

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ РЯДА
"ТАБЛЕТЧАТЫХ" СУЛЬФИДОВ С Bi, In, Pb**

© 2011 С.В. Борисов, С.А. Магарилл*, Н.В. Первухина

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск**Статья поступила 21 апреля 2010 г.*

Методом кристаллографического анализа исследовано строение "таблетчатых" сульфидов (Cd, Pb)Bi₂S₄ (кудрявит), Bi₃In₅S₁₂, Pb₄In₃Bi₇S₁₈, Pb_{1,6}In₈Bi₄S₁₉, Pb₄In₂Bi₄S₁₃, Bi₂In₄S₉ (с плоскостью *m*, перпендикулярной трансляции ~ 4 Å). Показано, что в основе структур имеются регулярные катионные и анионные подрешетки, сопряжение которых в рамках общей трансляционной ячейки определяется соотношением катион/анион. Следствием независимого коллективного упорядочения катионов становятся сложные варианты заполнения ими отдельных кристаллографических позиций, независимое анионное упорядочение иногда приводит к нестандартным координационным окружениям.

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

ВВЕДЕНИЕ

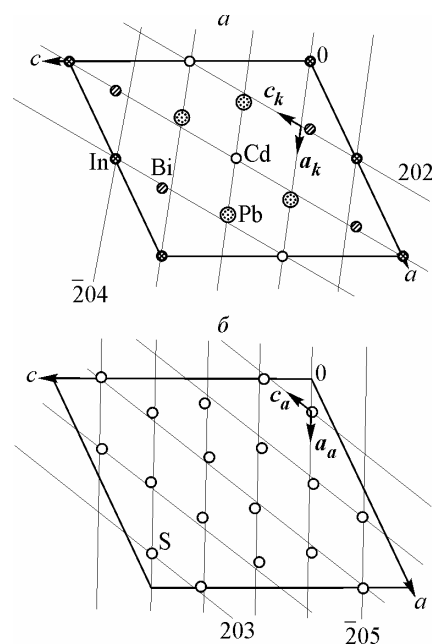
К структурам природных и синтетических сульфидов тяжелых металлов обращено сейчас внимание как минералогам, так и кристаллохимикам [1, 2]. Большое разнообразие составов и универсальность составляющих структуры фрагментов делают этот класс соединений полигоном для изучения механизмов кристаллизации и кардинальной зависимости состав—структура. Значительную часть составляют "таблетчатые" структуры, у которых один из параметров элементарной ячейки около 4 Å — это диаметр аниона S²⁻, а два других существенно больше (10—40 Å). Перпендикулярно к короткому периоду часто имеется зеркальная плоскость симметрии (или просматривается псевдоплоскость), что делает кристаллическую структуру фактически двумерной, сводя ее к одному-двум атомным слоям [3, 4].

В работах Маковицкого с соавторами рассмотрены варианты компоновки "таблетчатых" структур из фрагментов простых структурных типов (PbS, SnS, ZnS...), прослежены закономерности изменения строения от состава катионов [5—7].

Наш опыт анализа структур сульфидов и сульфосолей показал, что практически во всех случаях имеет место независимое псевдотрансляционное упорядочение как катионов, так и анионов, и результирующая кристаллическая структура представляет собой сопряжение катионных и анионных подрешеток с возможными вакансиями в них [4]. Ряд структур с соотношением числа катионов (N_k) к числу анионов (N_a), близким к единице, был проанализирован в [8]. В данной работе будут представлены результаты анализа кристаллических структур сульфидов тяжелых металлов Pb, In, Bi, в которых количественное преобладание анионов вынуждает к формированию существенно различных по параметрам катионных и анионных матриц.

* E-mail: svetlana@niic.nsc.ru

Рис. 1. Кудрявит: а) катионная подрешетка на проекции xz образована пересечением семейств плоскостей $(\bar{2}04)$, (202) , (020) ; катионные позиции (Bi,Pb) обозначены Pb, (Bi,In) — In; б) анионная подрешетка на проекции xz образована пересечением семейств плоскостей $(\bar{2}05)$, (203) , (020) ; показаны реальные позиции анионов и трансляции подрешеток a_k , c_k и a_a , c_a



раздельное упорядочение в катионной и анионной матрицах. В табл. 1 даны относительные (нормированные на 1) плотности заполнения плоскостей (hkl) отдельно для катионов и анионов в наиболее важной области значений d_{hkl} (2—4 Å). Кроме зеркальных плоскостей с максимальной плотностью заполнения, для всех структур есть перпендикулярные к ним плоскости с наиболее высокой плотностью. Взяв за основание подъячек зеркальные плоскости и еще две системы плоскостей (hkl) , им перпендикулярные, получаем весьма регулярные для данных атомов псевдотрансляционные подрешетки.

Степень соответствия реальных положений атомов узлов подрешеток можно видеть на рис. 1—3, где для катионов и анионов трех структур показаны их проекции на зеркальную плоскость и следы пересечений этой плоскости перпендикулярными ей плотноупакованными плоскостями (в соответствии с данными табл. 1). Так, для катионной матрицы минерала кудрявита $(\text{Cd,Pb})\text{Bi}_2\text{S}_4$, кристаллоструктурная формула которого (табл. 2) означает, что в элементарной ячейке катион Bi занимает полностью одну четырехкратную позицию, смесь Pb и Bi еще одну четырехкратную позицию, смесь Bi и In и чистый Cd занимают по одной двухкратной позиции (а сера — 4 четырехкратных позиции) — подрешетка катионов образуется пересечением семейств плоскостей $(\bar{2}04)$, (202) и (020) , причем в объеме элементарной ячейки будет 24 точки пересечения (это число равно значению детерминанта из индексов плоскостей: $\det\{\bar{2}04/202/020\}$). Поскольку связанные центрирующей C -трансляцией зеркальные плоскости симметрии проходят в структуре на уровнях $y=0$ и $y=1/2$, в xz -проекции накладываются два узла катионной подрешетки. Из-за малого расстояния между ними ($1/2b \sim 2$ Å) занят катионом может быть только один, т.е. все 12 потенциально доступных узлов заняты катионами (см. рис. 1, а). Аналогично для 16 анионов серы имеем подрешетку узлов — точек пересечений семейств плоскостей $(\bar{2}05)$, (203) , (020) ($\det = 32$) — также с заполнением половины (см. рис. 1, б).

Менее регулярную картину, судя по относительно более низким плотностям заполнения, следует ожидать для структуры $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ (см. табл. 1). Катионная и анионная подрешетки, построенные с участием наиболее заселенных плоскостей, показаны на рис. 2, а, б. Для катионов $\det\{\bar{8}02/004/020\} = 64$ предоставляет необходимое число узлов 32 катионам, хотя катионы In и несколько нарушают регулярность расположения (см. рис. 2, а), оставляя два узла вакантными, но занимая парами атомов другие два узла подрешетки. У анионов же на 50 потенциально доступных узлов подрешетки, образованной точками пересечений плоскостей (005) , (1002) и (020) ($\det = 100$), в наличии 48 атомов и, следовательно, две анионные вакансии на элементарную ячейку (см. рис. 2, б).

В структуре $\text{Pb}_4\text{In}_3\text{Bi}_7\text{S}_{18}$ также наблюдаются отдельные нарушения регулярности в катионной и анионной подрешетках, построенных на наиболее заселенных плоскостях (см. табл. 1). Для катионов это плоскости $(\bar{6}01)$, $(\bar{3}05)$ и (020) с 27-ю позициями на 28 атомов, для анионов $(\bar{6}01)$, $(\bar{4}06)$ и (020) и, соответственно, 32 позиции на 36 атомов. На рис. 3, а, б показаны сетки узлов и реальные положения атомов. Как и в предыдущем примере, более тяжелые катионы (Pb,Bi) более строго подчиняются упорядочению катионными подрешетками, а часть узлов занимают пары атомов In и S.

Стандартные и рассчитанные кристаллоструктурные характеристики для рассмотренных "таблетчатых" сульфидов

Стандартные характеристики a, b, c (Å), угол β (град.)	Кристаллоструктурная формула	$V_0, V_k, V_a, \text{Å}^3$, $S_m, \text{Å}^2$, N_k, N_a	Параметры подъячейки*	
			a, b, c (Å), угол γ (град.) катионной	анионной
(Cd,Pb)Bi ₂ S ₄ кудрявит [11] $C2/m$, a 13,095, b 4,003, c 14,711, β 115,59, Z 4	(Bi) ₄ (Bi,Pb) ₄ (Bi,In) ₂ (Cd) ₂ ·4(S,Se) ₄	V_0 695,5, V_k 58, V_a 43,5, S_m 173,5 N_k 12, N_a 16	a_k 3,92 b_k 3,98 c_k 2,01 γ_k 111,92 (S_m) _k 14,5	a_a 3,65 b_a 3,69 c_a 2,01 γ_a 126,26 (S_m) _a 11,6
Bi ₃ In ₅ S ₁₂ [12] $C2/m$, a 33,13, b 3,873, c 14,413, β 91,21, Z 4	3(Bi) ₄ 2(In) ₂ 4(In) ₄ 12(S) ₄	V_0 1848, V_k 57,5, V_a 38,5, S_m 478, N_k 32, N_a 48	a_k 4,14 b_k 4,12 c_k 1,94 γ_k 118,97 (S_m) _k 15,0	a_a 3,20 b_a 3,31 c_a 1,94 γ_a 115,69 (S_m) _a 9,6
Pb ₄ In ₃ Bi ₇ S ₁₈ [13] $P2_1/m$, a 21,021, b 4,014, c 18,898, β 97,07, Z 2	4(Pb) ₂ 3(In) ₂ 7(Bi) ₂ 18(S) ₂	V_0 1582, V_k 56,5, V_a 44, S_m 394, N_k 28, N_a 36	a_k 4,19 b_k 4,18 c_k 2,00 γ_k 123,42 (S_m) _k 14,6	a_a 4,34 b_a 3,52 c_a 2,00 γ_a 126,30 (S_m) _a 12,3
Pb _{1,6} In ₈ Bi ₄ S ₁₉ [14] $C2/m$, a 29,167, b 3,872, c 15,554, β 121,6, Z 2	(Pb _{0,8}) ₄ 4(In) ₄ 2(Bi) ₄ (S) ₂ 9(S) ₄	V_0 1496, V_k 53,5, V_a 39,5, S_m 384, N_k 28, N_a 38	a_k 4,29 b_k 4,17 c_k 1,94 γ_k 123,6 (S_m) _k 14,8	a_a 3,38 b_a 3,15 c_a 1,94 γ_a 120,12 (S_m) _a 9,2
Pb ₄ In ₂ Bi ₄ S ₁₃ [15] $Pbam$, a 21,344, b 26,494, c 4,002, Z 4	4(Pb) ₄ 2(In) ₂ (In) ₄ 4(Bi) ₄ 13(S) ₄	V_0 2263, V_k 57, V_a 43,6, S_m 565, N_k 40, N_a 52	a_k 4,16 b_k 4,01 c_k 2,00 γ_k 122 (S_m) _k 14,1	a_a 3,78 b_a 3,57 c_a 2,00 γ_a 134 (S_m) _a 10,1
Bi ₂ In ₄ S ₉ [16] $P2_1/m$, a 16,167, b 3,917, c 11,111, β 94,04, Z 2	2(Bi) ₂ 4(In) ₂ 9(S) ₂	V_0 702, V_k 58,5, V_a 39, S_m 178, N_k 12, N_a 18	a_k 4,03 b_k 4,42 c_k 1,96 γ_k 123,10 (S_m) _k 14,9	a_a 3,87 b_a 4,00 c_a 1,96 γ_a 140 (S_m) _a 9,9

* В параметрах всех подъячеек углы $\alpha_k, \beta_k, \alpha_a, \beta_a$ равны 90°.

Для катионов структуры Pb_{1,6}In₈Bi₄S₁₉ подрешетка на плоскостях ($\bar{8}03$), (601) и (020) представляет 26 доступных позиций на 28 атомов и проблема решается, как и сказано выше, объединением двух пар катионов In. Анионная подрешетка на плоскостях ($\bar{2}05$), (801) и (020) обеспечивает 42 доступные позиции для 38 атомов S.

В единственной среди рассмотренных ромбической структуре Pb₄In₂Bi₄S₁₃ нет плоскостей с достаточно высокой плотностью заполнения как катионами, так и анионами (см. табл. 1). Одна из причин в том, что с повышением симметрии увеличивается число симметрично-связанных плоскостей. Уже для ромбической симметрии плоскость (hkl) имеет идентичные аналоги

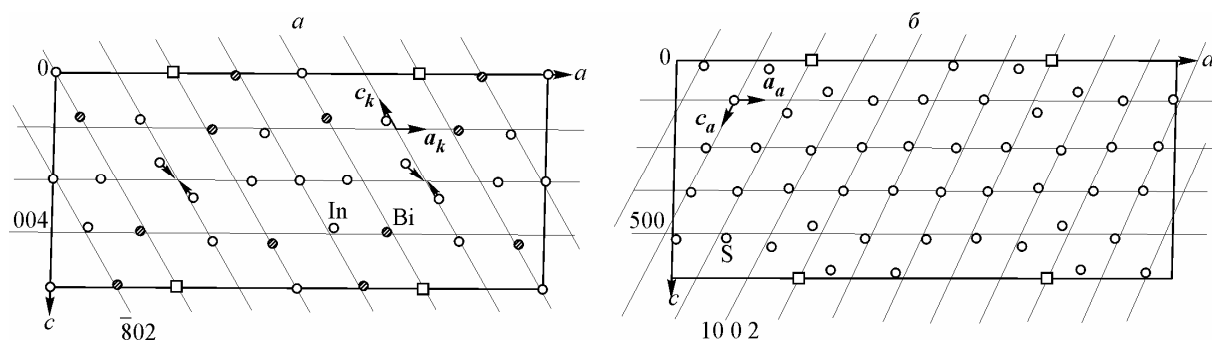


Рис. 2. $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$: а) катионная подрешетка на xz -проекции образована пересечением семейств плоскостей $(\bar{8}02)$, (004) , (020) и позиции катионов In и Bi; \square — вакантный узел, стрелки у катионов In направлены к проекциям узлов, занятых парой катионов; б) анионная подрешетка на xz -проекции образована пересечением семейств плоскостей (005) , (1002) , (020) ; показаны реальные позиции анионов и трансляции подрешеток a_k, c_k и a_a, c_a

$(\bar{h}kl)$, $(h\bar{k}l)$, $(hkl\bar{1})$, т.е. упорядочение атомов одной системой одновременно требует упорядочения и плоскостями трех других ориентаций, что, естественно, вызывает пространственные затруднения. В нашей структуре ситуация осложняется еще и тем, что в пространственной группе $Pbam$ зеркальные плоскости не эквивалентны. На одной ($z=0$) расположены $8\text{In} + 8\text{Bi} + 32\text{S}$, на второй $16\text{Pb} + 8\text{Bi} + 20\text{S}$ ($z=1/2$). Тем не менее подрешетка на плоскостях $(\bar{6}10)$, $(\bar{4}60)$ и (002) предоставляет 40 позиций для 40 катионов, а подрешетка на плоскостях (570) , (800) и (002) — 56 позиций для 52 анионов S.

Последняя из табл. 2 структура $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ относится к структурному типу Ho_2S_3 , который был нами рассмотрен ранее [3].

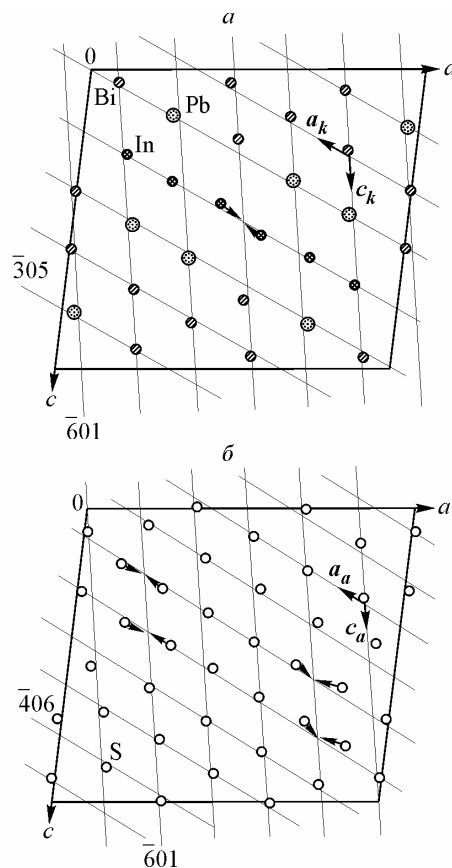
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если сульфиды с соотношением N_k/N_a , близким к 1, часто имеют в своих структурах, относящихся к модификациям структурных типов PbS или ZnS, практически одинаковые катионные и анионные подрешетки, а небольшие несоответствия в составах компенсируются появлением вакансий [8], то при существенном различии этот принцип нарушается.

Рассмотрим подробные характеристики кристаллических структур, собранные в табл. 2. Прежде всего отметим, что при разном катионном составе и разном соотношении N_k/N_a (0,67—0,78) линейные параметры катионных подрешеток изменяются в пределах нескольких процентов, а отличный от прямого угол γ_k везде близок к 120° , т.е. катионная подрешетка во всех случаях характеризуется практически гексагональной подъячейкой

Рис. 3. $\text{Pb}_4\text{In}_3\text{Bi}_7\text{S}_{18}$: а) катионная подрешетка на xz -проекции образована пересечением семейств плоскостей $(\bar{6}01)$, $(\bar{3}05)$, (020) и позиции катионов Pb, In и Bi; б) анионная подрешетка на xz -проекции, образованная пересечением семейств плоскостей $(\bar{6}01)$, $(\bar{4}06)$, (020) и позиции анионов.

На рис. 3, а отмечены пары катионов In, а на рис. 3, б — пары анионов S, адресованные к совпадающим в проекции узлам соответствующих подрешеток



($a = b$, $\gamma = 120^\circ$). Для анионных подрешеток разброс и линейных, и углового параметров существенно больше, что говорит о ведущей роли тяжелых катионов в структурообразовании. Прямым следствием этих фактов оказывается и большая стабильность объемов, приходящихся на один катион ($V_k = 53,5\text{—}58,5 \text{ \AA}^3$; $\Delta \approx 10\%$), по сравнению с аналогичной величиной для анионов ($V_a = 38,5\text{—}44,0 \text{ \AA}^3$; $\Delta \approx 15\%$). Имея в виду, что один из параметров решетки для всех "таблетчатых" структур практически одинаков, сопряжение катионной и анионной подъячеек можно рассматривать в двумерном аспекте, т.е. на плоскости m . Сопряжение запишется как $S_m = N_k(S_m)_k = N_a(S_m)_a$ для структур, где в подрешетках нет вакантных узлов или, наоборот, нескольких атомов, адресованных к одному узлу ((S_m) , $(S_m)_k$, $(S_m)_a$ — соответственно площади оснований элементарной ячейки, катионной и анионной подъячеек в Å^2). Несовпадение числа "доступных" узлов подрешетки с числом размещенных в ней атомов свидетельствует о несоответствии структуры и состава и, очевидно, допустимо только в некоторых пределах, при достижении которых происходит перестройка подрешеток. Разнообразное сочетание параметров элементарных ячеек, лежащих в зеркальных плоскостях "таблетчатых" структур, подтверждает тезис о большом числе вариантов сопряжений катионных и анионных подрешеток, лежащих в основе строения этих соединений.

Для природных сульфидов этого класса, представителем которых в табл. 2 служит только минерал кудрявит с кристаллоструктурной формулой $(\text{Bi})_4(\text{Bi,Pb})_4(\text{Bi,In})_2(\text{Cd})_24(\text{S})_4$, весьма характерно заполнение отдельных структурных позиций двух- (или даже трех-) компонентным набором атомов. Например, для минерала хейровскиита (heyrovskyte) $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ [17] реализуется такая кристаллоструктурная формула: $(\text{Pb})_4(\text{Pb}_{0,79}\text{Bi}_{0,21})_4(\text{Pb}_{0,79}\text{Bi}_{0,21})_8(\text{Ag}_{0,65}\text{Bi}_{0,35})(\text{Bi})_84(\text{S})_8(\text{S})_4$.

Оставляя открытым вопрос, насколько надежны цифры в скобках (при почти одинаковой рассеивающей способности Pb и Bi!), отметим, что данные факты подтверждают идею стабильности катионных — в данном случае — подрешеток, их ведущей роли в образовании структуры. Имеющиеся в наличии катионы вынуждены размещаться по узлам общей для всех и минимальной по объему ячейки периодической структуры. С кристаллохимических позиций весьма интересна проблема иерархии катионов в таком структурообразовании. Достаточно неожиданна, например, отдельная позиция Cd в кудрявите.

Еще одной особенностью "таблетчатых" структур оказываются большие вариации типов и форм координационного окружения даже для одних и тех же катионов в различных кристаллографических позициях структуры (например, для In и Bi в $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ [12]). В рамках фундаментального представления о том, что каждая кристаллическая структура есть результат взаимодействия межатомных сил, определяющих локальное распределение атомов, и сил, организующих дальний порядок, это объясняется участием анионов в коллективном упорядочении по узлам анионной подрешетки, что может не совпадать с требованиями оптимальной координации для близлежащих катионов. Результат компромисса — нестандартное анионное окружение.

В отличие от распространенного в современных структурных работах стереохимического (и топологического) анализа кристаллических структур, касающихся локальных проблем (координация, связи полиэдров, строительные блоки и т.п.), кристаллографический анализ рассматривает механизмы и результаты упорядочения, что, собственно, и отличает кристаллическое состояние от других.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mořlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N. et al. // Eur. J. Mineral. — 2008. — 20. — P. 7 — 46.
2. Makovicky E., Topp D. // Canad. Mineral. — 2009. — 47. — P. 3 — 24.
3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Подберезская Н.В., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 1997. — 38, № 5. — С. 908 — 913.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2009. — 50, Прилож. — С. S111 — S116.

5. *Makovicky E.* // Eur. J. Mineral. – 1993. – **5**. – P. 545 – 591.
6. *Makovicky E., Balić-Žunić T., Topa D.* // Canad. Mineral. – 2001. – **39**. – P. 1365 – 1376.
7. *Topa D., Makovicky E., Balić-Žunić T.* // Canad. Mineral. – 2002. – **40**. – P. 1147 – 1159.
8. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 890 – 897.
9. *Близнюк Н.А., Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 2. – С. 145 – 165.
10. *Борисов С.В., Клевова Р.Ф., Магарилл С.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 664 – 670.
11. *Balić-Žunić T., Makovicky E.* // Canad. Mineral. – 2007. – **45**. – P. 437 – 443.
12. *Krämer V.* // Acta Crystallogr. – 1980. – **B36**. – P. 1922 – 1923.
13. *Krämer V., Reis I.* // Acta Crystallogr. – 1986. – **C42**. – P. 249 – 251.
14. *Krämer V.* // Acta Crystallogr. – 1983. – **C39**. – P. 1328 – 1329.
15. *Krämer V.* // Acta Crystallogr. – 1986. – **C42**. – P. 1089 – 1091.
16. *Chapuis G., Gnehm C., Krämer V.* // Acta Crystallogr. – 1972. – **B28**. – P. 3128 – 3130.
17. *Makovicky E., Mumme W.G., Hoskins B.F.* // Canad. Mineral. – 1991. – **29**. – P. 553 – 559.