

УДК 548.736

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ
С КОРОТКИМ ПЕРИОДОМ И ЗЕРКАЛЬНЫМИ ПЛОСКОСТЯМИ СИММЕТРИИ**

© 2009 С.В. Борисов*, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН**Статья поступила 10 февраля 2009 г.*

В кристаллических структурах сложных сульфидов с зеркальными плоскостями симметрии, перпендикулярными короткой трансляцией ($\sim 4 \text{ \AA}$), проанализирована геометрия катионных и анионных матриц. В подтверждение разработанной концепции кристаллического состояния структуры демонстрируют пространственное упорядочение атомов системами кристаллографических плоскостей, включающее абсолютное упорядочение зеркальными плоскостями симметрии, в которых показана тенденция образования гексагональных подрешеток с тригонными сетками 3^6 .

Ключевые слова: структурообразующие факторы, катионные и анионные матрицы, строительные блоки, структуры сульфидов и сульфосолей.

ВВЕДЕНИЕ

В 1964 г. под редакцией Г.Б. Бокия вышла монография "Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов" [1], которую можно считать первой, изданной от имени Института неорганической химии Сибирского отделения АН, хотя готовили ее сотрудники кафедры кристаллографии МГУ, кафедры, которую создал в 1949 г. сорокалетний профессор Г.Б. Бокий. Книга содержит большой фактический материал по известным к тому времени кристаллическим структурам, много оригинальных рисунков и, если оценивать ее с современных позиций, представляет собой прообраз Базы кристаллографических данных.

За время, прошедшее с той поры, число расшифрованных структур из этих классов соединений многократно увеличилось. Это показывает недавно опубликованная обзорная работа по систематике сульфосолей, написанная большим коллективом [2]. Среди всего множества можно выделить структуры с характерной "таблетчатой" элементарной ячейкой. Главную роль в их структурообразовании играет зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная короткой ($\sim 4 \text{ \AA}$) трансляции. Примером может служить структура $\text{Ag}_2\text{Cu}_6\text{Pb}_{25}\text{Bi}_{28}\text{S}_{62}$ ($C2/m$, $Z = 4$, $a = 37,527$, $b = 4,075$, $c = 43,701 \text{ \AA}$, $\beta = 108,801^\circ$ [3]).

Ряд подобных структур, у элементарных ячеек которых два параметра большие по величине, а один $\sim 4 \text{ \AA}$, был расшифрован и подробно описан в цикле работ Е. Маковицкого с соавторами (ссылки можно найти в [2]). Большие параметры элементарных ячеек объясняются сложным катионным составом и преимущественно упорядоченным распределением атомов по кристаллографическим позициям. Активно разрабатывается концепция сборки таких структур из одного или нескольких "строительных блоков", представляющих стабильные по взаимному расположению атомные группировки, уложенные по некоторому закону с достаточно эффективным использованием пространства. Поскольку один из параметров ячейки сравним с атомными размерами анионов (диаметр $\text{S}^{2-} \sim 3,5 \text{ \AA}$) и крупных катионов, такие структуры, в сущно-

* E-mail: borisov@che.nsk.su

сти, двумерные. В оригинальных работах по их описанию есть много убедительных примеров их сборки из двумерных фрагментов — "пазлов" [4].

АНАЛИЗ ТИПОВЫХ СТРУКТУР

В цикле наших работ по структурам относительно простых сульфидов тяжелых металлов были зафиксированы еще и иные структурообразующие факторы. Основываясь на оригинальной концепции, в которой действующей силой кристаллизации постулируется упорядочение материальных частиц (атомов, "жестких" атомных групп) системами параллельных равноудаленных плоскостей (кристаллографические плоскости (hkl) в образовавшемся кристалле [5]), считаем систему зеркальных плоскостей симметрии с межплоскостным расстоянием $\sim 2 \text{ \AA}$ главным и абсолютным фактором упорядочения, поскольку центры всех атомов могут быть только на этих плоскостях без каких-либо отклонений [6]. Далее с помощью специального комплекса программ КАП-ПЛАТС [7] находятся другие плотно заполненные атомами плоскости (hkl). Во всех рассмотренных с этих позиций структурах были найдены перпендикулярные к зеркальным плоскостям плоскости (hkl), плотно заполненные как катионами, так и анионами. Как правило, следы пересечений этих семейств плоскостей с зеркальными плоскостями образуют на них тригонную сетку с углами, близкими к 60° . Из условия, что все эти плоскости имеют большую плотность заполнения, следует, что атомы должны быть вблизи точек пересечения плоскостей, образующих внутри элементарной ячейки псевдотрансляционную подрешетку узлов [8]. Число их в объеме элементарной ячейки равно детерминанту из индексов трех линейно-независимых семейств плотноупакованных плоскостей.

Из-за малого расстояния между узлами в рядах, перпендикулярных зеркальным плоскостям ($\sim 2 \text{ \AA}$), занятые атомами узлы вынуждены чередоваться с вакантными. В результате у каждой структуры получается свой характерный "узор" размещения атомов. На рис. 1 представлен набор кристаллических структур в проекции вдоль нормали к зеркальным плоскостям. Кристаллографические характеристики структур даны в табл. 1. Схематически показано распределение катионов в сетке узлов — точек пересечения плотно упакованных катионами плоскостей с одной из двух соседних зеркальных плоскостей [9]. Для разных структур линейные параметры тригонных сеток несколько различаются из-за разного катионного состава, но все же лежат в довольно узких пределах ($\sim 3,5\text{--}4,0 \text{ \AA}$). Посчитанные отдельно для анионов (S, Se) плотности заполнения кристаллографических плоскостей также приводят к аналогичным тригонным сеткам узлов в зеркальных плоскостях. В общем случае это другие плоскости с другим количеством узлов в объеме элементарной ячейки, поскольку и число анионов отлично от числа катионов в химической формуле вещества. Анализ значительного количества структур

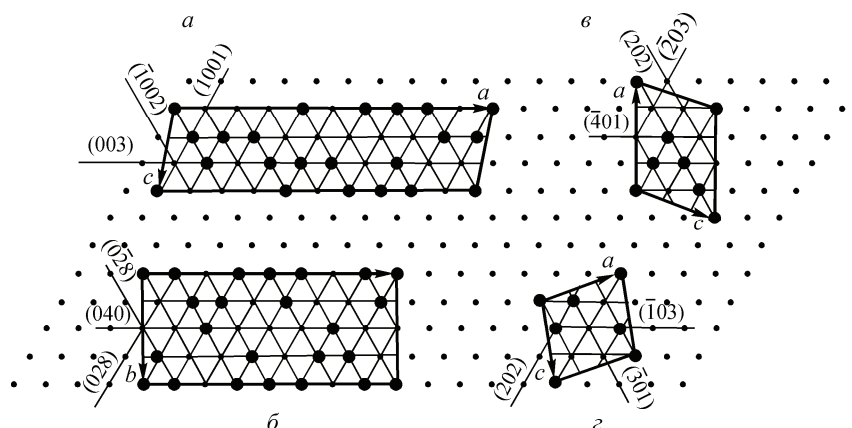


Рис. 1. Схематическое представление распределения катионов на зеркальных плоскостях в элементарных ячейках структур соединений: a — $\text{Tm}_{15}\text{S}_{22}$, $б$ — Tm_8S_{11} , $в$ — Tm_5S_7 , $з$ — Tm_2S_3

Т а б л и ц а 1

Структурные характеристики и относительные плотности катионного заполнения ($\rho_{\text{кат}}$) ряда кристаллографических плоскостей для некоторых сульфидов Tm []

Соединение	$a, b, c, \text{Å}$, β , град.	hkl	d_{hkl}	$\rho_{\text{кат}}$	Соединение	$a, b, c, \text{Å}$, β , град.	hkl	d_{hkl}	$\rho_{\text{кат}}$
Tm ₁₅ S ₂₂ , $C2/m, Z = 2$	38,395	003	3,71	0,81	Tm ₅ S ₇ , $C2/m, Z = 2$	12,455	202	3,58	0,96
	3,842	10 01	3,61	0,91		3,740	$\bar{2}$ 03	3,54	0,98
	11,141	-10 02	3,19	0,94		11,268	$\bar{4}$ 01	3,11	0,99
	91					105,4			
Tm ₈ S ₁₁ , $Cmcm, Z = 4$	3,749	028	3,59	0,96	Tm ₂ S ₃ (II), $P2_1/m, Z = 4$	10,87	$\bar{3}$ 01		0,80
	12,616	(0 $\bar{2}$ 8)	(3,59)	(0,96)		3,873	$\bar{1}$ 03		0,92
	39,932	040	3,15	0,96		11,104	202		0,91
				108,92					

сульфидов показал [6, 9—11], что при кристаллизации происходят независимые упорядочения атомов разных сортов, каждого своими семействами плотноупакованных плоскостей. Единая структура возникает в результате сопряжения отдельных подрешеток в рамках общей трансляционной решетки, включающей рациональное число всех подрешеток. На рис. 2 показано сопряжение на зеркальной плоскости катионной подрешетки с 10 узлами на ячейку с анионной с 14 узлами для структуры Tm₅S₇ [12].

Более сложная связь катионных и анионных подрешеток с трансляционной ячейкой найдена в структуре минерала акташита [13]. Она представляет усложненный вариант структуры типа сфалерита, в которой и катионы, и анионы образуют кубические F -решетки, смещенные относительно друг друга на $1/4$ объемной диагонали. Для идеального структурного типа сфалерита с симметрией $F\bar{4}3m$ и параметром, например, для β -HgS, равным $5,25 \text{ \AA}$, также есть системы зеркальных плоскостей, перпендикулярные трансляциям $\sim 8,25 \text{ \AA}$ (диагонали граней кубической ячейки), разделенные межплоскостным расстоянием в одну четверть этих диагоналей ($\sim 2,06 \text{ \AA}$). В акташите Cu₆Hg₃As₄S₁₂ ($R\bar{3}$; $Z = 3$; $a = 13,73, c = 9,33 \text{ \AA}$) в элементарной ячейке 39 катионов и 36 анионов и было показано, что катионные позиции сфалеритовых подъячеек заняты все и полностью, а в анионных есть 3 вакансии. Четырехкатионная F -подъячейка не может, повторяясь целое число раз, образовать элементарную ячейку акташита. Ее составят $39/4 = 9,75$ подъячеек, а матрица перехода от гексагональных параметров акташита к параметрам F -кубической подъячейки оказалась следующей:

$$\begin{vmatrix} 10/39 & 14/39 & -1/3 \\ 14/39 & 4/39 & 1/3 \\ 4/39 & -10/39 & -1/3 \end{vmatrix} = 4/39.$$

Координатными плоскостями подъячейки стали три плоскости, связанные осью симметрии, $(13\bar{2})$, $(4\bar{1}2)$, $(3\bar{4}\bar{2})$, дающие сильные отражения, соответствующие плоскостям (200), (020) и (002) F -подъячейки.

Другой набор интенсивно отражающих плоскостей — (003), (131), $(\bar{4}11)$ и $(3\bar{4}1)$, из которых последние три также связаны тройной осью симметрии, со-

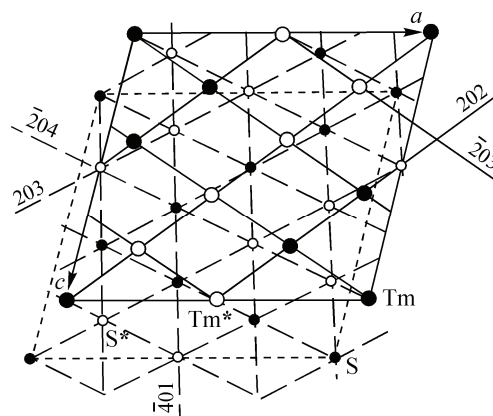


Рис. 2. Проекция структуры Tm₅S₇ вдоль оси b . Сплошные линии — подрешетка катионов (Tm и Tm* — атомы на плоскостях при $y = 0$ и $y = 1/2$ соответственно), штриховые линии — подрешетка анионов (S и S* — также на двух уровнях)

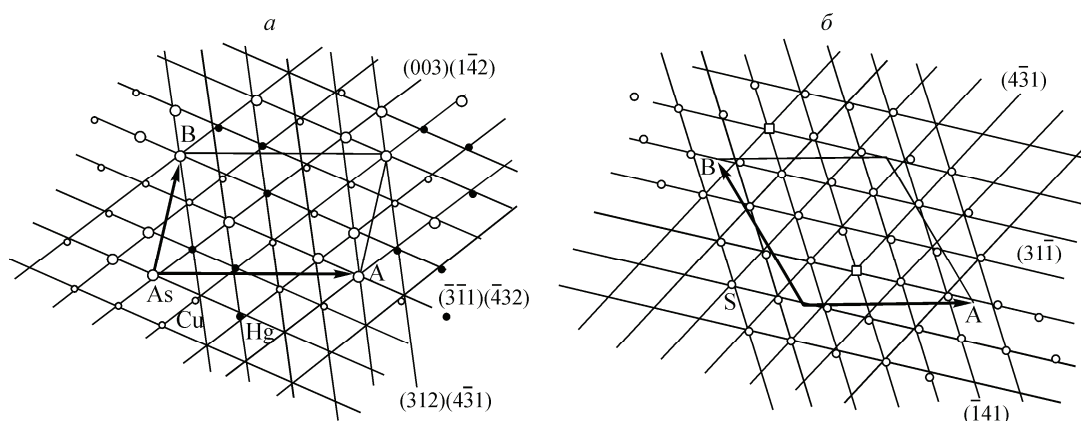


Рис. 3. Актинит: *a* — катионная подъячейка на плоскости $(\bar{1}41)$, *b* — анионная подъячейка на плоскости (003) , \square — вакантный узел

ответствует семействам плоскостей $\{111\}$, тригонные сетки катионов и анионов в которых показаны на рис. 3. Весьма любопытно, что точно такое же соотношение элементарной ячейки с F -кубической подрешеткой катионов было ранее обнаружено в структуре фторида $K_7Th_6F_{31}$ ($R\bar{3}$; $Z = 3$; $a = 15,293$, $c = 10,499$ Å [13]).

Весь наш предыдущий опыт анализа структур сложных сульфидов показывает, что тенденция катионов (и анионов) образовывать плоские тригонные сетки для них очень характерна. Рассмотрим недавно расшифрованную сложную "таблетчатую" структуру минерала магуссиита $Hg_3Pb_{16}Sb_{18}S_{46}$ ($C2/m$; $a = 48,124$, $b = 4,1083$, $c = 23,990$ Å; $\beta = 118,76^\circ$ [14]). Согласно представлению Е. Маковицкого, структура компонуется из почти идентичных строительных блоков в трех ориентациях (рис. 4). Их легко выделить на xz -проекции структуры.

В соответствии же с нашей трактовкой кристаллизации, должны быть сквозные — через весь кристалл — системы плоскостей, упорядочивающие атомы. И такие плоскости есть, их можно найти среди сильных отражений порошковой рентгенограммы [15]. Из-за большого количества атомов в элементарной ячейке этого соединения анализ на плотность заполнения плоскостей был выполнен только для 74 катионов (Pb, Hg, Sb). Наиболее заполненными оказались три системы (табл. 2).

Детерминант из индексов этих плоскостей равен 148, а это, с учетом чередования вдоль оси b в соседних зеркальных плоскостях (020) занятых и вакантных узлов, свидетельствует о том, что все катионы в той или иной степени приближены к точкам пересечения семейств кристаллографических плоскостей (803) , $(\bar{6}07)$ и (020) , образующих подрешетку с параметрами подъячейки $a' = 3,68$, $b' = 3,42$ Å, $c' = b/2$; $\gamma' = 105^\circ$.

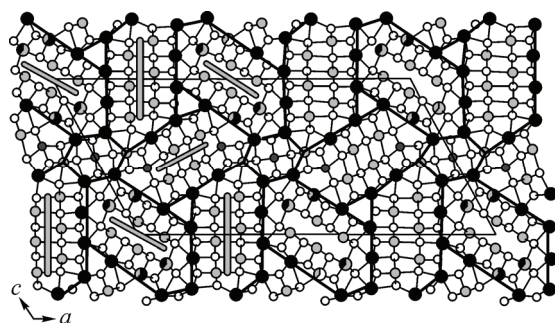


Рис. 4. Проекция структуры $Hg_3Pb_{16}Sb_{18}S_{46}$ на плоскость xz . Вариант разделения на "строительные блоки" — почти идентичные фрагменты трех ориентаций

Т а б л и ц а 2

Данные по плотноупакованным катионным плоскостям

hkl	d_{hkl}	ρ_{hkl}	Φ_{hkl}
803	3,48	0,75	180
607	3,42	0,63	180
020	2,05	1,00	360

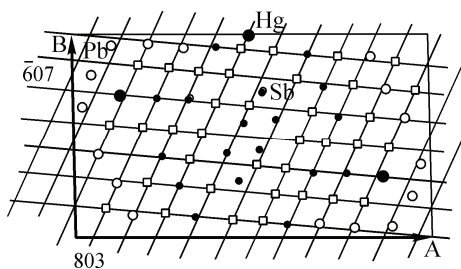


Рис. 5. Структура $\text{Hg}_3\text{Pb}_{16}\text{Sb}_{18}\text{S}_{46}$; позиции катионов и сетка узлов на зеркальной плоскости (020). Для удобства на рисунке выделена элементарная ячейка, связанная со стандартной матрицей ($\bar{1}0\bar{1}/001/010$), $A = -a - c = 42,196 \text{ \AA}$; $B = c = 23,99 \text{ \AA}$; $\gamma = 91,13^\circ$; \square — вакантный узел

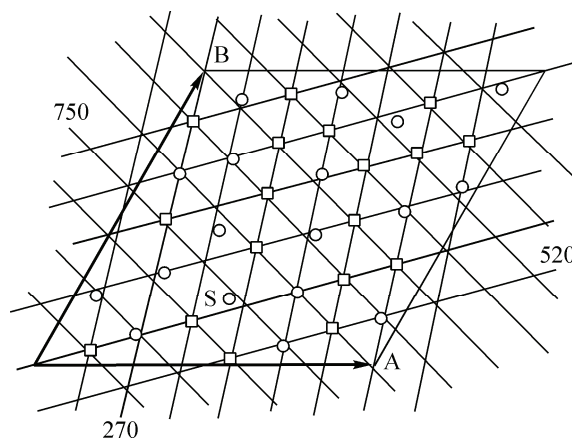


Рис. 6. Структура BaBi_2S_4 ; позиции атомов серы и сетка узлов на зеркальной плоскости (002). \square — вакантный узел

На рис. 5 показана одна из двух зеркальных плоскостей с позициями катионов на ней и со следами пересечений ее кристаллографическими плоскостями семейств (803) и ($\bar{6}07$), перпендикулярными этой плоскости. 37 катионов ($18\text{Sb} + 16\text{Pb} + 3\text{Hg}$) приближены к половине узлов тригонной сетки, другая половина узлов вакантна, она заполнена в зеркальных плоскостях, лежащих выше (и ниже) данной. Пределы отклонений отдельных катионов от узлов сетки здесь выше, чем в более простых структурах, так как согласование взаимных ориентаций крупных строительных блоков "требует жертв", но именно это упорядочение и создает дальний порядок, т.е. образует кристалл, о чем адекватно свидетельствуют сильные рефлексы рентгеновских отражений. Аналогичная ситуация ранее была исследована в структурах со сложными полианионами типа Кеггина [16]).

Покажем роль анионной упаковки еще на одном примере. В структуре сульфида BaBi_2S_4 ($P6_3/m$; $a = 21,705$, $c = 4,158 \text{ \AA}$; $Z = 9$ [17]) анализ плотностей заполнения атомами показал, что кроме абсолютного заполнения системы зеркальных плоскостей (002), у катионов нет других плоскостей с высокой плотностью. Максимально упакованы лишь плоскости (330) ($d = 3,61$; $\rho = 0,51$). Для анионов серы имеем плоскости (520) ($d = 3,01$; $\rho = 0,68$), а следовательно, и симметрично связанные ($\bar{7}50$) и ($2\bar{7}0$). Пересекаясь с зеркальными плоскостями, эти плоскости образуют подрешетку узлов с параметрами гексагональной подъячейки $a' = b' = 3,50 \text{ \AA}$, $c' = c/2$, $\gamma' = 60^\circ$. И снова из общего числа узлов (детерминант $\{520/\bar{7}50/002/\} = 78$) атомами серы занято менее половины (36). Одна из зеркальных плоскостей (002) со следами пересечений ее перпендикулярными ей плоскостями (520), ($\bar{7}50$) и ($2\bar{7}0$) и позициями серы показана на рис. 6. Менее упорядоченная катионная часть структуры все же заметно тяготеет к подрешетке точек пересечения плоскостей {330}, число которых определяется детерминантом $\{330/\bar{6}30/002/\} = 54$. Катионами занята половина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашем анализе кристаллических структур широко используется такое их фундаментальное свойство, вытекающее из существования дальнего порядка: на любой кристаллографической плоскости (hkl) можно выбрать основание некоторой произвольной элементарной ячейки, взяв две наиболее короткие трансляции, лежащие в данной плоскости. За третью, наклонную к плоскости, следует взять опять же минимальную трансляцию, связывающую две соседние трансляционно-эквивалентные плоскости (hkl). Изображение кристаллической структуры посредством такого нестандартного приема удобно тем, что любая структура переводится в двумерный аспект, если межплоскостное расстояние у базисной плоскости (hkl) порядка атомных

диаметров ($\sim 3-4 \text{ \AA}$). Ранее такая ячейка была названа "развернутой" [7]. Для многих рассмотренных нами структур сульфидов и сульфосолей с зеркальной плоскостью, перпендикулярной короткому параметру, стандартная элементарная ячейка оказывалась одновременно и "развернутой", а сама структура фактически двумерной.

Подводя итоги исследований этих специфического типа структур, распространенных среди сульфидов и сульфосолей, можно констатировать, что все они подтверждают нашу концепцию образования кристаллического состояния [5]. Несмотря на весьма вероятное существование в предкристаллизационной фазе "жестких" атомных группировок (например, строительных блоков по Е. Маковицкому [4]), кристаллизация означает образование "сквозных" плотноупакованных систем параллельных плоскостей, которые определяют взаимную стыковку этих блоков.

Разные сорта атомов (или центров масс жестких атомных группировок) и разные их сочетания в зависимости от наборов ближайших межатомных расстояний могут упорядочиваться независимыми системами плотноупакованных плоскостей, образуя псевдотрансляционные подрешетки, которые в окончательной структуре создают — по принципу трехмерного наименьшего кратного — истинную трансляционную решетку. Если анионный состав структуры был в основном однообразный, то в единые катионные подрешетки объединялись самые разные по размеру и химическим свойствам атомы.

В заключение нельзя не выразить глубокую благодарность коллективу авторов вышеупомянутой книги, инициированной Г.Б. Бокием [1], и еще раз высоко оценить его способность предвидеть далеко вперед интересы науки.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 08-08-00087.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов.* Тематический сборник под ред. Г.Б. Бокия // Редакционно-издательский отдел СО АН СССР, 1964.
2. Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N. et al. // Eur. J. Mineral. – 2008. – **20**. – P. 7 – 46.
3. Makovicky E., Balić-Zunić T., Topa D. // Canad. Mineral. – 2001. – **39**. – P. 1365 – 1376.
4. Makovicky E. // Fortsch. Mineral. – 1981. – **59**. – S. 137 – 190.
5. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 6. – С. 123 – 129.
6. Борисов С.В., Магарилл С.А., Подберезская Н.В., Первухина Н.В. // Там же. – 1997. – **38**, № 5. – С. 908 – 913.
7. Близнюк Н.А., Борисов С.В. // Там же. – 1992. – **33**, № 2. – С. 145 – 165.
8. Борисов С.В. // Там же. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 166.
9. Борисов С.В., Подберезская Н.В. // Там же. – 1998. – **39**, № 4. – С. 669 – 675.
10. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Подберезская Н.В. // Там же. – 2000. – **41**, № 2. – С. 253 – 258.
11. Borisov S.V., Podbereskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Z. Kristallogr. – 1998. – **213**. – S. 253 – 258.
12. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Вестник нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, серия Физика твердого тела. – 2006. – Вып.1(9). – С. 1 – 15. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ.
13. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В. и др. // Зап. рос. минералогич. об-ва. – 2009. – **138**, № 2. – С. 75 – 82.
14. Laufek F., Sejkora J., Fejfarova K. et al. // Acta Crystallogr. E. – **E63**. – 2007. – P. i190.
15. Orlandi P., Moëlo Y., Campostrini I. et al. // Eur. J. Mineral. – 2007. – **19**. – P. 267 – 279.
16. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 664 – 670.
17. Aurivillius B. // Acta Chem. Scand. – 1983. – **37**. – P. 399 – 407.