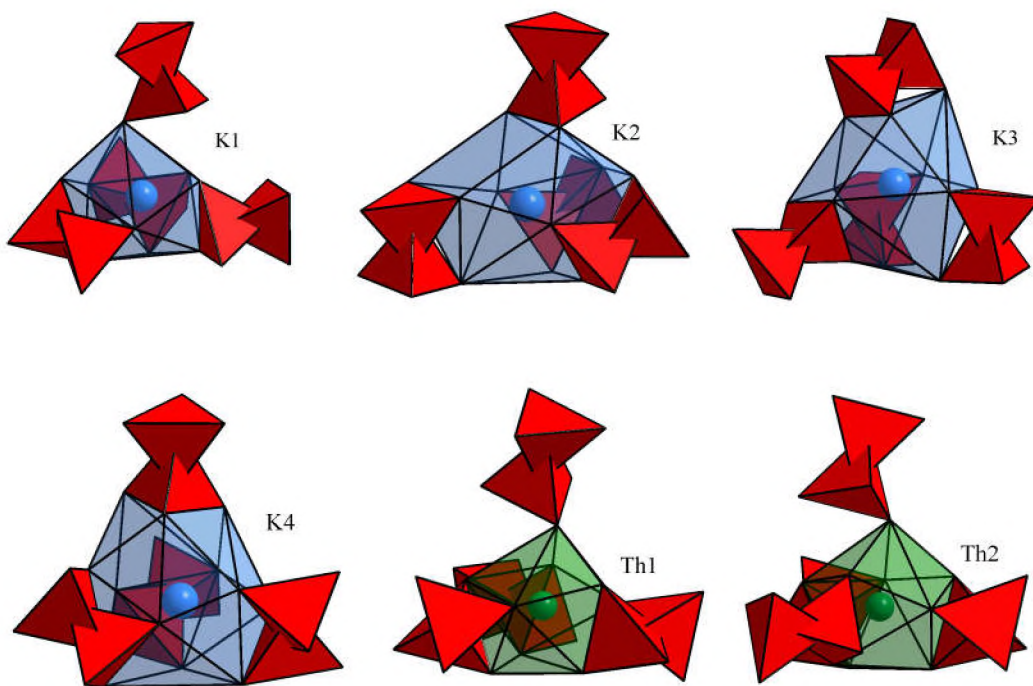


Рис. 242. НКО йонів K^+ та Th^{4+} в межах ДКО у структурі сполуки $K_2ThP_3Se_9$, $aP60$, 2

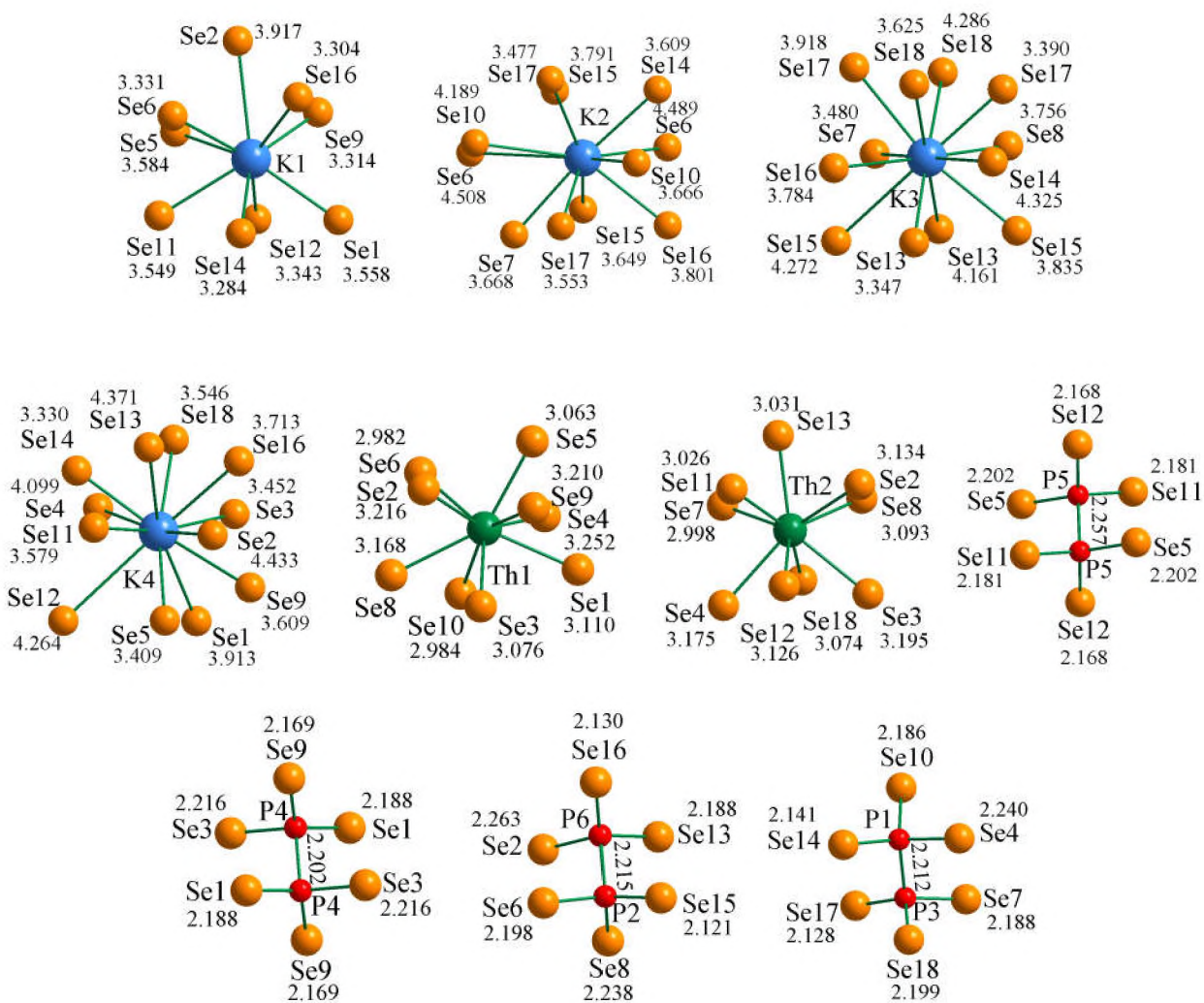


Рис. 243. Віддалі до йонів K^+ та Th^{4+} і між атомами аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $K_2ThP_3Se_9$, $aP60$, 2

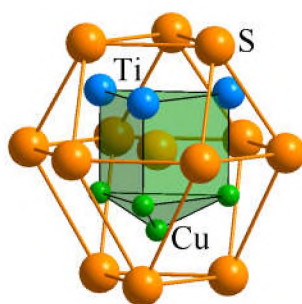


Рис. 244. ДКО та НКО для атомів Сульфуру в структурі сполуки $Cu_{0.7}TiS_2$, $hR5$, 166

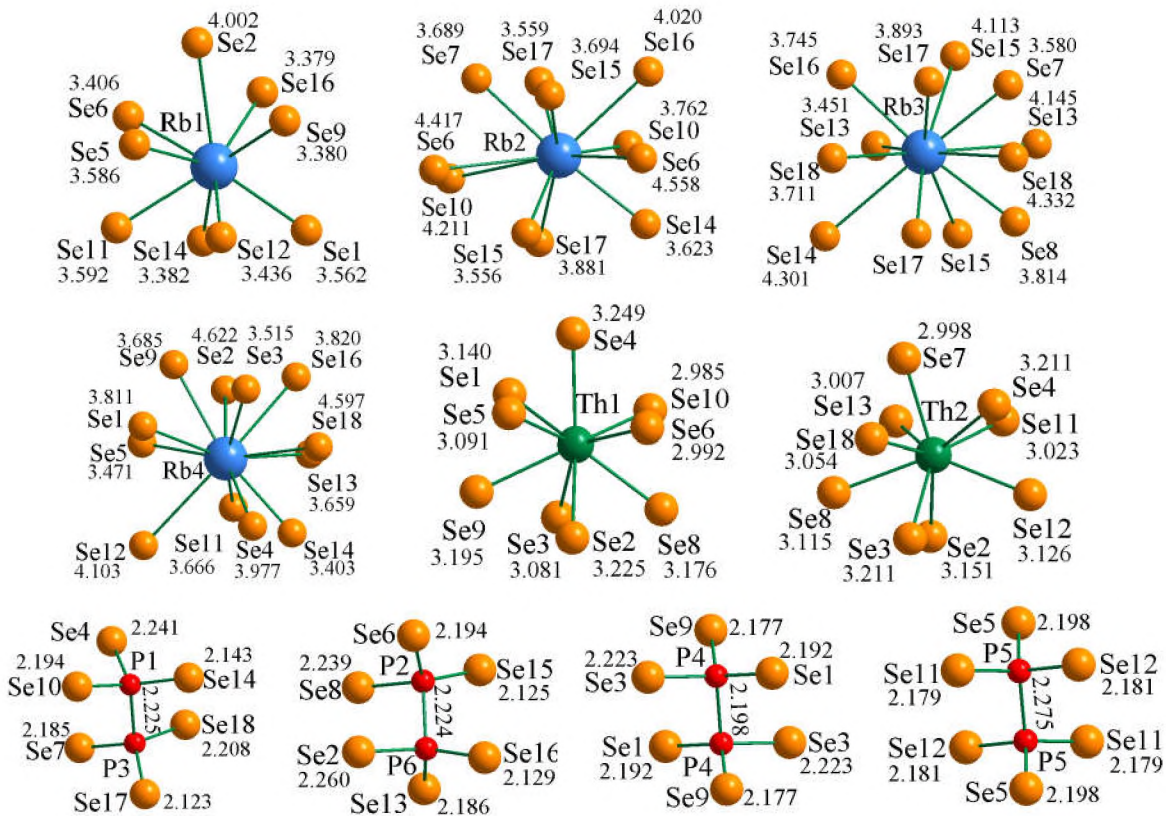


Рис. 245. Віддалі до йонів Rb⁺ та Th⁴⁺ і між атомами аніонних груп P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки Rb₂ThP₃Se₉, *aP60*, 2

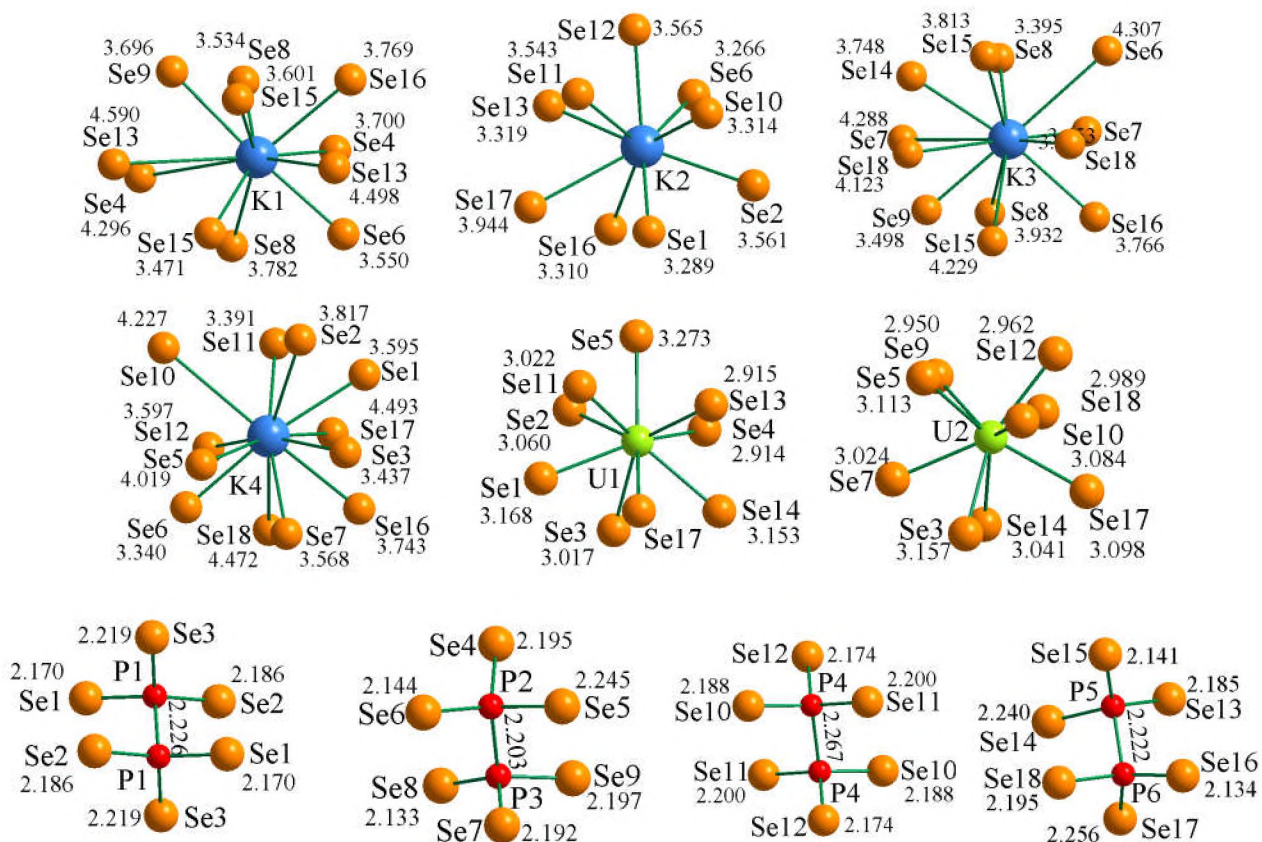


Рис. 246. Віддалі до йонів K⁺ та U⁴⁺ і між атомами аніонних груп P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки K₂UP₃Se₉, *aP60*, 2

Сполуки складу $[2M^+ + M^{2+}][P_2X_6^{4-}]$

Утворення цих сполук можна розглядати як варіант ізовалентного кратного заміщення, що проходить за схемами: $M^{4+} \leftrightarrow M^{2+} + 2M^+$, $2M^{2+} \leftrightarrow 2M^+ + M^{2+}$.

$K_2PdP_2S_6$, *oP44*, 62, d^2c^6a (K)

Аніонні групи у структурі сполуки $K_2PdP_2S_6$ (*oP44*, 62, d^2c^6a , $a = 15.6120 \text{ \AA}$, $b = 7.0724 \text{ \AA}$, $c = 10.080 \text{ \AA}$, $V = 1112.98 \text{ \AA}^3$) [116] утворюють шари, в яких пари двох спарених тетраедрів чергуються з такими ж парами, розміщеними під кутом 90° , а кожний шар на половину пари є зміщений один від іншого (рис. 247). Координати атомів у структурі сполуки $K_2PdP_2S_6$, *oP44*, 62 наведено в табл. 49. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді кубооктаедра (рис. 248). НКО атомів аніонів утворює октаedr з йонів Калію K^+ з двома додатковими йонами Паладію Pd^{2+} . Йони K^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді кубооктаедра з атомів Сульфуру (рис. 249). Йони Pd^{2+} межують з двома аніонами в межах ДКО та формують НКО у вигляді чотирикутника.

ДКО у вигляді кубооктаедра з НКО атомів аніона у вигляді тригональної призми з двома додатковими атомами проти бокових граней чи октаedr з двома додатковими атомами формується у структурі бінарного сульфїду Pd_4S , *tP10*, 114 (рис. 106). Таким чином, кристалічну структуру сполуки $K_2PdP_2S_6$ можна вивести зі структури сполуки Pd_4S , *tP10*, 114 шляхом кратного заміщення одного халькогенід-йону на аніонну групу атомів $P_2S_6^{4-}$.

Таблиця 49. Координати атомів у структурі сполуки $K_2PdP_2S_6$, *oP44*, 62

Атом	ПСТ	x	y	z
K1	4c	0.18330	1/4	0.08590
K2	4c	0.11940	1/4	0.56410
Pd	4a	0	0	0
P1	4c	0.44310	1/4	0.21710
P2	4c	0.33160	1/4	0.35130
S1	8d	0.00910	0.01070	0.23030
S2	8d	0.26650	0.01140	0.33300
S3	4c	0.40410	1/4	0.52780
S4	4c	0.40890	1/4	0.03020

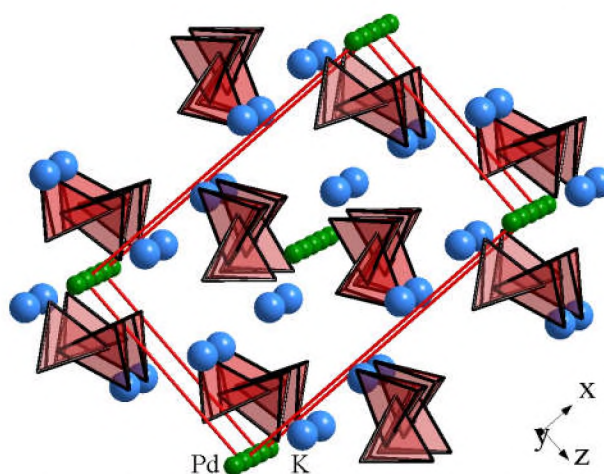


Рис. 247 Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $K_2PdP_2S_6$, *oP44*, 62

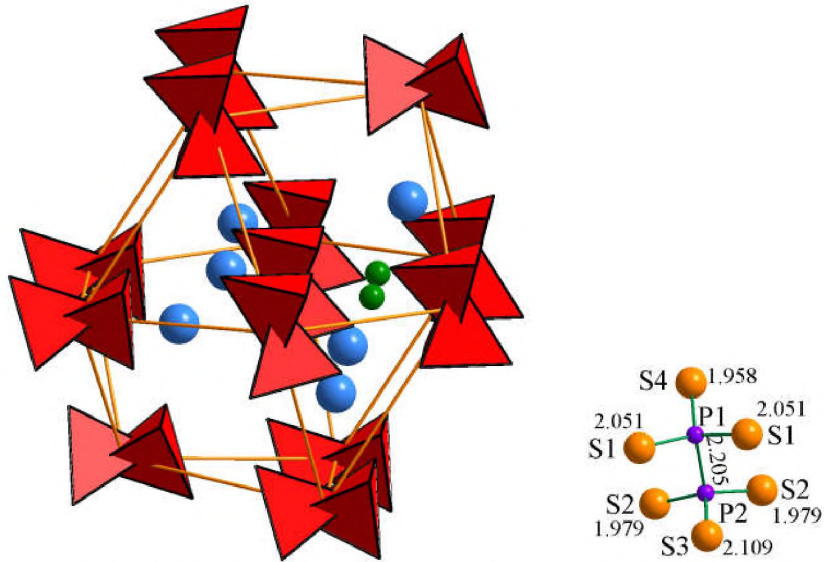


Рис. 248. ДКО та НКО атомів аніонів і віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $K_2PdP_2S_6$, *oP44*, 62

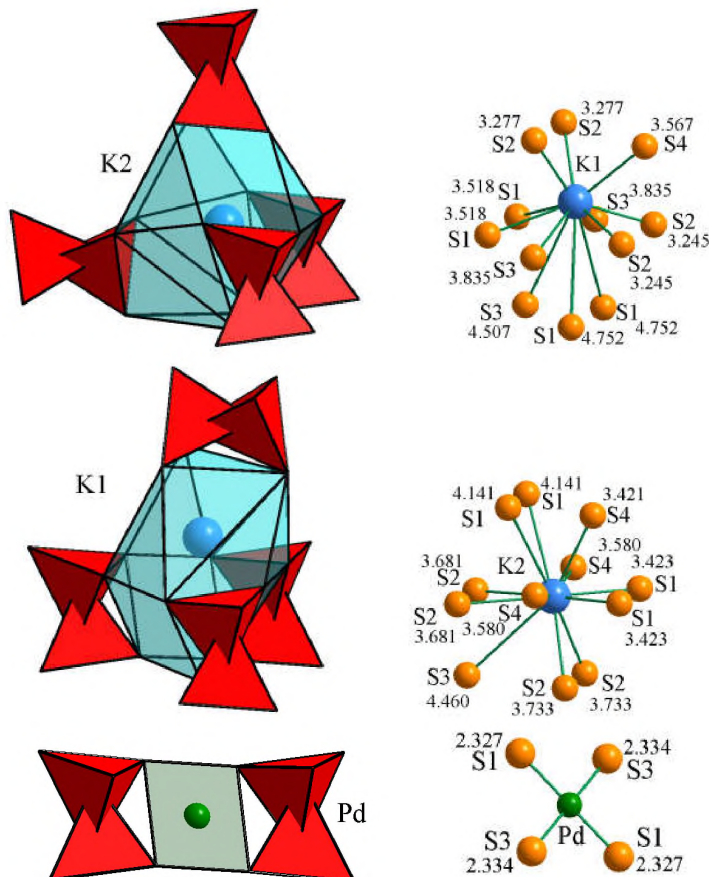


Рис. 249. Координаційне оточення та віддалі до катіонів у структурі сполуки $K_2PdP_2S_6$, *oP44*, 62

$Ag_2MnP_2S_6$, *mS52-8*, 15, f^6 ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Ag_2MnP_2S_6$ (*mS52-8*, 15, f^6 , $a = 6.339 \text{ \AA}$, $b = 10.933 \text{ \AA}$, $c = 13.3388 \text{ \AA}$, $\beta = 98.53^\circ$, $V = 914.21 \text{ \AA}^3$) [117] представлено на рис. 250. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді кубооктаедра з двома додатковими атомами ($K+2$). НКО атомів аніонних груп утворює поліедр у формі тригональної призми з сплітованих йонів Аргентуму Ag^+ з трьома додатковими йонами Мангану Mn^{2+} проти бокових граней. Йони Ag^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та мають НКО у вигляді тетраедра з атомів Селену (рис. 252). Йони Mn^{2+} характеризуються трикутним оточенням з

атомів аніонів та НКО у вигляді октаедра. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mS52-8$, 15 наведено в табл. 50.

ДКО у вигляді ромбододекаедра (кубооктаедра з двома додатковими атомами проти протилежних чотирикутних граней) можна виділити у структурі сполуки Ag_2S rt , $mP12$, 14 [118] (рис. 253), де йони $\text{Ag}1^+$ та $\text{Ag}2^+$ вирізняються тетраедричним оточенням, а йони $\text{Ag}1^+$ зміщені до одного з ребер займаного тетраедра. Отже, кристалічну структуру сполуки $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mS52-8$, 15 можна отримати кратним заміщенням одного халькогенід-йону на аніонну групу атомів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки Ag_2S rt , $mP12$, 14.

Ізоstrukturна сполука:

$\text{Ag}_2\text{MgP}_2\text{S}_6$, $mS52-8$, 15, $a = 6.364 \text{ \AA}$, $b = 10.975 \text{ \AA}$, $c = 13.4371 \text{ \AA}$, $\beta = 98.43^\circ$, $V = 928.36 \text{ \AA}^3$ [41] (рис. 254).

Таблиця 50. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mS52-8$, 15

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ag1	8f	0.94	0.04680	0.41250	0.37700
Ag2	8f	0.05	0.05760	0.40700	0.41760
Mn	4e	1	0	0.07783	1/4
P	8f	1	0.46930	0.24684	0.16560
S1	8f	1	0.06297	0.08745	0.61967
S2	8f	1	0.35274	0.10855	0.38044
S3	8f	1	0.15261	0.21895	0.12381

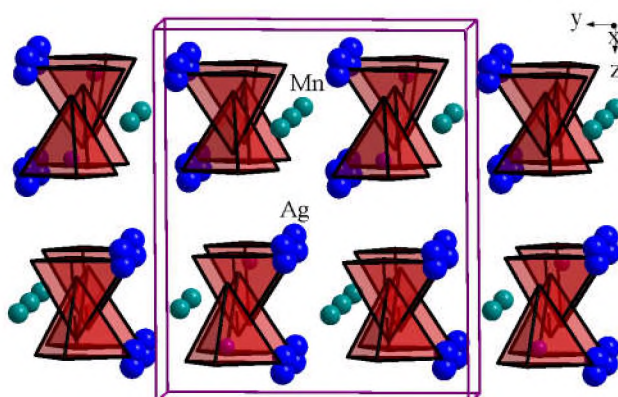


Рис. 250. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mS52-8$, 15

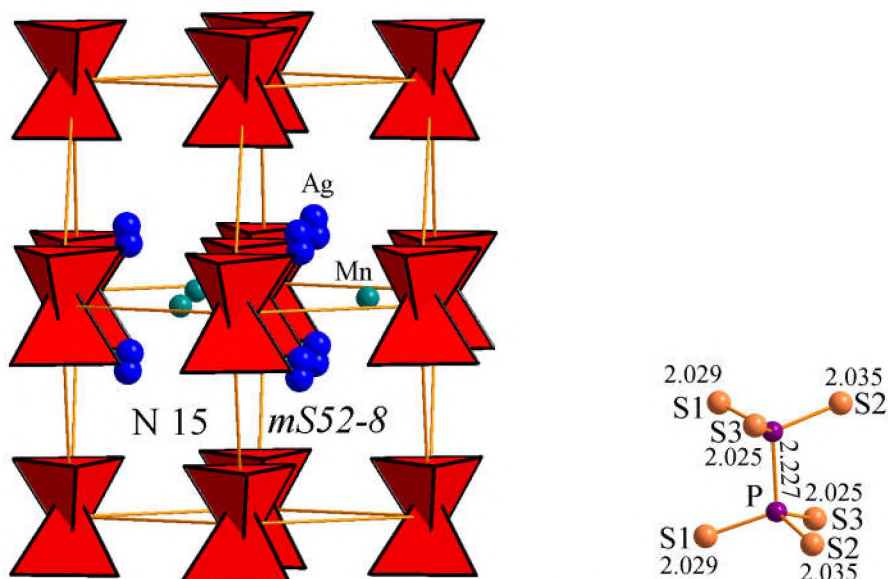


Рис. 251. Друге та найближче координаційне оточення і віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mS52-8$, 15

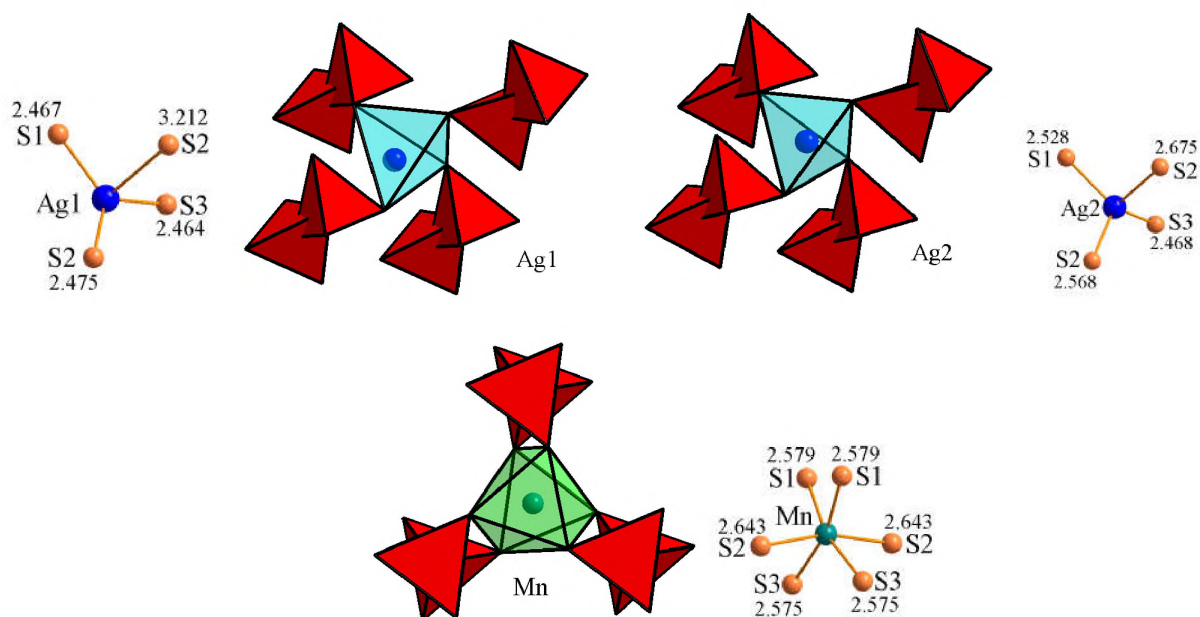


Рис. 252. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Ag^+ і Mn^{2+} у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, *mS52-8*, 15

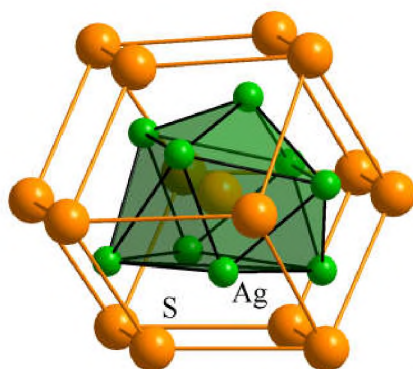


Рис. 253. Друге та найближче координаційне оточення атомів Сульфуру у структурі сполуки Ag_2S *rt, mP12*, 14

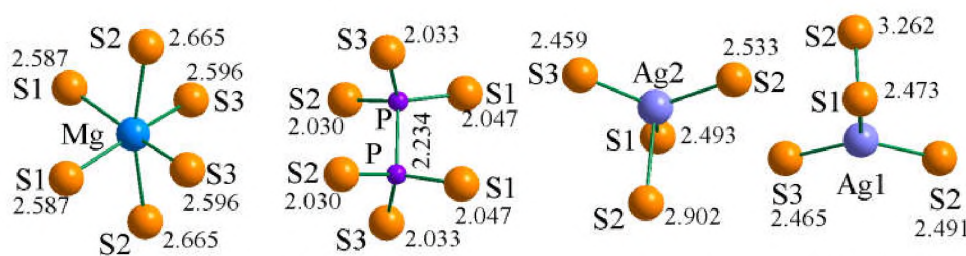


Рис. 254. Віддалі до катіонів Ag^+ і Mg^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{MgP}_2\text{S}_6$, *mS52-8*, 15

$\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, *mC60-15.86*, 15, f^7e ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$ (*mC60-15.86*, 15, f^7e , $a = 6.3475 \text{ \AA}$, $b = 10.952 \text{ \AA}$, $c = 13.3622 \text{ \AA}$, $\beta = 98.56^\circ$, $V = 918.58 \text{ \AA}^3$) [119] представлено на рис. 255. ДКО атомів аніонної групи має вигляд ромбододакедра (кубооктаедра +2) (рис. 256). НКО атомів аніонів утворює поліедр у формі тригональної призми з двома додатковими атомами проти базисних та трьома проти бокових граней. Йони Аргентуму Ag^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО і характеризуються НКО у формі тетраедра для йонів $\text{Ag}1^+$ та $\text{Ag}2^+$ (рис. 257) і деформованої тригональної біпіраміди для йонів $\text{Ag}3^+$. Йони Мангану Mn^{2+} в межах ДКО знаходяться в трикутній площині між аніонними групами і

формують НКО у вигляді октаедра. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mC60-15.86$, 15 наведено в табл. 51.

Кристалічну структуру сполуки $\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mC60-15.86$, 15 можна отримати зі структури аргентум (I), манган (II) гексасульфурдифосфату $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ (рис. 251) в результаті розщеплення однієї з позицій ПСТ, зайнятої катіонами Аргентуму.

Таблиця 51. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mC60-15.86$, 15

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ag1	8f	0.81	0.04740	0.08737	0.37790
Ag2	8f	0.13	0.04490	0.08910	0.41310
Ag3	8f	0.077	0.05800	0.09000	0.33100
Mn	4e	1	0	0.42220	1/4
P	8f	1	0.46937	0.25300	0.16547
S1	8f	1	0.56290	0.08770	0.11950
S2	8f	1	0.14750	0.10870	0.61940
S3	8f	1	0.15240	0.28120	0.12370

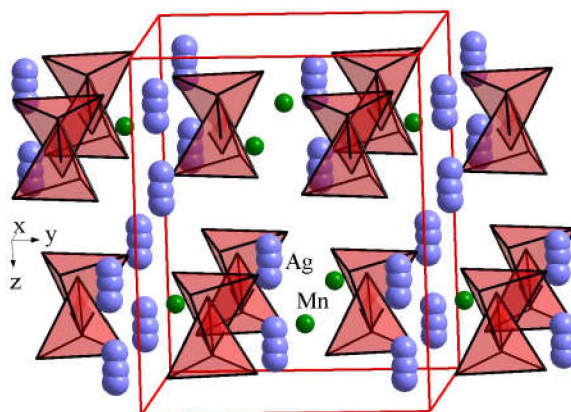


Рис. 255. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mC60-15.86$, 15

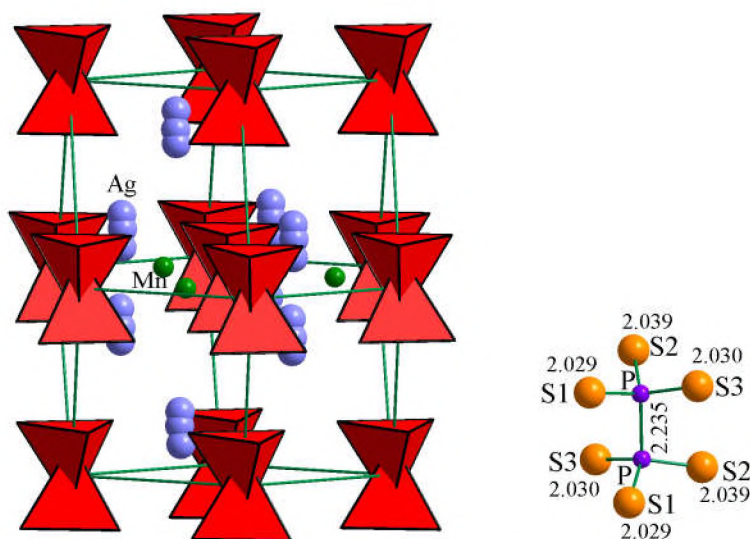


Рис. 256. ДКО та НКО атомів аніонів і віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mC60-15.86$, 15

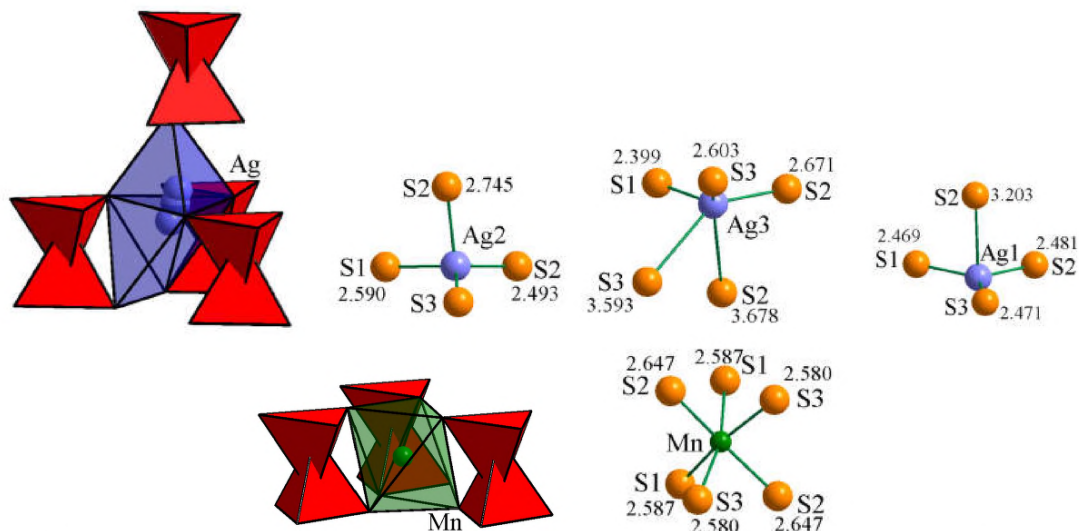


Рис. 257. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Ag^+ і Mn^{2+} у структурі сполуки $\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mC60-15.86$, 15

$\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15($C12/c1$), $f^8 a$ (K)

Аніонні групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$ ($mC68-24$, 15, $f^8 a$, $a = 12.975 \text{ \AA}$, $b = 8.3282 \text{ \AA}$, $c = 13.0568 \text{ \AA}$, $\beta = 102.94^\circ$, $V = 1375.07 \text{ \AA}^3$) [116] вирізняються серед структур інших гексахалькогендифосфатів металів – вони набувають форми не спарених тетраедрів, а октаедрів з атомів Селену, які центровані парами атомів Фосфору, що частково (на 25%) займають чотири положення правильних систем точок. Укладання поліедрів з атомів аніонів представлено на рис. 258, а просторове розташування пар P-P – на рис. 259а. Міжатомні віддалі в межах аніонної групи атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15 наведено на рис. 259b-і. ДКО атомів аніонної групи набуває вигляду кубооктаедра (рис. 260). НКО атомів аніонів має форму деформованого куба з йонів Цезію Cs^+ з двома додатковими йонами Паладію Pd^{2+} , які розташовані на несуміжних ребрах куба. Йони Цезію Cs^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та формують НКО у вигляді кубооктаедра. Йони Pd^{2+} характеризуються оточенням з пари аніонних груп в межах ДКО та НКО у формі чотирикутника (рис. 261). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15 наведено в табл. 52.

Кристалічну структуру сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15 можна представити як укладання аніонних груп атомів та йонів Цезію за мотивом структури типу CaF_2 (рис. 5), яку можна отримати в результаті кратного заміщення одного халькогенід-йону на аніонну групу атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі бінарного цезій халькогеніду, що належить до структурного типу CaF_2 з подальшим включенням йонів Паладію.

Таблиця 52. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cs	8f	1	0.36790	0.32600	0.36620
Pd	4a	1	0	0	0
P1	8f	0.25	0.08800	0.29300	0.27400
P2	8f	0.25	0.03100	0.28900	0.33800
P3	8f	0.25	0.02800	0.40400	0.21500
P4	8f	0.25	0.02600	0.18200	0.22600
Se1	8f	1	0.38880	0.03030	0.12760
Se2	8f	1	0.12780	0.06820	0.35960
Se3	8f	1	0.12370	0.31340	0.11180

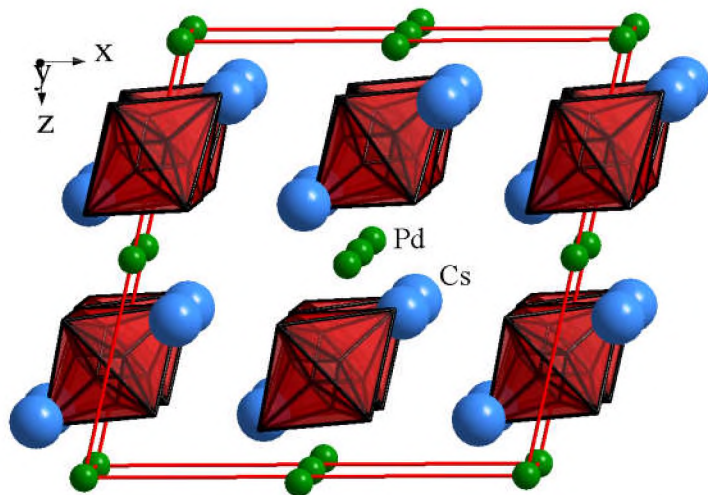


Рис. 258. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15

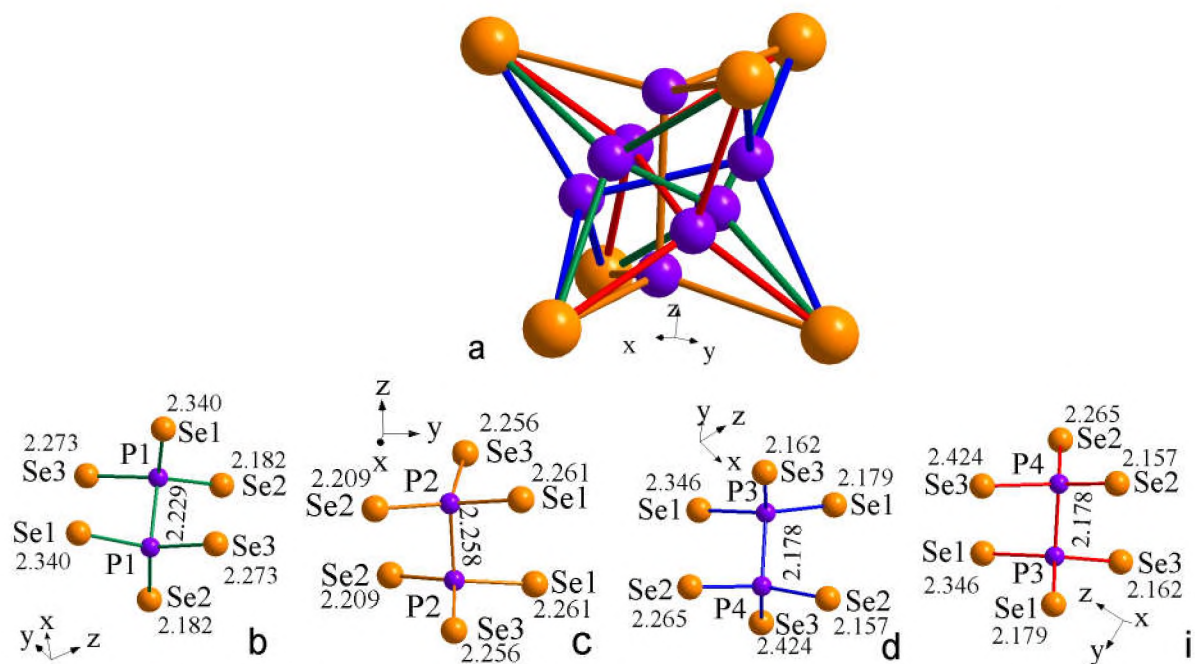


Рис. 259. Просторове розташування пар P-P та міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15

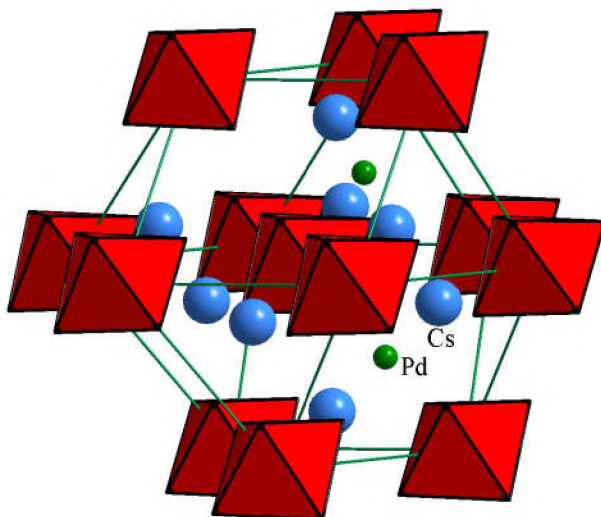


Рис. 260. ДКО і НКО атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15

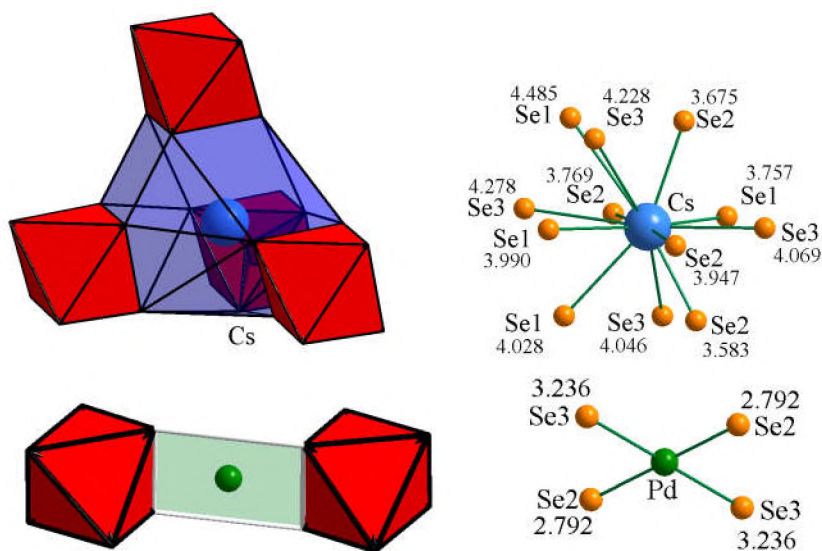


Рис. 261. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cs^+ і Pd^{2+} у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15

$\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, $mC88$, 15($C12/c1$), f^1 ($K+2$)

Структуру сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$ ($mC88$, 15, f^1 , $a = 6.295 \text{ \AA}$, $b = 10.866 \text{ \AA}$, $c = 26.5297 \text{ \AA}$, $\beta = 96.23^\circ$, $V = 1803.96 \text{ \AA}^3$) [117] можна представити як укладання поліедрів з аніонів у формі колон, які просторово розміщені під кутом 60° і займають вершини рівностороннього трикутника, який по чергово центрують йони Zn^{2+} і пари йонів Ag^+ . (рис. 262). ДКО атомів аніонної групи набуває вигляду ромбододекаедра (кубооктаедра +2). НКО атомів аніонів можна представити у формі тригональної призми з йонів Ag^+ з трьома додатковими йонами Zn^{2+} проти бокових граней. Йони Аргентуму займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та утворюють НКО у вигляді тетраедра (рис. 263), а йони Цинку знаходяться на межі двох порожнин в межах ДКО та формують НКО у вигляді октаедра (рис. 264). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, $mC88$, 15 наведено в табл. 53.

Кристалічна структура сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, $mC88$, 15 близькоспоріднена зі структурою сполуки $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mS52-8$, 15 (рис. 251) як за ДКО так і за НКО.

Таблиця 53. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, $mC88$, 15

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag1	8f	0.35940	0.10810	0.31230
Ag2	8f	0.39208	0.09010	0.44072
Zn	8f	0.11642	0.06794	0.62588
P1	8f	0.11510	0.25890	0.08290
P2	8f	0.13660	0.27160	0.16690
S1	8f	0.41590	0.28630	0.06370
S2	8f	0.33950	0.41280	0.18790
S3	8f	0.25140	0.10650	0.19310
S4	8f	0.09320	0.39300	0.44310
S5	8f	0.16170	0.30400	0.31340
S6	8f	0.00220	0.08890	0.06240

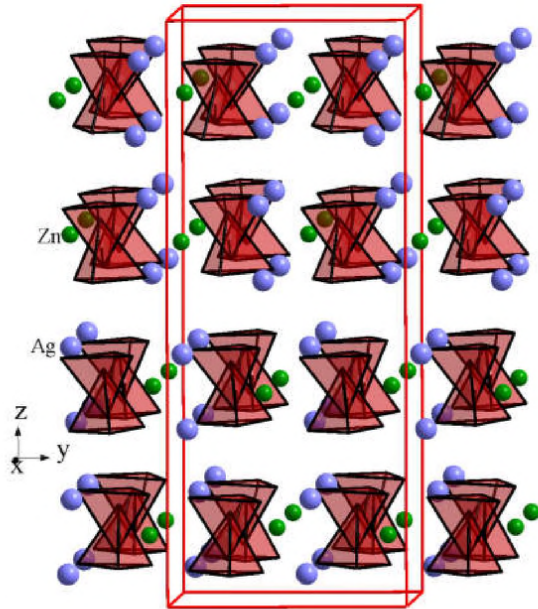


Рис. 262. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, *mC88*, 15

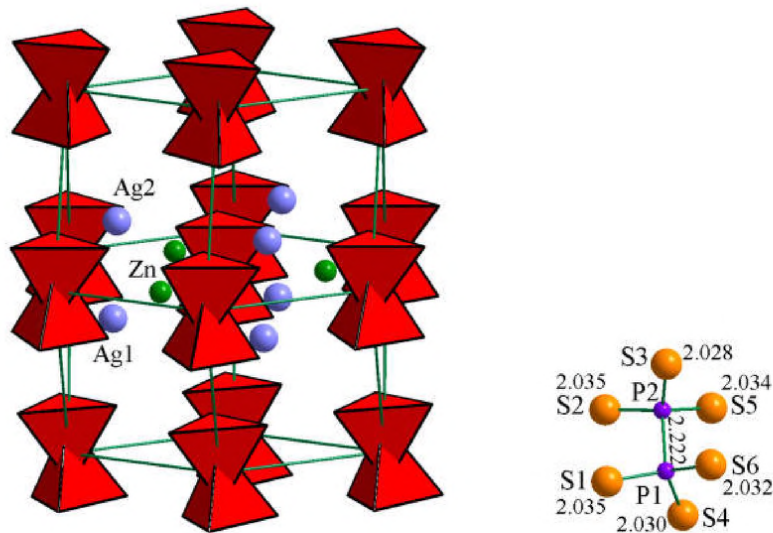


Рис. 263. ДКО і НКО та міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, *mC88*, 15

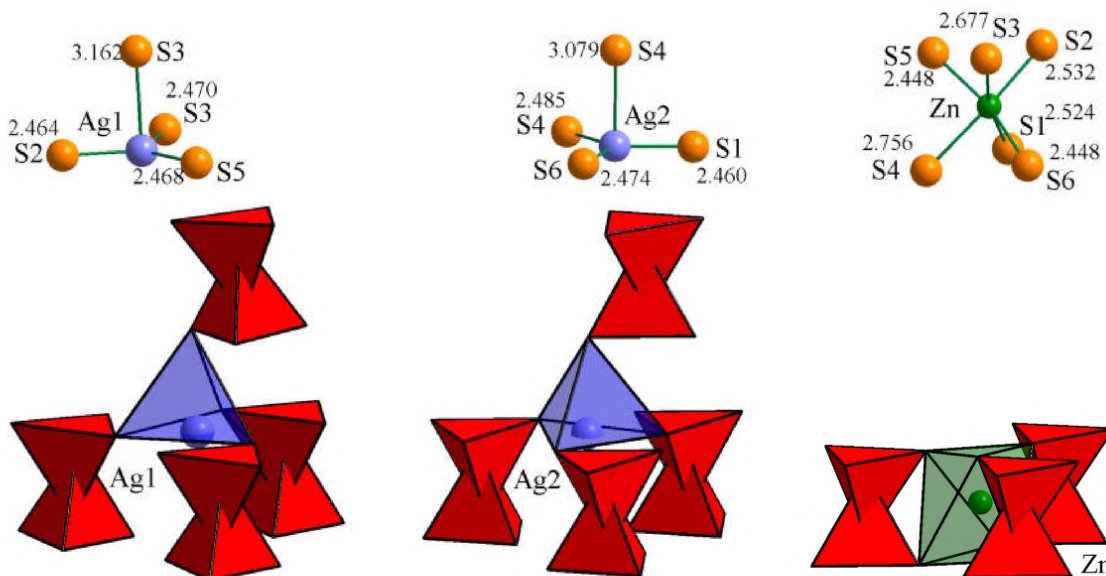


Рис. 264. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Ag^+ і Zn^{2+} у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, *mC88*, 15

$Ag_2ZnP_2S_6$, $mC104-16$, 15 ($C12/c1$), f^{13} ($K+2$)

Кристалічну структуру сполуки $Ag_2ZnP_2S_6$ ($mC104-16$, 15, f^{13} , $a = 6.2952 \text{ \AA}$, $b = 10.8660 \text{ \AA}$, $c = 26.2580 \text{ \AA}$, $\beta = 96.23^\circ$, $V = 1785.52 \text{ \AA}^3$) [120] можна розглядати як сплітований варіант структурного типу $Ag_2ZnP_2S_6$, $mC88$, 15. Координати атомів у структурі сполуки $Ag_2ZnP_2S_6$, $mC104-16$, 15 наведено в табл. 54. Укладання поліедрів з аніонів у структурі диаргентум, цинк гексасульфурдифосфату $Ag_2ZnP_2S_6$ $mC104-16$, 15 представлено на рис. 265. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді ромбододекаедра (кубооктаедра+2). НКО аніонних груп набуває форми тригональної призми зі сплітованих йонів Ag^+ з трьома додатковими йонами Zn^{2+} проти бокових граней (рис. 266). Йони Аргентуму Ag^+ характеризуються тетраедричним оточенням аніонних груп в межах ДКО та формують НКО у вигляді тетраедра, йони Цинку Zn^{2+} – трикутним оточенням та НКО у вигляді октаедра (рис. 267).

Кристалічну структуру сполуки $Ag_2ZnP_2S_6$, $mC104-16$, 15 можна представити як результат розщеплення окремих положень катіонів у структурі сполуки $Ag_2MnP_2S_6$, $mS52-8$, 15 (рис. 251).

Таблиця 54. Координати атомів у структурі сполуки $Ag_2ZnP_2S_6$, $mC104-16$, 15

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ag1	8f	0.325	0.14750	0.10990	0.19890
Ag1'	8f	0.675	0.13770	0.10730	0.18278
Ag2	8f	0.414	0.10290	0.08550	0.05116
Ag2'	8f	0.586	0.11100	0.09280	0.06456
Zn	8f	1	0.11640	0.43212	0.12582
P1	8f	1	0.38520	0.25890	0.41729
P2	8f	1	0.36370	0.27200	0.33298
S1	8f	1	0.08400	0.28620	0.43630
S2	8f	1	0.16080	0.41300	0.31225
S3	8f	1	0.50240	0.08880	0.06248
S4	8f	1	0.24820	0.10640	0.30683
S5	8f	1	0.40680	0.39300	0.05679
S6	8f	1	0.33830	0.30420	0.18661

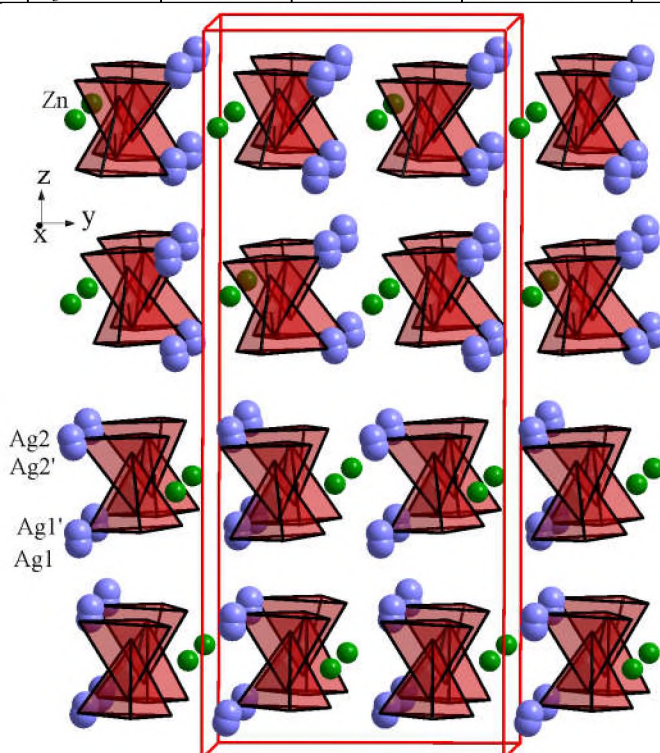


Рис. 265. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Ag_2ZnP_2S_6$, $mC104-16$, 15

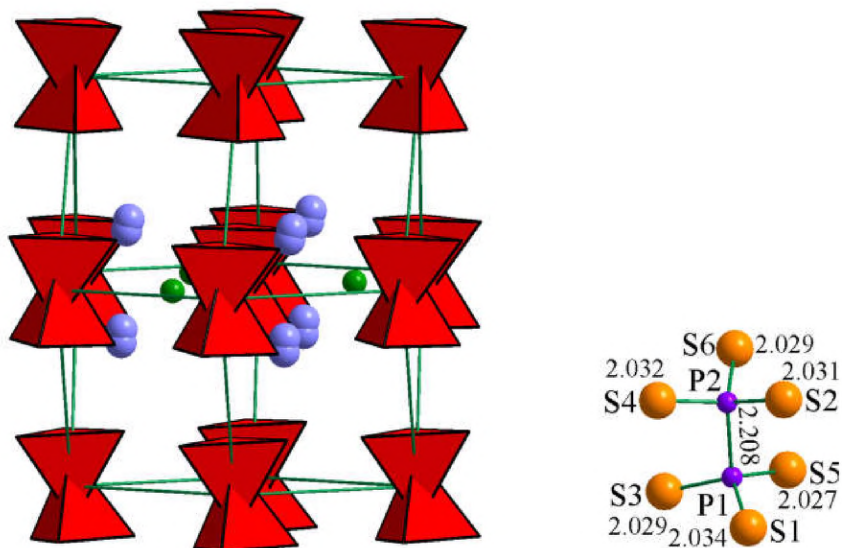


Рис. 266. ДКО і НКО та міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Ag_2ZnP_2S_6$, $mC104-16$, 15

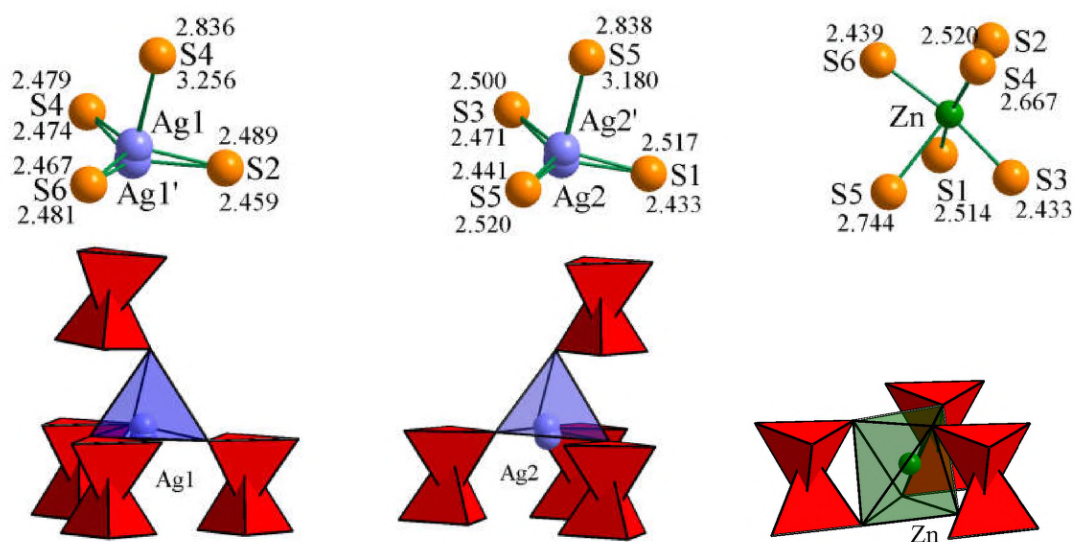


Рис. 267. Віддалі та координаційне оточення катіонів Ag^+ і Zn^{2+} у структурі сполуки $Ag_2ZnP_2S_6$, $mC104-16$, 15

$K_2FeP_2S_6$, $mP22$, 14, e^5a ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $K_2FeP_2S_6$ ($mP22,14, e^5a, a = 6.0622 \text{ \AA}, b = 12.172 \text{ \AA}, c = 8.5995 \text{ \AA}, \beta = 122.65^\circ, V = 534.26 \text{ \AA}^3$) [121] представлено на рис. 268. Координати атомів у структурі сполуки $K_2FeP_2S_6$, $mP22$, 14 наведено в табл. 55. ДКО атомів аніонної групи набуває вигляду кубооктаедра з двома додатковими атомами ($K+2$) (рис. 269). НКО атомів аніонів формується у вигляді деформованого куба з йонів Калію K^+ та Феруму Fe^{2+} . Йони Fe^{2+} характеризуються оточенням з пари аніонів в межах ДКО та НКО у вигляді октаедра з атомів Сульфуру, а йони K^+ знаходяться в октаедричних порожнинах в межах ДКО та мають НКО у вигляді дефектного (-1) кубооктаедра (рис. 270).

За ДКО та його наповненням кристалічна структура сполуки $K_2FeP_2S_6$, $mP22,14$ споріднена до структурних типів гексаселендифосфатів $TiBiP_2Se_6$, $mP80$, 14 (рис. 273) чи KYp_2Se_6 , $oP40$, 19 (рис. 152), для яких простежується мотив укладання фрагментів типу CaF_2 , (рис. 5).

Ізоструктурні сполуки:

Cs₂NiP₂S₆, *mP22*, 14, $a = 5.957 \text{ \AA}$, $b = 12.696 \text{ \AA}$, $c = 9.4185 \text{ \AA}$, $\beta = 125.54^\circ$, $V = 579.62 \text{ \AA}^3$ [122] (рис. 271);
Rb₂NiP₂S₆, *mP22*, 14, $a = 5.960 \text{ \AA}$, $b = 12.323 \text{ \AA}$, $c = 8.9821 \text{ \AA}$, $\beta = 124.14^\circ$, $V = 546.02 \text{ \AA}^3$ [122] (рис. 272);
K₂MnP₂Se₆, *mP22*, 14, $a = 6.5349 \text{ \AA}$, $b = 12.6960 \text{ \AA}$, $c = 8.8624 \text{ \AA}$, $\beta = 123.34^\circ$, $V = 614.30 \text{ \AA}^3$ [123] (рис. 273);
Cs₂MnP₂Se₆, *mP22*, 14, $a = 6.4761 \text{ \AA}$, $b = 13.0060 \text{ \AA}$, $c = 9.9979 \text{ \AA}$, $\beta = 127.21^\circ$, $V = 670.66 \text{ \AA}^3$ [123] (рис. 274);
Rb₂CdP₂Se₆, *mP22*, 14, $a = 6.640 \text{ \AA}$, $b = 12.729 \text{ \AA}$, $c = 9.4754 \text{ \AA}$, $\beta = 125.67^\circ$, $V = 650.61 \text{ \AA}^3$ [124] (рис. 275);
K₂MgP₂Se₆, *mP22*, 14, $a = 6.546 \text{ \AA}$, $b = 12.724 \text{ \AA}$, $c = 8.842 \text{ \AA}$, $\beta = 123.14^\circ$, $V = 616.66 \text{ \AA}^3$ [41] (рис. 276);
Rb₂MnP₂S₆, *mP22*, 14, $a = 6.157 \text{ \AA}$, $b = 12.308 \text{ \AA}$, $c = 9.085 \text{ \AA}$, $\beta = 124.44^\circ$, $V = 567.76 \text{ \AA}^3$ [125] (рис. 277).

Таблиця 55. Координати атомів у структурі сполуки K₂FeP₂S₆, *mP22*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
K	4e	0.31210	0.31819	0.03350
Fe	2a	0	0	0
P	4e	0.65221	0.03742	0.13111
S1	4e	0.45271	0.06924	0.25310
S2	4e	0.05839	0.42488	0.24634
S3	4e	0.78577	0.16755	0.05980

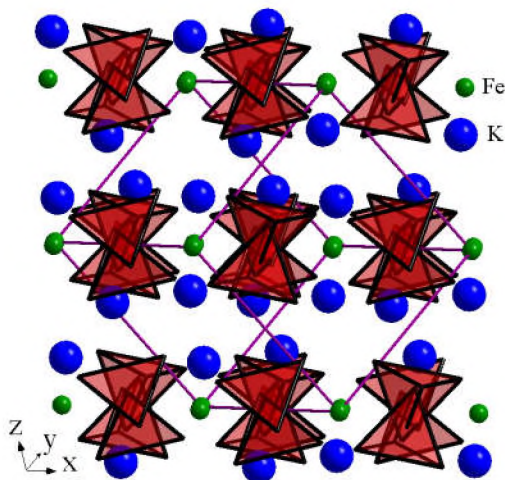


Рис. 268. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки K₂FeP₂S₆, *mP22*, 14

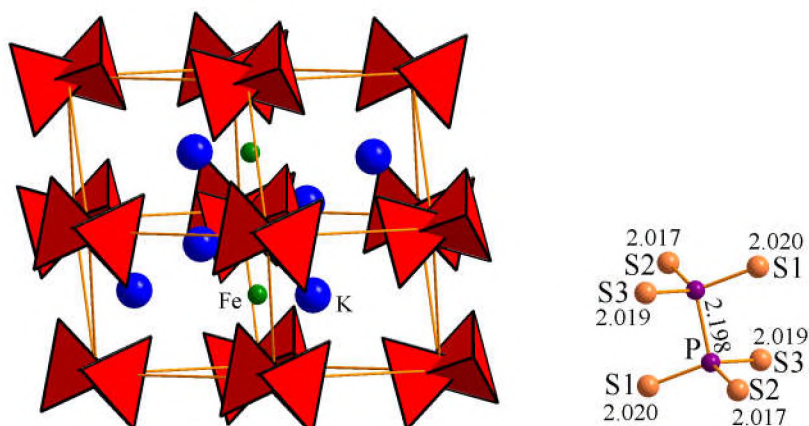


Рис. 269. Друге та найближче координаційне оточення і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів P₂S₆⁴⁻ у структурі сполуки K₂FeP₂S₆, *mP22*, 14

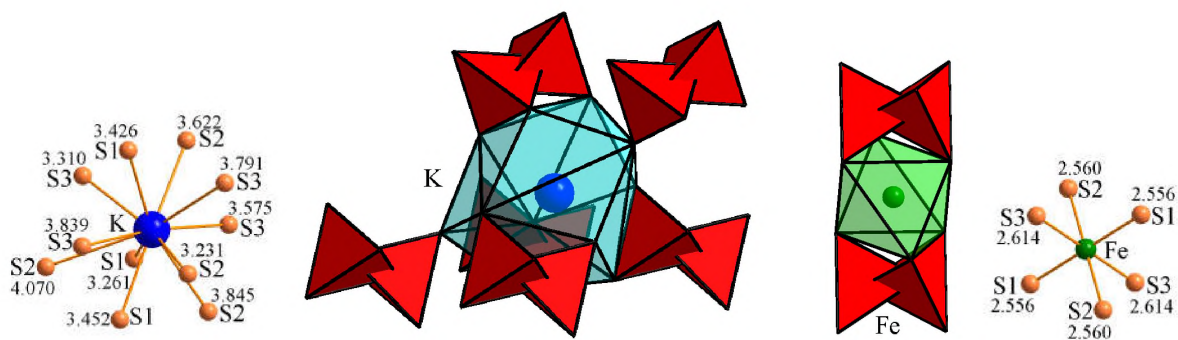


Рис. 270. Віддалі та координаційне оточення йонів K^+ і Fe^{2+} у структурі сполуки $K_2FeP_2S_6$, $mP22$, 14

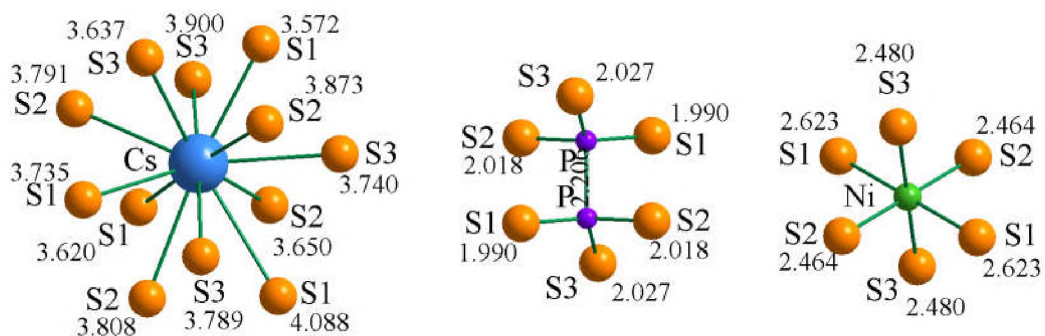


Рис. 271. Віддалі до катіонів Cs^+ і Ni^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Cs_2NiP_2S_6$, $mP22$, 14

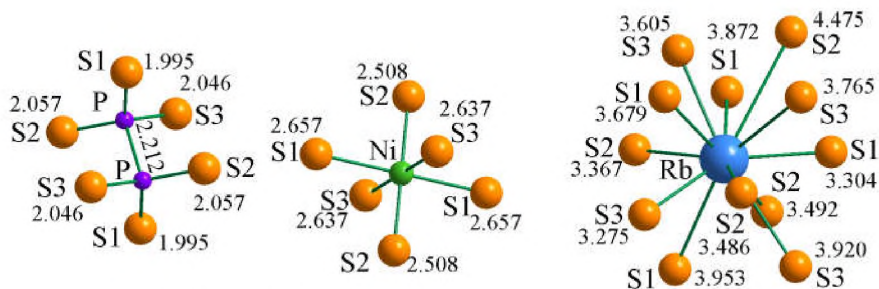


Рис. 272. Віддалі до катіонів Rb^+ і Ni^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Rb_2NiP_2S_6$, $mP22$, 14

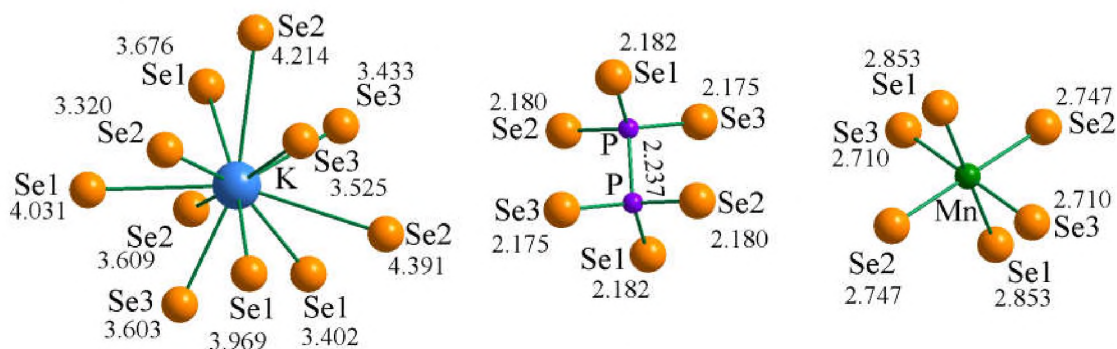


Рис. 273. Віддалі до катіонів K^+ і Mn^{2+} та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $K_2MnP_2Se_6$, $mP22$, 14

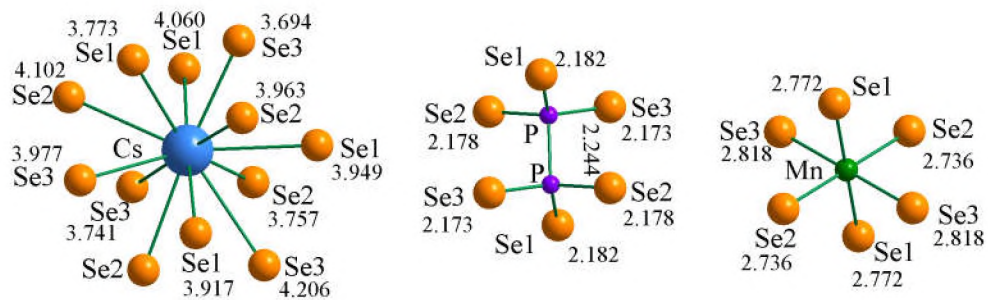


Рис. 274. Віддалі до катіонів Cs^+ і Mn^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{MnP}_2\text{Se}_6$, $mP22$, 14

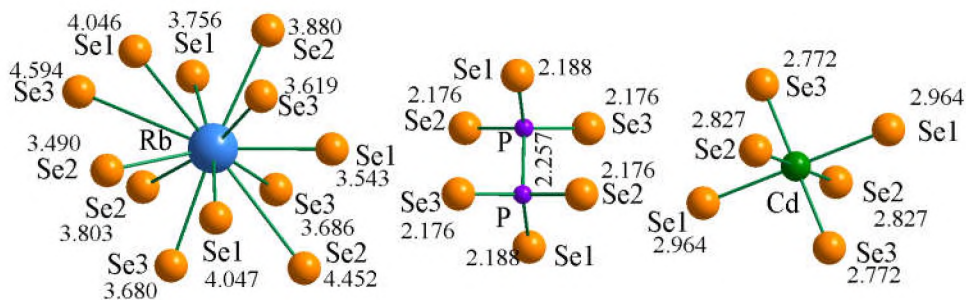


Рис. 275. Віддалі до катіонів Rb^+ і Cd^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{CdP}_2\text{Se}_6$, $mP22$, 14

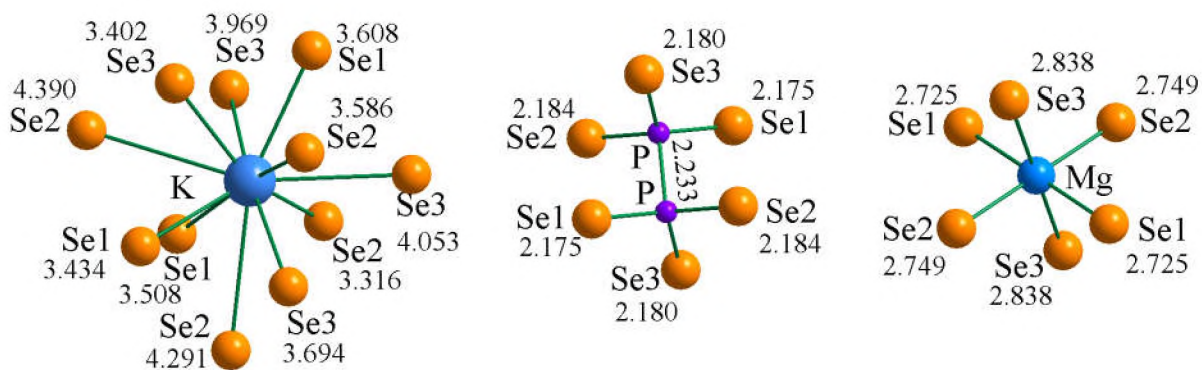


Рис. 276. Віддалі до катіонів K^+ і Mg^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{K}_2\text{MgP}_2\text{Se}_6$, $mP22$, 14

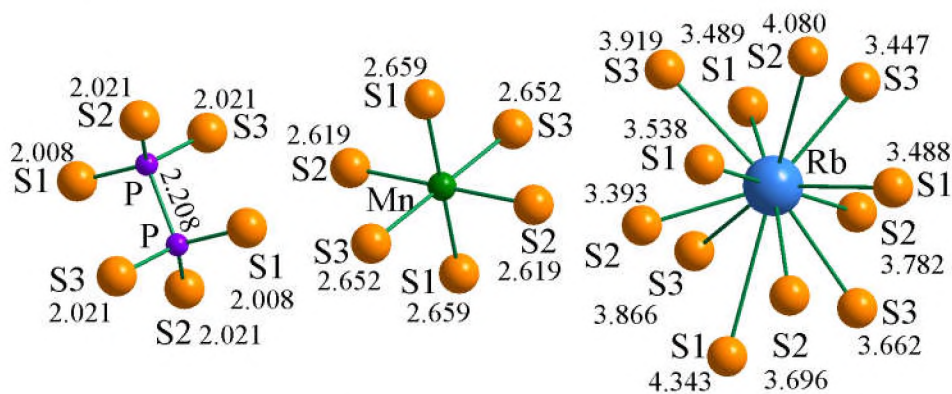


Рис. 277. Віддалі до катіонів Rb^+ і Mn^{2+} та між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mP22$, 14

$K_2HgP_2Se_6$, $mP44$, 14, e^{11} (K)+(K)

Укладання поліедрів з аніонів навколо пар P1-P1 та P2-P2 у структурі сполуки $K_2HgP_2Se_6$ ($mP44, 14, e^{11}$, $a = 13.031 \text{ \AA}$, $b = 7.308 \text{ \AA}$, $c = 14.167 \text{ \AA}$, $\beta = 110.63^\circ$, $V = 1262.62 \text{ \AA}^3$) [124] представлено на рис. 278. Координати атомів у структурі сполуки $K_2HgP_2Se_6$, $mP44$, 14 наведено в табл. 56. ДКО атомів аніонної групи має вигляд деформованого кубооктаедра (К) (рис. 279). НКО атомів аніонів утворюється у формі сильнодеформованого куба (октаедра з двома додатковими атомами проти протилежних граней). Йони Калію K^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді октаедра для $K1^+$ та тригональної призми з одним додатковим атомом проти бокової грані для $K2^+$ (рис. 280). Йони Меркурію Hg^{2+} оточені двома аніонами в межах ДКО та формують НКО у вигляді тетраедра.

За ДКО та НКО кристалічну структуру сполуки $K_2HgP_2Se_6$, $mP44$, 14 можна розглядати як результат зрощення фрагментів, характерних для структур з мотивом укладання поліедрів типу CaF_2 , (рис. 5): $TiBiP_2Se_6$, $mP80$, 14 (рис. 173), $K_2FeP_2S_6$, $mP22, 14$ (рис. 269) чи KYP_2Se_6 , $oP40$, 19 (рис. 152).

Таблиця 56. Координати атомів у структурі сполуки $K_2HgP_2Se_6$, $mP44$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
K1	4e	0.10130	0.55240	0.21520
K2	4e	0.39830	0.53760	0.12160
Hg	4e	0.24271	0.39325	0.47753
P1	4e	0.01920	0.11200	0.05920
P2	4e	0.53890	0.03600	0.08290
Se1	4e	0.09910	0.33130	0.00020
Se2	4e	0.11950	0.01140	0.20390
Se3	4e	0.14120	0.72060	0.44610
Se4	4e	0.40840	0.01120	0.14730
Se5	4e	0.34210	0.31160	0.35110
Se6	4e	0.61350	0.30210	0.10450

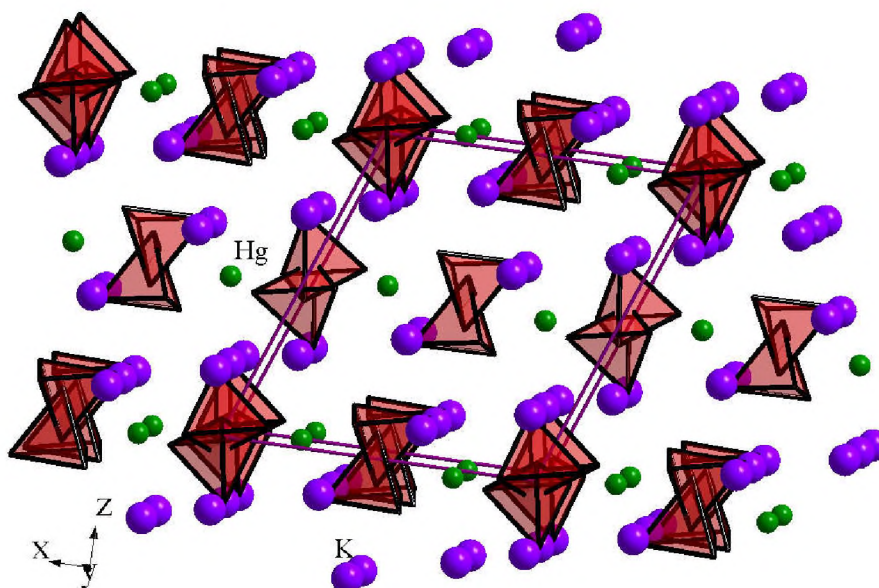


Рис. 278. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $K_2HgP_2Se_6$, $mP44$, 14

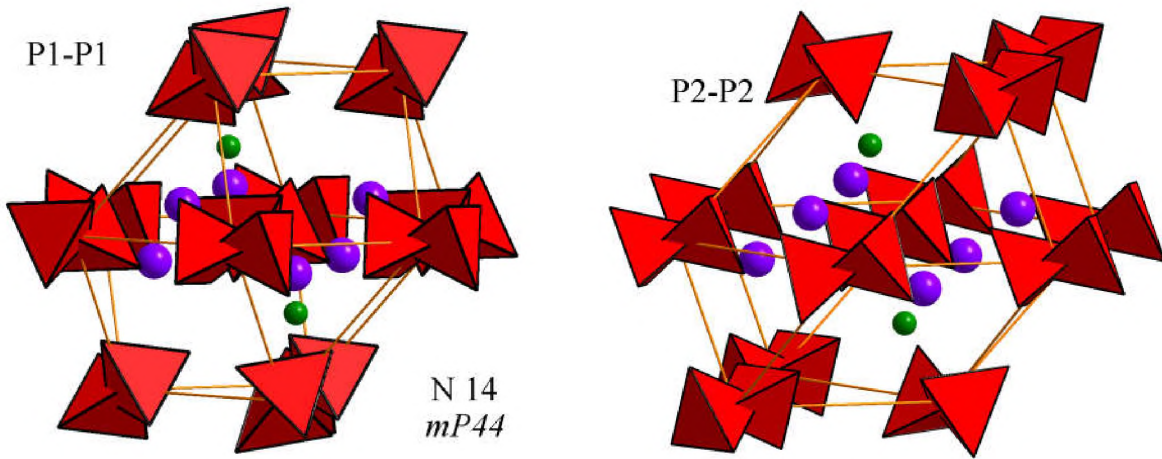


Рис. 279. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів у структурі сполуки $K_2HgP_2Se_6$, $mP44$, 14

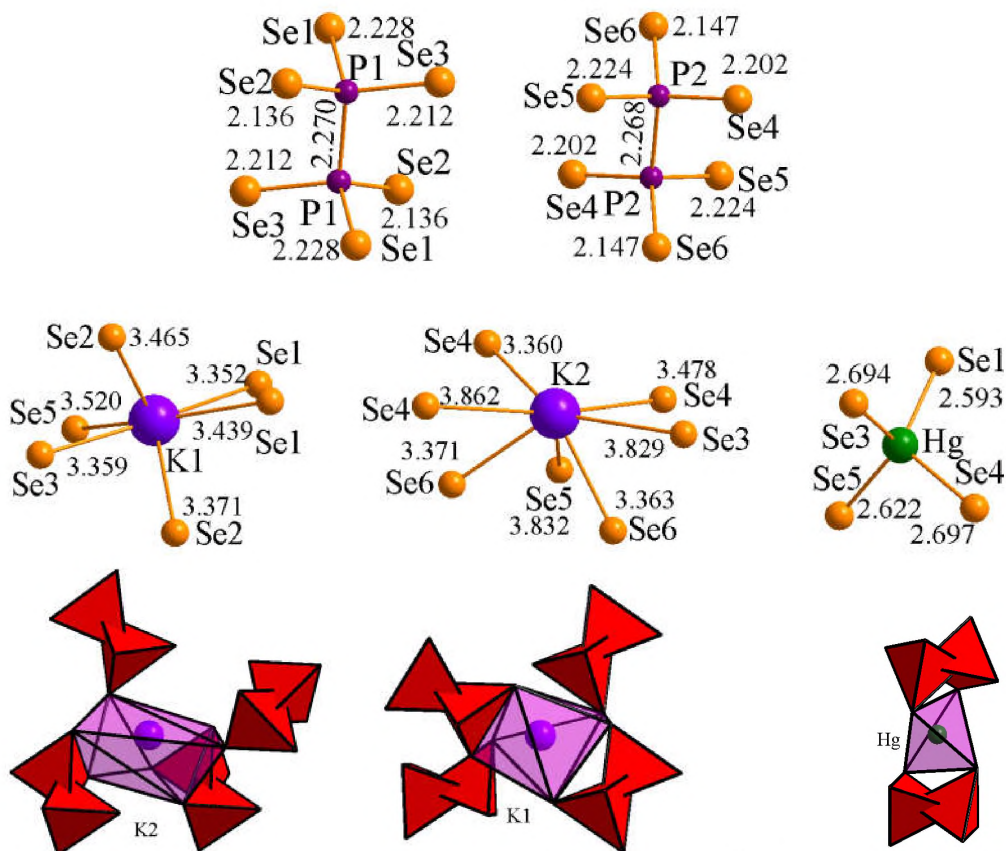


Рис. 280. Міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_2Se_6^{4-}$, координаційне оточення та віддалі до катіонів K^+ і Hg^{2+} у структурі сполуки $K_2HgP_2Se_6$, $mP44$, 14

$Cu_{0.4}Ce_{1.2}P_2Se_6$ ($Cu_{0.2}Ce_{0.6}PSe_3$), $mP44$ -3.176, 14, e^{11} (K)

Структура сполуки $Cu_{0.4}Ce_{1.2}P_2Se_6$ ($Cu_{0.2}Ce_{0.6}PSe_3$) ($mP44$ -3.176, 14, e^{11} , $a = 12.0410 \text{ \AA}$, $b = 7.6418 \text{ \AA}$, $c = 11.700 \text{ \AA}$, $\beta = 111.27^\circ$, $V = 1003.25 \text{ \AA}^3$) [74] формується із колон спарених тетраедрів аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$, які утворюють шари, по черговим поворотом поліедрів аніонної групи на 90° (рис. 281). ДКО атомів аніонної групи набуває вигляд кубооктаедра (рис. 282). НКО атомів аніонів формується у вигляді деформованого куба з йонів Церію з двома додатковими йонами Купруму. Йони Церію займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді тригональних призм з двома чи трьома додатковими атомами (рис. 283). Йони Купруму мають трикутне оточення з аніонних груп та НКО у

вигляді тетраедра. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP44-3.176$, 14 наведено в табл. 57.

Таблиця 57. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP44-3.176$, 14

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cu1	4e	0.405	0.06500	0.22240	0.21400
Ce2	4e	0.198	0.14370	0.11450	0.38520
Ce1	4e	1	0.65479	0.39277	0.40934
P1	4e	1	0.18980	0.61410	0.24570
P2	4e	1	0.31660	0.40050	0.24690
Se1	4e	1	0.07631	0.49145	0.33234
Se2	4e	1	0.11195	0.70214	0.05700
Se3	4e	1	0.20178	0.20691	0.12384
Se4	4e	1	0.69618	0.32098	0.14559
Se5	4e	1	0.55252	0.02295	0.31969
Se6	4e	1	0.40289	0.30430	0.43508

За формою ДКО та його наповненням кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 282) утворює ізотипний мотив до структурного типу $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68-24$, 15 (рис. 260). Основна відмінність між цими структурами є у формі аніонної групи атомів.

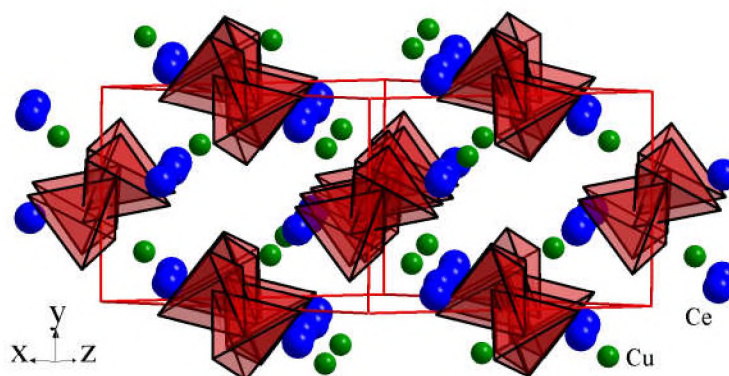


Рис. 281. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP44-3.176$, 14

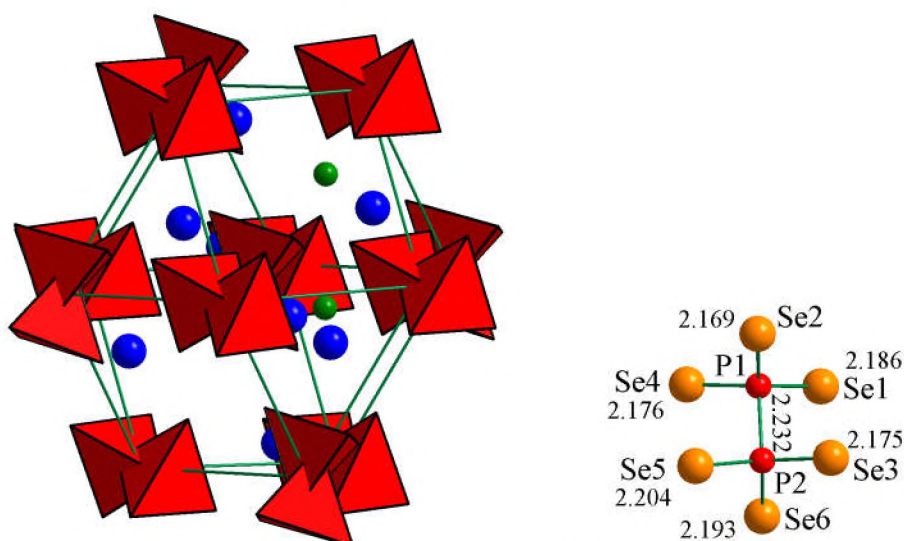


Рис. 282. Друге та найближче координаційне оточення і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP44-3.176$, 14

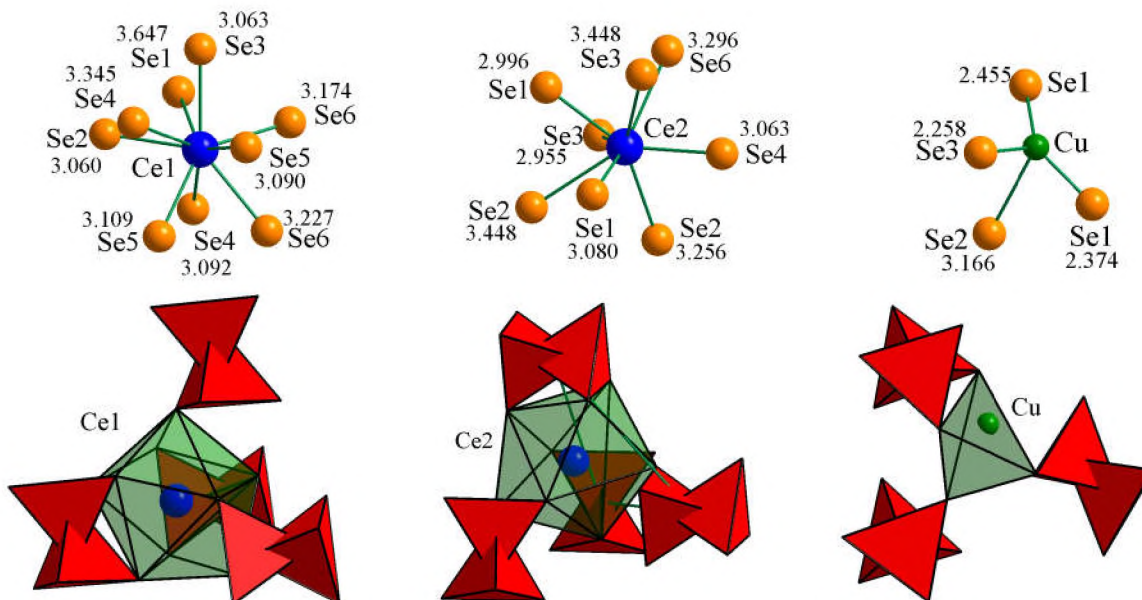


Рис. 283. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cu^+ і Ce^{3+} у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$, $mP44-3.176$, 14

$\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, $mC22$, $5(C121)$, c^4ba^2 ($K+2$)

Кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$ ($mC22$, 5, c^4ba^2 , $a = 5.926 \text{ \AA}$, $b = 10.917 \text{ \AA}$, $c = 6.718 \text{ \AA}$, $\beta = 104.40^\circ$, $V = 420.96 \text{ \AA}^3$) [126] можна представити як ряди спарених тетрадрів аніонних груп $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, розділених парою йонів Li^+ і Ni^{2+} , між якими знаходяться ряди з окремих йонів Літію Li^+ (рис. 284). ДКО атомів аніонної групи має вигляд ромбододекаедра (кубооктаедра +2) (рис. 285). НКО атомів аніонів утворює поліедр у формі гексагональної біпіраміди (октаедра з двома додатковими атомами). Йони Li^+ та Ni^{2+} знаходяться на межі двох порожнин, а йони Li^{2+} мають найближче оточення у вигляді чотирикутника в межах ДКО. Обидва сорти катіонів характеризуються октаедричним НКО (рис. 286). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, $mC22$, 5 наведено табл. 58.

НКО аніона можна розглядати як гексагональну біпіраміду, отриману в результаті деформаційних перетворень куба чи як сплющений октаедр з двома додатковими атомами проти протилежних граней. Тоді кристалічну структуру сполуки $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, $mC22$, 5 можна розглядати як результат включення двох додаткових катіонів у структуру сполуки $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $hR30$, 148 (рис. 26), чи результат деформаційних перетворень структурного типу $\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, $mP22$, 14 (рис. 269).

Таблиця 58. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, $mC22$, 5

Атом	ПСТ	x	y	z
Li1	2a	0	0.33440	0
Li2	2b	0	0.16720	1/2
Ni	2a	0	0	0
P	4c	0.55710	0.16720	0.17080
S1	4c	0.74810	0.33310	0.24790
S2	4c	0.25080	0.16720	0.24750
S3	4c	0.24810	0.50130	0.24790

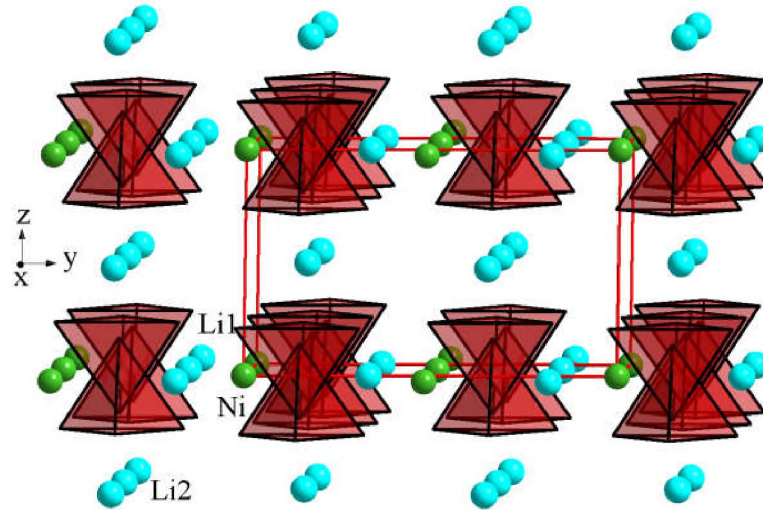


Рис. 284. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, $mC22$, 5

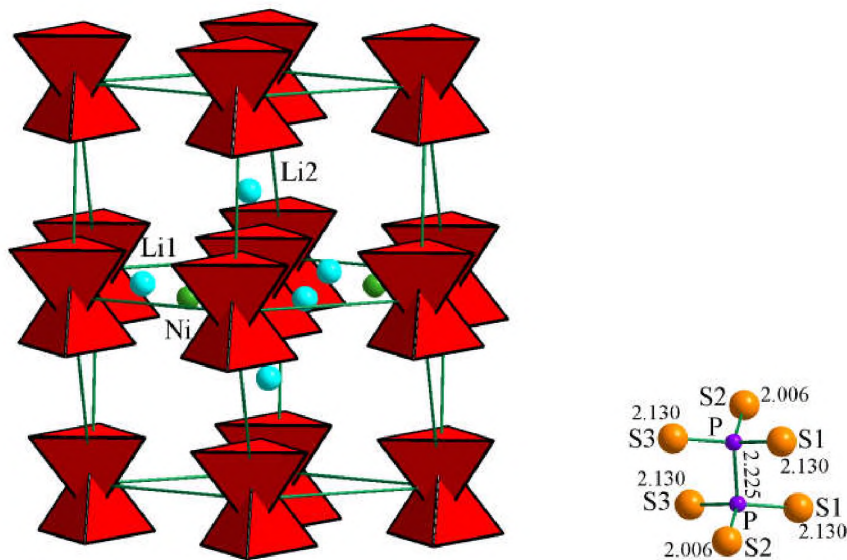


Рис. 285. ДКО і НКО і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, $mC22$, 5

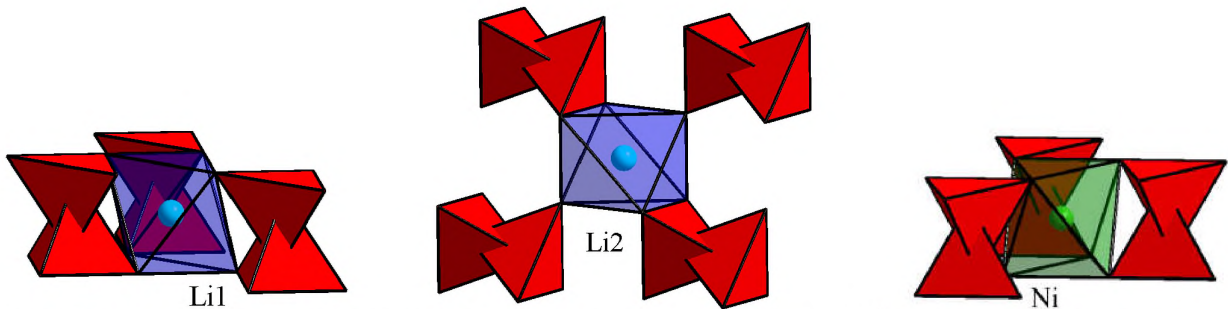
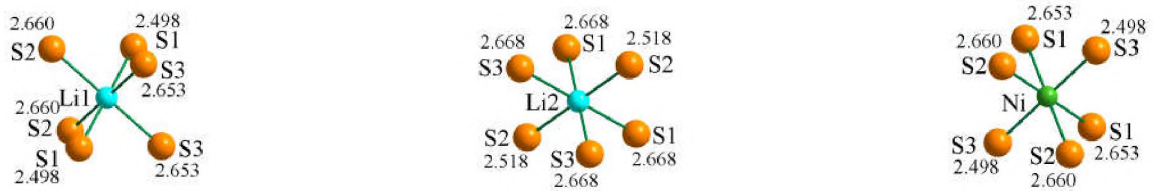


Рис. 286. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Li^+ і Ni^{2+} у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, $mC22$, 5

Сполуки складу $[2(M^{2x} + M^{2+}_{1-x})] [P_2X_6^{4-}]$

$Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3$, $mS28-8$, 12, j^2i^2g (K+2)

У структурі сполуки $Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3$ ($mS28-8$, 12, j^2i^2g , $a = 6.090 \text{ \AA}$, $b = 10.5398 \text{ \AA}$, $c = 6.815 \text{ \AA}$, $\beta = 107.11^\circ$, $V = 418.08 \text{ \AA}^3$) [127] можна виділити ряди спарених тетраедрів аніонних груп $P_2S_6^{4-}$, в яких кожний наступний поліедр є розвернутий на 90° , а катіони займають порожнини між ними. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки представлено на рис. 287. ДКО аніонів має вигляд кубооктаедра з двома додатковими атомами (K+2) (рис. 288). НКО атомів аніонів є у формі гофрованого за рахунок сплітованих йонів Купруму Cu^+ шестикутника з йонів Cu^+ та Mn^{2+} . Катіони знаходяться на межі двох порожнин в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді трикутника для йонів Cu^+ та октаедра для йонів Mn^{2+} (рис. 289). Координати атомів у структурі сполуки $Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3$, $mS28$, 12 наведено в табл. 59.

За ДКО та НКО атомів аніонної групи кристалічну структуру сполуки $Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3$ можна розглядати як споріднену з СТ $Fe_2P_2Se_6$, $hR30$, 148 (рис. 26) з врахуванням деформаційних перетворень.

Таблиця 59. Координати атомів у структурі сполуки $Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3$, $mS28$, 12

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cu	8j	0.12	0.07360	0.16710	0.23050
Mn	4g	0.846	0	0.16730	0
P	4i	1	0.55490	0	0.16860
S1	4i	1	0.26140	0	0.25040
S2	8j	1	0.24260	0.33990	0.25320

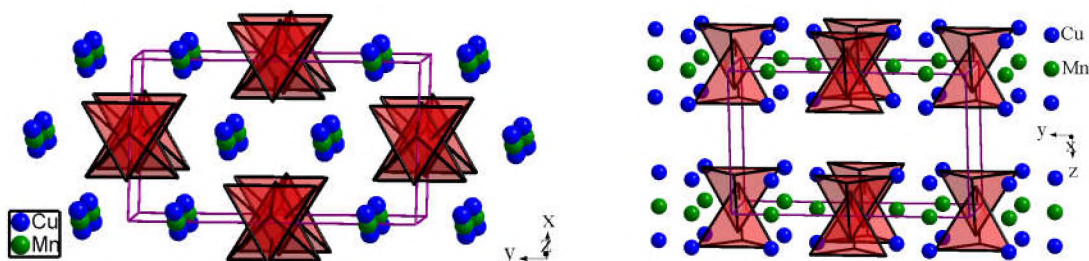


Рис. 287. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3$, $mS28$, 12

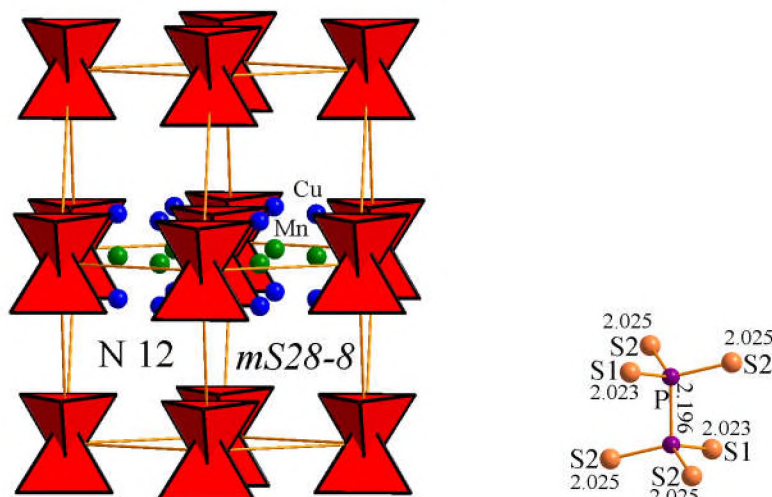


Рис. 288. Друге та найближче координаційне оточення і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3$, $mS28$, 12

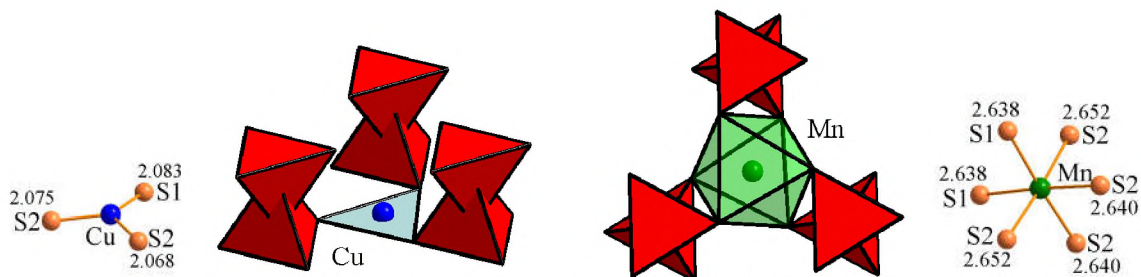


Рис. 289. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cu^+ і Mn^{2+} у структурі сполуки $\text{Cu}_{0.26}\text{Mn}_{0.87}\text{PS}_3$, $mS28$, 12

Сполуки складу $[4M^+][P_2X_6^{4-}]$

Сполуки можна розглядати як варіант ізовалентного кратного заміщення, що проходить за схемою: $M^{4+} \leftrightarrow 4M^+$ чи $2M^{2+} \leftrightarrow 4M^+$ або $M^+ + M^{3+} \leftrightarrow 4M^+$.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oC48$, $64(Cmca)$, gf^3e ($K+2$)

Кристалічна структура натрій гексаселендифосфату $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (Na_2PSe_3) ($oC48$, 64 , gf^3e , $a = 11.836 \text{ \AA}$, $b = 13.311 \text{ \AA}$, $c = 8.061 \text{ \AA}$, $V = 1270.00 \text{ \AA}^3$) [128] формується з рядів спарених тетрадрів аніонних груп, розділених як у горизонтальному, так і у вертикальному напрямках катіонами Натрію (рис. 290). ДКО атомів аніонної групи має вигляд ромбододекаедра (кубооктаедра +2), НКО – куба (рис. 291). Йони $\text{Na}1^+$ знаходяться між двома аніонами в межах ДКО та характеризуються НКО у формі октаедра (рис. 292), а йони $\text{Na}2^+$ вирізняються трикутним оточенням аніонів в межах ДКО та НКО у вигляді тригональної призми. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oC48$, 64 наведено в табл. 60.

Кристалічну структуру сполуки $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oC48$, 64 можна розглядати як похідну від структури сполуки $\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, $mP22,14$ (рис. 269), яка утворюється за рахунок включення двох додаткових катіонів у вихідну структуру. Обидва структурні типи формуються за мотивом укладання фрагментів структури типу CaF_2 (рис. 5).

Таблиця 60. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oC48$, 64

Атом	ПСТ	x	y	z
Na1	8e	1/4	0.02820	1/4
Na2	8f	0	0.31440	0.15550
P1	8f	0	0.07761	0.05380
Se1	16g	0.34736	0.34641	0.03263
Se2	8f	0	0.05251	0.32168

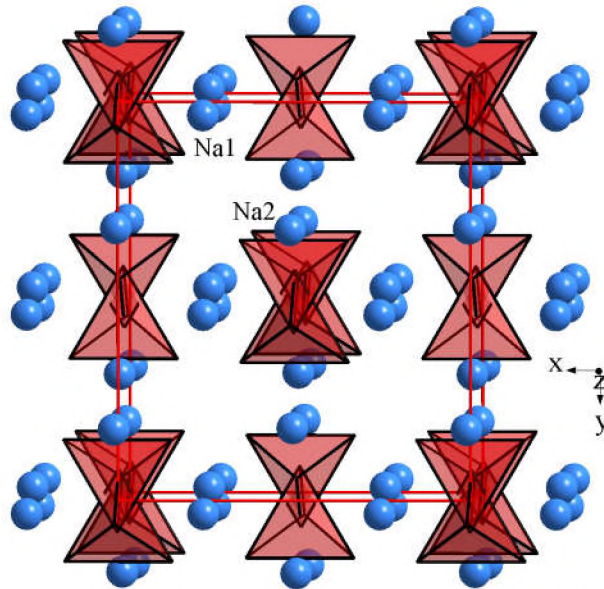


Рис. 290. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oC48$, 64

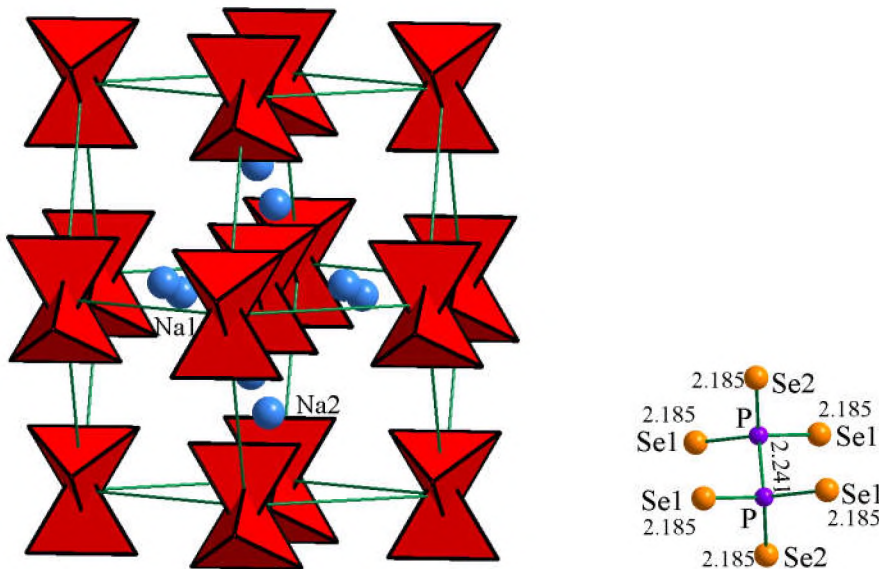


Рис. 291. ДКО і НКО та міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oC48$, 64

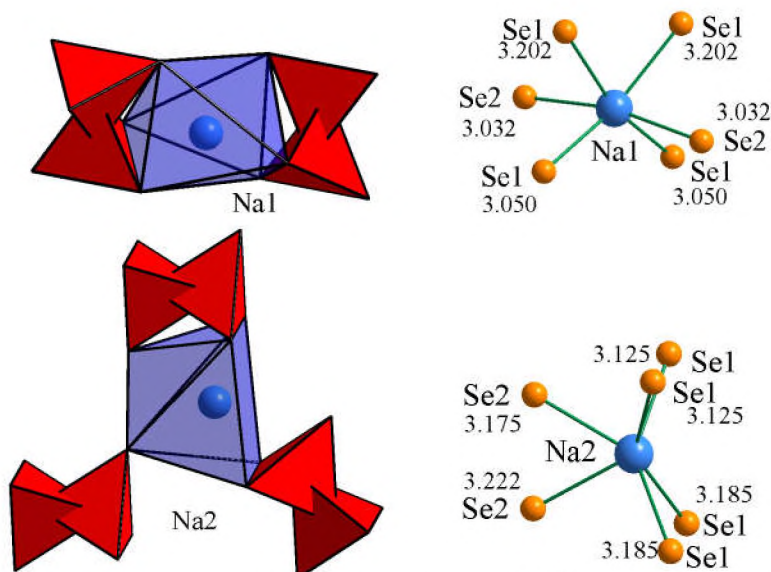


Рис. 292. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Na^+ у структурі сполуки $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oC48$, 64

$Tl_4P_2S_6$ (Tl_2PS_3), *oP96*, 61 (*Pbca*), c^{12} (Γ)

Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $Tl_4P_2S_6$ (Tl_2PS_3) (*oP96*, 61, c^{12} , $a = 11.410 \text{ \AA}$, $b = 16.366 \text{ \AA}$, $c = 13.321 \text{ \AA}$, $V = 2487.51 \text{ \AA}^3$) [129] представлено на рис. 293. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра (рис. 294), а НКО – у вигляді октаедра з додатковим атомом. Йони Талію Tl^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО (рис. 295). НКО для катіонів має форму тригональної призми: з одним для $Tl3^+$, двома – для $Tl1^+$ і $Tl4^+$ та трьома додатковими атомами проти бокових граней для $Tl2^+$. Координати атомів у структурі сполуки $Tl_4P_2S_6$, *oP96*, 61 наведено в табл. 61.

Гексагональний аналог кубооктаедра (вюрцитна аніонна підгратка), де йони металічного компонента утворюють октаедричне з одним додатковим атомом оточення, можна виділити в структурі сполуки $HfNi_{0,36}S_2$ (*mS10*, 12 (*C2/m*), i^2a , $a = 6.27 \text{ \AA}$, $b = 3.62 \text{ \AA}$, $c = 5.821 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$) (рис. 296) [130]. Йони Гафнію центрують чотирикутні, а йони Нікелю – трикутні грані ДКО. Кристалічну структуру сполуки $Tl_4P_2S_6$ (Tl_2PS_3), *oP96*, 61 можна розглядати як результат ієрархічного заміщення йонів S^{2-} у структурі типу $HfNi_{0,36}S_2$ на аніонні групи $P_2S_6^{4-}$.

Таблиця 61. Координати атомів у структурі сполуки $Tl_4P_2S_6$, *oP96*, 61

Атом	ПСТ	x	y	z
Tl1	8c	0.38780	0.43158	0.05579
Tl2	8c	0.34650	0.19388	0.25889
Tl3	8c	0.09760	0.04970	0.33188
Tl4	8c	0.07980	0.31831	0.06580
P1	8c	0.20790	0.37660	0.35070
P2	8c	0.25700	0.13070	0.01230
S1	8c	0.10740	0.12920	0.09310
S2	8c	0.36680	0.37480	0.28060
S3	8c	0.11560	0.27500	0.31930
S4	8c	0.34350	0.23720	0.02760
S5	8c	0.12500	0.48370	0.33160
S6	8c	0.35890	0.03320	0.03960

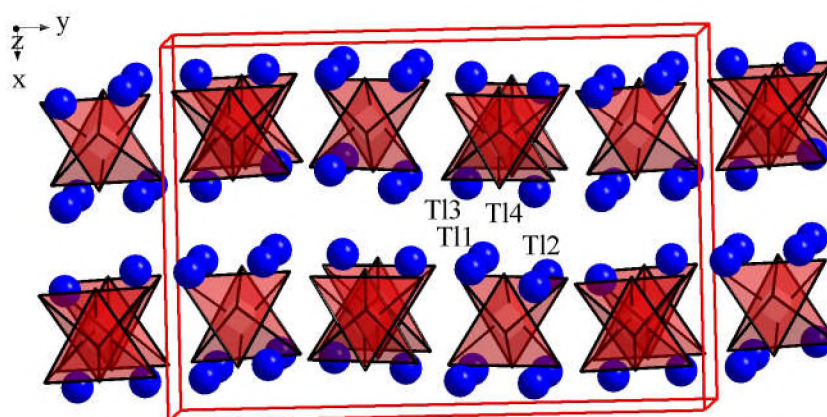


Рис. 293. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $Tl_4P_2S_6$, *oP96*, 61

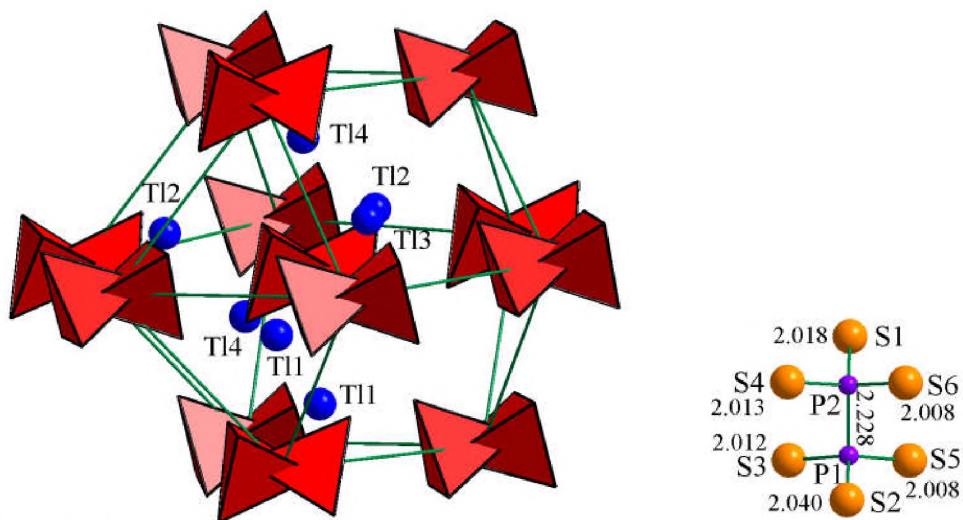


Рис. 294. ДКО і НКО атомів аніонів та міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Tl_4P_2S_6$, *oP96*, 61

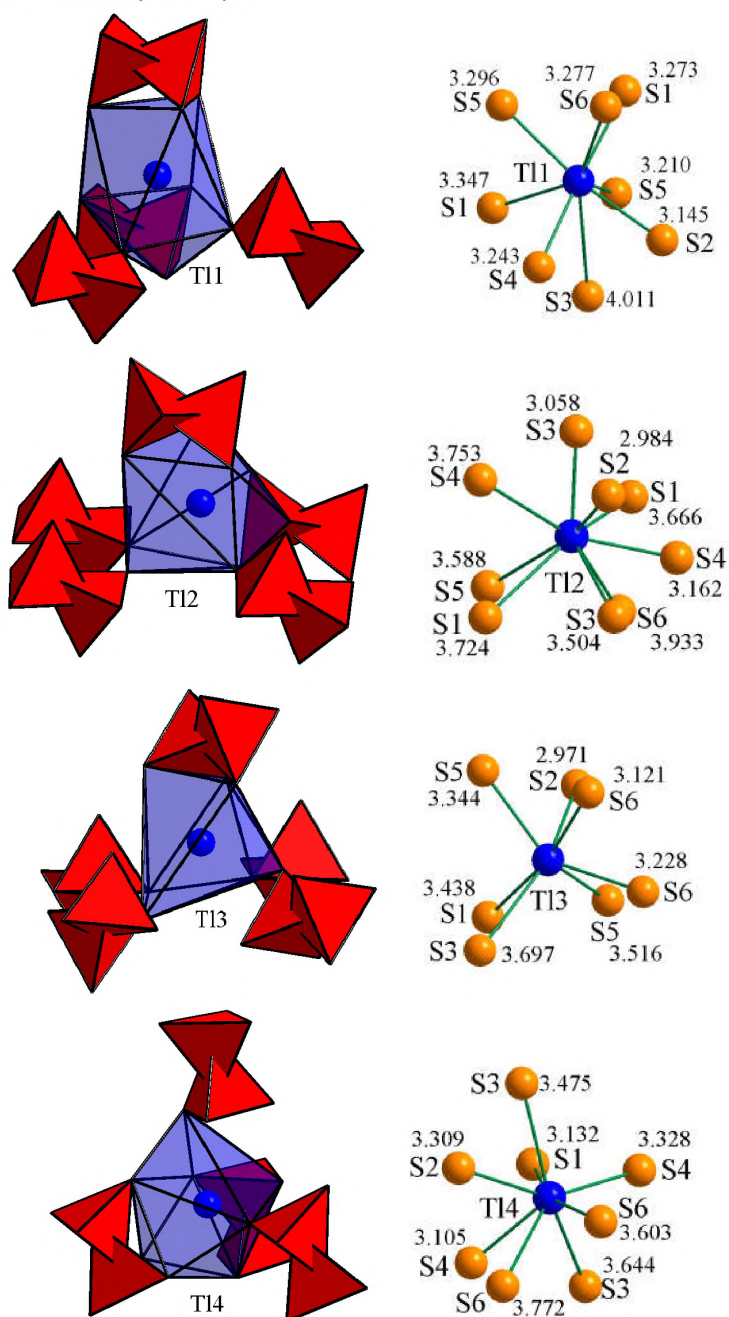


Рис. 295. Найближче координаційне оточення та віддалі до катіонів Tl^+ у структурі сполуки $Tl_4P_2S_6$, *oP96*, 61

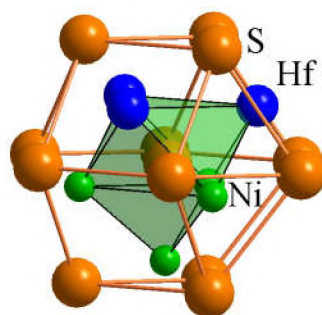


Рис. 296. ДКО та НКО для атомів Сульфуру в структурі сполуки $\text{HfNi}_{10,36}\text{S}_2$, $mS10$, 12

$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oP48$, 19, a^{12} ($K+2$)

Спарені тетраедри аніонних груп у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ ($oP48, 19$, a^{12} , $a = 6.585 \text{ \AA}$, $b = 11.598 \text{ \AA}$, $c = 14.169 \text{ \AA}$, $V = 1082.13 \text{ \AA}^3$) [131] утворюють злегка гофровані ряди за рахунок неоднакового нахилу всіх поліедрів (рис. 297). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oP48$, 19 наведено в табл. 62. Утворені порожнини поміж аніонів займають катіони Ag^+ . ДКО аніонів можна представити у формі деформованого ромбододекаедра (рис. 298). Катіони утворюють поліедри у вигляді дефектного (-2) кубооктаедра. В межах ДКО йони $\text{Ag}1^+$ і $\text{Ag}3^+$ зміщені в сторону тетрагональних порожнин, а йони $\text{Ag}4^+$ – в сторону октаедричних порожнин. В межах відповідних порожнин $\text{Ag}1^+$ і $\text{Ag}2^+$ знаходяться на ребрах, а йони $\text{Ag}3^+$ і $\text{Ag}4^+$ на гранях та контактують (віддалі в межах суми йонних радіусів Ag^+ та Se^{2-}) з чотирма атомами Селену. Йони $\text{Ag}1^+$ і $\text{Ag}2^+$ є в оточенні пари аніонів, а $\text{Ag}3^+$ і $\text{Ag}4^+$ – трикутному оточенні (рис. 299).

Таблиця 62. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $oP48$, 19

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag1	4a	0.40640	0.13260	0.11280
Ag2	4a	0.08390	0.12860	0.61800
Ag3	4a	0.01600	0.30290	0.11800
Ag4	4a	0.19680	0.20670	0.36200
P1	4a	0.08200	0.49620	0.45690
P2	4a	0.12400	0.52340	0.29750
Se1	4a	0.12060	0.51200	0.02140
Se2	4a	0.59870	0.35920	0.01070
Se3	4a	0.42820	0.17360	0.53120
Se4	4a	0.31290	0.37900	0.24450
Se5	4a	0.18030	0.01520	0.26420
Se6	4a	0.72310	0.18950	0.21990

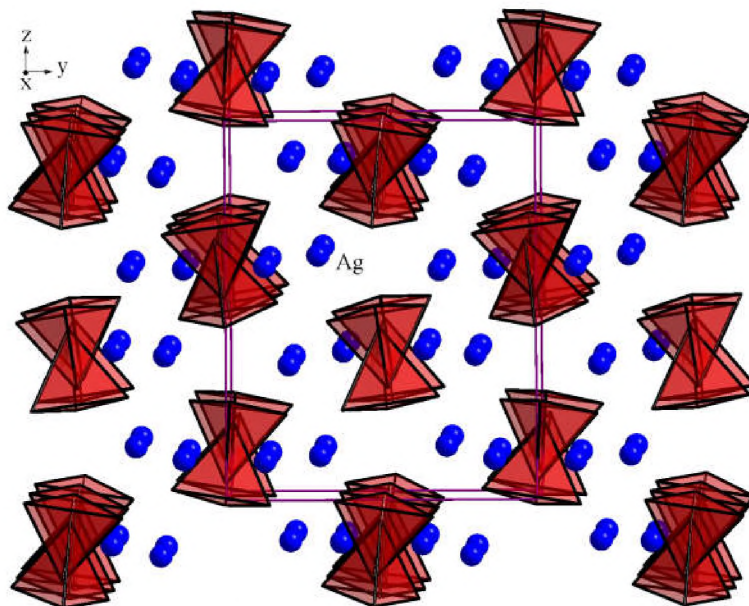


Рис. 297 Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, *oP48*, 19

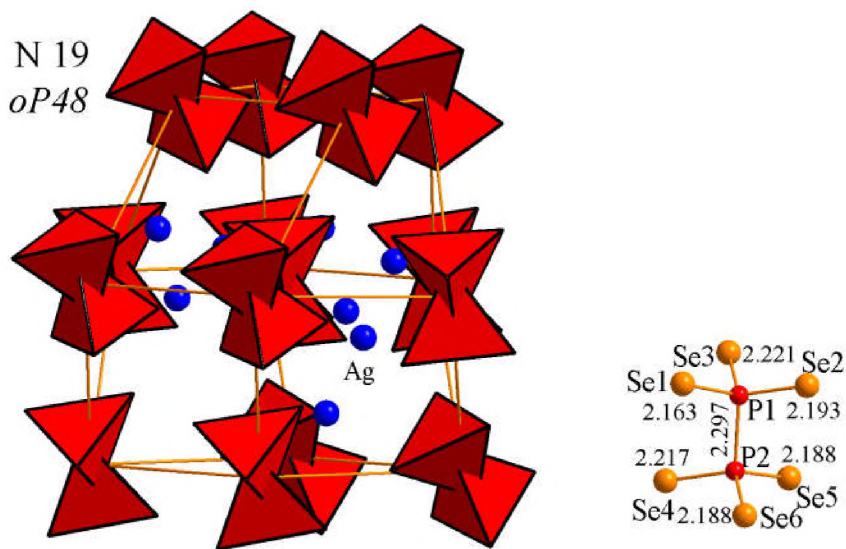


Рис. 298. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, *oP48*, 19

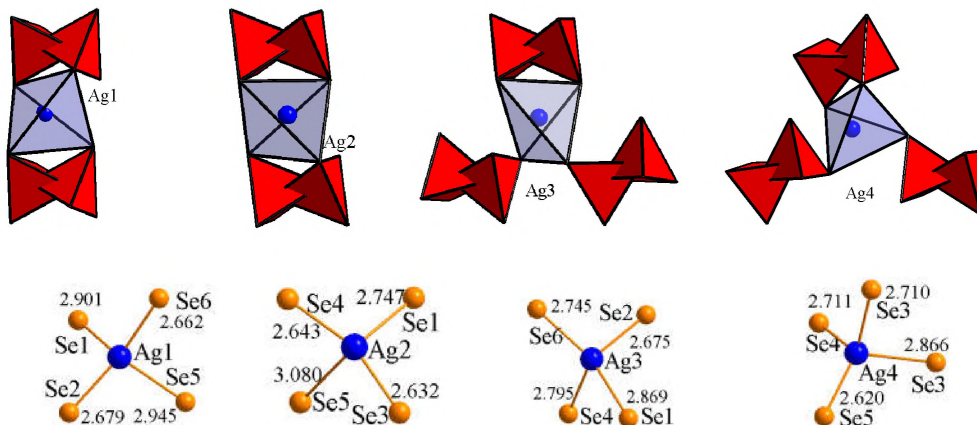


Рис. 299. Координаційне оточення та віддалі до йонів Ag^+ у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, *oP48*, 19

$Tl_2Cu_2P_2Se_6$, $mP24$, 14, e^6 (K+2)

Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $Tl_2Cu_2P_2Se_6$ ($mP24,14$, e^6 , $a = 7.4940 \text{ \AA}$, $b = 9.2830 \text{ \AA}$, $c = 11.3283 \text{ \AA}$, $\beta = 131.21^\circ$, $V = 592.85 \text{ \AA}^3$) [108] представлено на рис. 300. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді кубооктаедра з двома додатковими атомами (K+2). НКО атомів аніонів приймає форму октаедра з двома додатковими атомами проти протилежних граней (рис. 301). Йони Талію Tl^+ займають тетраєдричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді куба з двома додатковими йонами проти протилежних граней (K-2). Йони Купруму Cu^+ оточені двома аніонами та формують НКО у вигляді трикутника (рис. 302). Координати атомів у структурі сполуки $Tl_2Cu_2P_2Se_6$, $mP24$, 14 наведено в табл. 63.

Кристалічну структуру сполуки $Tl_2Cu_2P_2Se_6$, $mP24,14$ (рис. 301) можна розглядати як результат включення додаткових катіонів у структуру сполуки $Hg_2P_2Se_6$, $mS40$, 15 (рис. 45), яка, в свою чергу, характеризується укладанням фрагментів за мотивом HgS rt , $hP6$, 152 (рис. 47).

Ізоструктурна сполука:

$CsAgPSe_3$, $mP24$, 14, $a = 6.8070 \text{ \AA}$, $b = 12.5170 \text{ \AA}$, $c = 10.3150 \text{ \AA}$, $\beta = 125.29^\circ$, $V = 717.36 \text{ \AA}^3$ [123] (рис. 303).

Таблиця 63. Координати атомів у структурі сполуки $Tl_2Cu_2P_2Se_6$, $mP24$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Tl	4e	0.04701	0.52251	0.75911
Cu	4e	0.68289	0.33285	0.76892
P	4e	0.4990	0.6014	0.5701
Se1	4e	0.4861	0.52901	0.81221
Se2	4e	0.75596	0.21625	0.00315
Se3	4e	0.73848	0.2746	0.50331

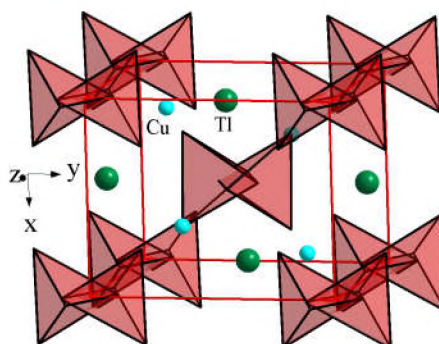


Рис. 300. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $Tl_2Cu_2P_2Se_6$, $mP24$, 14

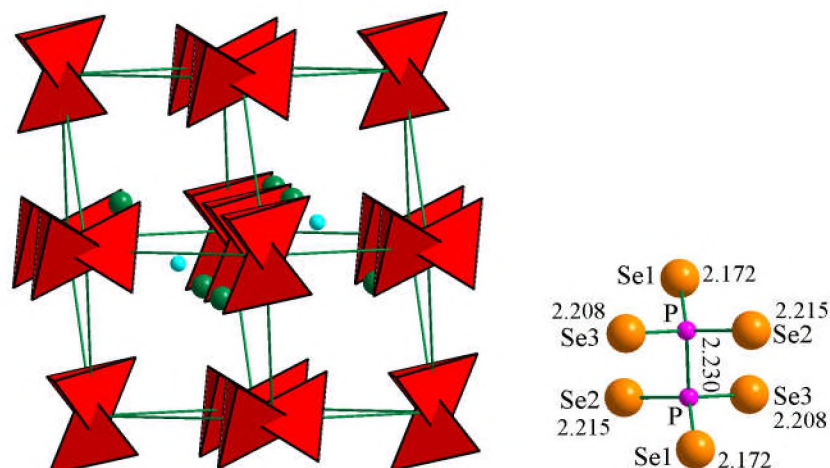


Рис. 301. ДКО та НКО атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Tl_2Cu_2P_2Se_6$, $mP24$, 14

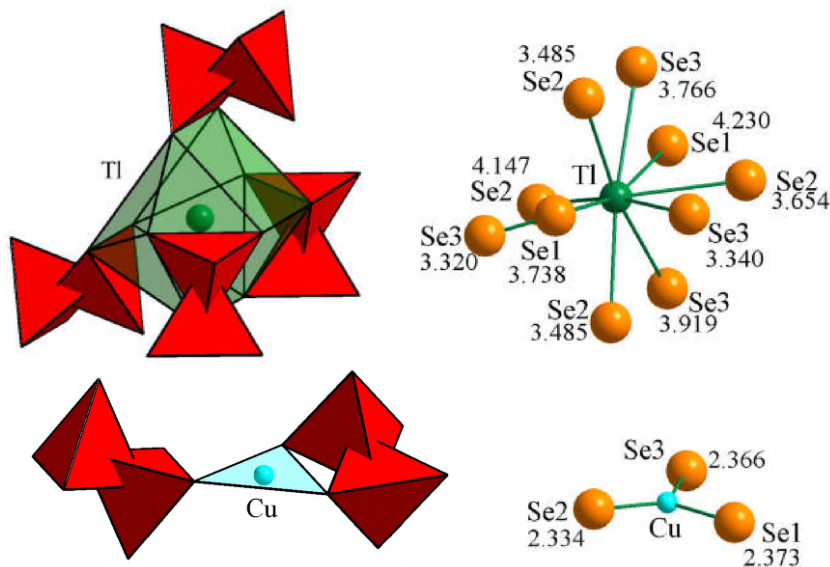


Рис. 302. Координаційне оточення та віддалі до йонів Tl^+ та Cu^+ у структурі сполуки $Tl_2Cu_2P_2Se_6$, *mP24*, 14,

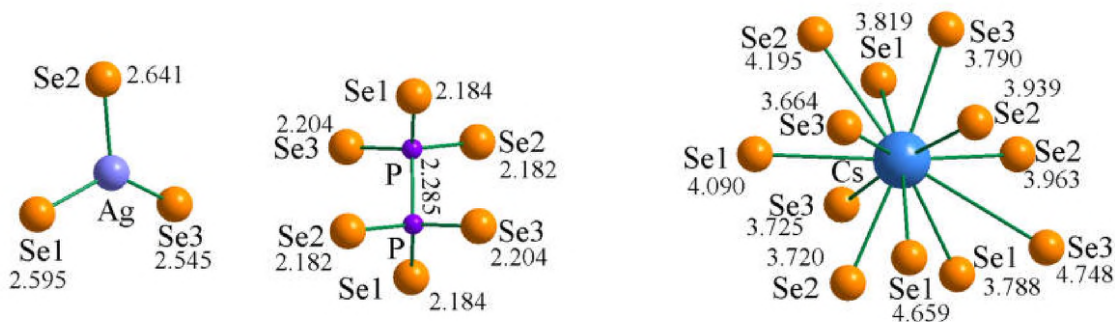


Рис. 303. Віддалі до катіонів Cs^+ та Ag^+ і між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $CsAgPSe_3$, *mP24*, 14

$Tl_4P_2Se_6$, *mP48*, 14, $e^{12} (K+2)+(K+2)$

Кристалічну структуру сполуки $Tl_4P_2Se_6$ (Tl_2PSe_3) (*mP48*, 14, e^{12} , $a = 12.216 \text{ \AA}$, $b = 9.038 \text{ \AA}$, $c = 12.300 \text{ \AA}$, $\beta = 98.90^\circ$, $V = 1341.67 \text{ \AA}^3$) [132] можна представити як укладання поліедрів у ряди, де в кожному наступному ряді спарені тетраедри розвернуті на 90° , а катіони займають положення в порожнинах (рис. 304). ДКО обидвох аніонів, сформованих навколо двох пар P-P, мають вигляд ромбододекаедрів (кубооктаедрів з двома додатковими атомами) (рис. 305). Йони $Tl2^+$ та $Tl3^+$ зміщені в тетраедричні порожнини, а $Tl1^+$ і $Tl4^+$ знаходяться на межі тетраедричних та октаедричних порожнин в межах ДКО. Всі йони Талію контактують з шістьма атомами Селену на віддалі до 3.6 \AA і утворюють НКО у формі октаедрів (рис. 306). Координати атомів у структурі сполуки $Tl_4P_2Se_6$, *mP48*, 14 наведено в табл. 64.

Кристалічну структуру сполуки $Tl_4P_2Se_6$, *mP48*, 14 можна розглядати як результат зрощення фрагментів, характерних для структури сполуки $Cs_2PdP_2Se_6$, *mC68-24*, 15 (рис. 260), які зазнають перетворення $K \leftrightarrow P$ (рис. 3). Утворені кластери укладаються за принципом структурного типу CaF_2 (рис. 5) з включенням двох катіонів та структурних фрагментів сполуки $Hg_2P_2S_6$, *aP10*, 2 (рис. 96), фрагменти якої формуються за мотивом сполуки HgS *rt*, *hP6*, 152 (рис. 47).

Ізоструктурні сполуки:

$K_4P_2Se_6$, *mP48*, 14, $a = 13.664 \text{ \AA}$, $b = 12.3993 \text{ \AA}$, $c = 8.763 \text{ \AA}$, $\beta = 91.27^\circ$, $V = 1484.32 \text{ \AA}^3$ [133] (рис. 307);

Rb₄P₂S₆, *mP48*, 14, $a = 13.538 \text{ \AA}$, $b = 12.310 \text{ \AA}$, $c = 8.751 \text{ \AA}$, $\beta = 92.46^\circ$, $V = 1457.03 \text{ \AA}^3$ [134] (рис. 308).

Таблиця 64. Координати атомів у структурі сполуки Tl₄P₂Se₆, *mP48*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Tl1	4e	0.20400	0.53930	0.55470
Tl2	4e	0.40080	0.60590	0.07140
Tl3	4e	0.29970	0.31190	0.24640
Tl4	4e	0.03120	0.36100	0.31520
P1	4e	0.93420	0.42190	0.01700
P2	4e	0.49530	0.07470	0.07460
Se1	4e	0.66020	0.16590	0.12250
Se2	4e	0.16220	0.62510	0.14630
Se3	4e	0.37030	0.23780	0.00990
Se4	4e	0.02140	0.22380	0.08660
Se5	4e	0.16190	0.02300	0.36840
Se6	4e	0.55790	0.43430	0.29940

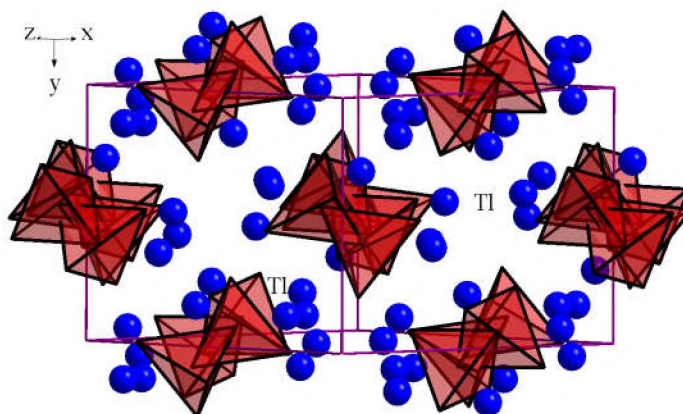


Рис. 304. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки Tl₄P₂Se₆, *mP48*, 14

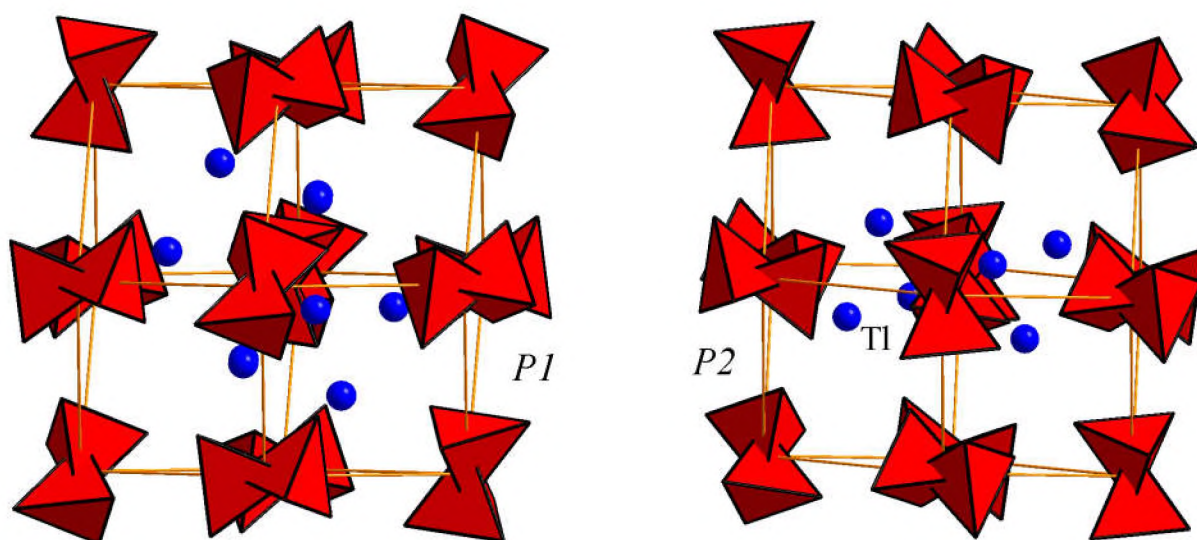


Рис. 305. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів P₂Se₆⁴⁻ у структурі сполуки Tl₄P₂Se₆, *mP48*, 14

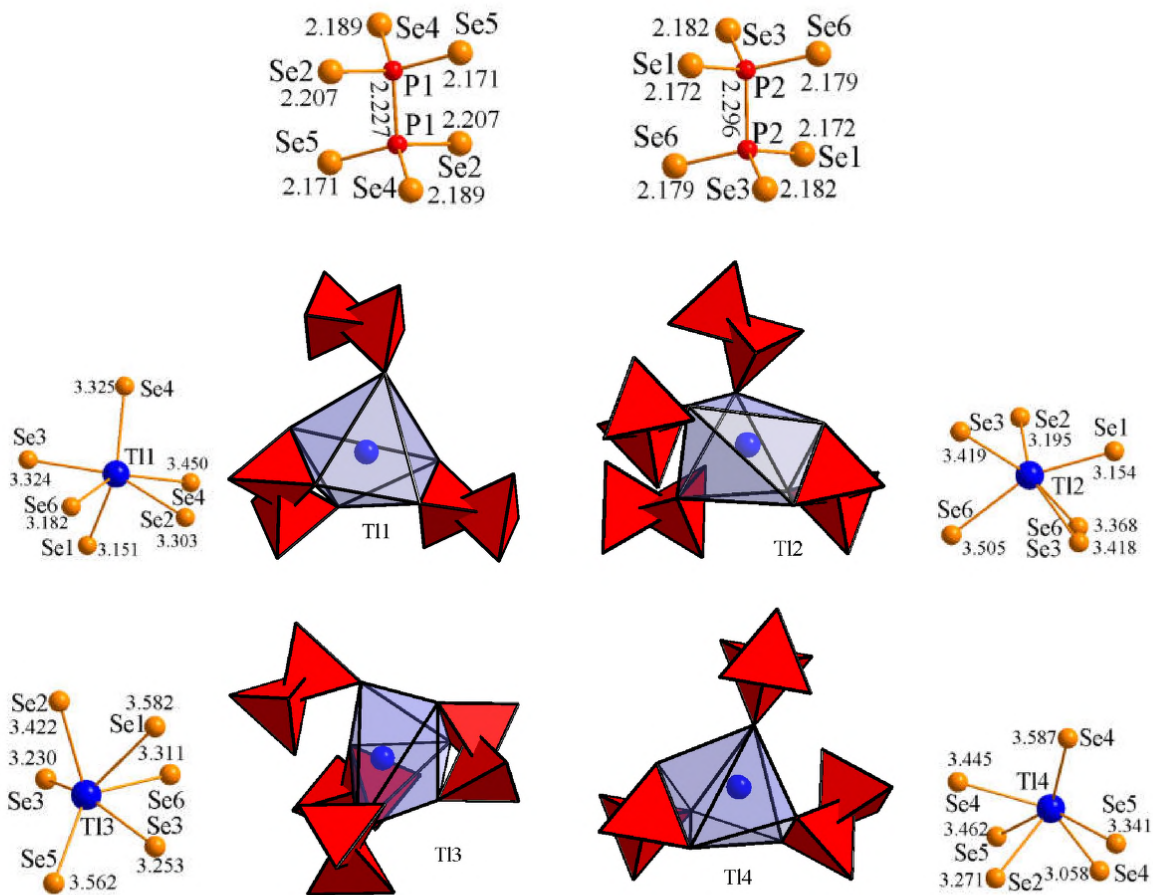


Рис. 306. Координаційне оточення і віддалі до йонів талію Tl^+ та віддалі між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Tl_4P_2Se_6$, $mP48$, 14

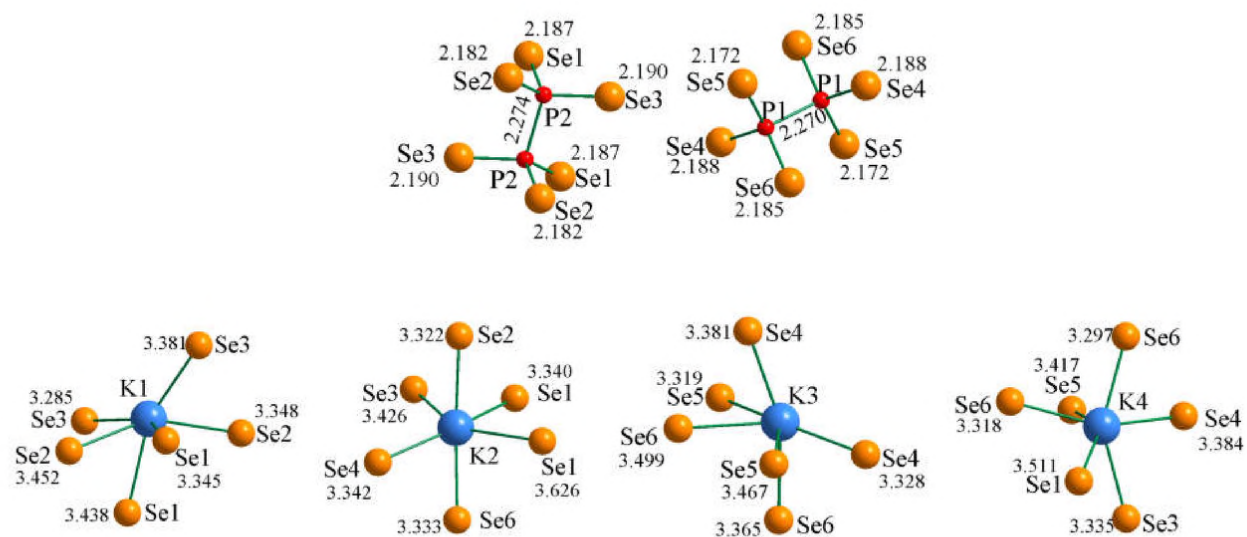


Рис. 307. Координаційне оточення і віддалі до йонів K^+ та віддалі між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $K_4P_2Se_6$, $mP48$, 14

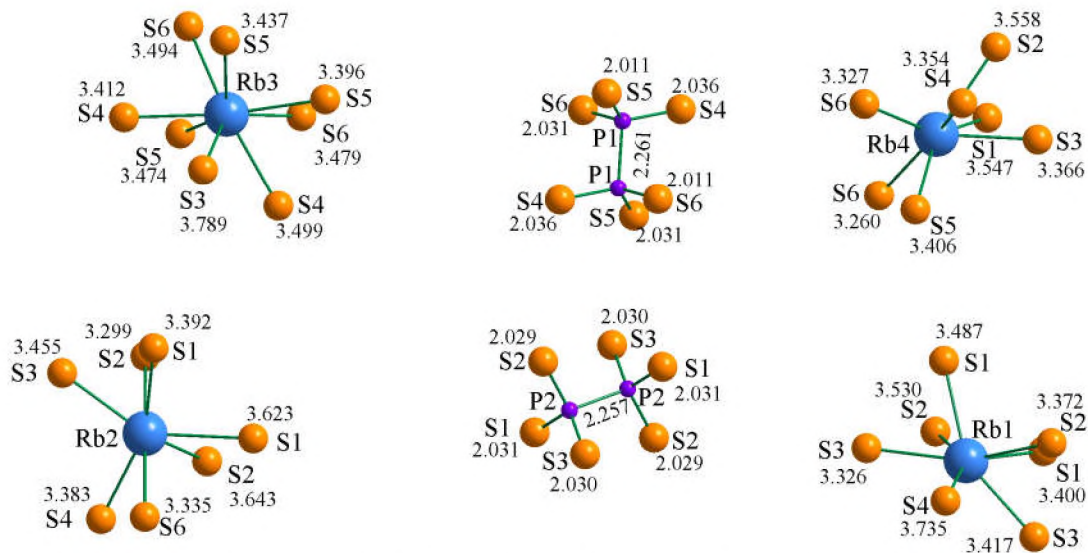


Рис. 308. Віддали до катіонів Rb^+ і між атомами аніонної групи $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Rb_4P_2S_6$, *mP48*, 14

$Cs_2Cu_2P_2S_6$, *mP48*, 14, e^{12} (K)

Кристалічну структуру сполуки $Cs_2Cu_2P_2S_6$ (*mP48*, 14, e^{12} , $a = 9.538 \text{ \AA}$, $b = 12.793 \text{ \AA}$, $c = 10.429 \text{ \AA}$, $\beta = 103.76^\circ$, $V = 1236.02 \text{ \AA}^3$) [135] можна представити як укладання рядів спарених тетраедрів, причому кожний наступний ряд розвернутий на 90° від попереднього, катіони Cs^+ займають простір між рядами, а Cu^+ – між аніонними групами $P_2S_6^{4-}$ (рис. 309). ДКО атомів аніонної групи набуває вигляду кубооктаедра (рис. 310). НКО атомів аніонів має форму октаедра з двома додатковими атомами, який можна розглядати як сильно деформований куб. Йони Цезію Cs^+ займають порожнини у вигляді тетрагональної піраміди в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді дефектних (-2) кубооктаедрів для $Cs1^+$ і тригональних призм з трьома додатковими атомами для $Cs2^+$. Йони Купруму Cu^+ займають положення між двома аніонами та утворюють НКО у вигляді тетраедра (рис. 311). Координати атомів у структурі сполуки $Cs_2Cu_2P_2S_6$, *mP48*, 14 наведено в табл. 65.

За характером укладання структурних фрагментів кристалічну структуру сполуки $Cs_2Cu_2P_2S_6$ можна розглядати як похідну від структури сполуки $K_2PdP_2S_6$, *oP44*, 62 (рис. 269), що має мотив укладки катіонів та аніонів за типом структури Pd_4S , *tP10*, 114 (рис. 106).

Таблиця 65. Координати атомів у структурі сполуки $Cs_2Cu_2P_2S_6$, *mP48*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Cs1	4e	0.61180	0.18280	0.11900
Cs2	4e	0.13800	0.34820	0.17200
Cu1	4e	0.01700	0.10080	0.04180
Cu2	4e	0.55140	0.04680	0.40320
P1	4e	0.28200	0.53770	0.66700
P2	4e	0.21420	0.04120	0.33470
S2	4e	0.50790	0.42450	0.26400
S3	4e	0.77970	0.43100	0.02260
S4	4e	0.36080	0.15760	0.39170
S5	4e	0.24660	0.07000	0.02000
S6	4e	0.01120	0.09520	0.26160
S7	4e	0.16040	0.83080	0.12030

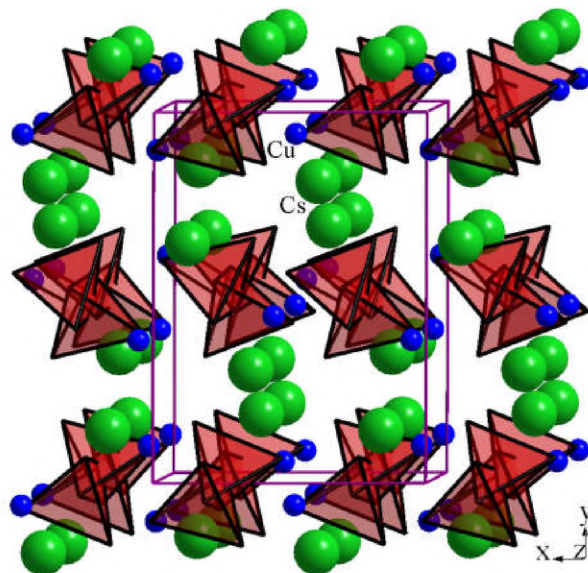


Рис. 309. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $mP48$, 14

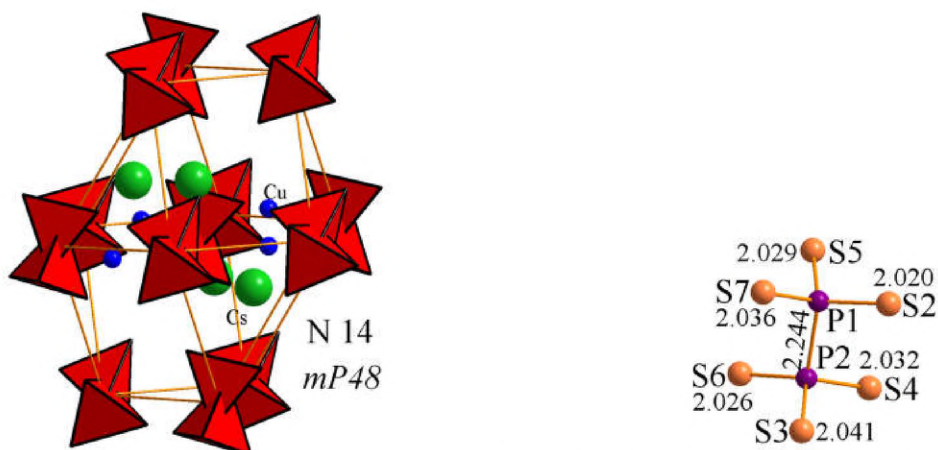


Рис. 310. Друге і найближче координаційне оточення атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $mP48$, 14

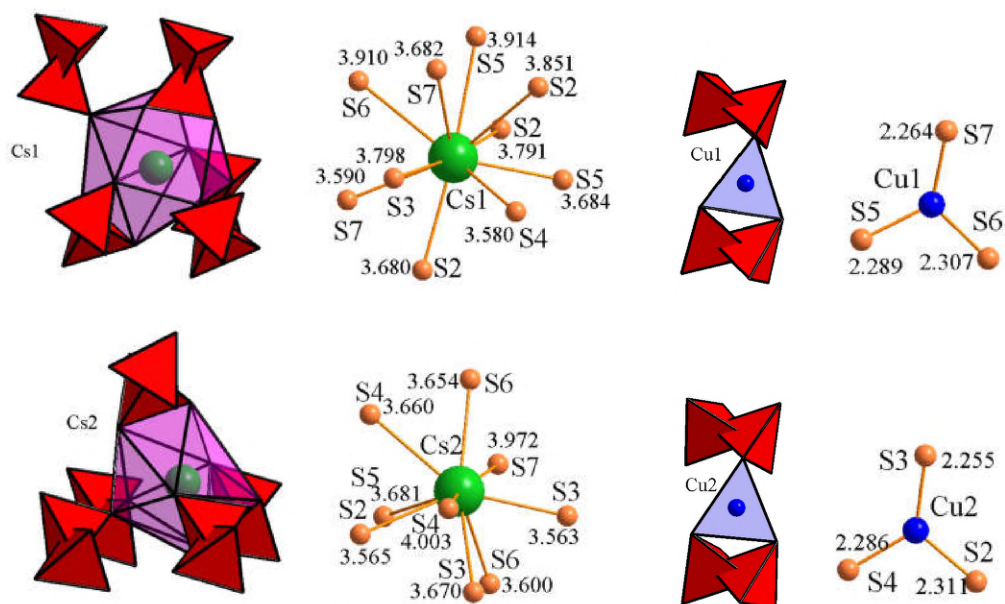


Рис. 311. Координаційне оточення і віддалі до катіонів Cs^+ і Cu^+ у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $mP48$, 14

$Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$, *mP68*, 14, $e^{17} (K)+(K)$

Укладання полієдрів в структурі сполуки $Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$, (*mP68*, 14, e^{17} , $a = 11.189 \text{ \AA}$, $b = 7.688 \text{ \AA}$, $c = 23.788 \text{ \AA}$, $\beta = 113.66^\circ$, $V = 1874.24 \text{ \AA}^3$) [136] представлено на рис. 312. ДКО атомів аніонних групи формується у вигляді кубооктаєдрів (рис. 313). НКО атомів аніонів навколо пари P1-P2 утворює полієдр у вигляді тригональної призми з трьома додатковими атомами, а навколо пари P3-P3 – деформованого куба (рис. 313). Йони Рубідію Rb^+ та Аргентуму Ag^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО, а йони Стануму Sn^{2+} знаходяться на межі тетраедричних та октаєдричних порожнин (рис. 314). Йони Rb^{1+} характеризуються НКО у формі дефектного (-1) кубооктаєдра, йони Rb^{2+} - деформованого кубооктаєдра з атомів Селену. Йони Ag^{1+} формують НКО у вигляді тетрагональної піраміди з одним додатковим атомом проти ребра, а йони Ag^{2+} - у вигляді октаєдра з одним додатковим атомом. Йони Sn^{2+} утворюють НКО у формі тригональної біпіраміди з атомів Селену. Координати атомів у структурі сполуки $Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$, *mP68*, 14 наведено в табл. 66.

Сполуку $Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$ можна розглядати як результат зрощення структурних фрагментів, характерних для структурних типів $Ag_2MnP_2S_6$, *mS52-8*, 15 (рис. 251) та $Se_{1.33}P_2Se_6$, *mP60-4*, 14 (рис. 101).

Таблиця 66. Координати атомів у структурі сполуки $Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$, *mP68*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Rb1	4e	0.07820	0.06500	0.32330
Rb2	4e	0.25874	0.56730	0.50414
Ag1	4e	0.44465	0.21710	0.24845
Ag2	4e	0.57138	0.42660	0.15298
Sn	4e	0.29364	0.44330	0.11359
P1	4e	0.10210	0.11410	0.15700
P2	4e	0.76920	0.37450	0.32360
P3	4e	0.43610	0.11910	0.49060
Se1	4e	0.08426	0.53200	0.34846
Se2	4e	0.09645	0.21250	0.06705
Se3	4e	0.20214	0.30600	0.22754
Se4	4e	0.75930	0.26030	0.23840
Se5	4e	0.58044	0.45480	0.32434
Se6	4e	0.11941	0.70710	0.09601
Se7	4e	0.40985	0.22060	0.40095
Se8	4e	0.52914	0.19340	0.06314
Se9	4e	0.24591	0.02290	0.48951

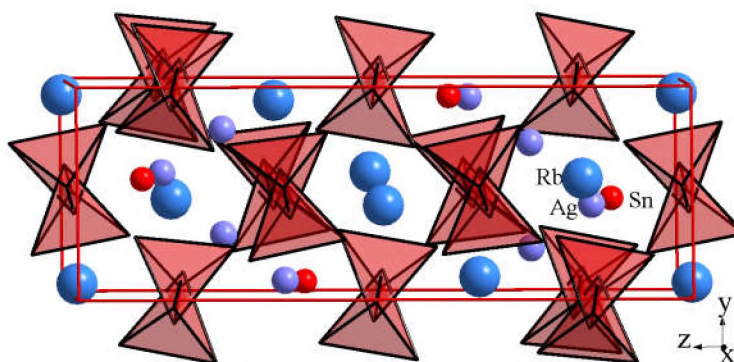


Рис. 312. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$, *mP68*, 14

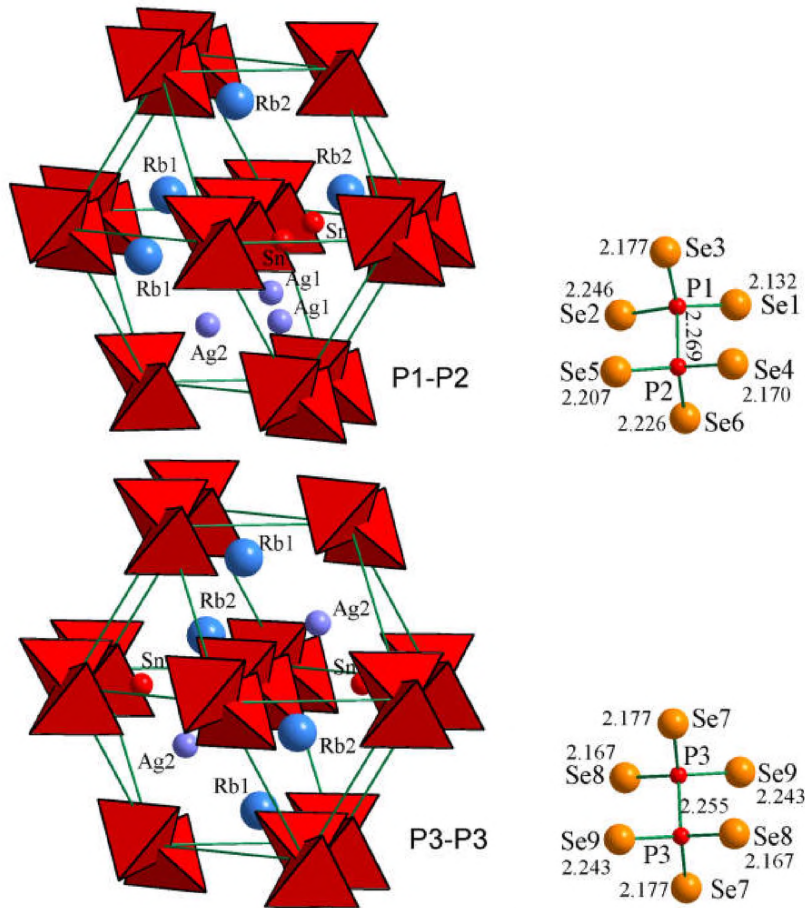


Рис. 313. Друге та найближче координаційне оточення і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$, $mP68$, 14

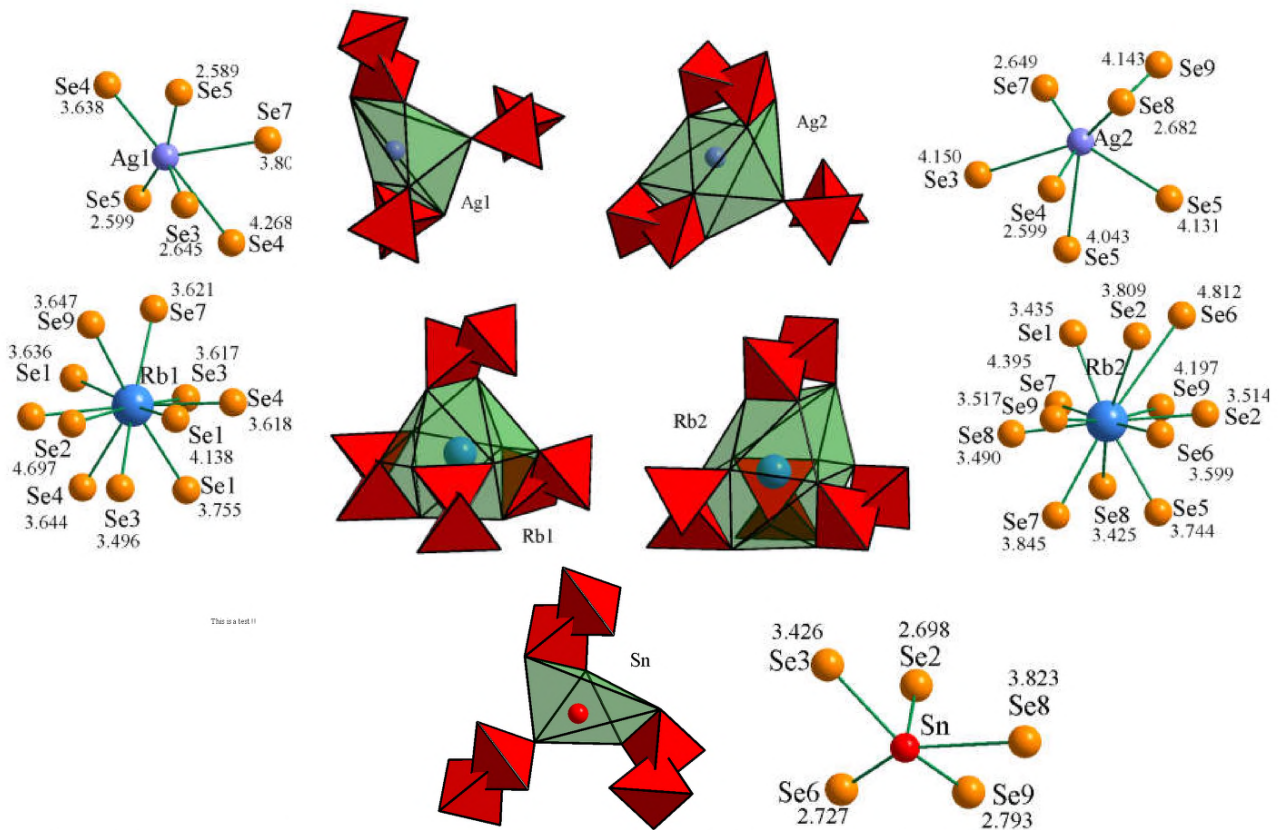


Рис. 314. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Rb^+ , Ag^+ і Sn^{2+} у структурі сполуки $Rb_2Ag_2SnP_3Se_9$, $mP68$, 14

$Ag_4P_2S_6$, $mP72$, 14, e^{18} ($K+2$)+($K+2$)

За розташуванням поліедрів з аніонів сполука $Ag_4P_2S_6$ ($mP72, 14, e^{18}$, $a = 6.552 \text{ \AA}$, $b = 11.797 \text{ \AA}$, $c = 19.616 \text{ \AA}$, $\beta = 93.58^\circ$, $V = 1513.24 \text{ \AA}^3$ [137]) споріднена зі сполукою $Ag_4P_2Se_6$, $oP48$, 19 (рис. 297), хоча й відрізняється їхнім взаєморозміщенням у рядах. ДКО аніонів на основі пар P1-P3 та P2-P2 набуває вигляду ромбододакедрів (рис. 316). НКО аніонів має форму деформованих кубооктаедрів та тригональних призм з трьома додатковими атомами. Йони Аргентуму Ag^+ зміщені в тетраедричні порожнини серед аніонів та формують НКО у вигляді тетраедрів з атомів Сульфуру, для $Ag1^+$ характерне трикутне НКО (рис. 317). Координати атомів у структурі сполуки $Ag_4P_2S_6$, $mP72$, 14 наведено в табл. 67.

Структуру аргентум (I) гексаселендифосфату можна розглядати як результат зрощення двох сортів фрагментів: перших, отриманих в результаті включення двох додаткових катіонів у ДКО сполуки $Ag_4P_2Se_6$, $oP48$, 19 (рис. 298), та других, характерних для структури сполуки $Ag_2MnP_2S_6$, $mS52-8$, 15 (рис. 251) з урахуванням деформаційних процесів.

Таблиця 67. Координати атомів у структурі сполуки $Ag_4P_2S_6$, $mP72$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag1	4e	0.04120	0.27720	0.28390
Ag2	4e	0.07770	0.05400	0.09402
Ag3	4e	0.08340	0.30610	0.00943
Ag4	4e	0.43220	0.42380	0.33314
Ag5	4e	0.52280	0.33390	0.12506
Ag6	4e	0.52620	0.13180	0.39519
P1	4e	0.04940	0.50360	0.87350
P2	4e	0.16740	0.01500	0.26890
P3	4e	0.53500	0.09310	0.00920
S1	4e	0.08710	0.53870	0.29480
S2	4e	0.09380	0.64530	0.10920
S3	4e	0.12070	0.35310	0.13200
S4	4e	0.16860	0.61580	0.50910
S5	4e	0.34330	0.32000	0.44170
S6	4e	0.35200	0.15190	0.27050
S7	4e	0.46230	0.12110	0.10700
S8	4e	0.68580	0.36590	0.24900
S9	4e	0.70440	0.47800	0.05800

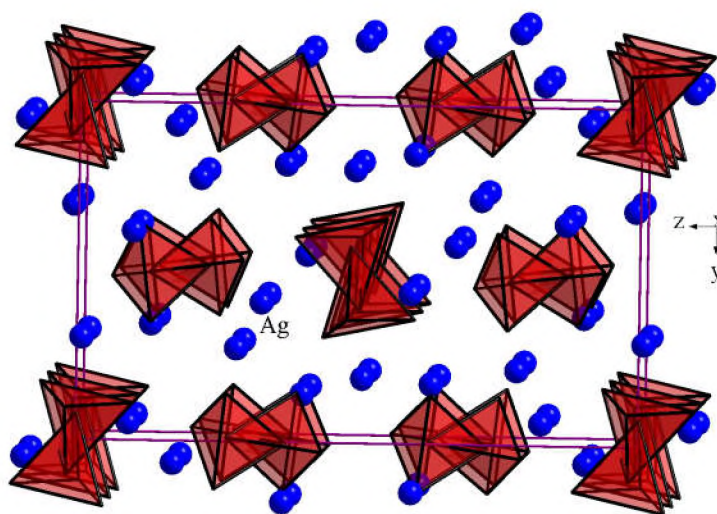


Рис. 315. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Ag_4P_2S_6$, $mP72, 14$

Ізоструктурні сполуки:

KAgPSe₃, *mP72*, 14, e^{18} , $a = 8.528 \text{ \AA}$, $b = 11.251 \text{ \AA}$, $c = 20.975 \text{ \AA}$, $\beta = 93.24^\circ$, $V = 2009.30 \text{ \AA}^3$ [123] (рис. 318);

KCuPSe₃, *mP72*, 14, e^{18} , $a = 8.741 \text{ \AA}$, $b = 10.774 \text{ \AA}$, $c = 20.033 \text{ \AA}$, $\beta = 92.96^\circ$, $V = 1884.10 \text{ \AA}^3$ [138] (рис. 319).

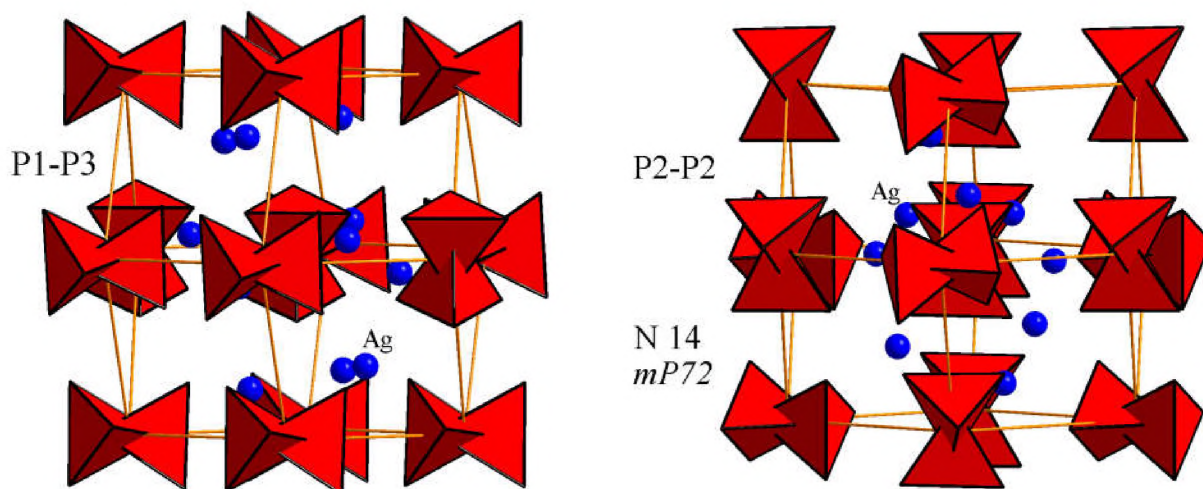


Рис. 316. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$, *mP72*, 14

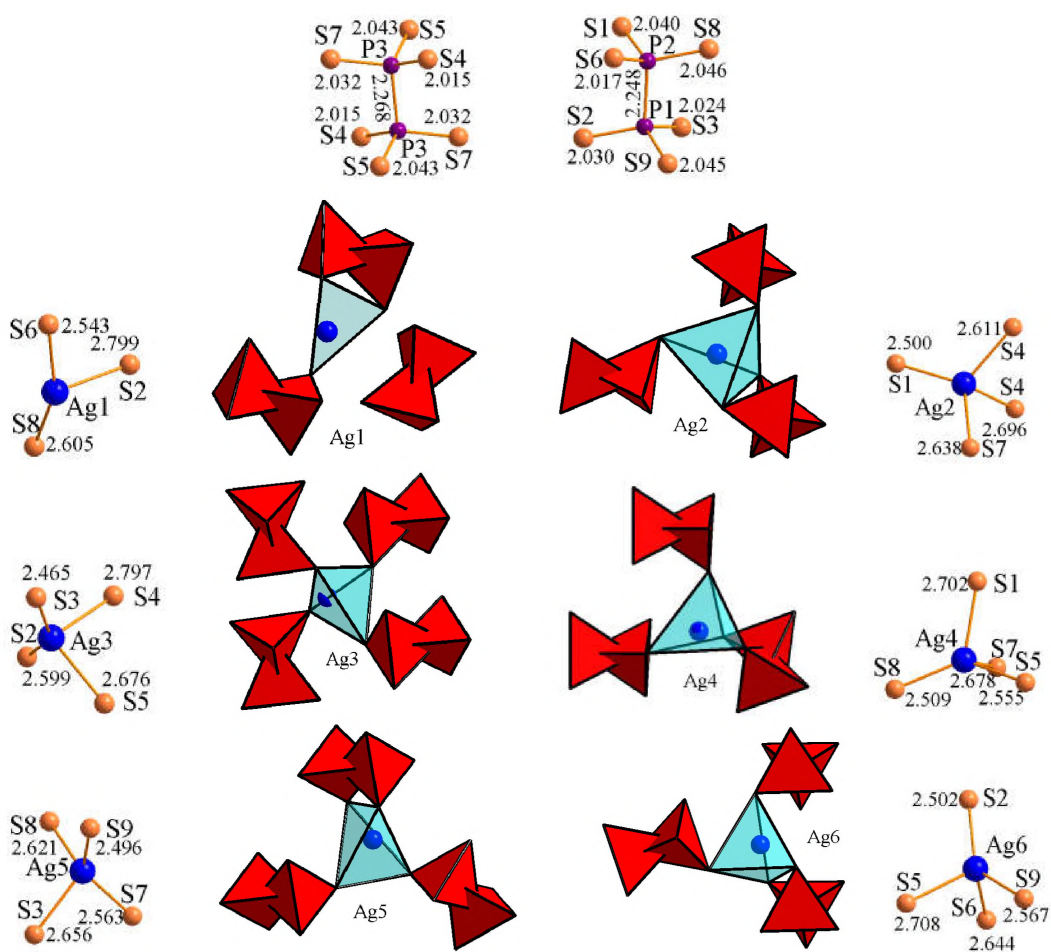


Рис. 317. Міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, координаційне оточення та віддалі до катіонів Ag^+ у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$, *mP72*, 14

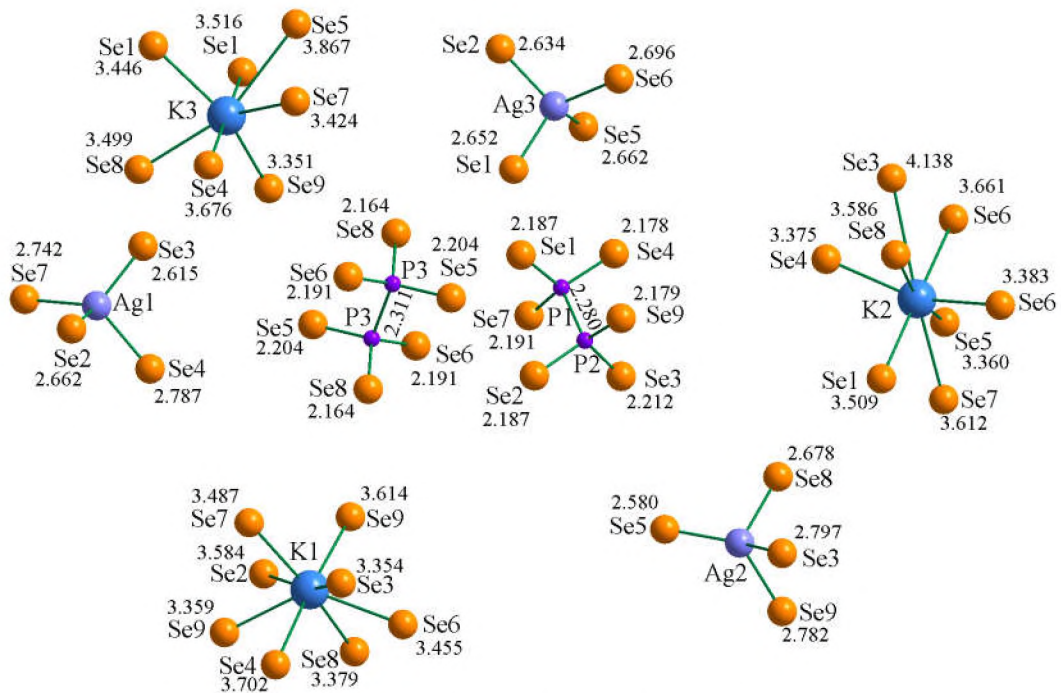


Рис. 318. Віддалі до катіонів K^+ і Ag^+ та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $KAgPSe_3$, $mP72$, 14

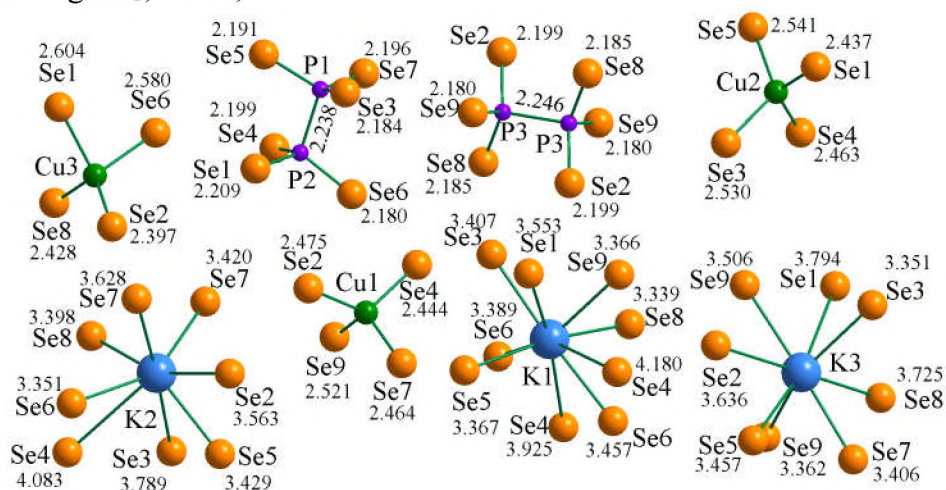


Рис. 319. Віддалі до катіонів K^+ і Cu^+ та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $KCuPSe_3$, $mP72$, 14

$K_2Au_2P_2Se_6$ ($KAuPSe_3$), $mS24$, 12, ji^3h (K)

Кристалічну структуру сполуки $K_2Au_2P_2Se_6$ ($KAuPSe_3$) ($mS24$, 12, ji^3h , $a = 12.289 \text{ \AA}$, $b = 7.210 \text{ \AA}$, $c = 8.107 \text{ \AA}$, $\beta = 115.13^\circ$, $V = 650.32 \text{ \AA}^3$) [139] можна представити як по чергове укладання рядів поліедрів аніонних груп та катіонів Ауруму Au^+ . Катіони Калію K^+ займають положення в порожнинах, як представлено на рис. 320. ДКО атомів аніонної групи набуває вигляду кубооктаедра (рис. 321). НКО атомів аніонів має форму дефектного (-2) кубооктаедра з йонів K^+ та Au^+ . Йони Калію займають тетрадричні порожнини і формують НКО у вигляді тетрагональної призми з одним додатковим атомом, а йони Ауруму Au^+ – октадричні порожнини в межах ДКО та зв'язані з двома атомами Селену Se_2 з пари аніонних груп $P_2Se_6^{4-}$ (рис. 322). Координати атомів у структурі сполуки $K_2Au_2P_2Se_6$, $mS24$, 12 наведено в табл. 68.

За ДКО та його наповненням кристалічну структуру сполуки $K_2Au_2P_2Se_6$, $mS24$, 12 слід розглядати як результат деформаційних перетворень кристалічної структури сполуки $Ag_4P_2Se_6$, $oP48$, 19 (рис. 298) з додатковим видаленням з ДКО двох аніонів.

Ізоstrukturна сполука:

$\text{K}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mS24$, 12, $a = 8.2703 \text{ \AA}$, $b = 7.123 \text{ \AA}$, $c = 10.7341 \text{ \AA}$, $\beta = 101.585^\circ$ $V = 619.5 \text{ \AA}^3$ [108] (рис. 323).

Таблиця 68. Координати атомів у структурі сполуки $\text{K}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mS24$, 12

Атом	ПСТ	x	y	z
K	$4i$	0.70120	0	0.24000
Au	$4h$	0	0.25640	1/2
P	$4i$	0.02240	0	0.15000
Se1	$4i$	0.21440	0	0.30060
Se2	$8j$	0.42730	0.24690	0.17380

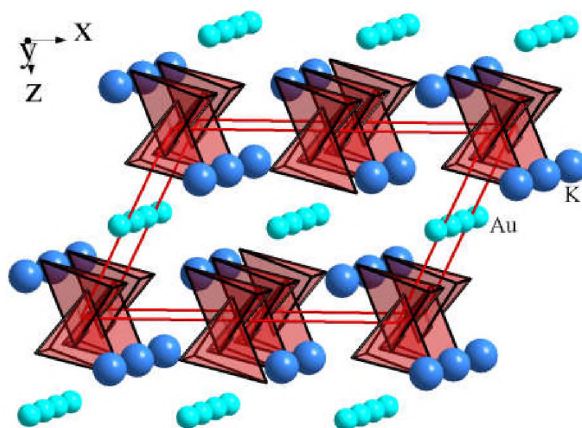


Рис. 320. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{K}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mS24$, 12

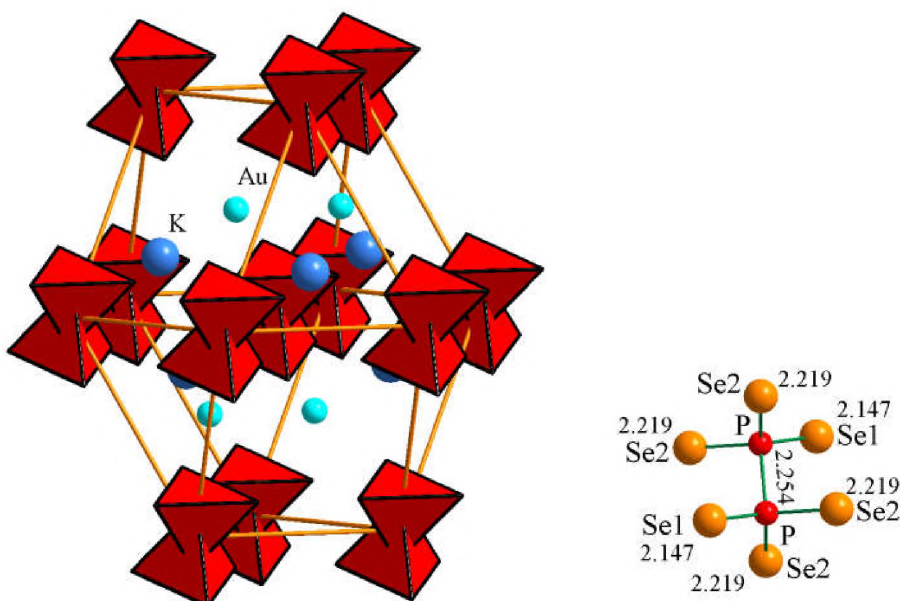


Рис. 321. ДКО та НКО атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{K}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mS24$, 12

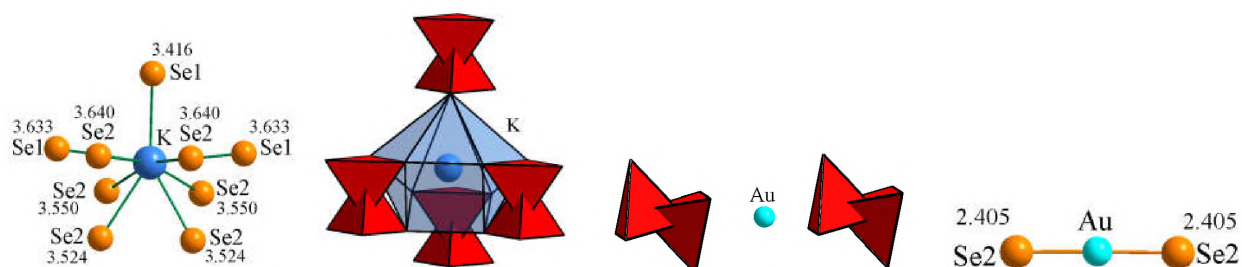


Рис. 322. Координаційне оточення та віддалі до йонів K^+ і Au^+ у структурі сполуки $\text{K}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $mS24$, 12

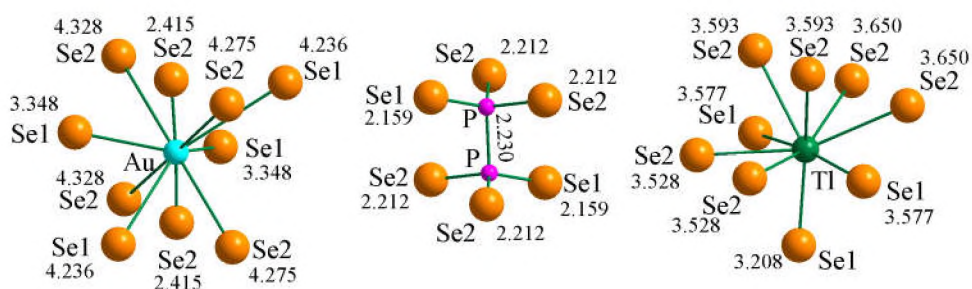


Рис. 323. Віддалі до катіонів Tl^+ і Au^+ та між атомами аніонної групи $P_2Se_6^{4-}$ у структурі сполуки $Tl_2Au_2P_2Se_6$, $mS24$, 12

$Na_4P_2S_6$, $mC24$, 12 ($C12/m1$), ji^2hg ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Na_4P_2S_6$ ($mC24$, 12, ji^2hg , $a = 6.725 \text{ \AA}$, $b = 11.222 \text{ \AA}$, $c = 7.542 \text{ \AA}$, $\beta = 107.03^\circ$, $V = 544.22 \text{ \AA}^3$) [140] представлено на рис. 324. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді ромбододекаедра (кубооктаедра +2) (рис. 325). НКО атомів аніонів має форму дефектного (-2) кубооктаедра. Йони Na^{2+} займають тетраедричні порожнини, а Na^{1+} займають положення між двома порожнинами в межах ДКО. Для йонів Na^{1+} характерне трикутне, а Na^{2+} – тетраедричне оточення та НКО у вигляді октаедра із атомів Сульфуру (рис. 326). Координати атомів у структурі сполуки $Na_4P_2S_6$, $mC24$, 12 наведено в табл. 69.

За ДКО та його наповненням кристалічну структуру сполуки $Na_4P_2S_6$, $mC24$, 12 можна розглядати як результат деформаційних перетворень кристалічної структури сполуки $Ag_4P_2Se_6$, $oP48$, 19 (рис. 298).

Таблиця 69. Координати атомів у структурі сполуки $Na_4P_2S_6$, $mC24$, 12

Атом	ПСТ	x	y	z
Na1	4g	0	0.33730	0
Na2	4h	0	0.18470	1/2
P	4i	0.05320	0	0.15610
S1	4i	0.20580	0	0.75860
S2	8j	0.22330	0.15007	0.23120

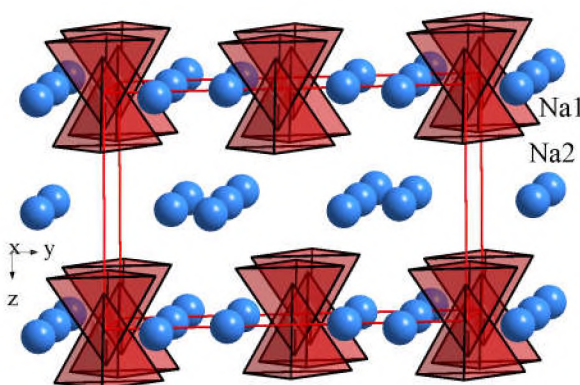


Рис. 324. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Na_4P_2S_6$, $mC24$, 12

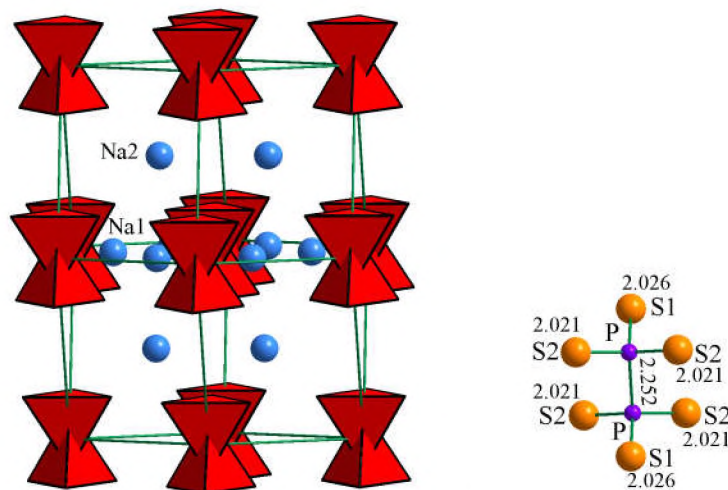


Рис. 325. ДКО і НКО атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $Na_4P_2S_6$, $mC24$, 12

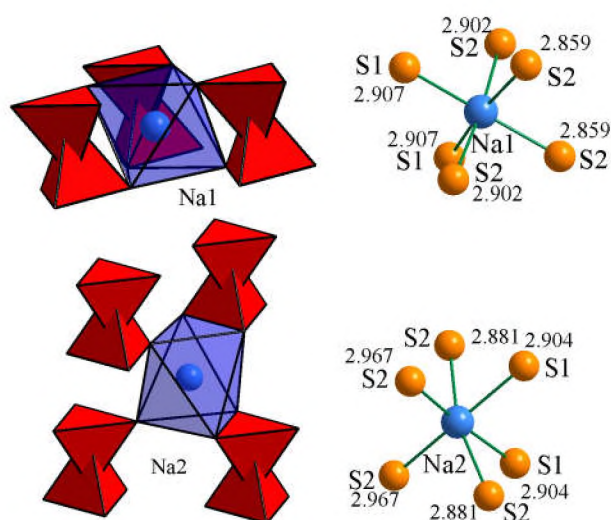


Рис. 326. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Na^+ у структурі сполуки $Na_4P_2S_6$, $mC24$, 12

Сполуки, що містять складні аніони, одержані при зрощенні аніонних груп $[P_2X_6^{4-}]$

$KPSe_3$ *rt*, *hP30*, 152, c^5 (K)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $KPSe_3$ *rt* (*hP30*, 152, c^5 , $a = 7.2746 \text{ \AA}$, $c = 18.870 \text{ \AA}$, $V = 864.81 \text{ \AA}^3$) [141] представлено на рис. 327. Зрощені між собою аніонні групи атомів $P_2Se_6^{2-}$ утворюють колони вздовж напрямку 00z. Незважаючи на відсутню ковалентну складову, про що свідчить утворення вищевказаних колон, у структурі проглядається щільний мотив. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді деформованого кубооктаедра (рис. 328). НКО атомів аніонів має вигляд деформованого куба. Йони Калію займають тетраедричні порожнини в межах ДКО, характеризуються тетрагональнопірамідальним оточенням аніонів та набувають НКО у формі дефектного (-2) кубооктаедра з атомів Селену (рис. 329). Координати атомів у структурі сполуки $KPSe_3$ *rt*, *hP30*, 152 наведено в табл. 70.

За ДКО та його наповненням кристалічну структуру сполуки $KPSe_3$ *rt* (рис. 328) можна розглядати як похідну від структури сполуки $Sn_2P_2Se_6$, *mP20*, 14 (рис. 54), яка має структурний мотив типу CaF_2 (рис. 5).

Ізоструктурна сполука:

RbPSe₃, *hP30*, 152, $a = 7.2982 \text{ \AA}$, $c = 19.002 \text{ \AA}$, $V = 876.52 \text{ \AA}^3$ [141] (рис. 330).

Таблиця 70. Координати атомів у структурі сполуки $KPSe_3$ *rt*, *hP30*, 152

Атом	ПСТ	x	y	z
K	6c	0.55420	0.26970	0.25379
P	6c	0.12847	0.05920	0.05480
Se1	6c	0.07574	0.25839	0.22327
Se2	6c	0.27689	0.26490	0.39571
Se3	6c	0.45720	0.24953	0.08010

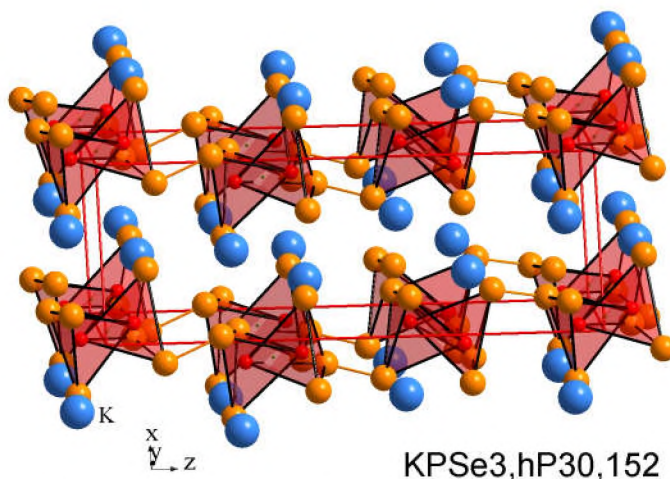


Рис. 327. Укладання поліедрів аніонів у структурі сполуки $KPSe_3$ *rt*, *hP30*, 152

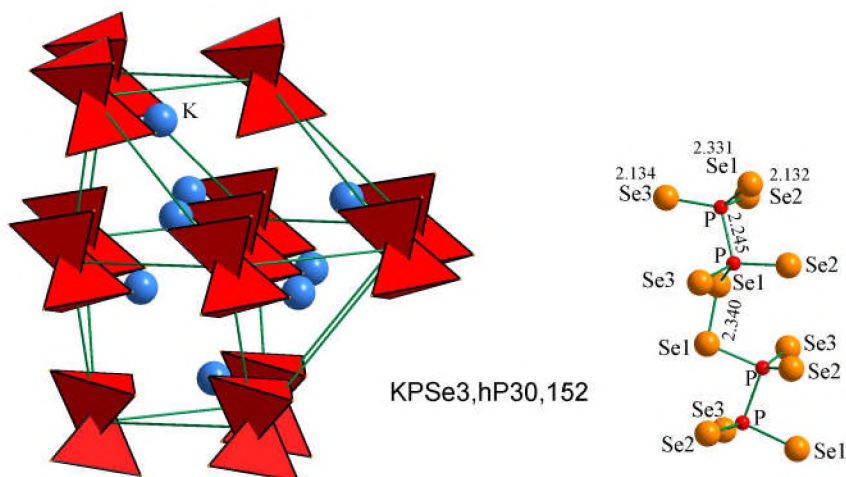


Рис. 328. ДКО та НКО атомів аніонів і міжатомні віддалі в межах аніонних груп атомів $P_4S_{12}^{4-}$ у структурі сполуки $KPSe_3$ *rt*, *hP30*, 152

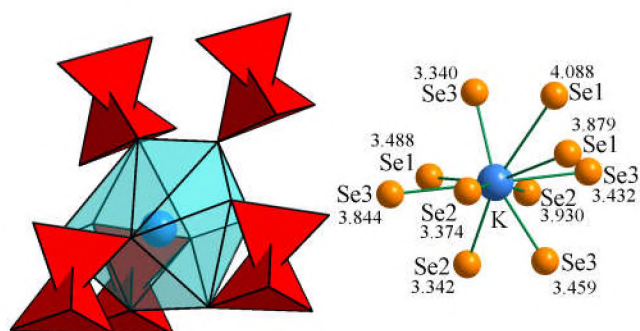


Рис. 329. Координаційне оточення та віддалі до йонів K^+ у структурі сполуки $KPSe_3$ *rt*, *hP30*, 152

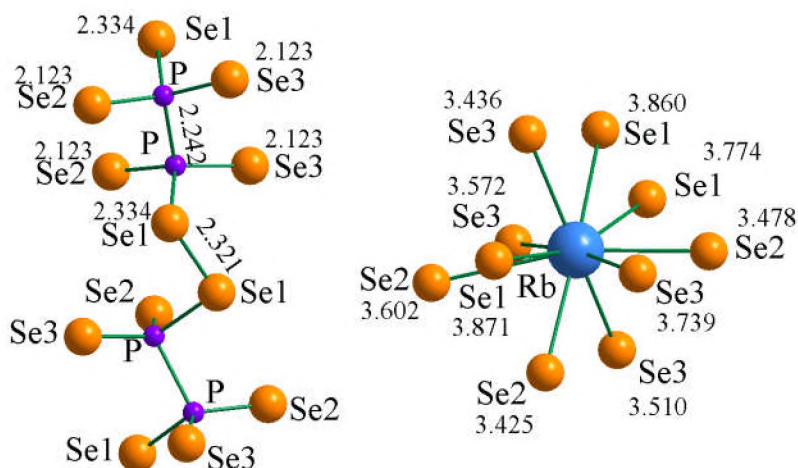


Рис. 330. Віддалі до катіону Rb^+ і між атомами аніонної групи $\text{P}_4\text{Se}_{12}^{4-}$ у структурі сполуки RbPSe_3 , *hP*30, 152

KPSe_3 , *hP*120, 144, a^{40} (K)+(K)+(Г)+(Г+2)

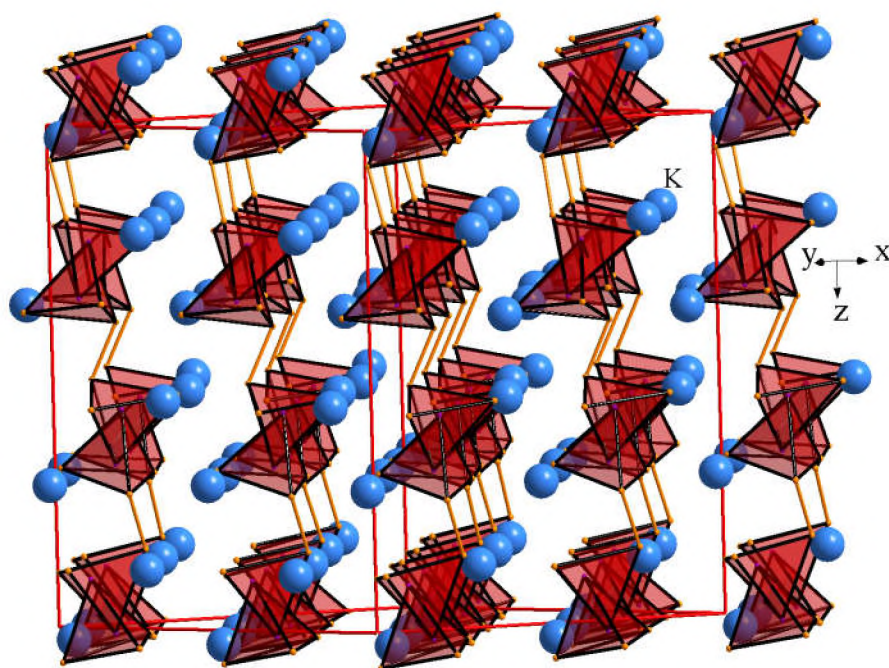
Кристалічна структура сполуки KPSe_3 (*hP*120, 144, a^{40} , $a = 14.491 \text{ \AA}$, $c = 18.8000 \text{ \AA}$, $V = 3419.17 \text{ \AA}^3$) [141] (рис. 331) є деформованою похідною від структурного типу KPSe_3 *rt*, *hP*30, 152 (рис. 327). Як і у вихідній структурі, аніонні групи атомів $\text{P}_4\text{Se}_{12}^{4-}$ зрощені між собою і утворюють колони, поміж якими йони K^+ заповнюють порожнини. Проте в структурі KPSe_3 , *hP*120, 144 одна кубооктаедрична форма другого координаційного оточення аніонних груп змінюється на чотири. ДКО атомів аніонних груп, сформованих навколо пар P1-P2 та P3-P4, мають вигляд кубооктаєдрів, P5-P6 – гексагонального аналога кубооктаєдра, а навколо пари P7-P8 – гексагонального аналога кубооктаєдра з двома додатковими атомами (рис. 332). НКО атомів аніонів утворюється у формі октаєдра з йонів Калію. Катіони K^+ займають тетраєдричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді деформованих октаєдрів з одним додатковим атомом проти бокової грані з атомів Селену (рис. 333). Координати атомів у структурі сполуки KPSe_3 , *hP*120, 144 наведено в табл. 71.

За ДКО та його особливостями кристалічну структуру сполуки KPSe_3 , *hP*120, 144 можна розглядати як результат зрощення структурних фрагментів, характерних для структури сполук $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, *mP*60-4, 14 (рис. 101), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *hR*30, 148 (рис. 26, рис. 39) та NaCrP_2S_6 , *oF*80, 43 (рис. 148).

Таблиця 71. Координати атомів у структурі сполуки KPSe_3 , *hP*120, 144

Атом	ПСТ	x	y	z
K1	3a	0.21170	0.30980	0.53680
K2	3a	0.19350	0.40490	0.86750
K3	3a	0.12020	0.31430	0.19870
K4	3a	0.04340	0.52510	0.02600
K5	3a	0.54570	0.02660	0.02720
K6	3a	0.47770	0.04560	0.35600
K7	3a	0.62510	0.31810	0.19710
K8	3a	0.07140	0.02330	0.02350
P1	3a	0.39620	0.19940	0.00000
P2	3a	0.76280	0.12690	0.22450
P3	3a	0.29610	0.09550	0.66790
P4	3a	0.36550	0.13780	0.55660

P5	3a	0.30120	0.19430	0.33400
P6	3a	0.26420	0.12750	0.22370
P7	3a	0.40100	0.70250	0.00260
P8	3a	0.26880	0.62980	0.22650
Se1	3a	0.30090	0.26550	0.05660
Se2	3a	0.56250	0.28340	0.02530
Se3	3a	0.31550	0.02810	0.00680
Se4	3a	0.82400	0.02170	0.21600
Se5	3a	0.59840	0.07150	0.19970
Se6	3a	0.87050	0.29070	0.16780
Se7	3a	0.79410	0.25190	0.05480
Se8	3a	0.18500	0.15140	0.67540
Se9	3a	0.06770	0.30440	0.02450
Se10	3a	0.45470	0.30660	0.55000
Se11	3a	0.44170	0.04910	0.52950
Se12	3a	0.19780	0.06800	0.50130
Se13	3a	0.23800	0.03210	0.38760
Se14	3a	0.21590	0.27480	0.36040
Se15	3a	0.47240	0.28680	0.34000
Se16	3a	0.10030	0.07390	0.19700
Se17	3a	0.32530	0.02130	0.21680
Se18	3a	0.37700	0.29400	0.16960
Se19	3a	0.24740	0.53680	0.38930
Se20	3a	0.24080	0.43570	0.69430
Se21	3a	0.34540	0.53620	0.00820
Se22	3a	0.34820	0.54140	0.21770
Se23	3a	0.10410	0.55300	0.19910
Se24	3a	0.20200	0.56640	0.50350

Рис. 331. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $KPSe_3$, $hP120$, 144

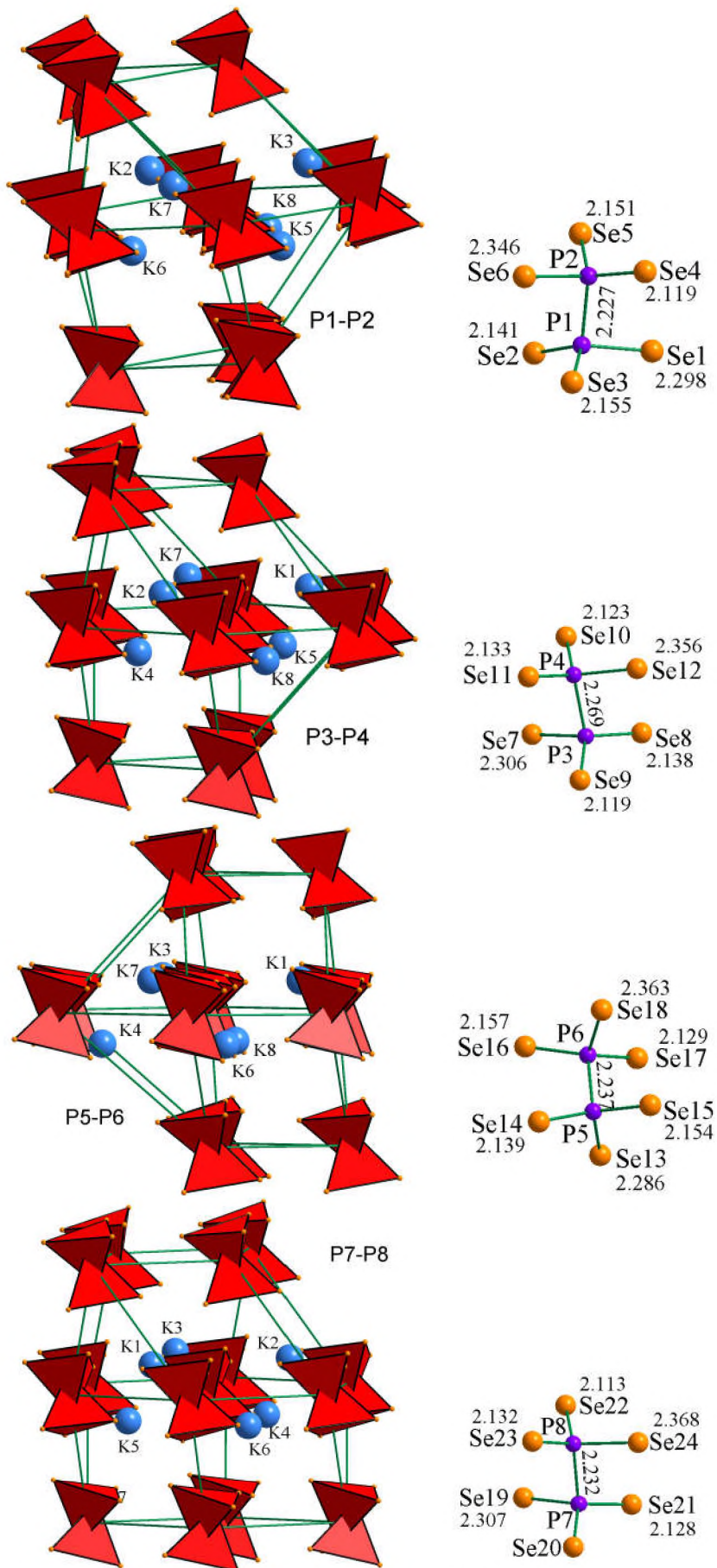


Рис. 332. ДКО, НКО та міжатомні віддалі для атомів аніонних груп у структурі сполуки $KPSe_3$, $hP120$, 144

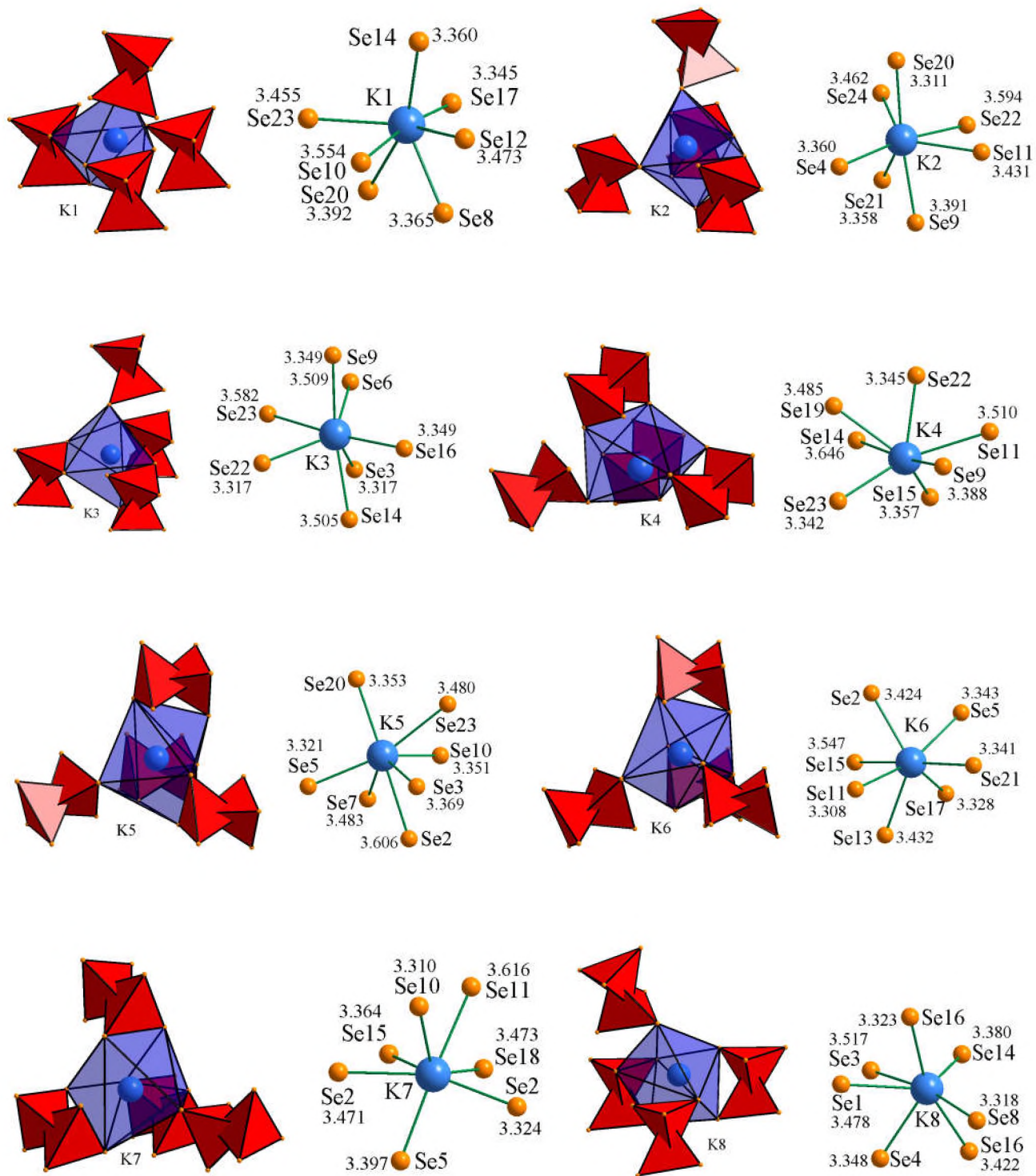


Рис. 333. Координаційне оточення та віддалі до іонів калію K⁺ у структурі сполуки KPSe₃, *hP*120, 144

CsPS₃, *oI20*, 71, *mihg* (K+2)

Аніонна група P₂S₆²⁻ у сполуці CsPS₃ (*oI20*, 71, *mihg*, $a = 7.170 \text{ \AA}$, $b = 8.944 \text{ \AA}$, $c = 9.490 \text{ \AA}$, $V = 608.58 \text{ \AA}^3$) [142] вирізняється серед інших метал гексахалькогендифосфатів тим, що пара P-P трансформується в групу P-S₂-P, а аніонна група P₂S₆⁴⁻ в P₂S₆²⁻. Іншою структурною особливістю структури цієї сполуки є відмінна від вищерозглянутих сполук форма аніонної групи атомів: тетраедри в цій структурі не взаємопроникають один в інший, а спарені ребром. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки CsPS₃, *oI20*, 71 представлено на рис. 334. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді ромбододекаедра (рис. 335). НКО атомів аніонів має форму куба. Катіони займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді дефектного (-2) кубооктаедра з атомів Сульфуру. Координати атомів у структурі сполуки CsPS₃, *oI20*, 71 наведено в табл. 72.

За ДКО та його наповненням структура сполуки CsPS₃ (рис. 335) споріднена з структурним типом K₂FeP₂S₆, *mP22*, 14 (рис. 269). Обидва структурні типи відрізняється формою аніонних груп атомів (способом зрощення тетраедрів у аніонних групах атомів) та деформаційними перетвореннями.

Ізоструктурні сполуки:

KPS₃, *oI20*, 71, $a = 6.864 \text{ \AA}$, $b = 8.325 \text{ \AA}$, $c = 9.154 \text{ \AA}$, $V = 523.09 \text{ \AA}^3$ [142] (рис. 336);

RbPS₃, *oI20*, 71, $a = 6.953 \text{ \AA}$, $b = 8.485 \text{ \AA}$, $c = 9.259 \text{ \AA}$, $V = 546.25 \text{ \AA}^3$ [143] (рис. 337);

TiPS₃, *oI20*, 71, $a = 6.892 \text{ \AA}$, $b = 7.932 \text{ \AA}$, $c = 9.019 \text{ \AA}$, $V = 493.04 \text{ \AA}^3$ [144] (рис. 338).

Таблиця 72. Координати атомів у структурі сполуки CsPS₃, *oI20*, 71

Атом	ПСТ	x	y	z
Cs	4 <i>h</i>	0	0.26250	1/2
P	4 <i>i</i>	0	0	0.15530
S1	4 <i>g</i>	0	0.17330	0
S2	8 <i>m</i>	0.23590	0	0.26110

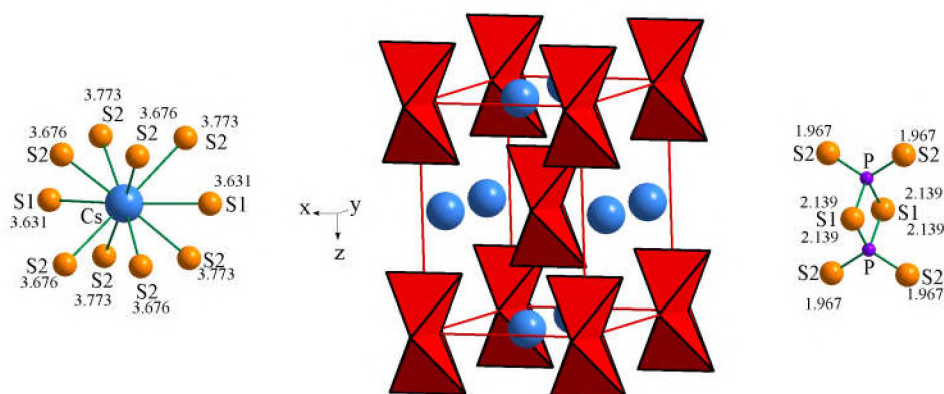


Рис. 334. Укладання поліедрів, координаційне оточення та віддалі до атомів Сульфуру для йонів Цезію Cs⁺ у структурі сполуки CsPS₃, *oI20*, 71

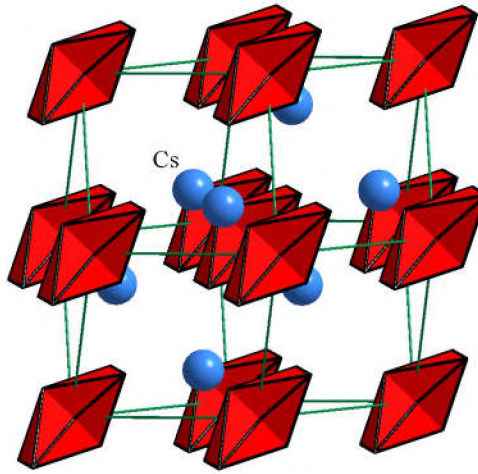


Рис. 335. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки CsPS₃, *oI20*, 71

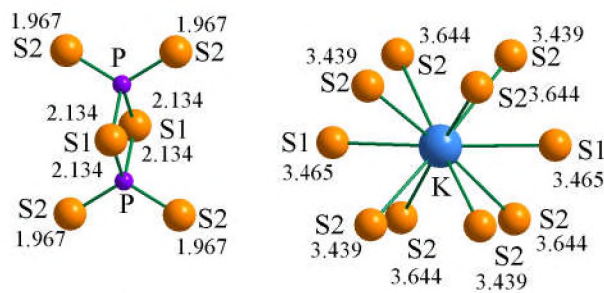


Рис. 336. Віддалі до катіону K⁺ і між атомами аніонної групи P₂S₆²⁻ у структурі сполуки KPS₃, *oI20*, 71

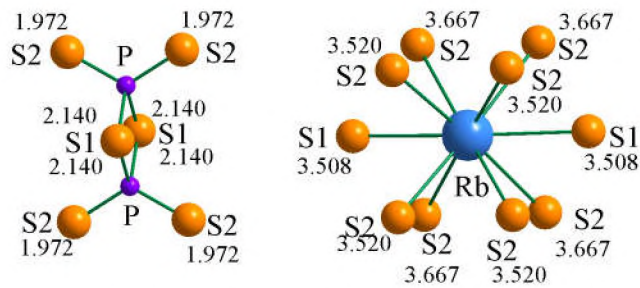


Рис. 337. Віддалі до катіону Rb⁺ і між атомами аніонної групи P₂S₆²⁻ у структурі сполуки RbPS₃, *oI20*, 71

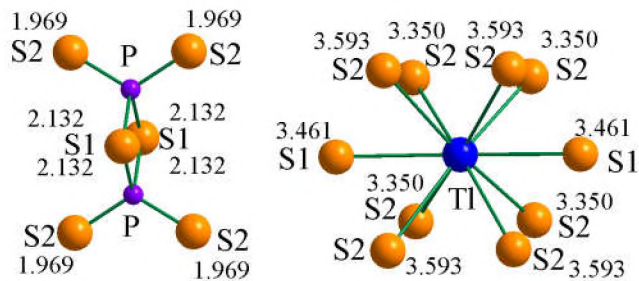


Рис. 338. Віддалі до катіону Tl⁺ і між атомами аніонної групи P₂S₆²⁻ у структурі сполуки TlPS₃, *oI20*, 71

AgPS₃, *mS*20, 12, *i*³*hg* (*K*+2)

Кристалічну структуру сполуки AgPS₃ (*mS*20, 12, *i*³*hg*, *a* = 11.210 Å, *b* = 6.998 Å, *c* = 6.731 Å, β = 126.84°, *V* = 422.59 Å³) [145] можна представити як укладання рядів аніонних груп P₂S₆²⁻, сформованих так як у структурі сполуки CsPS₃, *oI*20, 71, де кожний з поліедрів ряду зміщений на ½ відносно суміжного ряду вздовж [*x*00] (рис. 339). Координати атомів у структурі сполуки AgPS₃, *mS*20, 12 наведено в табл. 73. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді ромбододакедра (рис. 340). НКО атомів аніонів має форму деформованого куба. Катіони Аргентуму Ag⁺ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та утворюють НКО у вигляді тетраедра з атомів Сульфуру (рис. 341).

За ДКО та його наповненням кристалічну структуру сполуки AgPS₃, *mS*20, 12 (рис. 340) можна розглядати як результат деформації структури сполуки CsPS₃, *oI*20, 71 (рис. 335).

Таблиця 73. Координати атомів у структурі сполуки AgPS₃, *mS*20, 12

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ag	4 <i>g</i>	0	0.27150	0
P	4 <i>i</i>	0.34550	0	0.40850
S1	4 <i>i</i>	0.18180	0	0.04960
S2	4 <i>h</i>	0	0.27900	1/2
S3	4 <i>i</i>	0.29050	0	0.64200

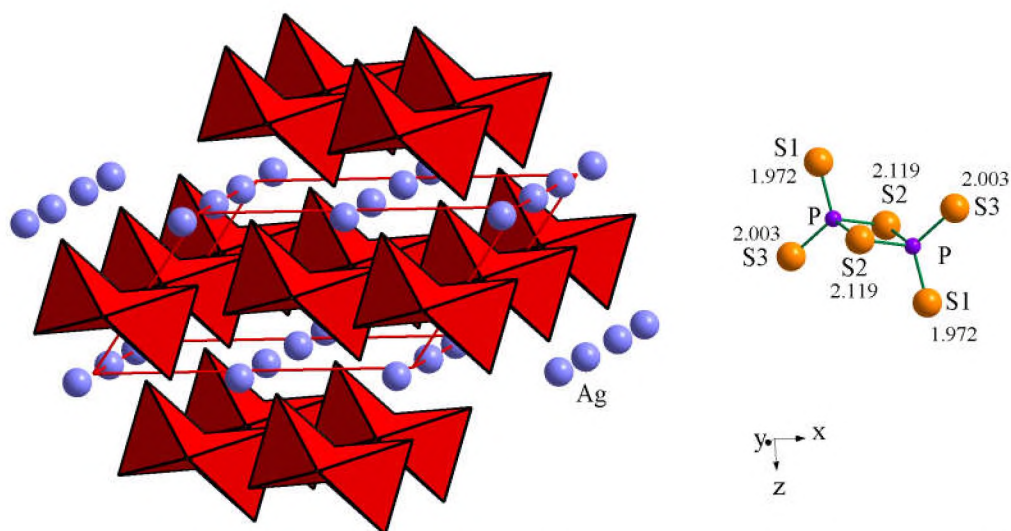


Рис. 339. Укладання поліедрів з аніонів та віддалі між атомами аніонної групи P₂S₆²⁻ у структурі сполуки AgPS₃, *mS*20, 12

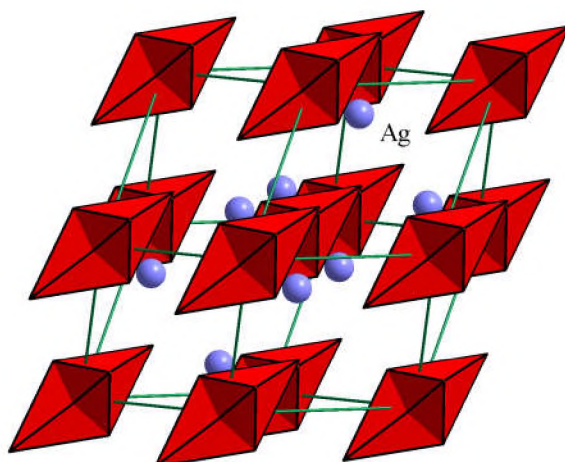


Рис. 340. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки AgPS₃, *mS*20, 12

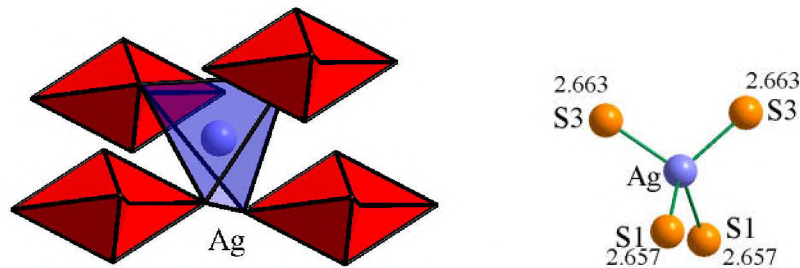


Рис. 341. Координаційне оточення та віддалі до атомів Сульфуру для йонів Ag^+ у структурі сполуки AgPS_3 , $mS20$, 12

NaPS_3 , $mP20$, 11($P12_1/m1$), f^2e^6 ($K+2$)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки NaPS_3 ($mP20$, 11, f^2e^6 , $a = 6.6752 \text{ \AA}$, $b = 7.7968 \text{ \AA}$, $c = 9.0379 \text{ \AA}$, $\beta = 90.15^\circ$, $V = 470.38 \text{ \AA}^3$) [140] представлено на рис. 342. ДКО атомів аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ формується у вигляді ромбододакедра (кубооктаедра +2) (рис. 343). НКО атомів аніонів є у формі деформованого куба. Катіони Натрію Na^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО та утворюють НКО у вигляді тригональної призми з двома додатковими атомами проти бокових граней з атомів Сульфуру (рис. 344). Координати атомів у структурі сполуки NaPS_3 , $mP20$, 11 наведено в табл. 74.

За ДКО та його наповненням кристалічну структуру сполуки NaPS_3 (рис. 343) можна розглядати як результат деформації структури сполуки CsPS_3 , $oI20$, 71 (рис. 335), а проміжною ланкою в цьому процесі перетворень можна розглядати структуру сполуки AgPS_3 , $mS20$, 12 (рис. 340).

Таблиця 74. Координати атомів у структурі сполуки NaPS_3 , $mP20$, 11

Атом	ПСТ	x	y	z
Na	4f	0.71370	0.01241	0.28997
P1	2e	0.21260	1/4	0.38782
P2	2e	0.32232	1/4	0.07706
S1	4f	0.23384	0.05135	0.22829
S2	2e	0.61628	1/4	0.04878
S3	2e	0.45097	1/4	0.51879
S4	2e	0.14404	1/4	0.90425
S5	2e	0.94978	1/4	0.48757

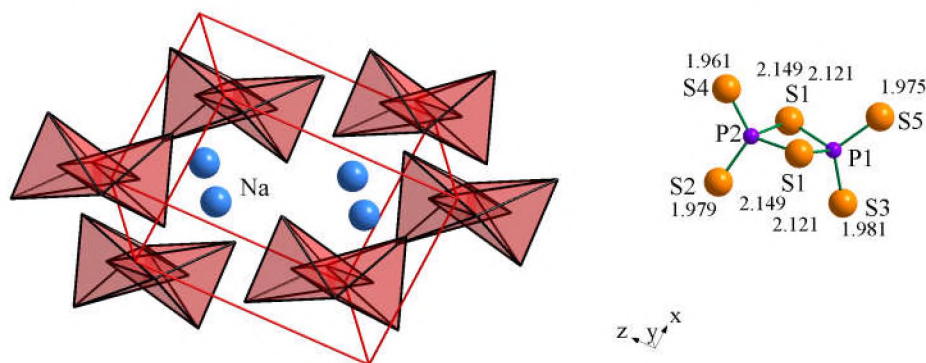


Рис. 342. Укладання поліедрів з аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ у структурі сполуки NaPS_3 , $mP20$, 11

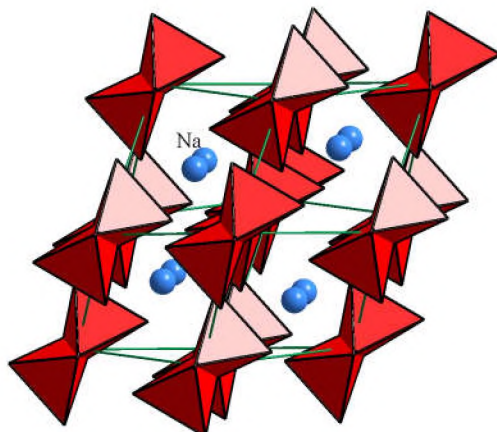


Рис. 343. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки NaPS_3 , *mP20*, 11

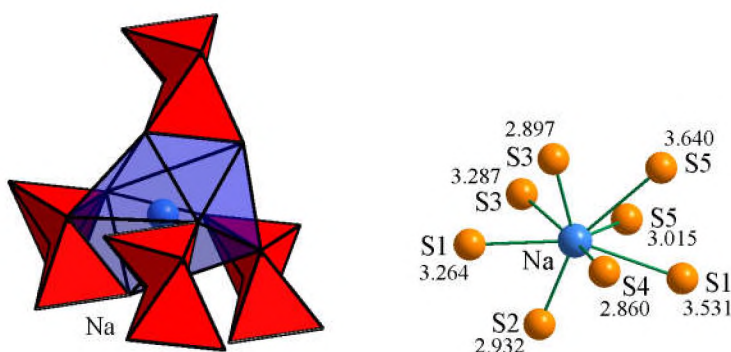


Рис. 344. Координаційне оточення та віддалі до атомів Сульфуру для йонів натрію Na^+ у структурі сполуки NaPS_3 , *mP20*, 11

$\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$, *oP88*, 29, a^{22} (Γ)

Аніонна група $\text{P}_6\text{Se}_{12}^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$ (*oP88*, 29, a^{22} , $a = 16.4090 \text{ \AA}$, $b = 10.6400 \text{ \AA}$, $c = 15.1050 \text{ \AA}$, $V = 2637.21 \text{ \AA}^3$) [146] утворюється в результаті поєднання між собою двох спарених тетрадрів аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ через пару атомів P-P. Віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_6\text{Se}_{12}^{4-}$ ($\text{P}_3\text{Se}_6^{2-}$) та укладання поліедрів з аніонів у представлено на рис. 345. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра (рис. 346). Координати атомів у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$, *oP88*, 29 наведено в табл. 75.

НКО атомів аніонів мають форму дефектного (-2) кубооктаедра. Йони Rb^{1+} та Rb^{2+} знаходяться на межі двох однотипних порожнин, а йони Rb^{3+} та Rb^{4+} займають тетраедричні порожнини в межах ДКО. НКО йонів Rb^{1+} утворює поліедр у формі тригональної призми з двома додатковими атомами проти бокових граней, Rb^{2+} – тригональної призми з одним додатковим атомом проти бокової грані, Rb^{3+} та Rb^{4+} – дефектного (-1) кубооктаедра (рис. 347).

За формою та наповненням другої координаційної сфери кристалічна структура сполуки $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$, *oP88*, 29 (рис. 346) споріднена з $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{S}_{12}$, *mS84*, 15 (рис. 235). Її можна отримати з вихідної в результаті включення в ДКО двох катіонів та відповідною заміною аніонних груп.

Таблиця 75 Координати атомів у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$, *oP88*, 29

Атом	ПСТ	x	y	z
Rb1	4a	0.33651	0.26100	0.28262
Rb2	4a	0.58900	0.23560	0.46041
Rb3	4a	0.47441	0.26320	0.00000
Rb4	4a	0.77708	0.22110	0.25837
P1	4a	0.66140	0.03470	0.00608
P2	4a	0.06460	0.21020	0.11068
P3	4a	0.46560	0.56240	0.24108
P4	4a	0.08370	0.54610	0.24358
P5	4a	0.18070	0.30190	0.14088
P6	4a	0.27760	0.07570	0.00158
Se1	4a	0.69927	0.22540	0.01631
Se2	4a	0.42102	0.01520	0.40298
Se3	4a	0.11001	0.01190	0.14212
Se4	4a	0.00788	0.23295	0.24853
Se5	4a	0.39331	0.52180	0.12873
Se6	4a	0.41217	0.53750	0.36887
Se7	4a	0.55059	0.26071	0.23235
Se8	4a	0.16064	0.48570	0.34868
Se9	4a	0.13863	0.50075	0.10828
Se10	4a	0.23712	0.28087	0.00236
Se12	4a	0.17428	0.05770	0.37080
Se11	4a	0.35496	0.02970	0.11170

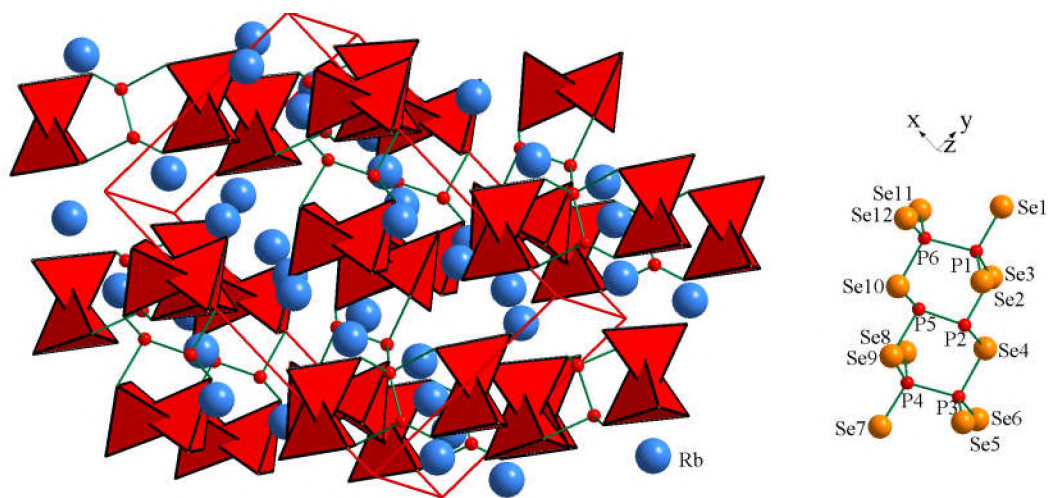


Рис. 345. Укладання полієдрів з аніонів та віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_6\text{Se}_{12}^{4-}$ ($\text{P}_3\text{S}_6^{2-}$) у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$, *oP88*, 29

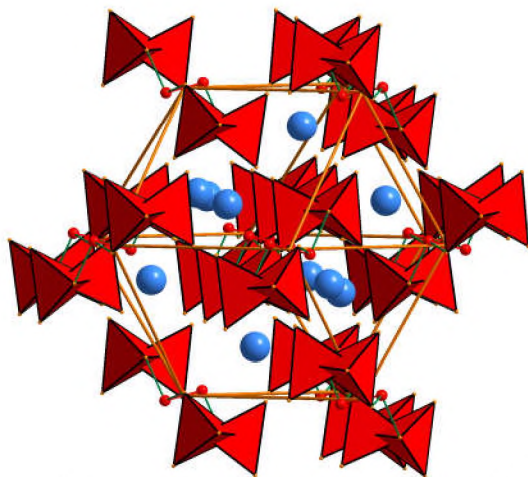


Рис. 346. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$, *oP*88, 29

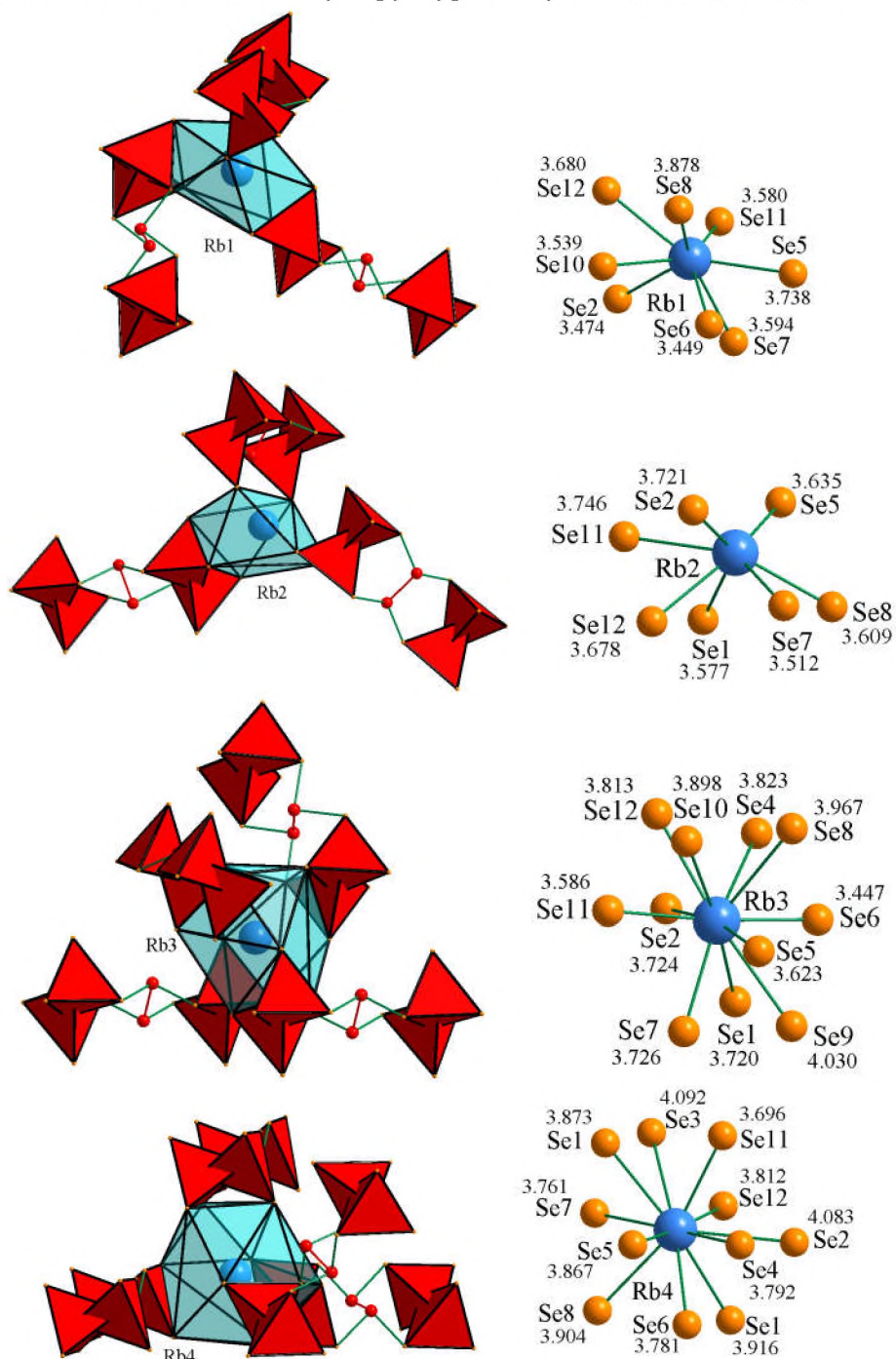


Рис. 347. Координаційне оточення та віддалі до атомів Селену для йонів Рубідію Rb^+ у структурі сполуки $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{Se}_6$, *oP*88, 29

$Ag_4P_2S_7$, *mS52*, 15, f^6e (K)

Аніонні групи атомів $P_2S_7^{4-}$ у структурі сполуки $Ag_4P_2S_7$ (*mS52*, 15, f^6e , $a = 10.7880 \text{ \AA}$, $b = 6.5380 \text{ \AA}$, $c = 16.2110 \text{ \AA}$, $\beta = 106.80^\circ$, $V = 1094.59 \text{ \AA}^3$) [147] утворюють два тетраедри, зрощені вершинами і пара P-P трансформується в групу P-S-P. Віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_7^{4-}$ та укладання поліедрів з аніонів наведено на рис. 348. ДКО атомів аніонної групи формується у вигляді кубооктаедра (рис. 349). НКО атомів аніонів має форму деформованої тригональної призми. Йони $Ag1^+$ займають тетраедричні порожнини, а йони $Ag2^+$ знаходяться на межі двох порожнин в межах ДКО та характеризуються НКО у вигляді тетраедра з атомів Сульфуру (рис. 350). Координати атомів у структурі сполуки $Ag_4P_2S_7$, *mS52*, 15 наведено в табл. 76.

Кубооктаедри (сфалеритна аніонна підгратка), в яких йони металічного компонента утворюють тригонально-призматичне оточення навколо атома халькогена та розташовані проти ребер між чотирикутними та трикутними гранями, характерні для структурного типу Cu_2S (*tP12*, 92 ($P4_12_12$), ba ; $a = 3.9962 \text{ \AA}$, $c = 11.287 \text{ \AA}$, $V = 180.25 \text{ \AA}^3$) [148], який можна розглядати як споріднений з структурою типу $Ag_4P_2S_7$, *mS52*, 15 за формою ДКО (рис. 351) та його наповненням.

Таблиця 76. Координати атомів у структурі сполуки $Ag_4P_2S_7$, *mS52*, 15

Атом	ПСТ	x	y	z
Ag1	8f	0.03948	0.21890	0.05235
Ag2	8f	0.25479	0.30060	0.34128
P1	8f	0.39130	0.32500	0.14410
S1	8f	0.17440	0.06030	0.43870
S2	8f	0.24360	0.18320	0.17810
S3	8f	0.50630	0.13310	0.10260
S4	4e	0	0.00350	1/4

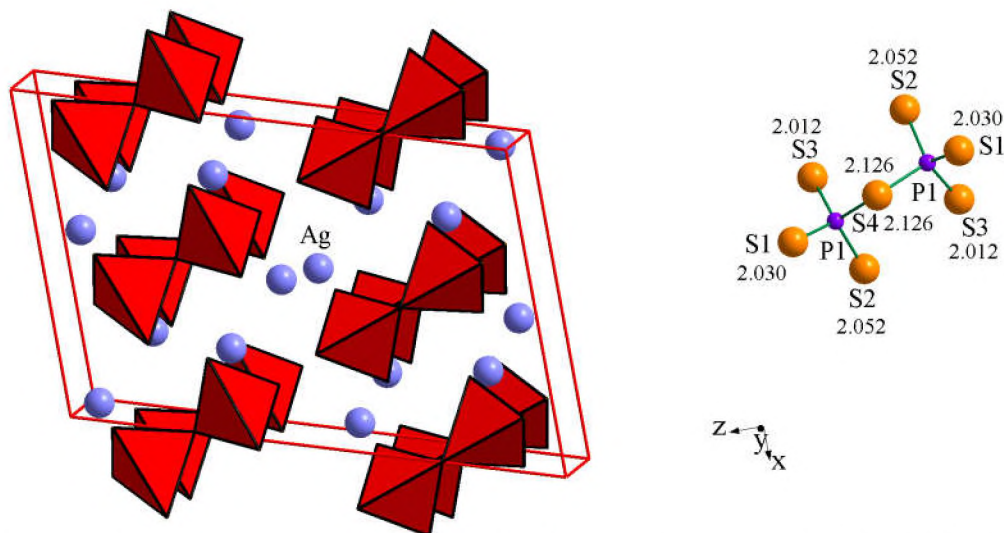


Рис. 348. Віддалі між атомами аніонної групи $P_2S_7^{4-}$ та укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Ag_4P_2S_7$, *mS52*, 15

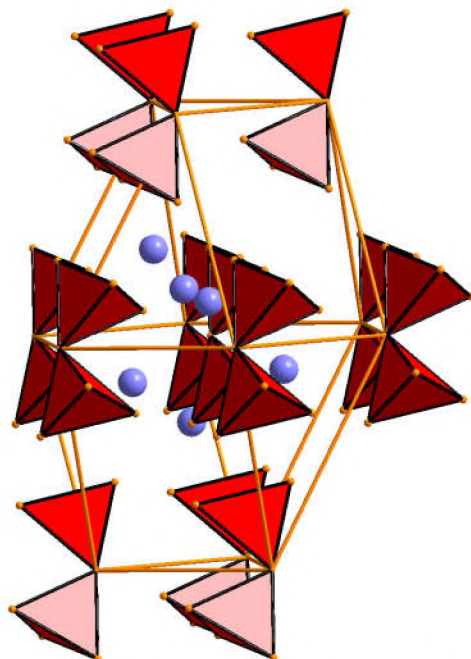


Рис. 349. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, *mS52*, 15

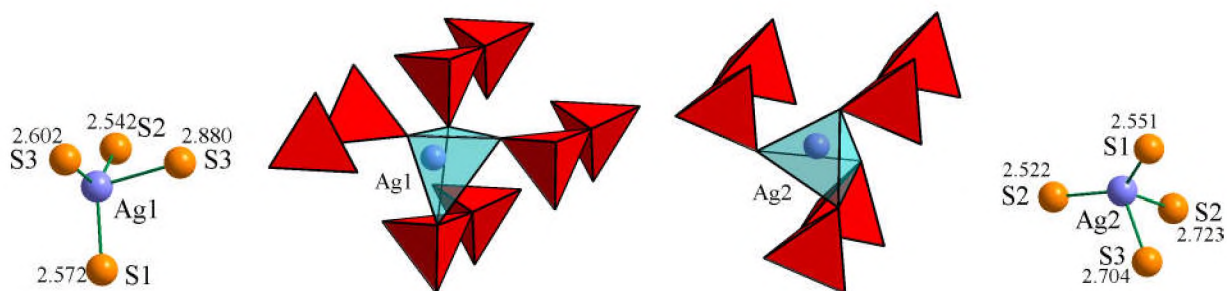


Рис. 350. Координаційне оточення та віддалі до йонів Ag^+ у структурі сполуки $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, *mS52*, 15

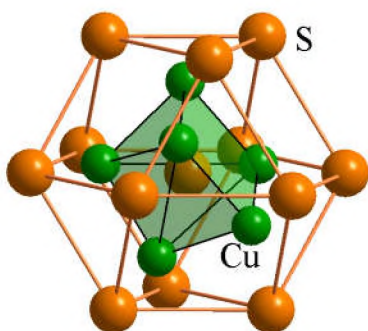


Рис. 351. Перша та друга координаційні сфери для атомів Сульфуру в структурі сполуки Cu_2S , *tP12*, 92

$\text{Cs}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$, *mP48,14*, e^{12} (K) +(K)

У структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$ (*mP48*, 14, e^{12} , $a = 10.1370 \text{ \AA}$, $b = 7.2120 \text{ \AA}$, $c = 21.3517 \text{ \AA}$, $\beta = 109.80^\circ$, $V = 1468.73 \text{ \AA}^3$) [2] можна виділити два сорти пар атомів Фосфору. Навколо атома P1 формується йон PS_4^{3-} у вигляді тетраедра, а навколо пари P2-P2 – йон $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у вигляді двох зрощених тетраедрів, які характерні для більшості метал гексахалькогендифосфатів. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$, *mP48*, 14 представлено на рис. 352. ДКО обох аніонних груп має вигляд деформованих кубооктаедрів (рис. 353). НКО для йонів $[\text{PS}_4]^{3-}$ утворює поліедр у формі октаедра з одним

додатковим атомом проти бокової грані, а для йона $[P_2S_6]^{4-}$ у формі октаедра. Йони Cs^{1+} характеризуються координаційним оточенням йонів у вигляді тригональної призми з одним додатковим аніоном проти бокової грані, а йони Cs^{2+} та Gd^{3+} – тетраедричним оточенням в межах ДКО. Обидва сорти катіонів Цезію Cs^+ формують НКО у вигляді дефектного (-1) гексагонального аналога кубооктаедра, а катіони Гадолінію Gd^{3+} – тригональної призми з двома додатковими атомами з атомів Селену (рис. 354). Координати атомів у структурі сполуки $Cs_2GdP_2Se_7$, *mP48*, 14 наведено в табл. 77.

Сполуку можна розглядати як результат зрощення фрагментів, характерних для структури сполуки $KSbP_2Se_6$, *mP20*, 4 (рис. 214) та сполуки $Ce_{1.33}P_2Se_6$, *mP60-4*, 14 (рис. 101). У вузлах аніонної підґратки фрагменту структурного типу $Ce_{1.33}P_2Se_6$ знаходяться тетраедри PS_4^{3-} , а фрагменти типу $KSbP_2Se_6$, *mP20*, 4 – тетраедри PS_4^{3-} та зрощені тетраедри $P_2S_6^{4-}$, як показано на рис. 353.

Ізоструктурна сполука:

$K_2LaP_2Se_7$, *mP48*, 14, $a = 9.4269 \text{ \AA}$, $b = 7.2054 \text{ \AA}$, $c = 21.8950 \text{ \AA}$, $\beta = 107.79^\circ$, $V = 1416.13 \text{ \AA}^3$ [149] (рис. 355).

Таблиця 77. Координати атомів у структурі сполуки $Cs_2GdP_2Se_7$, *mP48*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Cs1	4e	0.15400	0.00060	0.29778
Cs2	4e	0.23470	0.49830	0.47325
Gd	4e	0.34200	0.47752	0.15166
P1	4e	0.54880	0.01720	0.16360
P2	4e	0.01830	0.00050	0.45150
Se1	4e	0.41600	0.08390	0.22420
Se2	4e	0.52474	0.25600	0.09694
Se3	4e	0.50085	0.26330	0.39645
Se4	4e	0.23563	0.50160	0.26476
Se5	4e	0.09624	0.74020	0.10314
Se6	4e	0.08576	0.24960	0.10076
Se7	4e	0.24496	0.00530	0.48076

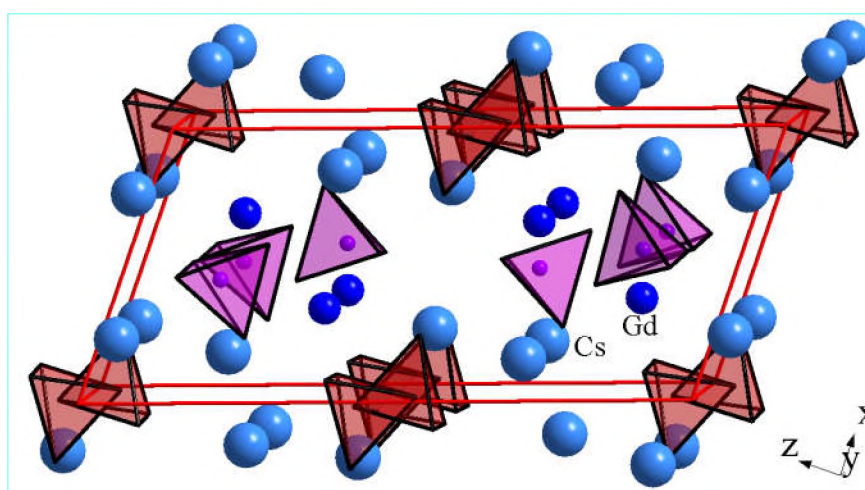


Рис. 352. Укладання полієдрів з аніонів у структурі сполуки $Cs_2GdP_2Se_7$, *mP48*, 14

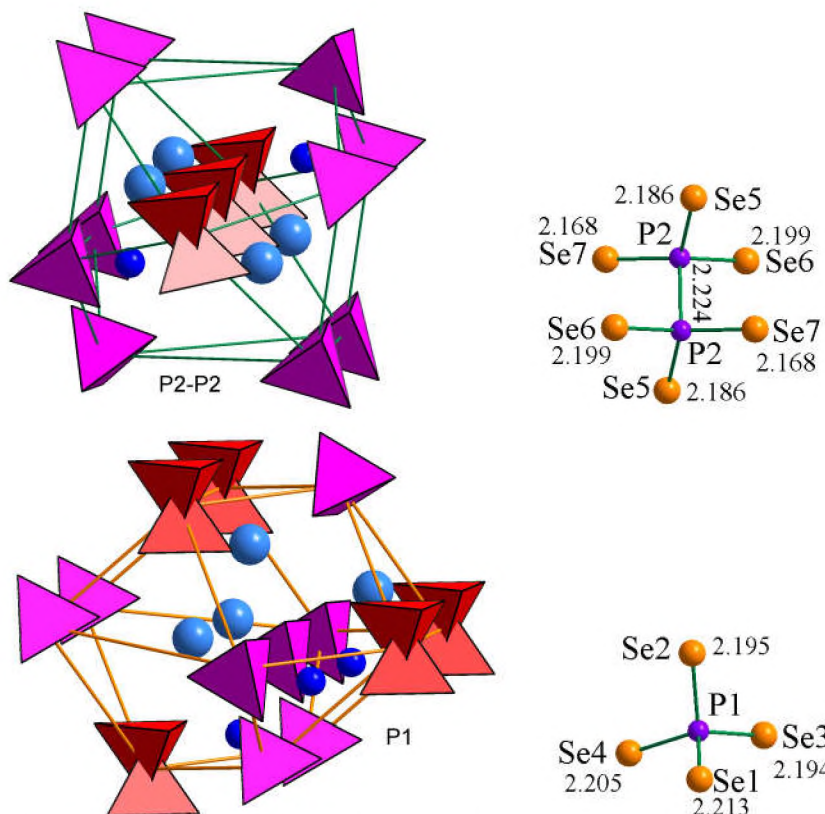


Рис. 353. ДКО і НКО атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп PS_4^{3-} і $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$, $mP48$, 14

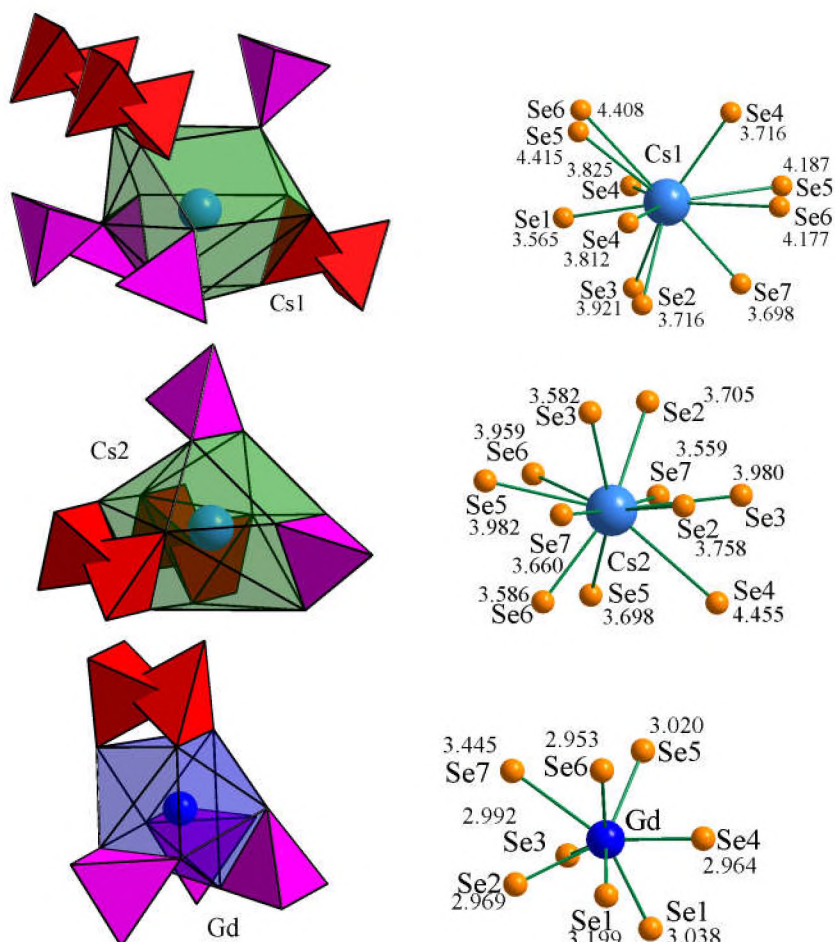


Рис. 354. Координаційне оточення та віддалі до катіонів Cs^+ і Gd^{3+} у структурі сполуки $\text{Cs}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$, $mP48$, 14

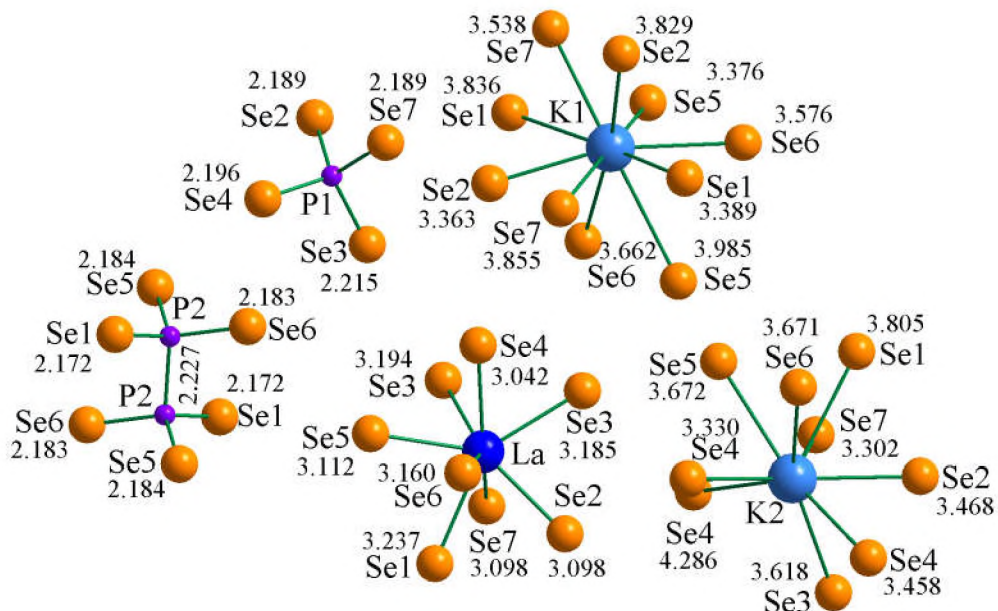


Рис. 355. Віддалі до катіонів K^+ і La^{3+} та між атомами аніонних груп PS_4^{3-} і $P_2S_6^{4-}$ у структурі сполуки $K_2LaP_2Se_7$, $mP48$, 14

$KCuP_2Se_5$, $mP36,14$, e^9 (K)

Аніонну групу атомів $P_2Se_5^{2-}$ ($P_4S_{10}^{4-}$) у структурі сполуки $KCuP_2Se_5$ ($mP36$, 14, e^9 , $a = 10.627 \text{ \AA}$, $b = 7.767 \text{ \AA}$, $c = 13.1451 \text{ \AA}$, $\beta = 120.68^\circ$, $V = 933.16 \text{ \AA}^3$) [150] утворюють дві пари спарених тетраедрів, характерних для більшості метал гексахалькогендифосфатів, які зрощені двома вершинами. Укладання поліедрів з аніонів у структурі цієї сполуки наведено на рис. 358. ДКО і НКО атомів аніонної групи формується у вигляді кубооктаедра (рис. 357). Йони Калію K^+ займають тетраедричні порожнини в межах ДКО (рис. 357) та формують НКО у вигляді тригональної призми з трьома додатковими атомами проти бокових граней. Йони Купруму Cu^+ займають положення на межі тетраедричних порожнин, утворюючи трикутне оточення з аніонів в межах ДКО, та характеризуються тетраедричним НКО (рис. 358). Координати атомів у структурі сполуки $KCuP_2Se_5$, $mP36$, 14 наведено в табл. 78.

Модель структури сполуки $KCuP_2Se_5$ (рис. 357) можна отримати зі структури сполуки $Cs_2PdP_2Se_6$, $mC68-24$, 15 (рис. 260) включенням двох додаткових катіонів у межах ДКО та заміною відповідних аніонних груп.

Таблиця 78. Координати атомів у структурі сполуки $KCuP_2Se_5$, $mP36$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
K	4e	0.62040	0.12620	0.22160
Cu	4e	0.14760	0.16340	0.33060
P1	4e	0.17130	0.56560	0.45750
P2	4e	0.19470	0.15210	0.07850
Se1	4e	0.07223	0.46870	0.27653
Se2	4e	0.62021	0.31050	0.46591
Se3	4e	0.03562	0.75740	0.49242
Se4	4e	0.30665	0.06240	0.25855
Se5	4e	0.29421	0.36670	0.04101

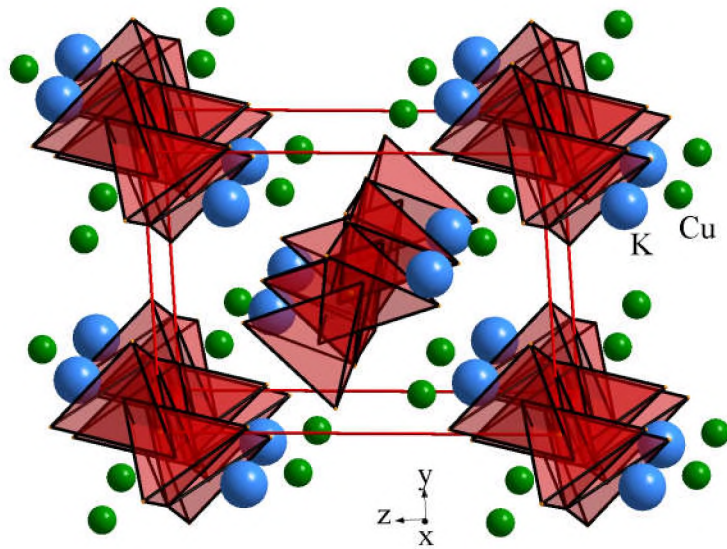


Рис. 356. Укладання полієдрів з аніонів та у структурі сполуки KCuP_2Se_5 , $mP36$, 14

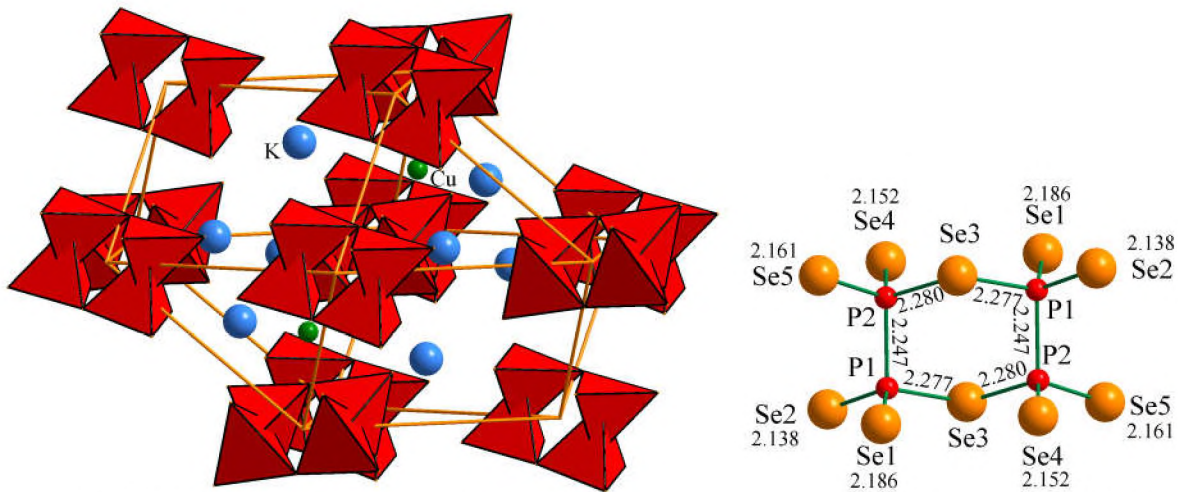


Рис. 357. ДКО і НКО атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_5^{2-}$ у структурі сполуки KCuP_2Se_5 , $mP36$, 14

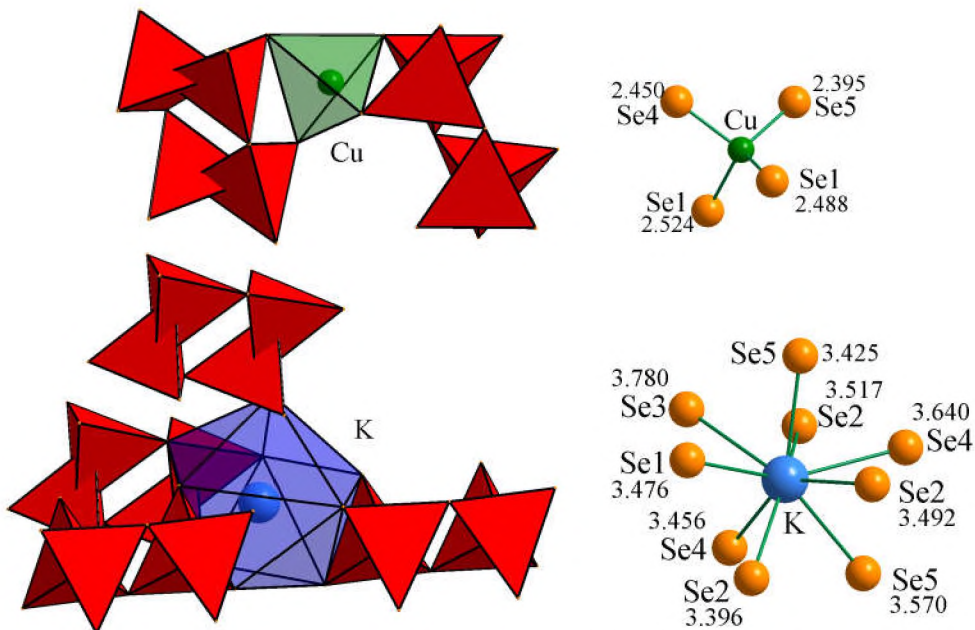


Рис. 358. Координаційне оточення та віддалі до йонів K^+ та Cu^{2+} у структурі сполуки KCuP_2Se_5 , $mP36$, 14

Rb₃SnP₃Se₁₁, mP72, 14, e¹⁸ (K) + (Г)

Кристалічну структуру сполуки Rb₃SnP₃Se₁₁ (*mP72*, 14, *e*¹⁸, *a* = 21.983 Å, *b* = 7.3436 Å, *c* = 14.013 Å, β = 106.61°, *V* = 2167.78 Å³) [151] можна представити як ще один варіант укладання поліедрів аніонних груп P₂S₆⁴⁻ у вигляді спарених вершинами тетраедрів, сформованих навколо пар атомів P2-P3 та тетраедрів з одним додатковим атомом халькогену, сформованих навколо атома P1 (рис. 359). ДКО атомів аніонної групи навколо пари P2-P3 має вигляд кубооктаедра, а навколо P1 – вигляд гексагонального аналога кубооктаедра (рис. 360). НКО атомів аніонних груп P₂S₆⁴⁻ є у формі куба, а навколо P1 – у формі тригональної призми з йонів Рубідію Rb⁺ з одним додатковим йоном Стануму Sn⁴⁺ проти бокової грані. Йони Sn⁴⁺ знаходяться між трьома аніонами, тоді як йони Rb1⁺ займають тетраедричні порожнини, а йони Rb2⁺ та Rb3⁺ знаходяться на межі двох тетраедричних порожнин в межах ДКО та характеризуються тетрагонально-пірамідальним і тригонально-біпірамідальним оточенням, відповідно (рис. 361). НКО йонів Sn⁴⁺ утворюється у формі октаедра, йонів Rb1⁺ і Rb3⁺ – дефектних (-1) кубооктаедрів, Rb2 – гексагонального аналога кубооктаедра. Координати атомів у структурі сполуки Rb₃SnP₃Se₁₁, *mP72*, 14 наведено в табл. 79.

Кристалічна структура сполуки Rb₃SnP₃Se₁₁, *mP72*, 14 споріднена зі структурним типом Na₃BS₃ (*mS28*, 15 (*C12/c1*), *f*²*e*²*c*, *a* = 11.853 Å, *b* = 6.664 Å, *c* = 8.406 Å, β = 118.18° *V* = 5852.7 Å³) [152]. Для цієї структури як ДКО формується гексагональний аналог кубооктаедра (вюрцитна аніонна підгратка), де йони металічного компонента утворюють тригонально-призматичне оточення з одним додатковим атомом проти бокової грані (рис. 362). Йони Натрію знаходяться у вершинах тригональної призми і розміщені проти чотирикутних граней ДКО, а атом Бору – проти бокової грані тригональної призми та проти ребра між трикутними гранями ДКО. Структуру можна розглядати як результат включення додаткових атомів в структурний тип NiAs, як наприклад, для бінарного телуриду ScTe (*hP4*, 194 (*P6₃/mmc*), *ca*, *a* = 4.130 Å, *c* = 6.749 Å) [153] (рис. 363).

Таблиця 79. Координати атомів у структурі сполуки Rb₃SnP₃Se₁₁, *mP72*, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Rb1	4e	0.51104	0.32880	0.38800
Rb2	4e	0.22960	0.63180	0.51280
Rb3	4e	0.07028	0.03330	0.34510
Sn	4e	0.27946	0.36100	0.22167
P1	4e	0.11240	0.56180	0.19410
P2	4e	0.39770	0.35670	0.12800
P3	4e	0.32600	0.12740	0.47900
Se1	4e	0.21400	0.65340	0.23900
Se2	4e	0.08140	0.53530	0.32680
Se3	4e	0.05704	0.73020	0.07680
Se4	4e	0.10986	0.28770	0.11520
Se5	4e	0.19115	0.12270	0.22590
Se6	4e	0.36949	0.11990	0.20400
Se7	4e	0.62643	0.09990	0.29640
Se8	4e	0.49267	0.34730	0.11780
Se9	4e	0.23323	0.36720	0.01440
Se10	4e	0.34440	0.39460	0.41800
Se11	4e	0.65781	0.39170	0.09890

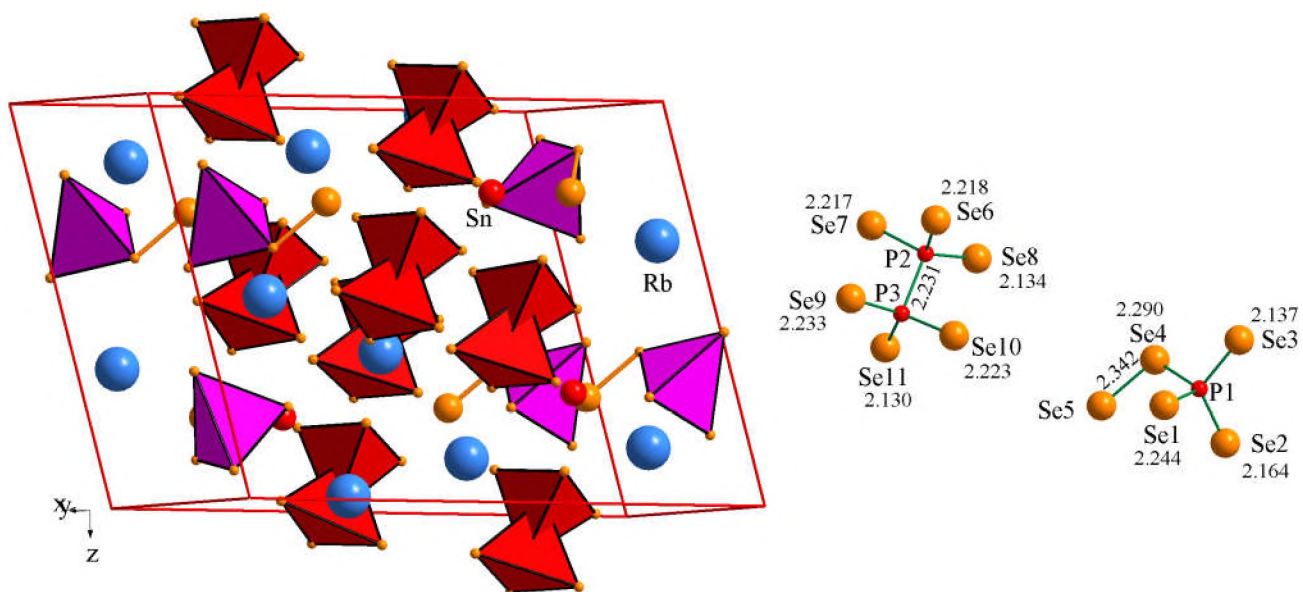


Рис. 359. Укладання поліедрів з аніонів та віддалі між атомами аніонних груп PS_5^{3-} і $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Rb}_3\text{SnP}_3\text{Se}_{11}$, $mP72$, 14

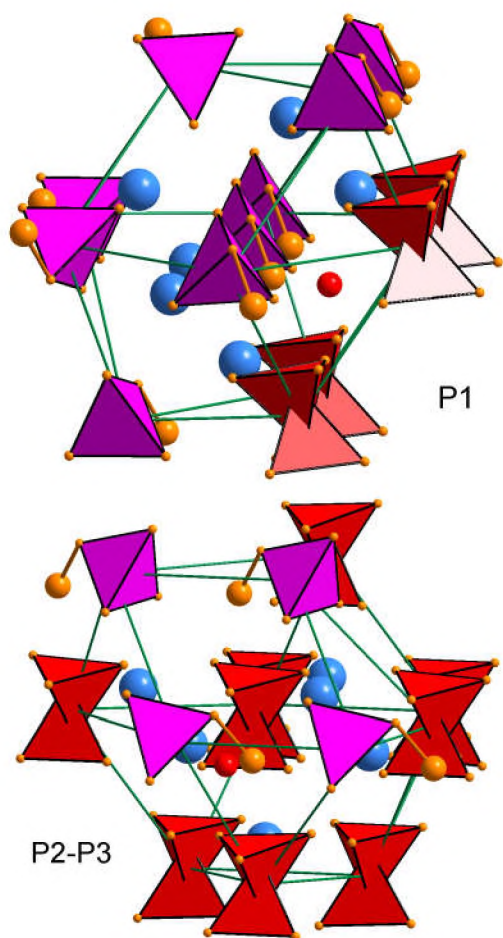


Рис. 360. ДКО та НКО атомів аніонів у структурі сполуки $\text{Rb}_3\text{SnP}_3\text{Se}_{11}$, $mP72$, 14

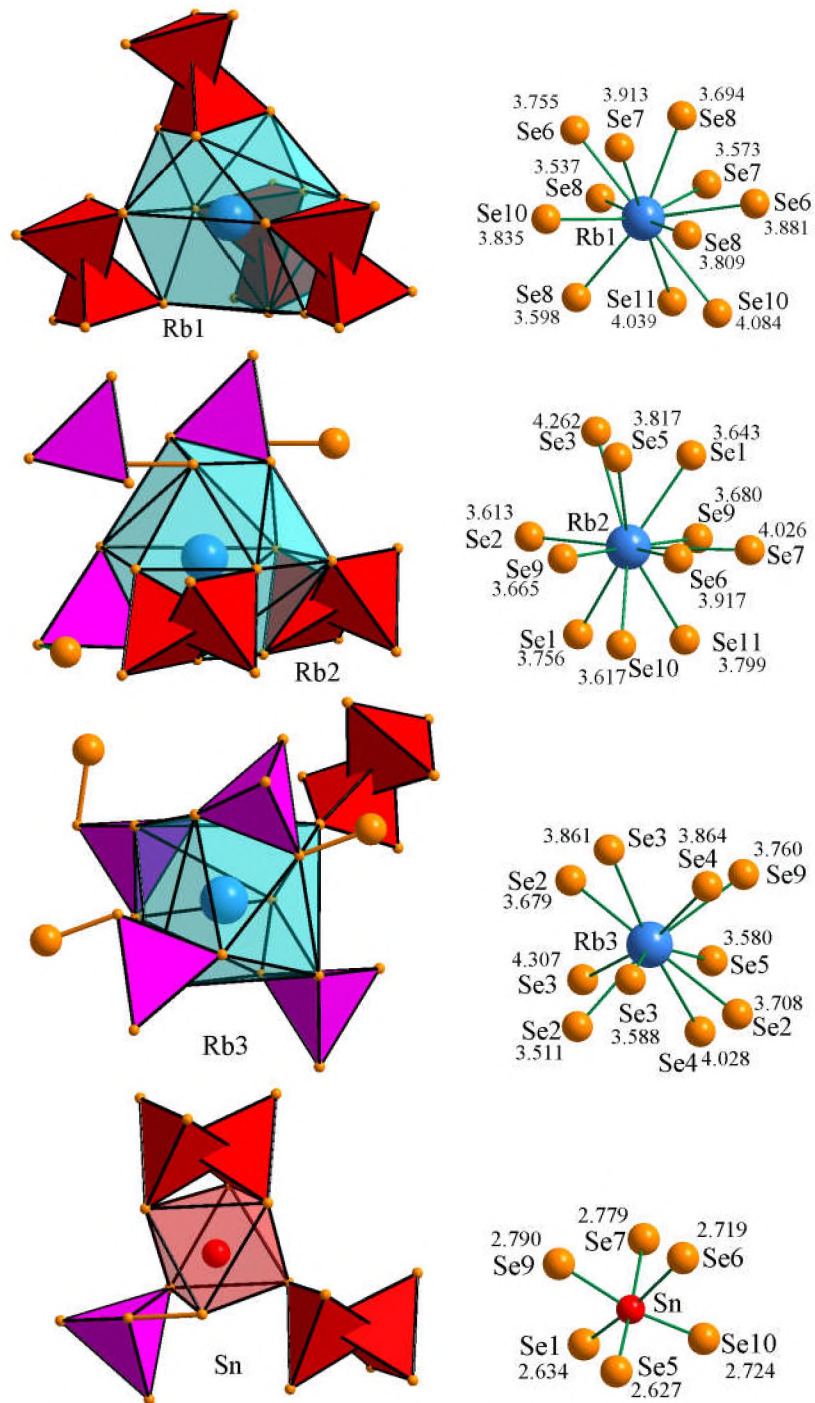


Рис. 361. Координаційне оточення та віддалі до атомів Сульфуру для йонів Rb⁺ і Sn⁴⁺ у структурі сполуки Rb₃SnP₃Se₁₁, *mP72*, 14

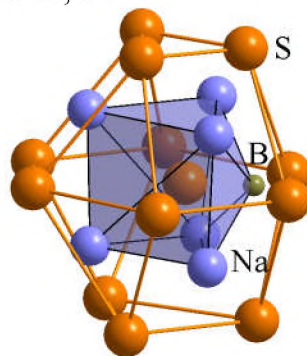


Рис. 362. ДКО і НКО для атомів Сульфуру в структурі Na₃BS₃, *mS28*, 15

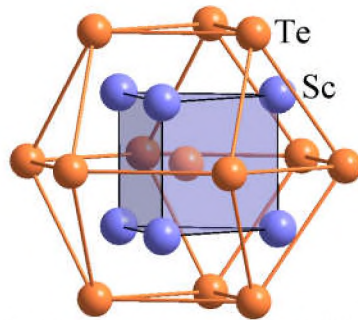


Рис. 363. ДКО і НКО для атомів Телуру в структурі ScTe, $hP4$, 194 зі структурою типу NiAs

Сполуки з примітивним фрагментом укладання аніонів $[P_2X_6^{4-}]_3$

Якщо в ДКО, що формується у вигляді кубооктаедра чи його гексагонального аналога здійснити кратне заміщення тріади атомів на один в площині, відбувається зміна поліедра на гексагональну біпіраміду. При цьому в структурі зникає щільне пакування і спостерігається перехід до примітивного укладання атомів. У випадку часткового заміщення ДКО формується у вигляді дефектного (-2) кубооктаедра чи його гексагонального аналога (-2) з таким же примітивним фрагментом укладання атомів.

$Cs_6As_2(P_2Se_6)_3$, $mP64$, 14, e^{16} (ГБП)

Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Cs_6As_2(P_2Se_6)_3$ ($mP64$, 14, e^{16} , $a = 19.5759 \text{ \AA}$, $b = 7.9206 \text{ \AA}$, $c = 13.0553 \text{ \AA}$, $\beta = 101.91^\circ$, $V = 1980.66 \text{ \AA}^3$) [84] представлено на рис. 364. Координати атомів у структурі сполуки $Cs_6As_2(P_2Se_6)_3$, $mP64$, 14 наведено в табл. 80. ДКО аніонної групи атомів на основі пари P1-P2 формується у вигляді дефектного -2 кубооктаедра (К-2) чи гексагонального аналога кубооктаедра (Г-2) та для групи атомів на основі пари P3-P3 у вигляді гексагональної біпіраміди (ГБП). НКО атомів аніонів на основі пари P1-P2 є у вигляді сильно деформованого октаедра з катіонів Cs^+ з одним додатковим йоном As^{3+} . НКО атомів аніонів на основі пари P3-P3 має вигляд деформованого октаедра з чотирьох йонів Cs^+ та двох йонів As^{3+} . Йони $Cs1^+$ та $Cs2^+$ займають тригонально-призматичні порожнини, йони $Cs3^+$ – тетраедричні порожнини. Йони As^{3+} в межах ДКО мають в оточенні дві аніонні групи (рис. 365). НКО у для йонів As^{3+} формується у вигляді октаедра, для $Cs1^+$ і $Cs2^+$ – гексагонального аналога кубооктаедра та кубооктаедра для $Cs3^+$ (рис. 366).

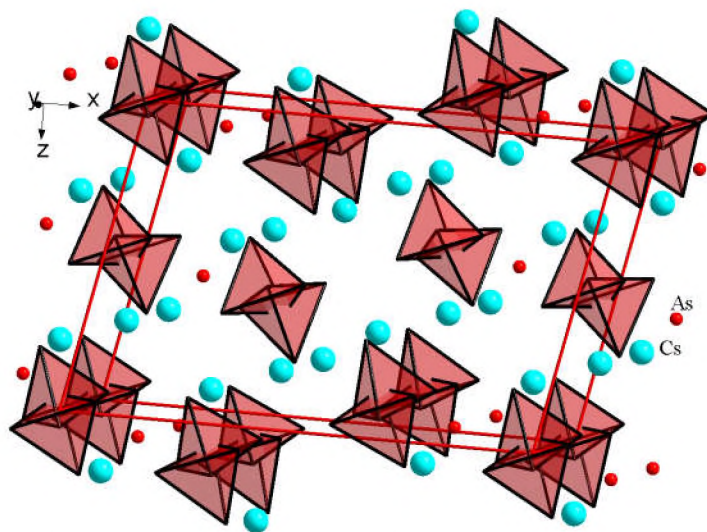


Рис. 364. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $Cs_6As_2(P_2Se_6)_3$, $mP64$, 14

Таблиця 80. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Cs}_6\text{As}_2(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, $mP64$, 14

Атом	ПСТ	x	y	z
Cs1	4e	0.08303	0.53130	0.19917
Cs2	4e	0.25830	0.02663	0.41534
Cs3	4e	0.56853	0.02221	0.18825
As	4e	0.17676	0.00161	0.05955
P1	4e	0.35959	0.11117	0.15539
P2	4e	0.67405	0.3738	0.43158
P3	4e	0.01931	0.1162	0.04583
Se1	4e	0.41223	0.25966	0.05957
Se2	4e	0.41339	0.03823	0.30737
Se3	4e	0.25213	0.22487	0.15772
Se4	4e	0.58695	0.23426	0.45414
Se5	4e	0.25336	0.53253	0.42358
Se6	4e	0.25642	0.75208	0.15992
Se7	4e	0.08807	0.26756	0.45121
Se8	4e	0.07988	0.02549	0.19498
Se9	4e	0.06864	0.77011	0.44157

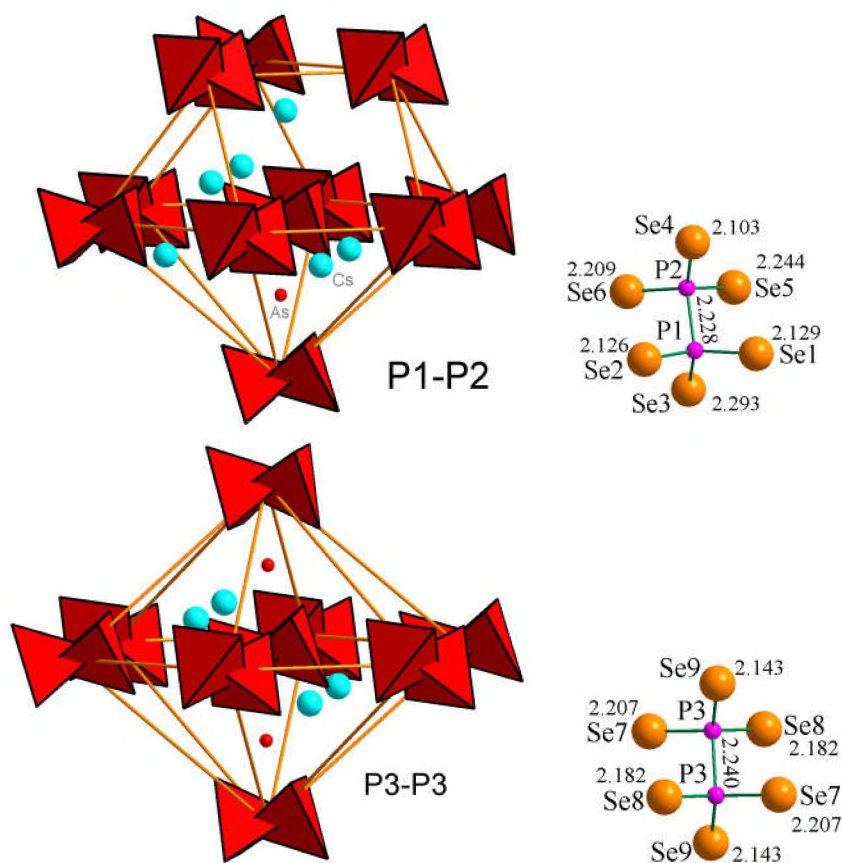


Рис. 365. Друге та найближче координаційне оточення атомів аніонів та віддалі між атомами аніонних груп $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Cs}_6\text{As}_2(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, $mP64$, 14

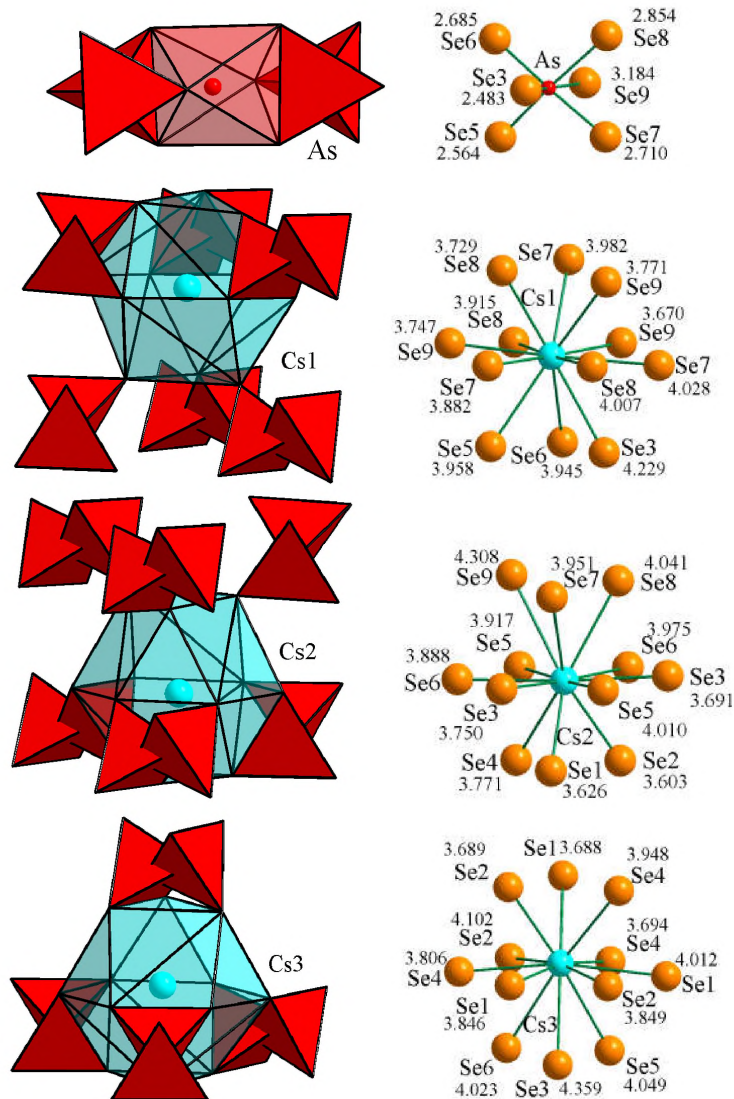


Рис. 366. Координаційне оточення та віддалі до іонів Cs^+ та As^{3+} у структурі сполуки $Cs_6As_2(P_2Se_6)_3$, *mP64*, 14

$Li_2FeP_2S_6$, *hP12-1*, 162, *kedc* (ГБП)

Укладання поліедрів з аніонів для сполуки $Li_{0.5}(Li_{0.5}Fe_{0.5})PS_3$ ($Li_2FeP_2S_6$) (*hP12-1*, 162, *kedc*, $a = 6.0145\text{\AA}$, $c = 6.560\text{\AA}$, $V = 205.51\text{\AA}^3$) [154] представлено на рис. 367. Координати атомів у структурі сполуки $Li_2FeP_2S_6$, *hP12-1*, 162 наведено в табл. 81. ДКО атомів аніонів формується у вигляді гексагональної біпіраміди (рис. 368), що свідчить про примітивний мотив укладання аніонів. НКО аніонної групи утворює поліедр у формі гексагональної призми з шістьма додатковими атомами Сульфуру на ребрах. Однак, якщо врахувати зайнятість позицій ПСТ йонів Літію лише на 50%, гексагональна призма трансформується у два різні поліедри – тригональну призму з шістьма додатковими атомами і тригональну антипризму з такою ж кількістю додаткових атомів. Йони Li^+ в межах ДКО займають тригонально-призматичні порожнини в оточенні поліедрів з аніонів. В йонів статистичної суміші ($0.5Fe^{3+}+0.5Li^+$) аналогічне оточення є трикутним. НКО катіонів утворюється у формі октаедрів з атомів Сульфуру (рис. 369).

Таблиця 81. Координати атомів у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, $hP12-1$, 162

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
S	$6k$	1	0.33210	0	0.24270
P	$2e$	1	0	0	0.16890
Fe,Li1	$2c$	0.5	1/3	2/3	0
Li2	$2d$	0.5	1/3	2/3	1/2

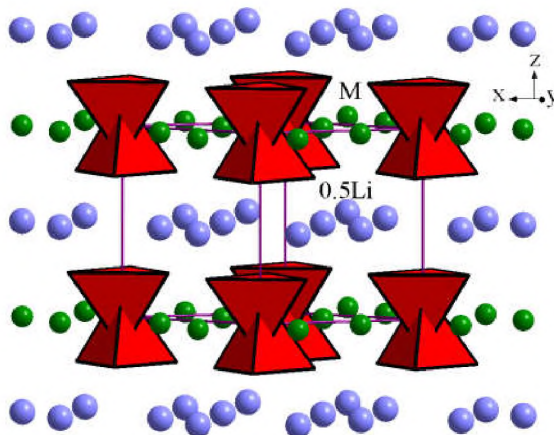


Рис. 367. Укладання поліедрів з аніонів у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, $hP12-1$, 162 ($M=0.5\text{Fe}+0.5\text{Li}$)

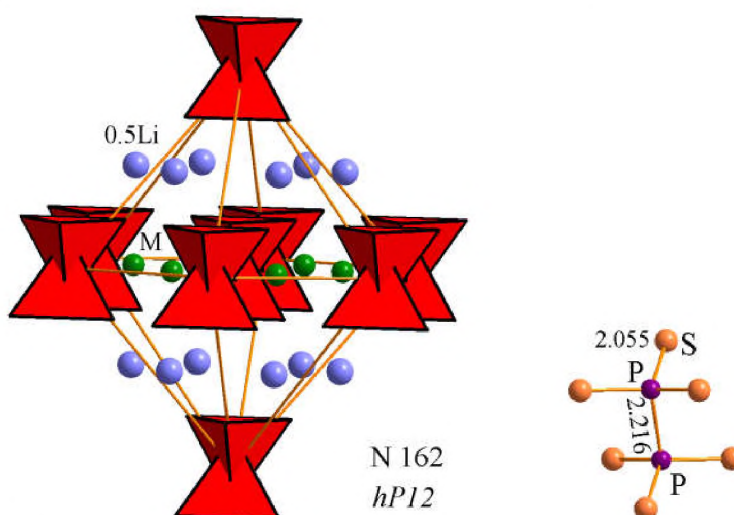


Рис. 368. Друге та найближче координаційне оточення і віддалі між атомами аніонної групи $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, $hP12-1$, 162 ($M=0.5\text{Fe}+0.5\text{Li}$)

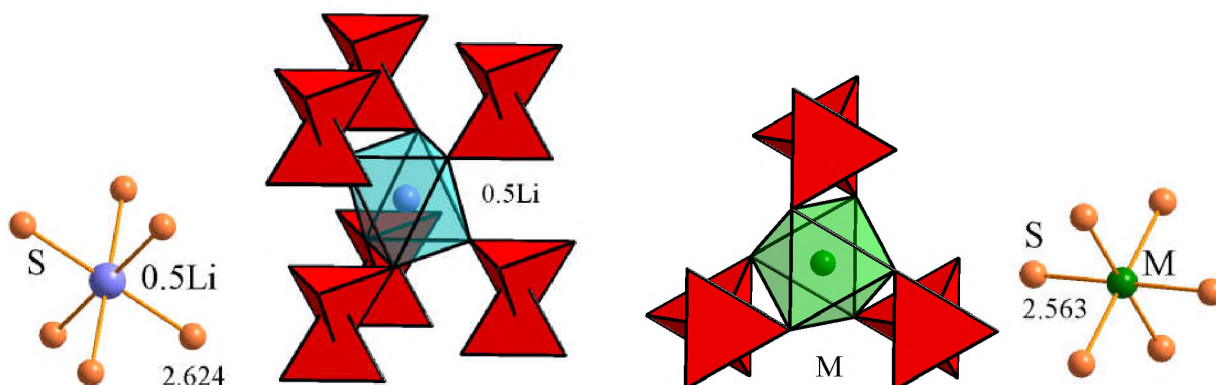


Рис. 369. Координаційне оточення та віддалі до катіонів у структурі сполуки $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, $hP12-1$, 162 ($M=0.5\text{Fe}+0.5\text{Li}$)

Таблиця 82. Гексахалькогендифосфати металів

Сполука	ДКО	НКОа	НКОк в ДКО	НКОк з халькогеном	Мотив структури
1	2	3	4	5	6
Сполуки складу $[M^{4+}][P_2X_6^{4-}]$					
SnP₂S₆ , <i>hR27</i> , 146, b^2a^3	К	трикутник	октаедр	октаедр	Ti ₂ C, рис. 10
ZrP₂S₆ , <i>tP18</i> , 84, kf^2e	К	чотирикутник	тетраедр	тригональна призма+2	FeS, рис. 17
ZrP₂S₆ , <i>tP18</i> , 81, h^4ba	К	чотирикутник	тетраедр	тригональна призма+2	FeS, рис. 17
TiP₂S₆ , <i>oF72</i> , 43, b^4a	Г+2	трикутник	октаедр	октаедр	ZrS ₂ , рис. 14
Сполуки складу $[2M^{2+}][P_2X_6^{4-}]$					
Fe₂P₂Se₆ , <i>hR30</i> , 148, fc^2	К	шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
Zn₂P₂Se₆ , <i>hR33-3</i> , 148, fc^2a	К	шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
Cd₂P₂S₆ , <i>hR45-15</i> , 148, fc^4a	К	шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
	К	трикутник	трикутник	октаедр	CdIn ₂ Se ₄ , рис. 37
	Г	трикутник	трикутник	октаедр	CdI ₂ , рис. 37
Fe₂P₂Se₆ , <i>hR30</i> , 146, b^2a^4	К	шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
Hg₂P₂Se₆ , <i>mS40</i> , 15, f^5	К+2	октаедр	октаедр	тетраедр	HgS, рис. 47
LiAlP₂S₆ , <i>mC40</i> , 15, f^4e^2	Г	шестикутник	трикутник	октаедр	Cu ₂ S, рис. 52
Sn₂P₂Se₆ , <i>mP20</i> , 14, e^5	К	куб	тетраедр	тригональна призма+2	CaF ₂ , рис. 5
Sn₂P₂Se₆ , <i>mP24-4</i> , 14, e^6	К	куб	тетраедр	тригональна призма+2	CaF ₂ , рис. 5
Fe₂P₂S₆ , <i>mS20</i> , 12, ji^2g	К+2	шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
Sn₂P₂Se₆ (SnPS₃It₂), <i>mP20</i> , 7, a^{10}	К	куб	тетраедр	тригональна призма+2	CaF ₂ , рис. 5
Hg₂P₂S₆ , <i>aP10</i> , 2, i^5	К+2	октаедр	трикутник	тетраедр	HgS, рис. 47
Сполуки складу $[2 \cdot 0.66M^{3+}][P_2X_6^{4-}]$					
In_{1.33}P₂Se₆ ht , <i>hR30</i> , 146, b^2a^4	К	шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
Ce_{1.33}P₂Se₆ , <i>mP60</i> , 14, e^{15}	К	октаедр	тетраедр	тригональна призма+2	Ce _{1.33} P ₂ Se ₆ , рис. 101
Сполуки складу $[M^{3+}]_4[P_2X_6^{4-}]_3$					
Sb₄(P₂Se₆)₃ , <i>mP56</i> , 14, e^{14}	К	чотирикутник	тетраедр	тригональна призма+2	FeS, рис. 17
	К	тригональна призма+2	тетраедр	тригональна призма+2	Pd ₄ S, рис. 106
Al₂P₃S₉ , <i>mC56</i> , 5, $c^{13}a^2$	К+2 К+2	чотирикутник	трикутник	октаедр	Al ₂ P ₃ S ₉ , рис. 108

1	2	3	4	5	6
Bi₂P₃Se₉ , <i>aP56,2, i²⁸</i>	К К К К	тригональна призма тригональна біпіраміда октаедр чотирикутник	тетраедр	тригональна призма+3	CaF ₂ ** , рис. 5 NaCl* , рис. 4 Ce _{1.33} P ₂ Se ₆ , рис. 101 FeS, рис. 17
Сполуки складу [M⁺ + M³⁺] [P₂X₆⁴⁻]					
AgInP₂Se₆ , <i>hP20, 163 ifca</i>	Г	шестикутник	трикутник	октаедр	Cu ₂ S, рис. 52
CuInP₂Se₆ , <i>hP24-4, 163 if²ca</i>	Г	шестикутник тригональна призма+3	трикутник трикутник	октаедр трикутник	Cu ₂ S, рис. 52 β-Rb ₂ Te, рис. 127
CuAlP₂Se₆ , <i>hR30, 148, f²c²</i>	К	шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
AgBiP₂Se₆ , <i>hR60, 148, f²c⁴</i>	К	деформований октаедр	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
CuBiP₂Se₆ , <i>hR66-6, 148, f²c⁵</i>	К	деформований октаедр	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
CuBiP₂Se₆ , <i>hR120, 148, f⁴c⁸</i>	К Г	октаедр шестикутник	трикутник	октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26 Cu ₂ S, рис. 52
Cs₅As(P₂Se₆)₂ , <i>tP44,84, k²f⁶ca</i>	К-1	октаедр	пара атомів тригональна біпіраміда октаедр тетрагональна піраміда	октаедр кубооктаедр-1 кубооктаедр-2	Дефектна похідна NaCl, рис. 4
AgGaP₂Se₆ , <i>oP80, 61, c¹⁰</i>	Г+2	тетрагональна піраміда	пара атомів трикутник	тетраедр	AgCuS, рис. 146
NaCrP₂S₆ , <i>oF80, 43, b⁴a²</i>	Г+2	октаедр	трикутник	октаедр	NaCrP ₂ S ₆ , рис. 148
KYP₂Se₆ , <i>oP40, 19, a¹⁰</i>	К	куб	тетраедр	тригональна призма+2	CaF ₂ , рис. 5
CuCrP₂S₆ , <i>mS52-12, 15, f⁶e</i>	Г+2	тригональна призма+3	Cu(A) – трикутник. Cu(B) – тетраедр. Cr – трикутник.	Cu(A) – октаедр+1 Cu(B) – октаедр Cr – октаедр	AgInP ₂ Se ₆ , рис. 115
AgCeP₂Se₆ , <i>mP24-4,14, e⁶</i>	К	куб	тетраедр	Ag – тригональна призма+2 Ce – тригональна призма+3	CaF ₂ , рис. 5
TlBiP₂Se₆ , <i>mP40, 14, e¹⁰</i>	К	октаедр	тетраедр	тригональна призма+2 октаедр	Ce _{1.33} P ₂ Se ₆ , рис. 101
KInP₂Se₆ , <i>mP40, 14, e¹⁰</i>	К	тригональна біпіраміда	тригональна призма трикутник	Г октаедр	KInP ₂ Se ₆ , рис. 175

1	2	3	4	5	6
TlBiP₂Se₆ , <i>mP</i> 80, 14, e^{20}	К К	куб	тетраedr	Tl1 - тригональна призма+1 Tl2 - тригональна призма+1 Bi2 - тригональна призма+1 Bi1 - октаedr	CaF ₂ , рис. 5 CaF ₂ , рис. 5
Cs₄Sb₂P₅Se₁₅ , <i>mP</i> 104, 14, e^{26}	К К К	куб куб-1 октаedr	Sb трикутник Cs- тетраedr	Sb тетрагональна піраміда. Cs- К	CaF ₂ , рис. 5 деф. (-1) CaF ₂ Ce _{1.33} P ₂ Se ₆ , рис. 101
K₇As₃P₈Se₂₄ , <i>mP</i> 504, 14, e^{126}	К К К К К К К К К К К	куб куб куб -1 куб-1 куб-1 куб-1 куб-1 куб-1 куб-1 куб-1 куб-1	тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr тетраedr	As – трикутник К – тригональна призма +1, тригональна призма +2, тригональна призма +3, куб +1, куб +2	Sn ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 54 Sn ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 54 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Yb ₂ FeS ₄ , рис. 216 Sn ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 54
AgCrP₂S₆ , <i>mP</i> 20, 13, $g^4 f^2$	К+2	шестикутник	трикутник	октаedr	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
AgCrP₂S₆ , <i>mP</i> 32-12, 13, $g^7 e^2$	К+2	шестикутник	трикутник	октаedr	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
AgAlP₂Se₆ , <i>mS</i> 20, 12, $ji^2 g$	К+2	шестикутник	трикутник	октаedr	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
CuInP₂S₆ , <i>mS</i> 44-4, 9, a^{11}	Г+2	тригональна призма+3	трикутник	Cu- трикутник In- октаedr	CuCrP ₂ S ₆ , рис. 157
CuCrP₂S₆ , <i>mP</i> 40, 7, a^{20}	Г+2 Г+2	октаedr	трикутник	Cu- трикутник Cr- октаedr	NaCrP ₂ S ₆ , рис. 148
CuVP₂S₆ , <i>mS</i> 30-10, 5, $c^7 a$	К+2	тригональна призма+3 шестикутник	трикутник тетраedr	Cu - трикутник Cu - тетраedr Cu - октаedr V- октаedr	Ag ₂ S, рис. 205 Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
CuVP₂S₆ , <i>mS</i> 22-2, 5, $c^5 a$	К+2	тригональна призма+3	трикутник	Cu- трикутник V- октаedr	Ag ₂ S, рис. 205

1	2	3	4	5	6
AgVP_2Se_6 , $mS20$, 5, c^4a^2	K+2	шестикутник	трикутник	октаедр	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 26
KSbP_2Se_6 , $mP20$, 4, a^{10}	K	октаедр +1	тетраедр	тригональна призма+3	Yb_2FeS_4 , рис. 216
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $aP20$, 2, i^{10}	Г	октаедр	трикутник	октаедр	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ рис. 26
AgBiP_2S_6 , $aP20$, 2, i^{10}	K K	октаедр	тетраедр	октаедр +1	$\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 101
Сполуки складу $[\text{M}^+ + \text{M}^{4+}] [\text{P}_2\text{X}_6^{4-}]$					
$\text{Cs}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$, $oP84$, 29, a^{21}	Г K	октаедр куб-1	пара аніонів тетраедр тетрагональна піраміда	тетраедр K-2 K-1	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 39 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ рис. 26 Yb_2FeS_4 , рис. 216
$\text{K}_4\text{GeP}_4\text{S}_{12}$, $mS84$, 15, $f^{10}e$	Г	куб	пара аніонів тетраедр тетрагональна піраміда	тетраедр K-2	$\text{K}_4\text{GeP}_4\text{S}_{12}$, рис. 235
$\text{K}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$, $aP60$, 2, i^{30}	K K K K	Тригональна призма +1 октаедр октаедр октаедр	Тетраедр	K K-1 K, Th- тригональна призма+3	$\text{Cu}_{0.7}\text{TiS}_2$, рис. 244 $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 101 $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 101 $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 101
Сполуки складу $[2\text{M}^+ + \text{M}^{2+}] [\text{P}_2\text{X}_6^{4-}]$					
$\text{K}_2\text{PdP}_2\text{S}_6$, $oP44$, 62, d^2c^6a	K	октаедр +2	Pd пара аніонів K- тетраедр	Pd чотирикутник K- кубооктаедр	Pd_4S , рис. 106
$\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mS52$ -8, 15, f^e	K+2	тригональна призма+3	Ag- тетраедр Mn- трикутник	Ag- тетраедр Mn- октаедр	Ag_2S , рис. 253
$\text{Ag}_{2.03}\text{MnP}_2\text{S}_6$, $mC60$ -15.86, 15, f^e	K+2	тригональна призма+5	Ag- тетраедр Mn- трикутник	Ag _{1,2} - тетраедр Ag ₃ - тригональна біпіраміда Mn- октаедр	$\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, рис. 251
$\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, $mC68$ -24, 15, f^8a	K	куб +2	пара аніонів тетраедр	Cs-кубооктаедр Pd-чотирикутник	CaF_2 ^^, рис. 5
$\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, $mC88$, 15, f^{11}	K+2	тригональна призма+3	тетраедр трикутник	Ag- тетраедр Zn- октаедр	$\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, рис. 251
$\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, $mC104$ -16, 15, f^{13}	K+2	тригональна призма+3	тетраедр трикутник	Ag- тетраедр Zn- октаедр	$\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, рис. 251

1	2	3	4	5	6
$K_2FeP_2S_6, mP22, 14, e^5a$	K+2	куб	пара аніонів октаедр	Fe – октаедр K–кубооктаедр -1	CaF ₂ , рис. 5
$K_2HgP_2Se_6, mP44, 14, e^{11}$	K K	куб	тетраедр Hg –пара аніонів	K1 – октаедр K2 – тригональна призма+1 Hg – тетраедр	CaF ₂ , рис. 5
$Cu_{0.4}Ce_{1.2}P_2Se_6, mP44-3.176, 14, e^{11}$	K	куб+2	тетраедр трикутник	Ce1 – тригональна призма+3 Ce2 – тригональна призма+2 Cu – тетраедр	CaF ₂ ^{^^} , рис. 5
$Li_2NiP_2S_6, mC22, 5, c^4ba^2$	K+2	гексагональна біпіраміда (деформований октаедр +2)	Li1-трикутник Li2-чотирикутник Ni-трикутник	октаедр	K ₂ FeP ₂ S ₆ рис. 269
Сполуки складу $[2(M^{2+}_x + M^{2+}_{1-x})] [P_2X_6^{4-}]$					
$Cu_{0.26}Mn_{0.87}PS_3, mS28-8, 12, j^2i^2g$	K+2	шестикутник	трикутник	Cu - трикутник Mn - октаедр	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , рис. 26
Сполуки складу $[4M^+] [P_2X_6^{4-}]$					
$Na_4P_2Se_6 (Na_2PSe_3), oC48, 64, gf^3e$	K+2	куб	пара аніонів трикутник	октаедр тригональна призма	K ₂ FeP ₂ S ₆ рис. 269
$Tl_4P_2S_6 (Tl_2PS_3), oP96, 61, c^{12}$	Г	октаедр +1	Tl1, Tl4-тетраедр Tl2, Tl3- тетрагональна. піраміда	тригональна призма+2 тригональна призма+3 тригональна призма+1 тригональна призма+2	HfNi _{0,36} S ₂ , рис. 296
$Ag_4P_2Se_6, oP48, 19, a^{12}$	K+2	кубооктаедр -2	Ag1, Ag2- пара аніонів Ag3- трикутник	тетраедри	K ₂ FeP ₂ S ₆ ^{**} , рис. 269
$Tl_2Cu_2P_2Se_6, mP24, 14, e^6$	K+2	октаедр+2	Tl - тетраедр Cu – пара аніонів	Tl – куб +2 Cu- трикутник	HgS, рис. 47
$Tl_4P_2Se_6, mP48, 14, e^{12}$	K+2 K+2	куб+2 октаедр	Tl1-трикутник Tl2-тетраедр Tl3-тетраедр Tl4-трикутник	октаедри	Cs ₂ PdP ₂ Se ₆ , рис. 260 Hg ₂ P ₂ S ₆ , рис. 96

1	2	3	4	5	6
$\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6, mP48, 14, e^{12}$	К	октаедр+2	Cs-тетрагональна піраміда Cu- пара аніонів	Cs1 – кубооктаедр-2 Cs2 – тригональна призма+3 Cu - трикутник.	$\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, рис. 269
$\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{SnP}_3\text{Se}_9, mP68, 14, e^{17}$	К К	тригональна призма+3 куб	Sn-трикутник Rb-тетраедр Ag-трикутник	Rb1- К -1 Rb2- К Ag1- тетрагон. піраміда+1 Ag2-октаедр+1 Sn-тригональна біпіраміда	$\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, рис. 251 $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 101
$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6, mP72, 14, e^{18}$	К+2 К+2	кубооктаедр тригональна призма+3	Ag1- пара аніонів Ag2- трикутник Ag3- тетраедр Ag4- трикутник Ag5- трикутник Ag6- трикутник	Ag1- трикутник Ag2- тетраедр Ag3- тетраедр Ag4- тетраедр Ag5- тетраедр Ag6- тетраедр	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6^{**}$, рис. 298 $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, рис. 251
$\text{K}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6, mS24, 12, j^3h$	К	К-2	тетраедр пара аніонів	тетрагональна призма+1 пара атомів	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 298
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6, mC24, 12, j^2hg$	К+2	К-2	трикутник тетраедр	октаедр	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 298
Сполуки, що містять складні аніони, як результат зрощення $[\text{P}_2\text{X}_6^{4-}]$					
KPSe_3 rt, $hP30, 152, c^5$	К	куб	тетрагональна піраміда	К-2	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 54
KPSe_3 , $hP120, 144, a^{40}$	К К Г Г+2	октаедр	тетраедр	октаедр+1	$\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 101 $\text{Ce}_{1.33}\text{P}_2\text{Se}_6$, рис. 101 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ рис. 26, рис. 39 NaCrP_2S_6 , рис. 148
CsPS_3 , $oI20, 71(Immm), mihg$	К+2	куб	тетраедр	К-2	$\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$ рис. 269
AgPS_3 , $mS20, 12, i^3hg$	К+2	куб	тетраедр	тетраедр	$\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$ рис. 269
NaPS_3 , $mS20, 11, f e^6$	К+2	куб	тетраедр	тригональна призма+2	$\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$ рис. 269

1	2	3	4	5	6
Rb₂P₃Se₆ , <i>oP88,29, a²</i>	Г	К-2	Rb1, Rb2-трикутник Rb3, Rb4-тетраedr	Rb1- тригональна призма+2 Rb2- тригональна призма+1 Rb3, Rb4-К-1	K ₄ GeP ₄ S ₁₂ , рис. 235
Ag₄P₂S₇ , <i>mS52,15, f⁶e</i>	К	тригональна призма	Ag1-тетраedr Ag2-трикутник	тетраedr	Ag ₄ P ₂ S ₇ , рис. 351
Cs₂GdP₂Se₇ , <i>mP48,14, e¹²</i>	К К	октаedr+1 октаedr	Cs1- тригон. призма+1 Cs2-тетраedr Gd-тетраedr	Г-1 Г-1 тригональна призма+2	KSbP ₂ Se ₆ , рис. 214 Ce _{1.33} P ₂ Se ₆ , рис. 101
KCuP₂Se₅ , <i>mP36,14, e⁹</i>	К	К	Cu-пара аніонів К-тетраedr	Cu-тетраedr К- тригональна призма+3	Cs ₂ PdP ₂ Se ₆ ^{**} , рис. 260
Rb₃SnP₃Se₁₁ , <i>mP72,14, e¹⁸</i>	Г К	тригональна призма+1 куб	Rb1-тетраedr Rb2-тетрагональна піраміда Rb3- тригональна біпіраміда Sn-трикутник	К-1 Г К-1 октаedr	Na ₃ BS ₃ , рис. 362 CaF ₂ , рис. 5
Сполуки з примітивним укладанням аніонів [P₂X₆⁴⁻]₃					
Cs₆As₂(P₂Se₆)₃ , <i>mP64, 14, e¹⁶</i>	ГБП К-2 (Г-2)	октаedr октаedr+1	пара атомів тригональна призма тетраedr	октаedr Г К	
Li_{0.5}(Li_{0.5}Fe_{0.5})PS₃ (Li ₂ FeP ₂ S ₆), <i>hP12-1, 162, kcdc</i>	ГБП	гексагональна призма з 6 центрованими ребрами	трикутник тригональна призма	октаedr	

Примітки: * - дефектна похідна (-1),
 ** - дефектна похідна (-2),
 ^ - включено один додатковий атом,
 ^^ - включено два додаткові атоми.

- 1 *Arachchige I.U., G.S. Armatas G.S., Biswas K., Subrahmanyam K.S., Latturner S., Malliakas C.D., Manos M.J., Oh Y., Polychronopoulou K., Poudeu P., Trikalitis P.N., Zhang Q., Zhao L., Peter S.C. Mercouri G. Kanatzidis: Excellence and Innovations in Inorganic and Solid-State Chemistry. //Inorg. Chemistry (2017) 56, 7582-7597.*
- 2 *Chondroudis K., Kanatzidis M.G. New lanthanide selenophosphates. Influence of flux composition on the distribution of $[\text{PSe}_4]^{3-}/[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ units and the stabilization of the low-dimensional compounds $\text{A}_3\text{RE}\text{P}_2\text{Se}_8$, and $\text{A}_2(\text{RE})\text{P}_2\text{Se}_7$ (A= Rb, Cs; RE= Ce, Gd) // Inorg. Chem. (1998) 37, 3792-3797.*
- 3 *Lalena J.N., Cleary D.A. Principles of Inorganic Materials Design (2 ed.). Wiley. (2010) 613 p.*
- 4 *Uher C. Materials Aspect of Thermoelectricity. CRC Press.(2016) 610 p.*
- 5 *Bergman L., McHale J.L. Handbook of Luminescent Semiconductor Materials. CRC Press. (2011). 468 p.*
- 6 *Oda O. Compound semiconductor bulk materials and characterizations. // World Scientific. (2007). 538 p.*
- 7 *Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. //Wiley. (2009). 400 p.*
- 8 *Odoulov S.G., Shumelyuk A.N., Hellwig U., Rupp R.A., Grabar A.A. Photorefractive beam coupling in tin hypthiodiphosphate in the near infrared. // Optics Letters (1996) 21, 752.*
- 9 *Kroupa J., Tyagur Y. I., Grabar A. A., Vysochanskii Y. M. Electro-Optic Properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. // Ferroelectrics (199), 223, 421.*
- 10 *Ruediger A., Schirmer O., Odoulov S., Shumelyuk A., Grabar A. Studies of light-induced charge transfer in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ by combined EPR/optical absorption spectroscopy. // Optical Materials (2001) 18, 123.*
- 11 *Penning F.C., Maior M.M., Strehlow P., Wieggers S.A.J., van Kempen H., Maan J.C. Magnetic field independent capacitance thermometers at very low temperatures. // Physica B (1995) 211, 363.*
- 12 *Penning F.C., Maior M.M., Wieggers S.A., van Kempen H., Maan J.C. A sensitive capacitance thermometer at low temperature for use in magnetic fields up to 20 T. // Rev. Sci. Instrum. (1996) 67, 2602.*
- 13 *Wieggers S.A.J., Maior M.M., Penning F., Molnar S.B., van Kempen H., Vysochanskii Y., Maan J.C. Reproducibility of low temperature capacitance thermometers based on $(\text{Pb}_{0.45}\text{Sn}_{0.55})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ single crystal. // Ferroelectrics (1997) 192, 349.*
- 14 *Zhang D., Luo Z., Yao Y., Schoenherr P., Sha C., Pan Y., Sharma P., Alexe M., Seidel J. Anisotropic Ion Migration and Electronic Conduction in van der Waals Ferroelectric CuInP_2S_6 . // Nano Lett. (2021) 21, 995-1002.*
- 15 *Diehl R., Carpentier C. The Structural Chemistry of Indium Phosphorus Chalcogenides. // Acta Cryst. (1978) 34, 1097.*
- 16 *Garin J., Parthe E. The crystal structure of Cu_3PSe_4 and other ternary normal tetrahedral structure compounds with composition 1_356_4 . // Acta Cryst. (1972) 28, 3672-3674.*
- 17 *Bither T.A., Donohue A.C. Young H.S. Palladium and Platinum Phosphochalcogenides-Synthesis and Properties // Solid State Chem. (1971) 3, 300-304.*
- 18 *Sokalov A.I., Nechaeva V.V. Preparation and X-ray study of Co, Hg, W, Sr, As and Pb thiophosphates. // Neorgan. Mater. (1969) 5, 989.*
- 19 *Weiss A., Schaefer H. Zur Kenntnis von Bortetrathiophosphat BPS_4 // Z.Naturforsch. (1963) 18, 81-82.*
- 20 *Buck P., Carpentier C. The Crystal Structure of Gallium Thiophosphate, GaPS_4 // Acta Cryst. (1973) B29, 1864-1868.*
- 21 *Carpentier C., Diehl R., Nitsche R. Alkylation of DNA by dichlorvos. // Naturwissensch. (1970) 57, 393-394.*
- 22 *Zimmermann H, Carpentier C., Nitsche R. The Crystal Structure of Bismuth Thiophosphate BiPS_4 // Acta Cryst. (1975) B31, 2003-2006.*

-
- 23 Diehl R., Carpentier C. The crystal structure of chromium thiophosphate, CrPS₄. // Acta Cryst. (1976) B32, 1399-1404.
- 24 Klingen W., Ott R., Hahn H. Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten // Z. Anorg. Allg. Chem. (1973) 396, 271-278.
- 25 Carpentier C. Thesis, Univ. of Freiburg. 1974.
- 26 Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Kityk I.V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice // Materials Chemistry and Physics (2013) 139, 92-99.
- 27 Федорчук А.О., Федина М.Ф., Кітук І.В. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. Чернівці: Видавничий дім «РОДОВІД», 2013, 198 с.
- 28 Vu Tuan V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Sabov V.I., Sabov M.Y., Pogodin A.I., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Balinska A., Piasecki M. Bak Z., Khyzhun O.Y. TlSbP₂Se₆ - a new layered single crystal: growth, structure and electronic properties. // Alloys and Compd., (2020) 848, 156485.
- 29 Rushchanskii K.Z., Vysochanskii Y.M., Cajipe V.B., Bourdon X. Influence of pressure on the structural, dynamical, and electronic properties of the SnP₂S₆ layered crystal // Phys. Rev. B: Condens. Matter (2006) 73, 115115-1.
- 30 Minagawa T. Common Polytypes of SnS₂ and SnSe₂ // J. Phys. Soc. Jpn. (1980) 49, 2317-2318.
- 31 Simon A., Peters K., Peters E.M., Hahn H. Darstellung und Kristallstruktur von ZrP₂S₆ und ThP₂S₆ // Z. Anorg. Allg. Chem. (1982) 491, 295-300.
- 32 Lennie A.R., Redfern S.A.T., Schofield P.F., Vaughan D.J. Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS // Mineral. Mag. (1995) 59, 677-683.
- 33 Subedi A., Zhang L., Singh D.J., Du M.H. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity // Phys. Rev. B: Condens. Matter (2008) 78, 134514-1.
- 34 Margadonna S., Takabayashi Y., Ohishi Y., Mizuguchi Y., Takano Y., Kagayama T., Nakagawa T., Takata M., Prassides K. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe (T_c= 37 K) // Phys. Rev. B: Condens. Matter (2009) 80, 064506-1.
- 35 Do J.H., Kim J., Lah S., Yun H. Synthesis and Crystal Structure of UP₂S₆ // Bull. Korean Chem. Soc. (1993) 14, 678-681.
- 36 Lott D.R., Fincher T., Le Bret G.C., Cleary D.A., Breneman G.L. Synthesis and Crystal Structure of ZrP₂S₆ and ZrP₂S₇ // J. Solid State Chem. (1999) 143, 239-245.
- 37 Jandali M.Z., Eulenberger G., Hahn H. Synthese und Kristallstruktur von TiP₂S₆ // Z. Anorg. Allg. Chem. (1980) 470, 39-44.
- 38 Simon A., Hahn H., Peters K. Darstellung und Aufbau von HfP₂S₆ // Z. Naturforsch. B (1985) 40, 730-732.
- 39 Wiedenmann A., Rossat Mignod J.M., Louisy A., Brec R., Rouxel J. Neutron diffraction study of the layered compounds MnPSe₃ AND FePSe₃ // Solid State Commun. (1981) 40, 1067-1072.
- 40 Kiessling R., Hässler B., Westman C. Selenide-sulphide inclusions and synthetic compounds of the (Mn,Me)(S,Se)-type // J. Iron Steel Inst. (London) 1967, 205-531.
- 41 Jörgens S., Mewis A. Die Kristallstrukturen von Hexachalcogeno-Hypodiphosphaten des Magnesiums und Zinks // Z. Anorg. Allg. Chem. (2004) 630, 51-57.
- 42 Katty A., Soled S., Wold A. Crystal growth and characterization of In₂/3PSe₃ // Mater. Res. Bull. (1977) 12, 663-666.
- 43 Boucher F., Evain M., Brec R. Phase Transition Upon d¹⁰ Cd²⁺ Ordering in CdPS₃ // Acta Crystallogr. B (1995) 51, 952-961.

- 44 *Akselrud L.G., Ivashchenko I.A., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D., Stepien Damm J.* Description of concentration polytypism in $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ by commensurately modulated structures // *Chem. Met. Alloys* (2009) 2, 108-114.
- 45 *Wiedemeier H., Goldman H.* Mass transport and crystal growth of the mixed ZrS_2 - ZrSe_2 system // *J. Less-Common Met.* (1986) 116, 389-399.
- 46 *Schöllhorn R., Payer A.* c-TiS_2 , eine neue Modifikation von Titandisulfid mit kubischer Struktur // *Angew. Chem.* (1985) 97, 57-58.
- 47 *Klingen W., Eulenberger G., Hahn H.* Über die Kristallstrukturen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1973) 401, 97-112.
- 48 *Potorii M.V., Voroshilov Y.V., Tovt V.V.* Physicochemical Study of the Cd-P-S and Cd-P-Se Systems // *Neorg. Mater.* (1999) 35, 1297-1301.
- 49 *Jandali M.Z., Eulenberger G., Hahn H.* Die Kristallstrukturen von $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1978) 447, 105-118.
- 50 *Ruiz E., Payne M.C.* One-Dimensional Intercalation Compound $2\text{HgS}\cdot\text{SnBr}_2$: Ab Initio Electronic Structure Calculations and Molecular Dynamics Simulations // *Chem. Eur. J.* (1998) 4, 2485-2492.
- 51 *Leblanc Soreau A., Rouxel J.* Chimie du Solide. Obtention et caractérisation d'un nouveau composé lamellaire: $\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{PS}_3$ // *C. R. Seances Acad. Sci. (Ser. C)* (1980), 291-263.
- 52 *Kuhn A., Eger R., Nuss J., Lotsch B.V.* Synthesis and crystal structures of the alkali aluminium thiohypodiphosphates $\text{M}^{1+}\text{AlP}_2\text{S}_6$ (M= Li, Na) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2013) 639, 1087-1089.
- 53 *Voroshilov Y.V., Potorii M.N., Seikovskaya L.A., Yatsenko A.V., Prits I.P.* Crystal structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Sov. Phys. Crystallogr.* (1988) 33, 761-763.
- 54 *Klemm W., Sodomann H., Langmesser P.* Beiträge zur Kenntnis der Alkalimetallchalkogenide // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1939) 241, 281-304.
- 55 *Slivka A.G., Gerzanich E.I., Tyagur Y.I., Yatskovich I.I., Voroshilov Y.V., Gurzan M.I.* Crystal lattice parameters and phase diagrams of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // *Sov. Phys. Crystallogr.* (1988) 33, 523-524.
- 56 *Yun H., Ibers J.A.* Structure of PbPSe_3 // *Acta Crystallogr. C* (1987) 43, 2002-2004.
- 57 *Jörgens S., Mewis A., Hoffmann R.D., Pöttgen R., Mosel B.D.* New Hexachalcogeno-Hypodiphosphates of Alkaline-Earth Metals and Europium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2003) 629, 429-433
- 58 *McCarthy T.J., Kanatzidis M.G.* Synthesis in molten alkali metal polythiophosphate fluxes. The new quaternary bismuth and antimony thiophosphates ABiP_2S_7 (A= K, Rb), $\text{A}_3\text{M}(\text{PS}_4)_2$ (A= K, Rb, Cs; M= Sb, Bi), $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_3$, and $\text{Na}_{0.16}\text{Bi}_{1.28}\text{P}_2\text{S}_6$ // *J. Alloys Compd.* (1996) 236, 70-85.
- 59 *Jörgens S., Mewis A., Hoffmann R.D., Pöttgen R., Mosel B.D.* New Hexachalcogeno-Hypodiphosphates of Alkaline-Earth Metals and Europium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2003) 629, 429-433.
- 60 *Carpentier C.D., Nitsche R.* Vapour growth and crystal data of the thio(seleno)-hypodiphosphates $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and their mixed crystals. // *Mater. Res. Bull.* (1974) 9, 401-410.
- 61 *Scott B., Pressprich M., Willett R.D., Cleary D.A.* High temperature crystal structure and DSC of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *J. Solid State Chem.* (1992) 96, 294-300.
- 62 *Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M., Beurskens P.T., Eijt S.W.H., Rasing T.H., Van Kempen H., Maior M.M., Motrya S.F.* Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase // *Z. Kristallogr.* (1998) 213, 34-41.

- 63 *Ouvrard G., Brec R., Rouxel J.* Structural determination of some MPS₃ layered phases (M= Mn, Fe, Co, Ni and Cd) // *Mater. Res. Bull.* (1985) 20, 1181-1189.
- 64 *Kurosawa K., Saito S., Yamaguchi Y.* Neutron Diffraction Study on MnPS₃ and FePS₃ // *J. Phys. Soc. Jpn.* (1983) 52, 3919-3926.
- 65 *Goossens D.J., Brazier Hollins S., James D.R., Hutchison W.D., Hester J.R.* Magnetic structure and glassiness in Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS₃ // *J. Magn. Magn. Mater.* (2013) 334, 82-86.
- 66 *Boucher F., Evain M., Brec R.* Second-order Jahn-Teller effect in CdPS₃ and ZnPS₃ demonstrated by a non-harmonic behavior of Cd²⁺ and Zn²⁺ d¹⁰ ions // *J. Alloys Compd.* (1994) 215, 63-70.
- 67 *Manriquez V., Barahona P., Pena O.* Physical properties of the cation-mixed M'MPS₃ phases // *Mater. Res. Bull.* (2000) 35, 1889-1895.
- 68 *Lee S., Colombet P., Voroshilov Y.V., Ouvrard G., Brec R.* General Trends Observed in the Substituted Thiophosphate Family. Synthesis and Structure of AgScP₂S₆ and CdFeP₂S₆ // *Inorg. Chem.* (1988) 27, 1291-1294.
- 69 *Brec R., Ouvrard G., Louisy A., Rouxel J.* Propriétés structurales de phases M²⁺PX₃ (X= S, Se) // *Ann. Chim. (Paris)* (1980) 5, 499-512.
- 70 *Kuhn A., Eger R., Ganter P., Duppel V., Nuss J., Lotsch B.V.* In search of aluminum hexathiohypodiphosphate: Synthesis and structures of ht-AlPS₄, lt-AlPS₄, and Al₄(P₂S₆)₃ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2014) 640, 2663-2668.
- 71 *Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E.* Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP₂Se₆ with A= Cu, Ag and M= Bi, Sb // *Mater. Res. Bull.* (2003) 38, 1063-1072.
- 72 *Becker R., Brockner W., Schäfer H.* Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexaselenohypodiphosphates Pb₂P₂Se₆ // *Z. Naturforsch. A* (1984) 39, 357-361.
- 73 *Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V.* Phase equilibria in the system In-P-Se and crystal structure of β-In₄(P₂Se₆)₃ // *Inorg. Mater.* (1991) 27, 2141-2144.
- 74 *Aitken J.A., Evain M., Iordanidis L., Kanatzidis M.G.* NaCeP₂Se₆, Cu_{0.4}Ce_{1.2}P₂Se₆, Ce₄(P₂Se₆)₃, and the Incommensurately Modulated AgCeP₂Se₆: New Selenophosphates Featuring the Ethane-Like [P₂Se₆]⁴⁻ Anion // *Inorg. Chem.* (2002) 41, 180-191.
- 75 *Ruck M.* Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate(IV) von Antimon und Bismut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1995) 621, 1344-1350.
- 76 *Gronvold F., Rost E.* The Crystal Structures of Pd₄Se and Pd₄S // *Acta Crystallogr.* (1962) 15, 11-13.
- 77 *Aitken J.A., Brown S., Chondroudou K., Jobic S., Brec R., Kanatzidis M.G.* β-Bi₄(P₂Se₆)₃: A New Ternary Selenophosphate Obtained in a P₂Se₅ Flux // *Inorg. Chem.* (1999) 38, 4795-4800.
- 78 *Pfeiff R., Kniep R.* Quaternary selenodiphosphates(IV): M(I)M(III)[P₂Se₆], (M(I)= Cu, Ag; M(III)= Cr, Al, Ga, In) // *J. Alloys Compd.* (1992) 186, 111-133.
- 79 *Ouili Z., Leblanc A., Colombet P.* Crystal Structure of a New Lamellar Compound: Ag_{1/2}In_{1/2}PS₃ // *J. Solid State Chem.* (1987) 66, 86-94.
- 80 *Pfizner A., Seidlmayer S.* Synthesis and structure determination of AgScP₂Se₆, AgErP₂Se₆ and AgTmP₂Se₆ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2009) 635, 704-707.
- 81 *Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Fischer J.E.* Copper sublattice ordering in layered CuMP₂Se₆ (M= In, Cr) // *J. Alloys Compd.* (1999) 283, 122-127.
- 82 *Stöwe K.* Polymorphic forms of Rb₂Te: in-situ high-pressure DAC X-ray diffraction investigations and structure modelling with CASTEP // *Z. Kristallogr.* (2004) 219, 359-369

- 83 Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the Lamellar Compounds $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and AgBiP_2S_6 . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative Cu^+ and Bi^{3+} Ion Motion // *Inorg. Chem.* (2005) 44, 5293-5303.
- 84 Morris C.D., Kanatzidis M.G. Arsenic-containing chalcophosphate molecular anions // *Inorg. Chem.* (2010) 49, 9049-9054
- 85 Chondroudis K., Chakrabarty D.K., Axtell E.A., Kanatzidis M.G. Synthesis of the one-dimensional compound $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)]$ in a Ph_4P^+ -containing selenophosphate flux, and structure of $[\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2]^{5-}$ - A discrete molecular fragment of the $[\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)]_n(n-)$ chain // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1998) 624, 975-979
- 86 Coste S., Kopnin E., Evain M., Jobic S., Brec R., Chondroudis K., Kanatzidis M.G. Polychalcogenophosphate flux synthesis of 1D- KInP_2Se_6 and 1D and 3D- NaCrP_2S_6 // *Solid State Sci.* (2002) 4, 709-716.
- 87 Chen J.H., Dorhout P.K., Ostenson J.E. A Comparative Study of Two New Structure Types. Synthesis and Structural and Electronic Characterization of $\text{K}(\text{RE})\text{P}_2\text{Se}_6$ (RE= Y, La, Ce, Pr, Gd) // *Inorg. Chem.* (1996) 35, 5627-5633.
- 88 Orgzall I., Lorenz B., Dorhout P.K., Van Calcar P.M., Brister K., Sander T.P., Hochheimer H.D. High pressure optical and X-ray diffraction studies of two polymorphs of $\text{K}(\text{RE})\text{P}_2\text{Se}_6$ (RE= Pr and Tb) // *J. Phys. Chem. Solids* (2000) 61, 123-134
- 89 Colombet P., Leblanc A., Danot M., Rouxel J. Structural Aspects and Magnetic Properties of the Lamellar Compound $\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{PS}_3$ // *J. Solid State Chem.* (1982) 41, 174-184.
- 90 Gave M.A., Malliakas C.D., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. Wide compositional and structural diversity in the system Tl/Bi/P/Q (Q= S, Se) and observation of vicinal P-Tl J coupling in the solid state // *Inorg. Chem.* (2007) 46, 3632-3644.
- 91 McCarthy T.J., Kanatzidis M.G. Coordination Chemistry of $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ in Molten Fluxes. Isolation of the Structurally Complex KMP_2Se_6 (M= Sb, Bi) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 1089-1090.
- 92 Manriquez V., Galdamez A., Ruiz Leon D. Preparation, crystal structure and characterization of α - NaSbP_2S_6 and β - NaSbP_2S_6 phases // *Mater. Res. Bull.* (2006) 41, 1337-1344.
- 93 Goh E.Y., Kim E.J., Kim S.J. Structure Modification on Quaternary Rare Earth Thiophosphates: NaYbP_2S_6 , NaSmP_2S_6 , and KSmP_2S_7 // *J. Solid State Chem.* (2001) 160, 195-204.
- 94 Chen J.H., Dorhout P.K. Synthesis and structural characterization of a new rare-earth selenodiphosphate(IV): KLaP_2Se_6 // *Inorg. Chem.* (1995) 34, 5705-5706
- 95 McCarthy T.J., Hogan T.P., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G. Sb...Sb and Bi...Bi interactions in $\text{Cs}_8\text{M}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_5$ (M= Sb, Bi) // *Chem. Mater.* (1994) 6, 1072-1079.
- 96 Colombet P., Leblanc A., Danot M., Rouxel J. Coordinence Inhabituelle de l'Argent dans un Sulfure Lamellaire a Sous-Réseau Magnétique 1D: le Composé $\text{Ag}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{PS}_3$ // *Nouv. J. Chim.* (1983) 7, 333-338.
- 97 Pfeiff R., Kniep R. Darstellung von quaternären Selenodiphosphaten(IV) aus Halogenidschmelzen: Die Kristallstruktur des $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ // *Z. Naturforsch. B* (1993) 48, 1270-1274.
- 98 Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinié P. Room-temperature crystal structure of the layered phase $\text{Cu}^1\text{In}^3\text{P}_2\text{S}_6$ // *J. Alloys Compd.* (1995) 218, 157-164.
- 99 Vysochanskii Y.M., Beley L., Perechinskii S.I., Gurzan M.I., Molnar O., Mykajlo O., Tovt V.V., Stephanovich V. Phase Transitions and Disordering Effects in $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ Layered Ferrielectrics // *Ferroelectrics* (2004) 298, 361-366.

-
- 100 *Breshears J.D., Kanatzidis M.G.* β -KMP₂Se₆ (M= Sb, Bi): Kinetically Accessible Phases Obtained from Rapid Crystallization of Amorphous Precursors // *J. Am. Chem. Soc.* (2000) 122, 7839-7840.
- 101 *Durand E., Ouvrard G., Evain M., Brec R.* Split Model Description of the Copper Site Distribution in the New Layered (2D) Cu⁺V³⁺P₂S₆ Phase // *Inorg. Chem.* (1990) 29, 4916-4920.
- 102 *Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S.* Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy // *Solid State Ionics* (2003) 158, 167-175.
- 103 *Burr G.L., Durand E., Evain M., Brec R.* Low-Temperature Copper Ordering in the Layered Thiophosphate CuVP₂S₆: A Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study // *J. Solid State Chem.* (1993) 103, 514-518.
- 104 *Ouvrard G., Brec R.* Modification of the cationic ordering with respect to the chalcogen in the layered MM'P₂X₆ phases. Synthesis and structure of two-dimensional AgVP₂Se₆ // *Mater. Res. Bull.* (1988) 23, 1199-1209
- 105 *Pawlak L., Duczmal M.* Magnetic and structural properties of iron and manganese lanthanide spinels // *J. Alloys Compd.* (1992) 184, 203-209.
- 106 *Manriquez V., Galdamez A., Ruiz Leon D., Garland M.T.* Crystal structure of potassium antimony hexathiodiphosphate, KSbP₂S₆ // *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* (2003) 218, 403-404.
- 107 *Manriquez V., Galdamez A., Ruiz Leon D., Garland M.T., Jiménez M.P.* Crystal structure of potassium bismuth hexathiodiphosphate, KBiP₂S₆ // *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* (2003) 218, 151-152
- 108 *McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J.* Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides // *Chem. Mater.* (2005) 17, 2875-2884.
- 109 *Geller S., Wernick J.H.* Ternary Semiconducting Compounds with Sodium Chloride-Like Structure: AgSbSe₂, AgSbTe₂, AgBiS₂, AgBiSe₂ // *Acta Crystallogr.* (1959) 12, 46-54.
- 110 *Komm T., Schleid T.* Three alkali-metal erbium thiophosphates: From the layered structure of KEr[P₂S₇] to the three-dimensional cross-linkage in NaEr[P₂S₆] and Cs₃Er₅[PS₄]₆ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2006) 632, 42-48.
- 111 *Morris C.D., Chung I., Park S., Harrison C.M., Clark D.J., Jang J.I., Kanatzidis M.G.* Molecular germanium selenophosphate salts: Phase-change properties and strong second harmonic generation // *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 134, 20733-20744.
- 112 *Abney K.D., Schoonover J.R., Dorhout P.K.* Synthesis and Structural Characterization of Quaternary Thorium Selenophosphates: A₂ThP₃Se₉ (A= K, Rb) and Cs₄Th₂P₅Se₁₇ // *Inorg. Chem.* (2000) 39, 2970-2976.
- 113 *Nagard N., Gorochoy M.O., Collin G.* Structure cristalline et propriétés physiques de Cu_xTiS₂ // *Mater. Res. Bull.* (1975) 10, 1287-1295.
- 114 *Chondroudis, K.; Kanatzidis, M. G.* Synthesis and Characterization of K₂UP₃Se₉. The First Actinide Selenophosphate. *C. R. Acad. Sci. Paris* (1996), 322, 887-894.
- 115 *Chan B.C., Hess R.F., Feng P.L., Abney K.D., Dorhout P.K.* Synthesis and Characterization of Two Quaternary Thorium Chalcophosphates: Cs₄Th₂P₆S₁₈ and Rb₇Th₂P₆Se₂₁ // *Inorg. Chem.* (2005) 44, 2106-2113.
- 116 *Chondroudis K., Kanatzidis M.G., Sayettat J., Jobic S., Brec R.* Palladium chemistry in molten alkali metal polychalcophosphate fluxes. Synthesis and characterization of K₄Pd(PS₄)₂, Cs₄Pd(PSe₄)₂, Cs₁₀Pd(PSe₄)₄, KPdPS₄, K₂PdP₂S₆, and Cs₂PdP₂Se₆ // *Inorg. Chem.* (1997) 36, 5859-5868.

- 117 *Van Der Lee A., Boucher F., Evain M., Brec R.* Temperature dependence of the silver distribution in $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ by single crystal X-ray diffraction // *Z. Kristallogr.* (1993) 203, 247-264.
- 118 *Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S.* Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy // *Solid State Ionics* (2003) 158, 167-175.
- 119 *Evain M., Boucher F., Brec R., Mathey Y.* The Question of Silver Pairing in the New Structurally Resolved Two-Dimensional Phase $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ // *J. Solid State Chem.* (1991) 90, 8-16.
- 120 *Boucher F., Evain M., Brec R.* Synthesis and structure of the layered phase $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$ // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1991) 28, 383-395.
- 121 *Carrillo Cabrera W., Sassmannshausen J., Von Schnering H.G. Menzel F., Brockner W.* Synthesis, Crystal Structure, Magnetism and Vibrational Spectrum of Dipotassium Iron(II) Hexathiodiphosphate(IV), $\text{K}_2\text{Fe}[\text{P}_2\text{S}_6]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1994) 620, 489-494.
- 122 *Dong Y., Lee K., Yun H., Hur N.W.* Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of One-Dimensional Thiophosphates, $\text{A}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$ (A= Rb, Cs) // *J. Korean Chem. Soc.* (2001) 45, 242-246.
- 123 *McCarthy T.J., Kanatzidis M.G.* Synthesis in molten alkali metal polyselenophosphate fluxes: A new family of transition metal selenophosphate compounds, $\text{A}_2\text{MP}_2\text{Se}_6$ (A= K, Rb, Cs; M= Mn, Fe) and $\text{A}_2\text{M}'_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (A= K, Cs; M'= Cu, Ag) // *Inorg. Chem.* (1995) 34, 1257-1267.
- 124 *Chondroudis K., Kanatzidis M.G.* Group 10 and Group 12 One-Dimensional Selenodiphosphates: $\text{A}_2\text{MP}_2\text{Se}_6$ (A= K, Rb, Cs; M= Pd, Zn, Cd, Hg) // *J. Solid State Chem.* (1998) 138, 321-328
- 125 *Taylor S.P., Krawiec M., Hwu S.J.* High-temperature synthesis of $\text{Rb}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ in molten salt medium // *Acta Crystallogr. C* (2002) 58, i27-i28.
- 126 *Patel S.N., Balchin A.A.* A correction to preparation and structural studies of lithium-substituted nickel phosphorus trisulphide, $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$ // *Solid State Ionics* (1986) 20, 223-224.
- 127 *Mathey Y., Michalowicz A., Toffoli P., Vlais G.* Resolution of a Structural Disorder through Apparently Inconsistent X-ray Diffraction and EXAFS Data: Structure of the New Layered System $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_{2x}\text{PS}_3$ (x= 0.13) // *Inorg. Chem.* (1984) 23, 897-902.
- 128 *Knaust J.M., Dorhout P.K.* Synthesis and structures of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, Cs_3PSe_4 , and $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{Se}_9$ // *J. Chem. Crystallogr.* (2006) 36, 217-223.
- 129 *Voroshilov Y.V., Potorii M.V., Gebesh V.Y.* A study of the Tl-P-S system // *Inorg. Mater.* (1994) 30, 451-455.
- 130 *Moreau C., Spiesser M., Rouxel J.* Les systemes T_xHfS_2 (T = Fe, Co, Ni) et la phase $\text{T}_x\text{Hf}_2\text{S}_4$ // *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C.* (1975) 280, 1203 - 1206
- 131 *Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.* Structure Cristalline de l'Hexasélénohypodiphosphate d'Argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Acta Crystallogr. B* (1978) 34, 1779-1781.
- 132 *Brockner W., Ohse L., Pätzmann U., Eisenmann B., Schäfer H.* Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Z. Naturforsch. A* (1985) 40, 1248-1252.
- 133 *Chan B.C., Feng P.L., Hulvey Z., Dorhout P.K.* Crystal structure of tetrapotassium hexaselenidohypodiphosphate, $\text{K}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Z. Kristallogr. (New Cryst. Struct.)* (2005), 220-9.
- 134 *Kuhn A., Eger R., Nuss J., Lotsch B.V.* Synthesis and structural characterization of the alkali thiophosphates $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{S}_6$, and $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{S}_6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2014) 640, 689-692.
- 135 *Hanko J.A., Sayettat J., Jobic S., Brec R., Kanatzidis M.G.* $\text{A}_2\text{CuP}_3\text{S}_9$ (A= K, Rb), $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$, and $\text{K}_3\text{CuP}_2\text{S}_7$: New Phases from the Dissolution of Copper in Molten Polythiophosphate Fluxes // *Chem. Mater.* (1998) 10, 3040-3049.

- 136 *Chondroudis K., Kanatzidis M.G.* $\text{Rb}_4\text{Sn}_2\text{Ag}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$: First example of a quinary selenophosphate and an unusual Sn-Ag s^2-d^{10} interaction // *Inorg. Chem.* (1998) 37, 2848-2849.
- 137 *Toffoli P., Michelet A., Khodadad P., Rodier N.* Structure de l'Hexathiodiphosphate(IV) d'Argent // *Acta Crystallogr. B* (1982) 38, 706-710.
- 138 *Dorhout P.K., Malo T.M.* A Three-dimensional Network Structure Built from Selenodiphosphate(IV) and Copper Selenide Tetrahedral Building Blocks: $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{P}_3\text{Se}_9$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1996) 622, 385-391.
- 139 *Chondroudis K., Hanko J.A., Kanatzidis M.G.* Chemistry of Gold in Molten Alkali Metal Polychalcophosphate Fluxes. Synthesis and Characterization of the Low-Dimensional Compounds $\text{A}_3\text{AuP}_2\text{Se}_8$ (A= K, Rb, Cs), $\text{A}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (A= K, Rb), A_2AuPS_4 (A= K, Rb, Cs), and AAuP_2S_7 (A= K, Rb) // *Inorg. Chem.* (1997) 36, 2623-2632.
- 140 *Kuhn A., Eger R., Nuss J., Lotsch B.V.* Synthesis and structural characterization of the alkali thiophosphates $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{S}_6$, and $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{S}_6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2014) 640, 689-692.
- 141 *Chung I., Malliakas C.D., Jang J.I., Canlas C.G., Weliky D.P., Kanatzidis M.G.* Helical polymer $^{1/\infty}[\text{P}_2\text{Se}_6^{2-}]$: Strong second harmonic generation response and phase-change properties of its K and Rb salts // *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 129, 14996-15006.
- 142 *Brockner W., Becker R., Eisenmann B., Schäfer H.* Kristallstruktur und Schwingungsspektren der Caesium- und Kalium-Hexathiometadiphosphate $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1985) 520, 51-58.
- 143 *Gjikaj M., Ehrhardt C., Brockner W.* $\text{Rb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - a new alkali thiophosphate: crystal structure and vibrational spectra of rubidium hexathiodiphosphate(V) // *Z. Naturforsch. B* (2006) 61, 1049-1053.
- 144 *Wibbelmann C., Brockner W., Eisenmann B., Schäfer H.* Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Thalliumhexathiometadiphosphates $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Z. Naturforsch. B* (1983) 38, 1575-1580.
- 145 *Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.* Structure Cristalline de l'Hexathiodimétaphosphate d'Argent, $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Acta Crystallogr. B* (1978) 34, 3561-3564.
- 146 *Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G.* $[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: A phosphorus-rich selenophosphate with low-valent P centers // *Inorg. Chem.* (2006) 45, 2785-2787.
- 147 *Andrae H., Blachnik R.* Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams // *J. Alloys Compd.* (1992) 189, 209-215.
- 148 *Janosi A.* La structure du sulfure cuivreux quadratique // *Acta Crystallogr.* (1964) 17, 311 -312.
- 149 *Evenson C.R., Dorhout P.K.* Selenophosphate phase diagrams developed in conjunction with the synthesis of the new compounds $\text{K}_2\text{La}(\text{P}_2\text{Se}_6)_{1/2}(\text{PSe}_4)$, $\text{K}_3\text{La}(\text{PSe}_4)_2$, $\text{K}_4\text{La}_{0.67}(\text{PSe}_4)_2$, $\text{K}_{9-x}\text{La}_{1+x/3}(\text{PSe}_4)_4$ (x= 0.5), and KEuPSe_4 // *Inorg. Chem.* (2001) 40, 2875-2883.
- 150 *Chondroudis K., Kanatzidis M.G.* Flux synthesis of $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{Se}_{10}$: A layered selenophosphate with a new cyclohexane-like $[\text{P}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ group // *Inorg. Chem.* (1998) 37, 2098-2099.
- 151 *Chondroudis K., Kanatzidis M.G.* $\text{K}_4\text{In}_2(\text{PSe}_5)_2(\text{P}_2\text{Se}_6)$ and $\text{Rb}_3\text{Sn}(\text{PSe}_5)(\text{P}_2\text{Se}_6)$: One-dimensional compounds with mixed selenophosphate anions // *J. Solid State Chem.* (1998) 136, 79-86.
- 152 *Kuchinke J., Jansen C., Lindemann A., Krebs B.* Syntheses and crystal structures of the novel ternary thioborates Na_3BS_3 , K_3BS_3 and Rb_3BS_3 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2001) 627, 896 – 902.
- 153 *Oudet X.* Structures Cristallines et Liaisons // *Ann. Chim. (Paris)* (1983) 8, 483-507.
- 154 *Michiue Y., Inada T., Kajiyama A., Kouguchi M., Kondo S., Watanabe M., Tabuchi M.* Lithium iron thio-phosphate: a new 3 V sulfide cathode // *Solid State Ionics* (2003) 159, 257-263.

Наукове видання

**А.О. Федорчук, М.Ф. Федина, І.Є. Барчій,
О.О. Шпеник, М.К. П'ясецькі**

**Кристалохімія
гексахалькогендифосфатів**

Гарнітура Times New Roman.

Формат 60x84/16.

Ум.друк.арк. 11,27. Обл.вид.арк. 5,11.

Зам. № 50. Наклад 300 прим.

Видавництво УжНУ «Говерла»

88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18.

E-mail: goverla-print@uzhnu.edu.ua

*Свідоцтво про внесення до державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів продукції*

Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року

Віддруковано: ПП "Аутдор-Шарк",
88000, м. Ужгород, пл. Жупанатська, 15.