

УДК 546.541.12.017

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Зубака О.В., к.х.н., доц.; Переш Є.Ю., д.х.н., проф.

ТЕРНАРНІ ГАЛОГЕНІДИ $A_3B_2C_9$: КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ, ЗАЛЕЖНІСТЬ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІД СЕРЕДНІХ ЗНАЧЕНЬ ЗАРЯДІВ АТОМНИХ ЯДЕР

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Хороша технологічність та відтворюваність результатів, широкий робочий спектральний діапазон складних галогенідів надають їм перевагу над іншими типами сполук, зокрема, халькогенідами та оксидами.

Серед розмаїття галогенідних сполук особливу увагу привертають до себе тернарні галогеніди $A_3B_2C_9$ (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I). Сполуки цього типу стали предметом експериментальних досліджень науковців кафедри неорганічної хімії УжНУ впродовж трьох останніх десятиліть. Досліджено фазові рівноваги та побудовано діаграми стану систем, у яких реалізуються вищезгадані види сполук, встановлено області гомогенності й вирощено монокристали сполук $A_3B_2C_9$, вивчено їх фізичні, фізико-хімічні й низку інших властивостей [1-11].

У цій роботі розглянуто кристалохімічні особливості вищезгаданих сполук та закономірності зміни деяких їхніх властивостей в залежності від різних факторів. За результатами проведеного узагальнення та аналізу запропоновано прогноз окремих характеристик для сполук-аналогів, які на сьогодні не досліджені.

Згідно літературних даних [5, 12-19] та за результатами дисертаційної роботи Сідея В.І. [6] встановлено, що кристалічні структури всього сімейства галогенідів $A_3B_2C_9$ умовно можна поділити на чотири типи (Таблиця 1): тип $Cs_3Bi_2Br_9$ [13] (власний тригональний структурний тип (СТ) $Cs_3Bi_2Br_9$ разом з його низькосиметричними аналогами – тригональним СТ $Cs_3As_2Cl_9$ [14] і моноклінним СТ $Rb_3Bi_2I_9$ [5]); тип $Cs_3Cr_2Cl_9$ [15] (власний гексагональний СТ $Cs_3Cr_2Cl_9$ разом з його низькосиметричним аналогом –

гексагональним СТ $K_3W_2Cl_9$ [16]); тип орторомбічного $Cs_3Bi_2Cl_9$ [17] і тип ромбоєдричного СТ $Cs_3Tl_2Cl_9$ [18,19]. Типи $Cs_3Cr_2Cl_9$ і $Cs_3Tl_2Cl_9$ характеризуються наявністю ізольованих іонних комплексів у вигляді подвійних октаєдрів [B_2C_9], що утворюються попарним з'єднанням координаційних октаєдрів [BC_6] трикутними гранями; у структурах типу $Cs_3Bi_2Br_9$ координаційні октаєдри з'єднуються окремими вершинами з трьома іншими октаєдрами, утворюючи нескінченні гофровані шари $\{B_2C_9\}$; для структур типу $Cs_3Bi_2Cl_9$ також характерне об'єднання координаційних октаєдрів окремими вершинами, однак при цьому утворюються не гофровані шари, а нескінченні гофровані стрічки $\langle B_2C_9 \rangle$. Показано [6], що реалізація кожного із чотирьох головних типів галогенідів $A_3B_2C_9$ залежить, в основному, від співвідношення іонних радіусів іонів A^+ і C^- , поляризаційних властивостей B^{3+} і поляризованості C^- . Попри вищезгадані відмінності, в основі всіх без винятку структур галогенідів $A_3B_2C_9$ лежить щільна упаковка (ЩУ) нескінченних шарів $\{AC_3\}$ (де A – катіон, C – аніон; Рис. 1) [12]. Укладка шарів $\{AC_3\}$ відбувається таким чином, щоб безпосередній контакт між катіонами A було виключено, і в результаті кожен такий катіон оточено 12-ма сусідніми аніонами C , розміщеними у вершинах кубооктаєдра або антикубооктаєдра [AC_{12}]. Утворені таким чином координаційні полієдри [AC_{12}] об'єднуються між собою квадратними гранями, формуючи нескінченний трьохмірний каркас (Рис. 2). Вільний простір між полієдрами [AC_{12}] має форму октаєдричних пустот ЩУ, дві третини з яких заповнено атомами B . Різноманітність структур $A_3B_2C_9$ обумовлюється різним

типом укладки шарів $\{AC_3\}$ і різним порядком заповнення октаедричних пустот (або ж різними варіантами об'єднання координаційних октаедрів $[BC_6]$, як зображено на Рис. 3). Всього виявлено *три* типи укладок щільноупакованих шарів

$\{AC_3\}$: h (кожен шар «гексагональний» в термінах ЩУ), hcc (один «гексагональний» шар чергується з двома «кубічними») і c (кожен шар «кубічний»). Більш детально структури тернарних галогенідів описані в роботі [6].

Таблиця 1. Характеристики типів сімейства тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$

Тип $Cs_3Bi_2Br_9$	Тип $Cs_3Cr_2Cl_9$	Тип $Cs_3Bi_2Cl_9$	Тип $Cs_3Tl_2Cl_9$
СТ – $Cs_3Bi_2Br_9$ ПГ – $P-3m1$ ЩУ – $(c)_3$ ГШ $\{B_2C_9\}$	СТ – $Cs_3Cr_2Cl_9$ ПГ – $P6_3/mmc$ ЩУ – $(hcc)_2$ ПО $[B_2C_9]$	СТ – $Cs_3Bi_2Cl_9$ ПГ – $Pnma$ ЩУ – $(hcc)_2$ ГС $\langle B_2C_9 \rangle$	СТ – $Cs_3Bi_2Cl_9$ ПГ – $R-3c$ ЩУ – $(h)_6$ ПО $[B_2C_9]$
СТ – $Cs_3As_2Cl_9$ ПГ – $P321$ ЩУ – $(c)_3$ ГШ $\{B_2C_9\}$	СТ – $K_3W_2Cl_9$ ПГ – $P6_3/m$ ЩУ – $(hcc)_2$ ПО $[B_2C_9]$		
СТ – $Rb_3Bi_2I_9$ ПГ – Pc ЩУ – $\sim 2 \times (c)_3$ ГШ $\{B_2C_9\}$			

Примітка

СТ – структурний тип; ПГ – просторова група; ЩУ – тип щільної упаковки шарів $\{AC_3\}$ (c – кубічна, h – гексагональна); ГШ – координаційні октаедри $[BC_6]$ об'єднуються вершинами, формуючи гофровані шари $\{B_2C_9\}$; ПО – координаційні октаедри $[BC_6]$ попарно формують ізольовані подвоєні октаедри $[B_2C_9]$; ГС – координаційні октаедри $[BC_6]$ об'єднуються вершинами, формуючи гофровані стрічки $\langle B_2C_9 \rangle$.

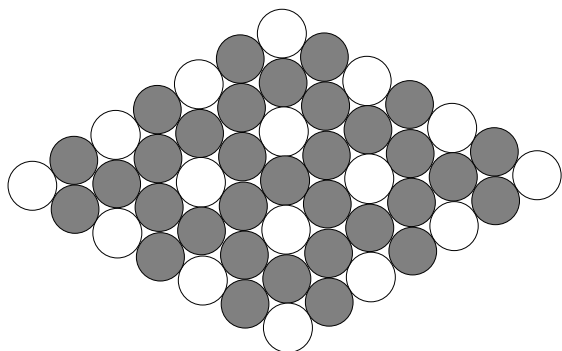


Рис. 1. Ідеалізоване представлення нескінченних шарів $\{AC_3\}$ у структурах тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$ (катиони А зображені світлими кружками, аніони С – темними)

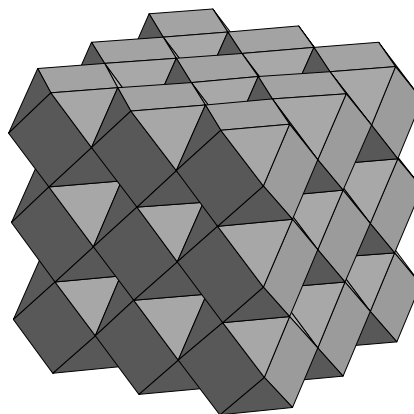


Рис. 2. Об'єднані в каркас поліедри $[AC_{12}]$ у структурах тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$

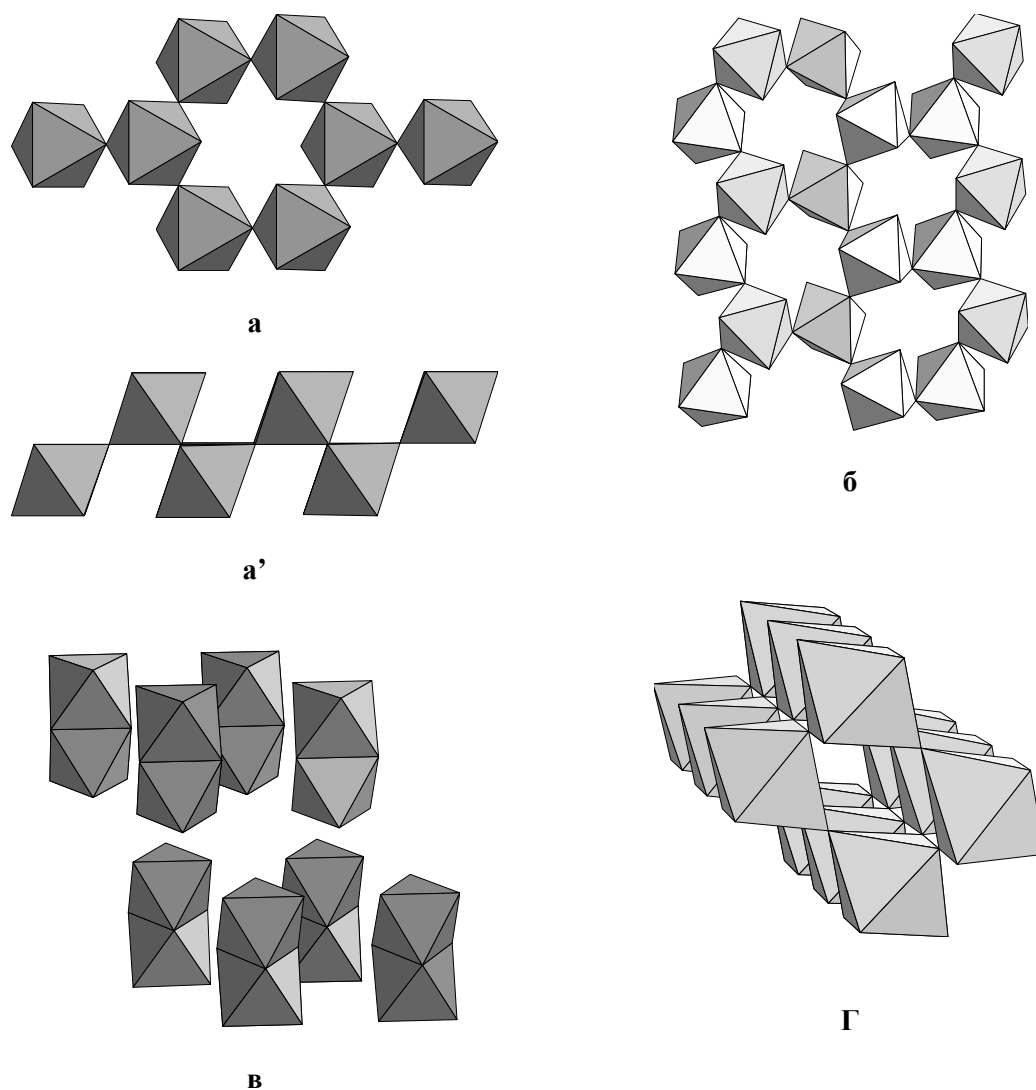


Рис. 3. Об'єднання координаційних октаедрів у кристалічних структурах тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$ (A – одновалентний метал; B – трьохвалентний елемент; C – галоген): **а** – фрагмент нескінченного гофрованого шару $\{Bi_2Br_9\}$ у структурі $Cs_3Bi_2Br_9$; (**а'** – вид збоку); **б** – фрагмент нескінченного гофрованого шару $\{Bi_2I_9\}$ у структурі $Rb_3Bi_2I_9$; **в** – подвоєні октаедри $[Cr_2Cl_9]$ у структурі $Cs_3Cr_2Cl_9$ (аналогічні подвоєні октаедри характерні й для структури $Cs_3Ti_2Cl_9$); **г** – фрагмент нескінченної гофрованої стрічки $\langle Bi_2Cl_9 \rangle$ у структурі $Cs_3Bi_2Cl_9$.

Узагальнення та співставлення відомих кристалохімічних даних дозволили виявити для сполук вищезазначеного типу низку закономірностей. Так, зокрема, встановлено, що за умови близькості розмірів іонів A^+ і C^- (як, наприклад, Cs^+ і Cl^-) між галогенідними іонами всередині координаційних поліедрів $[AC_{12}]$ практично відсутнє відштовхування незалежно від типу кладки шарів $\{AC_3\}$ (тобто, іони галогену надійно екрануються іонами лужного металу), що дозволяє реалізовуватись усім типам структур. Зменшення відносного розміру іонів A^+

призводить до наростання сил відштовхування між іонами галогену всередині координаційних сфер, і за таких умов енергетично більш вигідною стає кубічна (псевдокубічна) кладка $(c)_3$ чи $2 \times (c)_3$ (яскравим прикладом до вищесказаного можуть бути структури $Cs_3Bi_2I_9$ і $Rb_3Bi_2I_9$, в яких зменшення іонного радіуса лужного металу при заміні цезію рубідієм призводить до радикальної зміни кристалічної структури і типу укладки): гексагональна укладка $(hcc)_2$ (нижній індекс позначає кількість повторень комбінації шарів hcc на одну елементарну

комірку), гексагональна просторова група (ПГ) $P6_3/mmc \rightarrow$ псевдокубічна (здеформована, але з ознаками кубічної) укладка $2 \times (c)_3$, моноклінна ПГ Pc).

Також було показано, що вирішальним фактором впливу, який визначає кристалічну структуру тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$, є електронні конфігурації і пов'язані з ними поляризаційні властивості іонів B^{3+} і C^- , а саме – поляризуюча здатність перших і поляризованість останніх. Згідно з відомими правилами Фаянса [20], поляризуюча дія катіона тим вища, чим менший його радіус і чим вищий його заряд. У роботі [6] відмічено, що найбільш поляризовані серед галогенід-іонів іони Γ здатні до утворення груп $[Bi_2I_9]^{3-}$, $[Sb_2I_9]^{3-}$. Зауважимо також, що співвідношення іонів A^+ і C^- може суттєво впливати на кристалічну структуру аналогічних за хімічним складом сполук. Так, структури $Rb_3Sb_2I_9$ і $Rb_3Bi_2I_9$ відносяться до типу $Cs_3Bi_2Br_9$, тоді як $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$ – до типу $Cs_3Cr_2Cl_9$.

Стабільність кристалічної структури $Cs_3Tl_2Cl_9$ (з досить крупним іоном B^{3+}) і аналогів досягається рівномірним розподілом іонних груп $[B_2C_9]^{3-}$ у просторі, що стає можливим при ромбоєдричній симетрії $R-3c$: іонні групи вказаного типу розміщені у вершинах і в центрі ромбоєдрів. За цих умов на кожному шарі структури $Cs_3Tl_2Cl_9$ зосереджено однакову кількість іонів трьохвалентного елемента, і їх деформуюча дія у значній мірі компенсується

Коли утворення іонних груп $[B_2C_9]^{3-}$ з тієї чи іншої причини є неможливим, реалізовується здебільшого структура типу $Cs_3Bi_2Br_9$. Якщо ж сполука містить великі за розмірами іони B^{3+} при порівняно невисокій деформованості іонів A^+ і C^- , то за таких умов найбільш компактне розміщення даних частинок в просторі досягається в структурному типі $Cs_3Bi_2Cl_9$. Автори роботи [17] відмічали більшу компактність структурного типу $Cs_3Bi_2Cl_9$ порівняно з $Cs_3Bi_2Br_9$.

Аналіз кристалічних структур $A_3B_2C_9$ ($A - K, Rb, Cs$; $B - As, Sb, Bi$; $C - Cl, Br, I$) (Таблиця 2) виявив цікаву деталь, що, незважаючи на суттєву різницю в 25% між іонними радіусами Sb^{3+} і Bi^{3+} , стибієві й бісмутові аналоги серед сполук $A_3B_2C_9$ часто

проявляють ізоstrukturність. Так, ізоstrukturними є $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$ (ПГ – $P6_3/mmc$) [12], $\beta-Cs_3Sb_2Cl_9$ і $Cs_3Bi_2Cl_9$ ($Pnma$) [17], $Rb_3Sb_2I_9$ і $Rb_3Bi_2I_9$ (Pc) [5]. Цей факт можна пояснити тим, що співвідношення іонних радіусів даних елементів і галогенів знаходяться в межах реалізації октаєдричної координаційної сфери [20] (саме тому іони Sb^{3+} і Bi^{3+} вільно розміщуються в октаєдричних пустотах найщільнішої упаковки, утвореної з іонів лужного металу і галогену). Саме завдяки ізоstrukturності стибієвих і бісмутових сполук $A_3B_2C_9$, в системах з їх участю утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НТР) [6].

Слід додатково відмітити близькість СТ $Rb_3Bi_2I_9$ і $Cs_3Bi_2Br_9$. Обидві структури характеризуються кубічним порядком укладки шарів $\{AC_3\}$ (для $Cs_3Bi_2Br_9$ цей порядок $(c)_3$, для $Rb_3Bi_2I_9 \sim 2 \times (c)_3$ [5,13]) і утворенням гофрованих шарів $\{B_2C_9\}_\infty$, побудованих з координаційних октаєдрів $[BC_6]$. Однак, внаслідок значної різниці між розмірами іонів рубідію і йоду (33% [20]), структура $Rb_3Bi_2I_9$ дуже спотворена – втрачено тригональну симетрію і zdeформовано координаційні полієдри $[AC_{12}]$. Варто зауважити, що неспотворена найщільніша упаковка шарів $\{AC_3\}$ можлива лише за умови близькості розмірів частинок компонентів A і C . Беручи до уваги той факт, що у структурі $Cs_3Bi_2I_9$ (а також ізоstrukturного $Cs_3Sb_2I_9$ [12]) при різниці іонних радіусів Cs^+ і Γ у 25% утворюється найщільніша упаковка, а в структурі $Rb_3Bi_2I_9$ ($Rb_3Sb_2I_9$) упаковка дуже спотворена, можна стверджувати, що вказана 25%-ва різниця є критичною для утворення «звичайних», неспотворених структур тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$. Відмітимо також, що між деякими атомами йоду, що входять до координаційних полієдрів $[RbI_{12}]$ структури $Rb_3Bi_2I_9$, віддалі значно менші, ніж подвоєне значення іонного радіусу Γ [20]; тобто між цими частинками повинні діяти сили відштовхування і вся структура повинна характеризуватись меншою термічною стійкістю у порівнянні зі структурами з неспотвореною ЩУ. Аналіз фізико-хімічних характеристик сполук $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ (Таблиця 2) дійсно показує, що сполуки $Rb_3Sb_2(Bi_2)I_9$ характеризуються значно

нижчими температурами плавлення порівняно з їхніми цезієвими аналогами. Таку різницю у властивостях неможливо пояснити без врахування структурних особливостей,

тобто лише зростанням іонної складової хімічного зв'язку при переході від рубідієвих сполук до цезієвих.

Таблиця 2. Структурні та деякі фізичні й фізико-хімічні властивості тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$ ($A - K, Rb, Cs$; $B - As, Sb, Bi$; $C - Cl, Br, I$).

Сполука	ПГ	$Z_{\text{сер.}}$	$T_{\text{пл.}}$ (К)	ΔE (eV)	Параметри ґратки (Å)
$K_3As_2Cl_9$	Pc^* (монокл.)	20	$\sim 773^*$	3.55**	
$K_3Sb_2Cl_9$	Pc^* (монокл.)	22	793*	3.57**	
$K_3Bi_2Cl_9$	Pc^* (монокл.)	27	913*	3.60**	
$K_3As_2Br_9$	Pc^* (монокл.)	31	$\sim 828^*$	2.79**	
$K_3Sb_2Br_9$	Pc^* (монокл.)	34	846*	2.80**	
$K_3Bi_2Br_9$	Pc^* (монокл.)	38	$\sim 936^*$	2.81**	
$K_3As_2I_9$	Pc^* (монокл.)	43	905*	1.97**	
$K_3Sb_2I_9$	Pc^* (монокл.)	45	923*	2.00**	
$K_3Bi_2I_9$	Pc^* (монокл.)	50	955*	2.06**	
$Rb_3As_2Cl_9$	$P6_3/mmc^*$	24	$\sim 1005^*$	2.95**	
$Rb_3Sb_2Cl_9$	гекс./триг.* (?)	26	$\sim 1073^*$	3.03**	
$Rb_3Bi_2Cl_9$	гекс./триг.* (?)	31	$\sim 1123^*$	$\sim 3.3^{**}$	
$Rb_3As_2Br_9$	$P-3m1$	35	$\sim 1018^*$	2.40**	
$Rb_3Sb_2Br_9$	$P-3m1$	38	$\sim 1058^*$	2.48**	$a=7.848(3), c=9.612(5)$
$Rb_3Bi_2Br_9$	$Pnma$ (орторомб.)	42	1093*	2.62**	$a=19.356(8), b=7.833(5), c=13.429(6)$
$Rb_3As_2I_9$	Pc^* (монокл.)	47	1033*	2.00**	
$Rb_3Sb_2I_9$	Pc^* (монокл.)	49	1043*	1.94**	$a=14.481(9), b=8.183(9), c=25.22(2); \beta=125.4(1)^\circ$
$Rb_3Bi_2I_9$	Pc^* (монокл.)	54	1058*	1.98**	$a=14.702(9), b=8.237(8), c=25.49(2); \beta=124.6(1)^\circ$
$Cs_3As_2Cl_9$	$P321$ (триг.)	28	$\sim 1183^*$	2.05**	
$Cs_3Sb_2Cl_9$	$\beta - Pnma; \alpha - P321$	30	$\sim 1188^*$	2.45**	
$Cs_3Bi_2Cl_9$	$Pnma$	35	$\sim 1198^*$	2.95**	
$Cs_3As_2Br_9$	$P-3m1$	39	$\sim 1168^*$	2.07**	
$Cs_3Sb_2Br_9$	$P-3m1$	42	1173	2.30	$a=7.912(1), c=9.693(1)$
$Cs_3Bi_2Br_9$	$P-3m1$	46	1188	2.62	$a=7.972(2), c=9.867(5)$
$Cs_3As_2I_9$	$P6_3/mmc$ (гекс.)	51	$\sim 1153^*$	1.75**	
$Cs_3Sb_2I_9$	$P6_3/mmc$ (гекс.)	53	1163	1.80	$a=8.349(2), c=20.936(9)$
$Cs_3Bi_2I_9$	$P6_3/mmc$ (гекс.)	58	1173	1.90	$a=8.404(2), c=21.183(19)$

* – прогнозовані властивості; ** – графічно прогнозовані.

Згрупувавши йодиди, броміди та хлориди типу $A_3B_2C_9$ ($A - K, Rb, Cs$; $B - As, Sb, Bi$; $C - Cl, Br, I$) за показниками величин середніх значень зарядів їхніх атомних ядер ($Z_{\text{сер.}}$), можна розглянути закономірності (придатні для прогнозування й екстраполяції) зміни окремих властивостей відповідних сполук, зокрема, кристалічної структури, температури плавлення ($T_{\text{пл.}}$), частково – ширини забороненої зони (ΔE) (див. табл. 2).

У групі сполук із значеннями $Z_{\text{сер.}} \leq 39.5$ всі калійвмісні хлориди й броміди за

прогнозом належать до моноклінної сингонії (ймовірна ПГ – Pc). Моноклінна сингонія прогнозується і для ще не досліджених сполук складу $K_3As_2I_9$ та $K_3Sb_2I_9$ із діапазоном значень $Z_{\text{сер.}}$ 42 і 46 відповідно. Водночас, сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$ та $Cs_3Bi_2Br_9$ зі значеннями $Z_{\text{сер.}}$ 42 і 46 відносяться до тригональної сингонії (ПГ – $P-3m1$). Таким чином, до другої групи сполук (як йодидів, так і бромідів) належать сполуки із діапазоном $Z_{\text{сер.}} \approx 42-46$. У цій групі дещо неоднозначною видається орторомбічна

сингонія (ПГ – $Pnma$) для сполуки $Rb_3Bi_2Br_9$ ($Z_{сер.} = 42$). За нашим прогнозом ця сполука повинна би кристалізуватись у тригональній сингонії ($P-3m1$) – так само, як її аналоги складу $Rb_3Sb_2Br_9$ та $Rb_3As_2Br_9$. Імовірною причиною цієї особливості $Rb_3Bi_2Br_9$ є, як вже зазначалось вище, комбінація порівняно крупних іонів B^{3+} (Bi^{3+}) і порівняно невисокої деформовності іонів A^+ і C^- .

До третьої групи віднесено йодидні аналоги із значеннями $Z_{сер.} \geq 47$. За результатами проведених узагальнень для сполук $K_3Bi_2I_9$, $Rb_3As_2I_9$, $Rb_3Sb_2I_9$ (структури цих сполук, синтезованих прямим однократним методом, залишаються наразі не вивченими) та $Rb_3Bi_2I_9$ прогнозується моноклінна сингонія, тоді як цезійвмісним йодидам складу $Cs_3As_2I_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ та $Cs_3Bi_2I_9$ прогнозується кристалізація в гексагональній сингонії.

Підсумовуючи вищезгадане, можна відмітити, що переважна кількість калієвих та рубідієвих йодидів і бромідів за прогнозом відносяться до низькосиметричних кристалів моноклінної сингонії. Цезійвмісні аналоги ($Z_{сер.} \geq 47$) кристалізуються, згідно прогнозів, у гексагональній ($Cs_3As_2I_9$, $Cs_3Sb_2I_9$, $Cs_3Bi_2I_9$) чи тригональній сингонії ($Cs_3As_2Br_9$, $Cs_3Sb_2Br_9$, $Cs_3Bi_2Br_9$) при значеннях $Z_{сер.}$ в діапазоні 39–49.

Розгляд аналогічних закономірностей для хлорвмісних аналогів є наразі проблематичним, оскільки наведені в Таблиці 2 показники є гіпотетичними через відсутність відповідних експериментальних даних. Однак, використовуючи встановлені нами закономірності, характерні для сполук $A_3B_2C_9$ ($A - K, Rb, Cs$; $B - As, Sb, Bi$; $C - Cl, Br, I$), можна прогнозувати, що для однотипних цезійвмісних галогенідів перехід $I \rightarrow Br \rightarrow Cl$ супроводжується пониженням симетрії кристалічної структури від гексагональної до орторомбічної. Щодо окремо взятих калійвмісних аналогів, то для кристалів однотипних бромідів та йодидів зміна симетрії, за прогнозами, не відбувається, і всі вони відносяться до моноклінної сингонії.

На підставі одержаних нами результатів, можна зробити висновок, що комплексний аналіз кристалохімічних, фізико-хімічних і фізичних властивостей

перспективних для практичного використання однотипних сполук і пошук кореляційних залежностей між вищезгаданими властивостями й середніми значеннями зарядів атомних ядер ($Z_{сер.}$) закладає надійну основу для оцінки й прогнозування властивостей цілої низки недосліджених матеріалів, а також для оптимізації експериментальної роботи щодо пошуку матеріалів з оптимальними для виконання конкретних задач властивостями.

Список використаних джерел

1. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Оринчай А.В., Горват М.И. Система $CsI-BiI_3$, области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)I_9$. *Неорган. матер.* 1988, 24(11), 1899–1903.
2. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. Фазовые равновесия в системах $CsBr-Bi(Sb)Br_3$, получение и свойства образующихся соединений. *Неорган. матер.* 1991, 27(3), 611–615.
3. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Кун А.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системах $RbBr-Sb(Bi)Br_3$ и кристаллическая структура соединений типа $A_3B_2C_9$ ($A - Rb, Cs$; $B - Sb, Bi$; $C - Br, I$). *Неорган. матер.* 1993, 29(3), 410–413.
4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В., Барчий И.Е., Кун А.В., Сидей В.И. Сложные галогениды типа $A_3B_2C_9$ ($A - Rb, Cs$; $B - Sb, Bi$; $C - Br, I$) и твердые растворы на их основе. *Неорган. матер.* 1997, 33(4), 431–435.
5. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. Crystal Growth and X-ray Structure Determination of $Rb_3Bi_2I_9$. *J. Alloys Compd.* 2000, 296, 53–58.
6. Сідей В.І. Взаємодія у системах на основі сполук $A_3B_2C_9$ ($A-Rb, Cs$; $B-Sb, Bi$; $C-Br, I$): фазові рівноваги та кристалічна структура. *Автореф. дисер. ... канд. хім. наук: 02.00.01, ЛНУ, Львів, 2000.*
7. Стерчо І.П., Цигика В.В., Сідей В.І., Переш Є.Ю. Фізико-хімічна взаємодія компонентів у системах з двоіонним заміщенням на основі тернарних галогенідів $Rb_3(Cs_3)Bi_2Br_9(I_9)$. *Укр. хім. журн.* 2007, 73(6), 71–75.
8. Стерчо І.П., Переш Є.Ю., Сідей В.І., Галаговец І.В., Кохан О.П., Черешня В.М., Стефанович В.О. Властивості монокристалів сполук $A_3B_2C_9$ ($A - Rb, Cs$; $B - Sb, Bi$; $C - Br, I$) та твердих розчинів на їх основі. *Металлофиз. новейшие технол.* 2008, 30 (спецвыпуск), 97–104.
9. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Зубака О.В., Стерчо И.П. Соединения $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ и $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ со структурой перовскита. *Неорган. матер.* 2011, 47(2), 252–256.

10. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Габорец Н.И., Зубака О.В., Стерчо И.П., Барчий И.Е. О взаимосвязи температуры плавления и ширины запрещенной зоны соединений A_2TeC_6 и $A_3B_2C_9$ ($A - K, Rb, Cs, Tl(I)$; $B - Sb, Bi$; $C - Br, I$) со средним зарядом ядер атомов. *Неорган. матер.* 2014, 50(1), 111–116.
11. Стерчо И.П., Барчий И.Е., Малаховская Т.А., Погодин А.И., Сидей В.И., Соломон А.М., Переш Е.Ю. Физико-химическое взаимодействие в системе $Cs_3Sb_2Br_9-Cs_2TeBr_6$: диаграмма состояния, природа взаимодействия компонентов. *Журн. неорган. химии.* 2015, 60(2), 266–270.
12. Chabot B., Parthé E. $Cs_3Sb_2I_9$ and $Cs_3Bi_2I_9$ with the Hexagonal $Cs_3Cr_2Cl_9$ Structure Type. *Acta Crystallogr.* 1978, B34(2), 645–648.
13. Lazarini F. Caesium Enneabromodibismuthate(III). *Acta Crystallogr.* 1977, B33(9), 2961–2964.
14. Hoard J.L., Goldstein L. The Structure of Caesium Enneachlordiarsenite, $Cs_3As_2Cl_9$. *J. Chem. Phys.* 1935, 3(2), 117–122.
15. Wessel G.J., Ijdo D.J.W. The Crystal Structure of $Cs_3Cr_2Cl_9$. *Acta Crystallogr.* 1957, 10(7), 466–468.
16. Watson W.H., Waser J. Refinement of the Structure of Tripotassium-Ditungsten-Enneachloride, $K_3W_2Cl_9$. *Acta Crystallogr.* 1958, 11(10), 689–692.
17. Kihara K., Sudo T. The Crystal Structures of β - $Cs_3Sb_2Cl_9$ and $Cs_3Bi_2Cl_9$. *Acta Crystallogr.* 1974, B30(4), 1088–1093.
18. Hoard J.L., Goldstein L. The Crystal Structures of Caesium Enneachlordithalliate, $Cs_3Tl_2Cl_9$. *J. Chem. Phys.* 1935, 3(4), 199–202.
19. Powell H.M., Wells A.F. Complex-Anion Formation by Tervalent Elements: The Structure Caesium Thallic Enneachloride. *J. Chem. Soc.* 1935, 1935, 1008–1012.
20. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учебник. Москва: Высшая школа, 1976. С. 391.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2018.

TERNARY HALIDES $A_3B_2C_9$: CRYSTALLOCHEMICAL PECULIARITIES, DEPENDENCE OF SOME PROPERTIES ON THE AVERAGE NUCLEAR CHARGE

Sidey V.I., Zubaka O.V., Peresh E.Yu.

From the relevant literature data on inorganic structural chemistry, and based on the experimental results obtained in the Department of Inorganic Chemistry of the Uzhhorod National University for last three decades, the family of the $A_3B_2C_9$ ($A - K, Rb, Cs$; $B - As, Sb, Bi$; $C - Cl, Br, I$) ternary halides has been analyzed and classified. It was shown that all halides of the above type crystallize in one of the four possible structural families, the family of $Cs_3Bi_2Br_9$ (with its low-symmetry analogs), $Cs_3Cr_2Cl_9$ (with its low-symmetry analogs), $Cs_3Bi_2Cl_9$ or $Cs_3Tl_2Cl_9$. Every structural family mentioned above is characterized by the same type of stacking of the $\{AC_3\}$ layers and by the same connection of the $[BC_6]$ coordination octahedra. However, all the above $A_3B_2C_9$ ($A - K, Rb, Cs$; $B - As, Sb, Bi$; $C - Cl, Br, I$) ternary halides have also the common structural features: the closest packing of the A and C atoms, and the B atoms occupying two-thirds of the octahedral holes formed by the close-packed C halogen atoms. The most relevant crystallochemical factors (*i.e.* the relationship between the values of the effective ionic radii of the constituent particles and polarization-related properties of atom/ions) leading to realization of one or another structure type of the $A_3B_2C_9$ halides have been discussed.

Additionally, the crystallochemical peculiarities of the above $A_3B_2C_9$ ternary halides, along with some their physico-chemical and physical properties (namely, melting point T_M and band gap ΔE), have been analyzed with respect to the values of the average nuclear charges. It has been established that, to certain extent, these values demonstrate correlation, which can be used for predicting purposes and for searching and development of the materials with the optimum parameters.

Since the approach used in this study is quite simple and straightforward, it can be recommended for routine investigations of inorganic materials belonging to the same array of chemically and structurally similar compounds.

Keywords: ternary halides; crystal structures; average nuclear charge.