

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ СУЛЬФИДОВ:
ВАРИАЦИИ СОСТАВА И СИММЕТРИИ****С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
E-mail: borisov@niic.nsc.ru*Статья поступила 31 января 2014 г.*

На фактическом материале исследования сульфидов методом кристаллографического анализа показана роль симметрии в образовании структур. Отмечен фундаментальный вклад зеркальных плоскостей симметрии в архитектуру структур сульфидов, представляющих общую их основу, общий "ген". На конкретных примерах проанализирована генетическая связь популярных в сульфидах структурных типов. Рассмотрены особенности автономного упорядочения в катионных и анионных матрицах и роль крупного катиона TI в этих процессах.

Ключевые слова: кристаллографический анализ, симметрия структур сульфидов, катионные и анионные "скелеты", катион TI в сульфидах.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что кларк серы в тысячу раз меньше кларка кислорода, количество сульфидов — природных и полученных синтетиками — отстает от числа оксидных соединений не так существенно. Насущная необходимость обобщить информацию о кристаллическом строении сульфидов нашла отражение в ряде фундаментальных обзорных работ. Кристаллохимия сотен структурных типов детально изложена в работе Е.А. Победимской с соавторами [1], в которой акцент сделан на особенностях химической связи элементов с серой, а отсюда и на трактовке координационных окружений катионов. Пользуясь разработанным Н.В. Беловым подходом, основанном на привлечении элементарных коссель-льюисовских представлений о природе ковалентных связей, авторы сделали кристаллохимическую систематику известных к концу XX в. структур сульфидов. К сожалению, этот обзор опубликован в малоизвестном издании и, видимо, не дошел до широкой научной общественности.

В 2008 г. большим авторским коллективом минералогов и рентгеноструктурщиков опубликована систематика сульфосолей, основанная как на химическом составе, так и на характерных структурных признаках [2]. Среди последних главную роль играет "модулярный анализ" — представление структуры в виде комбинаций строительных блоков, а именно: конечных, одномерных или двумерных фрагментов, имеющих в первом приближении некую простую структуру типа PbS, ZnS, SnS и т.д. Такая трактовка весьма сложных структур разрабатывается Э. Маковицким с коллегами [3, 4], и в настоящее время многие десятки сульфидов имеют интерпретацию в форме упаковки блоков одного, двух или трех типов (см. boxwork architecture [4]).

Обе систематики можно отнести к кристаллохимическим, понимая под этим, что в основу берется химический состав и ближайшее окружение — в большинстве случаев максимум до

второй-третьей сферы. Даже в структурах из двумерных блоков-слоев толщина их такого же порядка. Проблемы же упаковки фрагментов структуры в пределах всего кристалла, проблемы образования симметрии и связи локальной симметрии фрагментов с симметрией всей структуры обычно не привлекали внимания авторов.

Разработанный нами метод кристаллографического анализа [5] исследует эту незаслуженно забытую сторону структурообразования, показывая ее существенный вклад в глобальную функциональную связь: химический состав—кристаллическая структура. Обусловленная химическими связями конфигурация атомных фрагментов возникает, по-видимому, еще в предкристаллизационной фазе, далее кристаллизация идет с выполнением трех основных условий: 1) комплементарности упаковки фрагментов из-за стремления к минимальному объему; 2) когерентности в общем расположении атомов, создаваемой упорядочением их позиций семействами кристаллографических плоскостей (дальний порядок); 3) достижением максимальной симметрии для образующейся структуры, сокращающей число ее степеней свободы, которое по сути эквивалентно числу независимых координат базисных атомов [6].

Первые результаты кристаллографического анализа относительно простых сульфидных структур показали, что условие 2 — упорядочение позиций атомов системами параллельных плоскостей — выполняется для катионов и анионов разными системами, т.е. в структурах имеются отдельно "скелетные остовы" как катионов, так и анионов со своими псевдотрансляционными подрешетками [7, 8]. Оказалось также, что эти остовы устойчивы по отношению к изменениям атомного состава, который в значительных пределах может отклоняться от идеального: при недостатке атомов оставляя вакантные места, при избытке распределяя по два атома в одну позицию. Считаю главной целью данной работы показать на конкретных структурах как идеальное соответствие состав—структурный тип, так и экстремальные отклонения составов, которые еще допускают структуры, оставаясь в рамках, характерных для данного типа взаимных пространственных конфигураций.

Наиболее высокоорганизованными для сульфидов будут структурные типы сфалерита (ZnS) и галенита (PbS), в которых и катионы, и анионы имеют "скелетами" трехслойные кубические упаковки, смещенные относительно друг друга в структуре сфалерита на $1/4$ объемной диагонали кубической F -ячейки, а в структуре PbS — на $1/2$ этой диагонали. Отметим для дальнейших заключений важную деталь: в обоих структурных типах перпендикулярно к диагоналям граней кубической ячейки имеются зеркальные плоскости симметрии $\{220\}$, идущие на расстоянии $\sim 2 \text{ \AA}$ друг от друга и фиксирующие на себе центры всех атомов структуры. А трансляция, центрирующая грань, равная $\sim 4 \text{ \AA}$ — это толщина слоя серы и, следовательно, диаметр аниона S^{2-} . Обзор структур сульфидов показывает, что трансляции длиной $\sim 3,6\text{--}4,2 \text{ \AA}$ встречаются часто и, отчасти в этом плане, видимо, надо понимать смысл утверждения Н.В. Белова об управляющей роли серы в структурах сульфидов [1].

Это расстояние близко к контактам катион-катион в первой сфере катионных матриц для средних по размеру катионов, что делает соразмерными в первом приближении катионные и анионные матрицы (псевдотрансляционные подрешетки). И тогда структурный тип сфалерита — это и катионы в анионных тетраэдрах и, наоборот, анионы в катионных тетраэдрах, а структурный тип PbS — взаимное октаэдрическое окружение как катионов анионами, так и наоборот.

СТРУКТУРЫ С КОНФИГУРАЦИЕЙ СФАЛЕРИТА ZnS

Структур сульфидов с конфигурацией сфалерита, т.е. с тетраэдрическим окружением катионов анионами (и наоборот) большое множество. Катионы, как и анионы, могут быть двух-трех сортов, часть их позиций может пустовать или быть занятыми статистически смесью атомов. Трансляционная ячейка может включать разное количество "стандартных" ячеек сфалерита [9]. В соответствии с нашим принципом классификации по типу катионных и анионных "скелетов" отнесем сюда структуры, где размерные параметры катионных и анионных подрешеток одинаковы и, следовательно, число узлов их в трансляционной ячейке структуры одно и то же. Самых же катионов и анионов может быть разное количество, но их недостаток должен

Акташит, структурные амплитуды F_{hkl} рассчитанные для всех атомов структуры (F), только для катионов (F_k) и только для анионов (F_a)

hkl	d_{hkl} , Å	$F > 900$	$F_k > 1100$	$F_a > 300$
003	3,12	1453	1406	424
$\bar{1}41, \bar{3}\bar{1}1, 4\bar{3}1$	3,11	1459	1391	421
312, $\bar{4}32, \bar{1}\bar{4}2$	2,70	948	1339	391
$\bar{1}44, \bar{3}\bar{1}4, 4\bar{3}4$	1,91	1492	1181	311
$\bar{5}70, 250, \bar{7}20$	1,91	1464	1157	308

совпадать с числом вакантных узлов в соответствующих подрешетках. Иными словами, вакансии должны быть четко локализованы в узлах подрешеток. Структуры с конфигурацией сфалерита должны иметь кристаллографические плоскости с тригонными сетками атомов в области $3,0 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 3,5 \text{ \AA}$ (из расчета, что параметр F -решетки у них $\approx 5,5\text{--}6 \text{ \AA}$, и это суть плоскости $\{111\}$). В идеале должно быть четыре ориентации таких плоскостей. Чтобы найти их в исследуемой структуре, надо отдельно для катионов и анионов рассчитать структурные амплитуды $(F_{hkl})_k$ и $(F_{hkl})_a$, поскольку плотность заполнения атомами коррелирует с амплитудой рассеяния данной системой кристаллографических плоскостей [6], а следовательно, самые интенсивные будут и самыми плотнозаселенными.

В качестве примера кристаллографического анализа рассмотрим структуру минерала акташита $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ ($R\bar{3}$, $Z = 3$, $a = 13,750$, $c = 9,360 \text{ \AA}$ [10]), сходство которой со сфалеритом проявлялось в порошковой рентгенограмме. В табл. 1 представлены наиболее плотные по заполнению катионами и анионами кристаллографические плоскости в нужной нам области d_{hkl} . И для катионов, и для анионов псевдотрансляционные подрешетки образуются пересечением трех кристаллографических плоскостей, связанных осью симметрии 3 — $(\bar{1}41)$, $(\bar{3}\bar{1}1)$, $(4\bar{3}1)$, к которым близка по плотности заполнения и по d_{hkl} плоскость (003) . На рис. 1 показана проекция позиций катионов на плоскость $(\bar{1}41)$ и линии пересечения этой плоскости плоскостями $(\bar{3}\bar{1}1)$, $(4\bar{3}1)$, (003) . Тригонная катионная сетка на этой плоскости, а значит и на связанных с ней тройной осью $(\bar{3}\bar{1}1)$ и $(4\bar{3}1)$, означает, что имеет место ромбоэдрическая подъячейка с углом $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r \sim 60^\circ$ и $a_r = b_r = c_r \sim 3,8 \text{ \AA}$ — примитивная ячейка для F -кубической решетки. Для нее

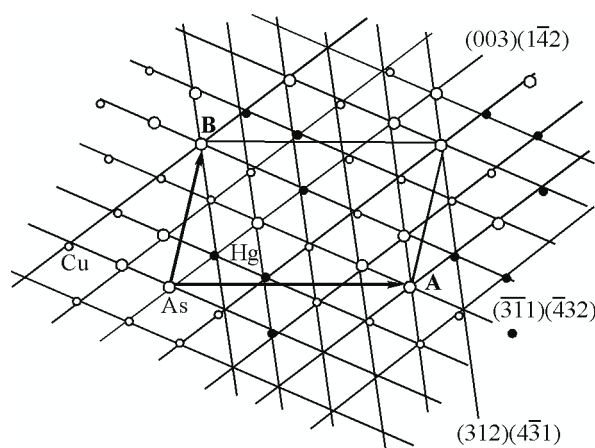


Рис. 1. Акташит. Тригонная (3^6) сетка катионов в плоскости $(\bar{1}41)$, образованная следами пересечений ее другими плотноупакованными плоскостями; трансляции плоской ячейки: $\mathbf{A} = \mathbf{a} - \mathbf{c} = 16,635 \text{ \AA}$, $\mathbf{B} = -2/3\mathbf{a} - 1/3\mathbf{b} + 2/3\mathbf{c} = 10,096 \text{ \AA}$, угол $\Gamma = 77,58^\circ$

эти три плоскости будут плоскостями типа $\{111\}$, а четвертая их ориентация, перпендикулярная к оси 3 — это плоскость (003) . В элементарной ячейке акташита будет 39 узлов катионной подъячейки (детерминант из индексов $\{\bar{1}41/\bar{3}\bar{1}\bar{1}/4\bar{3}\bar{1}\}$) и столько же в ней в сумме катионов. Для сфалеритовой конфигурации анионная подрешетка образуется теми же плоскостями, но ее узлы смещены на $1/4$ объемной диагонали F -решетки, которой оказывается трансляция c акташита. Однако в элементарной ячейке только 36 атомов серы и, следовательно, три катионных тетраэдра останутся без анионов в своих центрах. Эти центры расположены в частной позиции на тройной оси симметрии (рис. 2), а сами катионные тетраэдры имеют состав $[\text{As}_4]$ с расстояниями $\text{As}^{3+}-\text{As}^{3+}$ 3,514 и 3,576 Å. Такая группировка да еще со своим окружением в форме кубооктаэдра серы — $[\text{As}_4\text{S}_{12}]^{12-}$ — характерная особенность структуры акташита [10], выделяющая ее среди вариаций структурного типа сфалерита (рис. 3).

Высокую стабильность катионных и анионных "скелетов" и их взаимных конфигураций, характерных (в идеале) для структурного типа сфалерита, показывают структуры "блеклых руд" (общая формула $\text{M}_{12}^{\text{I}+}\text{M}_4^{\text{II}+}\text{S}_{12}$ по [1]), которые иногда трактуют как изоморфный ряд между составами $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$ (теннантит) и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ (тетраэдрит). Близкая к ним структура галхаита $(\text{Hg,Cu})_6(\text{Cs,Tl})(\text{As,Sb})_4\text{S}_{12}$ ($I\bar{4}3m$, $a = 10,379$ Å, $Z = 2$ [11]) демонстрирует, по-видимому, максимальное отклонение состава от идеального, когда имеет место равенство числа катионов и анионов. Кубическая ячейка галхаита включает 8 сфалеритовых ячеек и, следовательно, должна иметь 32 позиции катионов и 32 анионов. Из них заняты катионами 20, анионами 24, причем катионные вакансии образуют в ячейке два октаэдра, а анионные — два тетраэдра с общими центрами в позициях $(0\ 0\ 0)$ и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$. Таким образом, каркасная структура сфалерита превращается в весьма пористую, и эти поры в галхаите заняты крупным катионом (Cs, Tl), причем в катионном "скелете" структуры он оказывается между плоскостями с тригонными сетками из катионов (Hg, Cu) и (As, Sb). Размещения их в плоскостях $\{222\}$, а также вакантные катионные позиции показаны на рис. 4.

В отличие от галхаита в структурах "блеклых руд" в катионном скелете сфалеритового типа катионных вакансий нет — катионов на ячейку 32, анионные же присутствуют. Еще одна разновидность подобных структур — швацит $\text{Cu}_6(\text{Cu,Hg})_6(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ ($I\bar{4}3m$, $a = 10,289$ Å, $Z = 2$ [12]). В его структуре также нет катионных вакансий, но по сравнению со структурами блеклых руд в позициях $(0\ 0\ 0)$ и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ кубической ячейки — в центрах катионных октаэдров $[\text{Cu}_6]$ — размещаются анионы серы. Возникает нетипичная конструкция из шести катионов Cu в плоской треугольной координации с общим центральным анионом серы (рис. 5).

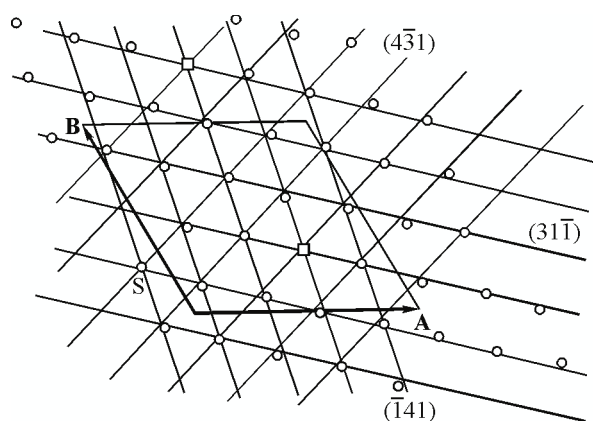


Рис. 2. Акташит. Тригонная (3^6) сетка анионов в плоскости (003) , образованная следами пересечений ее другими плотноупакованными плоскостями; трансляции плоской ячейки: $\mathbf{A} = \mathbf{b}$, $\mathbf{B} = \mathbf{a}$, \square — вакантный узел

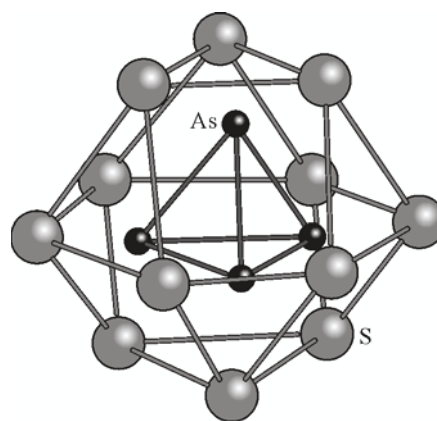


Рис. 3. "Строительный блок" $[\text{As}_4\text{S}_{12}]^{12-}$ в структуре акташита

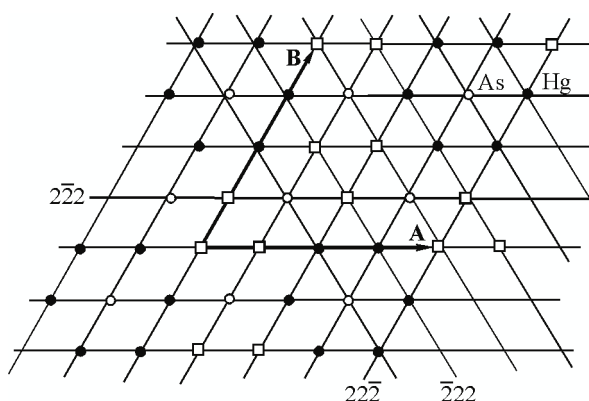


Рис. 4. Структура галхаита; сетка узлов в плоскости (222), образованная пересечением ее с плоскостями $(2\bar{2}2)$, $(\bar{2}2\bar{2})$, и реальные положения катионов Hg и As; \square — вакантные узлы; **A**, **B** — трансляции в данной плоскости и угол между ними: $\mathbf{A} = -\mathbf{a} + \mathbf{c} = 14,658$; $\mathbf{B} = -\mathbf{a} + \mathbf{b} = 14,658$, $\Gamma = 60^\circ$

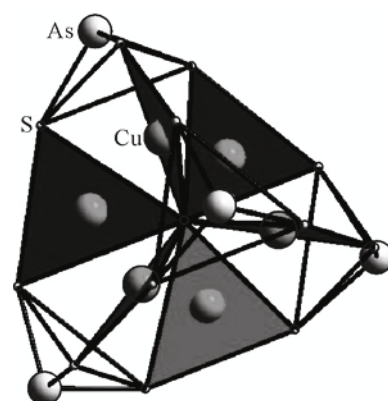


Рис. 5. Швацит. "Шестикрылая вертушка" (spinner); выделены CuS_3 -треугольники с общей для шести треугольников вершиной — анионом S^{2-} (в позициях 0 0 0 и $1/2 \ 1/2 \ 1/2$)

Завершим этот раздел структурой минерала сталдерита $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe,Mg})_4\text{Pt}_2\text{As}_4\text{S}_{12}$ ($I\bar{4}2m$, $a = 9,855 \text{ \AA}$, $c = 10,937 \text{ \AA}$, $Z = 2$ [13]), имеющей сфалеритоподобную конфигурацию типа галхаита, но вместо катиона (Cs, Tl) в позициях (0 0 0) и $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ центры пор заняты центрами "гантелей" $[\text{Tl}_2]$ с расстоянием $\text{Tl}—\text{Tl} = 3,29 \text{ \AA}$, меньшим, чем в металлическом таллии ($3,41 \text{ \AA}$). Гантель $[\text{Tl}_2]$ ориентирована вдоль c -оси и является причиной тетрагонального искажения кубического "скелета" структуры.

СТРУКТУРЫ С КОНФИГУРАЦИЕЙ ГАЛЕНИТА PbS (NaCl)

Как уже упоминалось выше, сдвиг анионной матрицы с F -кубической подъячейкой на половину диагонали куба (по отношению к такой же катионной матрице) приводит к структурному типу галенита (PbS) со взаимной октаэдрической координацией как катионов, так и анионов. Примером такой структуры может служить лаффиттит, кристаллографический анализ которого был сделан в [14]. При точной стехиометрии 1:1 ($\text{AgHg}(\text{As,Sb})\text{S}_3$, Aa , $a = 7,732$, $b = 11,285$, $c = 6,643 \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ$, $Z = 4$) все узлы и катионной и анионной F -кубических подрешеток заполнены. Гранями кубической гранецентрированной подъячейки служат семейства кристаллографических плоскостей $(\bar{2}31)$, $(\bar{2}\bar{3}1)$, (002). Они представляют собой наиболее заселенные атомами — совместно катионами и анионами — плоскости (табл. 2). Геометрические параметры этой подъячейки:

$$a_F = 1/2a - 1/3b = 5,394 \text{ \AA}, \quad b_F = 1/2a + 1/3b = 5,394 \text{ \AA}, \quad c_F = 1/2a + c = 6,102 \text{ \AA}$$

$$\text{и } \alpha_F = \beta_F = 82,97^\circ, \quad \gamma_F = 88,44^\circ$$

характеризуют степень искажения идеальной геометрии. На рис. 6 показано реальное расположение катионов и анионов в плоскости $(\bar{2}31)$ (отклонения от плоскости не превышают $0,4 \text{ \AA}$) и квазиквадратные сетки катионной и анионной матриц. При идеальном расположении катионные и анионные квадраты должны центрировать друг друга. В действительности же имеет место смещение анионных узлов к одной из сторон квадратов катионной сетки.

Детальный анализ табл. 2 показывает, что и катионный, и анионный скелеты структурного типа PbS в структуре лаффиттита сохраняются. Фазы (ϕ) катионных плоскостей, соответствующих плоскостям $\{111\}$ для PbS -типа (см. табл. 2) существенно отличаются от фаз соответствующих анионных плоскостей. В идеале разница должна быть 180° , так как сдвиг решеток на $\sim 1/2d$. В то же время фазы плоскостей типа $\{200\}$, $\{220\}$ — близки, как и должно быть.

Т а б л и ц а 2

Лаффиттит. Относительные — нормированные на 1 — плотности заполнения атомами (ρ) и фазы (φ , град.) для наиболее плотноупакованных ($\rho > 0,50$) кристаллографических плоскостей (hkl); их межплоскостные расстояния d_{hkl} и индексы в псевдокубической F -подрешетке $h_F k_F l_F$

hkl	d_{hkl}	Все атомы		Катионы		Анионы		$h_F k_F l_F$
		ρ	φ	ρ_k	φ_k	ρ_a	φ_a	
200	3,508			0,97	198	0,94	322	111
031	3,201			0,93	6	0,78	155	$\bar{1}11$
002	3,014	0,83	343	0,99	12	0,93	311	002
202	3,006			1,00	174	0,96	349	$11\bar{1}$
$\bar{2}31$	2,687	0,82	180	0,93	167	0,77	195	200
231	2,136	0,56	166	0,89	205	0,71	113	022
202	1,918	0,74	239	0,93	211	0,79	272	113
$\bar{4}02$	1,911	0,84	360	0,96	335	0,89	26	220
$\bar{2}33$	1,897	0,80	165	0,94	180	0,73	146	$\bar{2}02$

Еще одним примером осуществления структурного типа PbS оказалась структура твалчрелидзита $\text{Hg}_3\text{SbAsS}_3$ ($P2_1/n$, $a = 11,552$, $b = 4,3852$, $c = 15,673$ Å, $\beta = 91,84^\circ$, $Z = 4$) [15], в которой As и S — анионы и, следовательно, соотношение катион:анион также 1:1. Анализ плотнозаполненных плоскостей (табл. 3) без особых трудностей установил наличие в структуре F -кубической подъячейки, грани которой образованы плоскостями (014), (0 $\bar{1}$ 4), (400), а геометрические параметры таковы:

$$a_F = 1/2a = 5,78 \text{ Å}, b_F = b - 1/4c = 5,88 \text{ Å}, c_F = b + 1/4c = 5,88 \text{ Å} \text{ и } \alpha_F = 96,57^\circ, \beta_F = \gamma_F = 91,23^\circ.$$

Объем ее составляет 1/4 объема элементарной ячейки, что следует из матрицы перехода к ней $\{1/2 \ 0 \ 0/01 \ -1/4/01 \ 1/4\}$. Ориентация осей показана на рис. 7. Из табл. 3 следует, что в структуре твалчрелидзита в более высокой степени упорядочены катионы Hg и Sb, чем анионы, которые представлены также двумя сортами атомов. Геометрию расположения катионов в координатной плоскости подъячейки (0 1 4) вместе со следами пересекающих ее плоскостей можно видеть на рис. 8, а, взаимное расположение катионов и анионов на плоскости (4 0 0) —

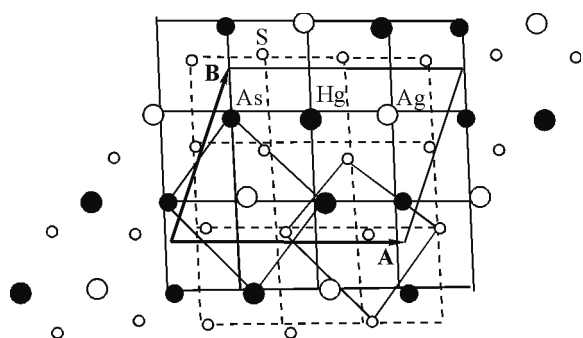


Рис. 6. Структура лаффиттита, квазиквадратные сетки катионов Ag, Hg, As и аналогичные сетки анионов S на базисной плоскости ($\bar{2}31$) F -подъячейки структуры. Основания этой псевдо-трансляционной подъячейки для катионной и анионной матриц выделены тонкими линиями. $\mathbf{A} = -1/2\mathbf{a} + 3/2\mathbf{c} = 11,492$ Å, $\mathbf{B} = -\mathbf{a} - 1/2\mathbf{b} - 1/2\mathbf{c} = 9,019$ Å, $\Gamma = 72,10^\circ$

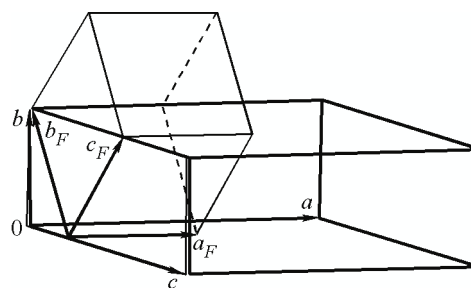


Рис. 7. Твалчрелидзит. Параметры a_F , b_F , c_F F -подъячейки, образованной семействами кристаллографических плоскостей (014), (0 $\bar{1}$ 4) и (200), и ее ориентация в элементарной ячейке

Твалчрелидзеит. Относительные плотности заполнения атомами (ρ) и фазы (φ , град.) для наиболее плотноупакованных ($\rho > 0,60$) кристаллографических плоскостей (hkl); их межплоскостные расстояния d_{hkl} и индексы в псевдокубической F -подрешетке $h_F k_F l_F$

hkl	d_{hkl}	Все атомы		Катионы		Анионы		$h_F k_F l_F$
		ρ	φ	ρ_k	φ_k	ρ_a	φ_a	
210	3,492	—	—	0,90	180	—	—	111
$\bar{2}04$	3,285	—	—	0,95	360	0,82	180	$\bar{1}\bar{1}1$
204	3,188	—	—	0,97	180	0,89	360	$1\bar{1}1$
014	2,917	0,69	180	0,89	180	0,61	180	002
400	2,886	0,85	180	0,95	180	0,74	180	200
020	2,193	—	—	0,68	180	—	—	022
$\bar{4}14$	2,077	0,60	360	0,82	360	—	—	$\bar{2}02$
414	2,028	0,62	360	0,86	360	—	—	202

на рис. 8, б. Как и в лаффиттите, октаэдрическое окружение катионов анионами сильно искажено при весьма строгой геометрии катионной матрицы. Следует отметить, что обе структуры не имеют зеркальных плоскостей симметрии, но реальные позиции атомов близки к такой симметрии.

Весьма сложной по составу структурой с конфигурацией галенита оказалась кристаллическая структура синтетического соединения $Tl_{18}Pb_2Ti_7S_{25}$ ($Pa3$, $Z = 4$, $a = 17,095 \text{ \AA}$ [16]). Расчет интенсивностей рентгеновских отражений для всех атомов, отдельно для катионов и анионов (табл. 4) показал, что катионные и анионные "скелеты" имеют F -кубические подрешетки с $a' = a/3$, которые смещены по отношению друг к другу на $1/2d_{333}$, т.е. воспроизводят конфигурацию типа PbS, что можно видеть на частичных проекциях катионов и анионов при $x = 1/6 \pm \Delta$, $x = 2/6 \pm \Delta$ и $x = 3/6 \pm \Delta$ (рис. 9).

В элементарной ячейке содержится 3^3 F -ячеек типа PbS, т.е. должно быть $27 \times 4 = 108$ позиций катионов и столько же анионов, катионы заполняют все свои позиции, анионы оставляют вакантными 8 узлов своей подрешетки (см. рис. 9, а—в).

Сравнивая стабильность этого типа структур со структурами сфалеритовой конфигурации, можно утверждать, что последние, вероятно, более устойчивы по отношению к вариациям со-

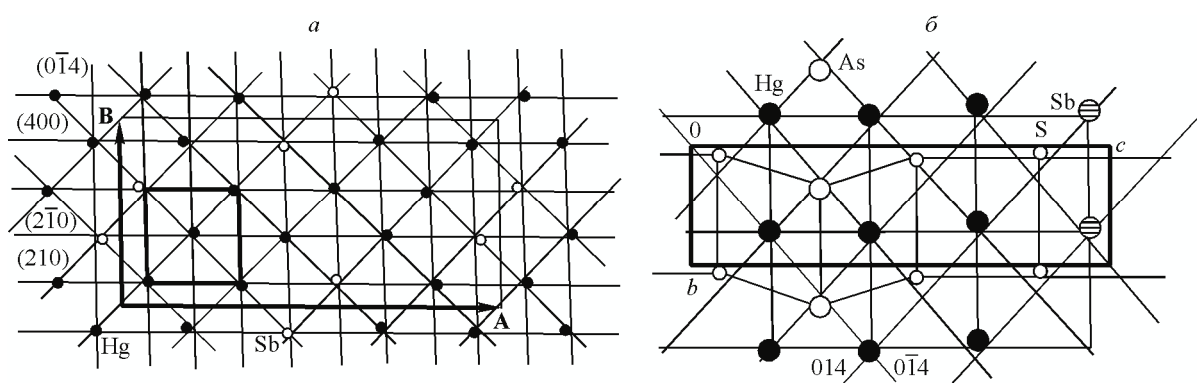


Рис. 8. Твалчрелидзеит. Катионы Hg + Sb на (014); $\mathbf{A} = -4\mathbf{b} + \mathbf{c} = 23,498 \text{ \AA}$; $\mathbf{B} = \mathbf{a} = 11,552 \text{ \AA}$, $\Gamma = 91,23^\circ$, следы пересечений плоскостями (210), $(2\bar{1}0)$, (400), $(0\bar{1}4)$. Жирными линиями выделено основание F -подъязычки в катионной матрице, диагональные плоскости в ней совпадают с псевдоплоскостями m (а); квазиквадратные сетки катионов (Hg, Sb) и аналогичные сетки анионов (As, S) в плоскости (400). Показаны следы пересечений этой плоскости плотноупакованными плоскостями (014) и $(0\bar{1}4)$ (б)

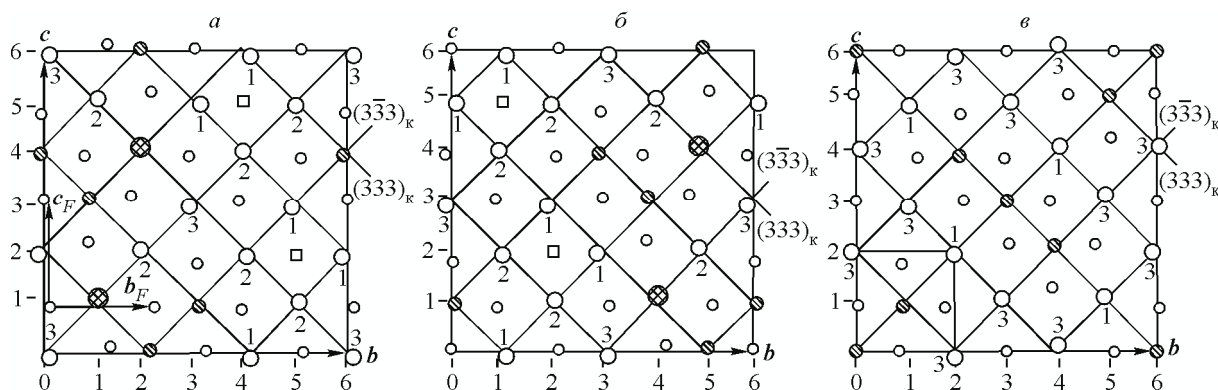


Рис. 9. Частичные проекции атомов структуры $Tl_{18}Pb_2Ti_7S_{25}$ на плоскость yz для слоев: $x_1 = 1/6 \pm \Delta$ (а), $x_2 = 2/6 \pm \Delta$ (б), $x_3 = 3/6 \pm \Delta$ (в). Крупные заштрихованные кружки Pb, крупные пустые Tl, малые заштрихованные Ti, малые пустые S; квадрат — вакансия серы; показаны сечения проекций кристаллографическими плоскостями $(333)_k$ и $(3\bar{3}3)_k$ катионного каркаса. Цифры у проекций Tl соответствуют базисным атомам Tl(1), Tl(2) и Tl(3). Основание F -подъязычки выделено на рис. (в)

Т а б л и ц а 4

$Tl_{18}Pb_2Ti_7S_{25}$. Расчетные интенсивности сильных отражений для всех атомов F , только для катионов F_k , только для анионов серы F_s

hkl	d_{hkl}	$F > 3000$	$F_k > 3500$	$F_s > 400$
333	3,29	4818	5738	920
006	2,85	6182	5407	775
444	2,47	—	—	557
066	2,01	4775	4368	407
339	1,72	3485	3730	—
177	1,72	—	—	436
666	1,65	3802	3590	—

става. Отчасти это может объясняться тем, что взаимное тетраэдрическое окружение атомов способствует образованию более прочных химических связей, чем окружение октаэдрическое.

СУЛЬФИДЫ СО СТРУКТУРАМИ "ТАБЛЕТЧАТОГО" ТИПА

Как уже было сказано выше, доля структур сульфидов с одной короткой трансляцией ($\sim 4 \text{ \AA}$) и перпендикулярной к ней зеркальной (или псевдозеркальной) плоскостью симметрии относительно высока. Надо заметить, что этот элемент симметрии очень важен в упорядочении атомов семействами параллельных плоскостей: центры атомов могут быть либо на этих плоскостях, либо вне "запретной" зоны, шириной не менее радиуса атома с обеих сторон плоскостей. А если зеркальные плоскости разделены межплоскостными расстояниями $\sim 2 \text{ \AA}$ (что имеет место при трансляции $\approx 4 \text{ \AA}$), то центры всех атомов будут только на этих плоскостях, т.е. система параллельных зеркальных плоскостей симметрии в этом случае служит инструментом абсолютного упорядочения атомов по одной из пространственных координат и причиной появления короткой трансляции (приблизительно равной диаметру S^{2-}). Структурные типы сфалерита и PbS имеют каждый по шесть таких систем разных ориентаций — это плоскости типа $\{220\}$ кубических ячеек.

Можно предположить, что в первой фазе кристаллизации возникает упорядочение системой зеркальных плоскостей, которое сразу фиксирует одну из координат всех атомов и создает короткую трансляцию, перпендикулярную плоскостям. При сложной стехиометрии соединения, при быстром охлаждении и от других причин эта стадия упорядочения будет дополняться

менее жесткими процессами, так что трансляции элементарных ячеек, параллельные возникшей системе зеркальных плоскостей, могут оказаться значительных размеров. Такие структуры и отнесены нами к "таблетчатым" [17].

Чтобы в дальнейшем сопоставлять эти структуры с высокосимметричными, представим последние в соответствующем аспекте. В атомных конфигурациях с кубической F -решеткой выберем элементарную ячейку с основанием на одной из плоскостей $\{110\}$ с перпендикулярной к этой плоскости трансляцией — половиной диагонали грани куба $a\sqrt{2}/2 \sim 4 \text{ \AA}$ (рис. 10). Параметры этой тетрагональной I -ячейки: $a_T = a/2 - b/2$, $b_T = a/2 + b/2$, $c_T = c$. В проекции на боковую грань имеем две центрирующие друг друга прямоугольные узловые сетки, отстоящие друг от друга на $b_T/2$ (рис. 11) [18].

Для дальнейших целей удобно использовать подрешетку узлов, образованную пересечением плоскостей $(\bar{1}11)$, (002) и (220) — скелетных атомных плоскостей исходной F -решетки. Половина узлов этой подъячейки будут вакантными, поскольку трансляцию b_T плоскость (220) сократит в 2 раза, и вдоль оси y_T занятый атомом узел будет чередоваться с вакансией. Основание этой ячейки — зеркальная плоскость симметрии, а трансляциями в этой плоскости выберем $a'_T = 1/4a\sqrt{6} \sim 0,61a$ ($\sim 3,5 \text{ \AA}$) и $b'_T = a\sqrt{2}/2 \sim 0,71a$ ($\sim 4 \text{ \AA}$) с углом $\gamma'_T \sim 126^\circ$ и перпендикулярной трансляцией $c'_T = b_T/2 \sim 1,8 - 2,1 \text{ \AA}$ (рис. 12). Это тот стандарт подъячейки, который соответствует идеальной кубической симметрии. В таблетчатых структурах, как правило, имеются плотнозаселенные катионами и анионами плоскости, перпендикулярные к зеркальной — базисной грани элементарной ячейки. Взяв две такие за координатные плоскости, получим атомную подъячейку, представляющую основные "скелеты" структуры — катионный или анионный. Параметры катионных и анионных подрешеток для структур соединений разного состава и симметрии приведены в табл. 5.

Принципиальное отличие "таблетчатых" структур от ранее рассмотренных в том, что катионный "скелет" — псевдотрансляционную решетку — образуют одни кристаллографические плоскости, анионный "скелет" — другие, но общей плоскостью остается система зеркальных плоскостей, перпендикулярных короткой трансляции. В какой-то степени это вызвано тем, что количество катионов и количество анионов в элементарной ячейке заметно разное. Такое случалось и в высокосимметричных структурах (см., например, галхаит), но там это компенсировалось появлением вакансий, позволяющих удерживать высокую симметрию "скелета" при неполном его заполнении.

Анализ данных табл. 5 дает основание трактовать "таблетчатые" структуры сульфидов как атомные конфигурации, осуществившие первый этап идеального упорядочения как в катионной, так и в анионной матрицах. Его инициатором стала система параллельных зеркальных плоскостей, аналогичная тем, которые имеются в высокосимметричных структурах. Сложность катионного состава, отклонение стехиометрии катион/анион от 1:1 не представляют возможности сделать подобное упорядочение в других направлениях, так что итоговая симметрия

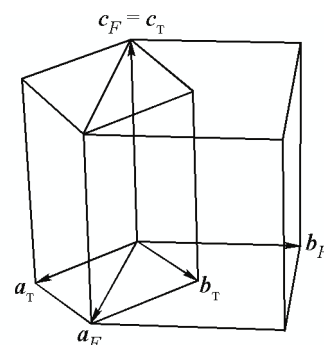


Рис. 10. Выбор трансляций a_T , b_T , c_T тетрагональной I -ячейки в исходной кубической F

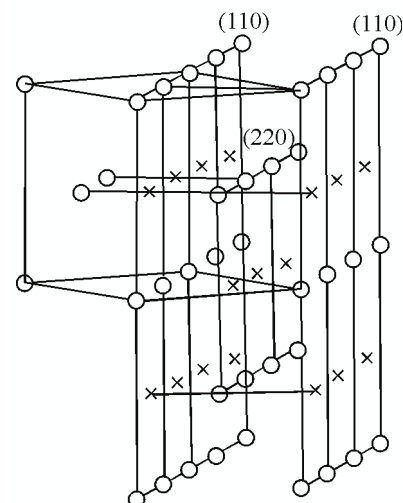


Рис. 11. Центрирующие друг друга узловые сетки — плоскость (020) I -ячейки в PbS-типе структуры. Крестиками показаны вакантные узлы подрешетки с трансляциями: a_T , равной половине диагонали грани куба, лежащей в (110) , c_T — равной вертикальному ребру куба и $b_T/2$, равной $1/4$ диагонали грани куба, перпендикулярной (110)

Т а б л и ц а 5

Данные по параметрам катионных и анионных подрешеток для некоторых сульфидов с таблетчатой структурой

Соединение, характеристика ячейки, Å, град.	Катионные плоскости	Параметры катионных подъячеек*, Å, град.	Анионные плоскости	Параметры анионных подъячеек*, Å, град.
1	2	3	4	5
Купчикит (Cu,Fe) ₄ Bi ₅ S ₁₀ [30] <i>C2/m</i> , <i>a</i> 17,512, <i>b</i> 3,9103, <i>c</i> 12,869, β 108,56, <i>Z</i> 2	$\bar{2}04$ 401 020	<i>a</i> _к 3,19 <i>b</i> _к 3,69 <i>c</i> _к 1,96 γ _к 104,68	$\bar{2}04$ 402 020	<i>a</i> _а 3,46 <i>b</i> _а 3,32 <i>c</i> _а 1,96 γ _а 116,6
Фельбергалит Cu ₂ Pb ₆ Bi ₂ S ₁₉ [21] <i>C2/m</i> , <i>a</i> 27,64, <i>b</i> 4,05, <i>c</i> 20,74, β 131,26, <i>Z</i> 2	$\bar{8}03$ 203 020	<i>a</i> _к 4,25 <i>b</i> _к 3,82 <i>c</i> _к 2,03 γ _к 117,76	$\bar{8}03$ 204 020	<i>a</i> _а 3,36 <i>b</i> _а 3,72, <i>c</i> _а 2,03 γ _а 114,74
Кудрявит (Cd,Pb)Bi ₂ S ₄ [17] <i>C2/m</i> , <i>a</i> 13,095, <i>b</i> 4,003, <i>c</i> 14,711, β 115,59, <i>Z</i> 4	202 $\bar{2}04$ 020	<i>a</i> _к 3,92 <i>b</i> _к 3,98 <i>c</i> _к 2,01 γ _к 111,92	203 $\bar{2}05$ 020	<i>a</i> _а 3,65 <i>b</i> _а 3,69 <i>c</i> _а 2,01 γ _а 126,26
Bi ₃ In ₅ S ₁₂ [17] <i>C2/m</i> , <i>a</i> 33,13, <i>b</i> 3,873, <i>c</i> 14,413, β 91,21, <i>Z</i> 4	$\bar{8}02$ 004 020	<i>a</i> _к 4,14 <i>b</i> _к 4,12 <i>c</i> _к 1,94 γ _к 118,97	1002 005 020	<i>a</i> _а 3,20 <i>b</i> _а 3,31 <i>c</i> _а 1,94 γ _а 115,69
Pb ₄ In ₃ Bi ₇ S ₁₈ [17] <i>P2₁/m</i> , <i>a</i> 21,021, <i>b</i> 4,014, <i>c</i> 18,898, β 97,07, <i>Z</i> 2	$\bar{6}01$ $\bar{3}05$ 020	<i>a</i> _к 4,19 <i>b</i> _к 4,18 <i>c</i> _к 2,00 γ _к 123,42	$\bar{6}01$ $\bar{4}06$ 020	<i>a</i> _а 4,34 <i>b</i> _а 3,52 <i>c</i> _а 2,00 γ _а 126,30
Pb _{1,6} In ₈ Bi ₄ S ₁₉ [17] <i>C2/m</i> , <i>a</i> 29,167, <i>b</i> 3,872, <i>c</i> 15,554, β 121,6, <i>Z</i> 2	$\bar{8}03$ 601 020	<i>a</i> _к 4,29 <i>b</i> _к 4,17 <i>c</i> _к 1,94 γ _к 123,6	$\bar{2}05$ 801 020	<i>a</i> _а 3,38 <i>b</i> _а 3,15 <i>c</i> _а 1,94 γ _а 120,12
Pb ₄ In ₂ Bi ₄ S ₁₃ [17] <i>Pbam</i> , <i>a</i> 21,344, <i>b</i> 26,494, <i>c</i> 4,002, <i>Z</i> 4	610 $\bar{4}60$ 002	<i>a</i> _к 4,16 <i>b</i> _к 4,01 <i>c</i> _к 2,00 γ _к 122	570 800 002	<i>a</i> _а 3,78 <i>b</i> _а 3,57 <i>c</i> _а 2,00 γ _а 134
Хейровскиит Bi ₂ Pb ₆ S ₉ [20] <i>Стст</i> , <i>a</i> 4,1457, <i>b</i> 13,7421, <i>c</i> 31,5005, <i>Z</i> 4,	028 $\bar{0}28$ 200	<i>a</i> _к 3,96 <i>b</i> _к 3,96 <i>c</i> _к 2,07 γ _к 120,37	029 $\bar{0}29$ 200	<i>a</i> _а 3,86 <i>b</i> _а 3,86 <i>c</i> _а 2,07 γ _а 126,01
Лиллианит Pb ₃ Bi ₂ S ₆ [20] <i>Bbmm</i> , <i>a</i> 13,540, <i>b</i> 20,637, <i>c</i> 4,110, <i>Z</i> 4	002 250 $\bar{2}50$	<i>a</i> _к 3,96 <i>b</i> _к 3,96 <i>c</i> _к 2,06 γ _к 117,26	260 $\bar{2}60$ 002	<i>a</i> _а 3,80 <i>b</i> _а 3,80 <i>c</i> _а 2,06 γ _а 126,13

Окончание табл. 5

1	2	3	4	5
β -Лиллианит	310	a_k 4,03	270	a_a 3,21
β - $Pb_3Bi_2S_6$ [20]	170	b_k 3,50	$\bar{2}70$	b_a 3,21
$Pbnt$, a 11,026, b 23,023, c 4,023, Z 4	002	c_k 2,01	002	c_a 2,01
		γ_k 115,68		γ_a 118,36
Ливингстонит	$\bar{8}02$	a_k 4,18	406	a_a 3,90
$HgSb_4S_8$ [14]	020	b_k 4,50	020	b_a 4,20
$A2/n$, a 30,154, b 3,9953, c 21,246, β 104,26, Z 8	$40\bar{6}$	c_k 1,99	$\bar{4}08$	c_a 1,99
		$\gamma_k \approx 124$		γ_a 137
Моёлоит (moëloite)	403	a_k 4,29	503	a_a 4,14
$Pb_6Sb_6S_{14}(S_3)$ [6]	$40\bar{3}$	b_k 4,29	$50\bar{3}$	b_a 4,14
$P2_122_1$, a 15,328, b 4,04, c 23,054, Z 2	020	c_k 2,02	020	c_a 2,0
		γ_k 126,99		γ_a 136,50
$Pb_4In_9S_{17}$ [6]	$\bar{3}40$	a_k 4,24	350	a_a 4,09
$Pbam$, a 22,761, b 15,201, c 3,858, Z 2	340	b_k 4,24	$\bar{3}50$	b_a 4,09
	002	c_k 1,93	002	c_a 1,93
		γ_k 126,79		γ_a 136,33
Галеновисмутит	302	a_k 4,12	$\bar{4}01$	a_a 3,30
$PbBi_2S_4$ [6]	$\bar{3}02$	b_k 4,12	304	b_a 3,10
$Pnma$, a 11,742, b 4,0814, c 14,522, Z 4	020	c_k 2,04	020	c_a 2,04
		γ_k 123,35		γ_a 126
Рукселит (rouxelite)	1002	a_k 4,25	$\bar{1}408$	a_a 4,46
$Cu_2HgPb_{22}Sb_{28}S_{64}(O,S)_2$ [21]	0010	b_k 4,31	1002	b_a 3,94
$C2/m$, a 43,113, b 4,059, c 37,874, β 117,35, Z 2	020	c_k 2,03	020	c_a 2,03
		γ_k 127,72		γ_a 130,14
Марруччиит (marrucciite)	803	a_k 4,01	$160\bar{3}$	a_a 3,61
$Hg_3Pb_{16}Sb_{18}S_{46}$ [21]	$\bar{6}07$	b_k 3,94	1004	b_a 3,98
$C2/m$, a 48,32, b 4,117, c 24,056, β 118,24, Z 2	020	c_k 2,06	020	c_a 2,06
		γ_k 119,46		γ_a 131,2
Tm_5S_7 [22]	202	a_k 3,78	203	a_a 3,46
$C2/m$, a 12,455, b 3,740, c 11,268, β 105,4, Z 2	020	b_k 3,82	020	b_a 3,49
	$\bar{2}03$	c_k 1,87	$\bar{2}04$	c_a 1,87
		γ_k 110,19		γ_a 127,01
Tm_2S_3 [23]	103	a_k 4,10	$\bar{3}02$	a_a 3,12
$Pnma$, a 10,479, b 3,805, c 10,353, Z 4	301	b_k 4,14	302	b_a 3,12
	020	c_k 1,90	020	c_a 1,90
		γ_k 126,87		γ_a 111,98
$Tm_{15}S_{22}$ [22]	$\bar{1}002$	a_k 3,84	$\bar{1}002$	a_a 3,54
$C2/m$, a 38,395, b 3,842, c 11,141, β 91,0, Z 2	003	b_k 4,47	204	b_a 3,05
	020	c_k 1,92	020	c_a 1,92
		γ_k 123,9		γ_a 115,68
Канницарит	206	a_k 3,47	$\bar{2}06$	a_a 3,47
$(Pb,Cd)_5(Bi,In)_6(S,Se)_{14}$ [25]	400	b_k 4,44	500	b_a 3,20
$P2_1/m$, a 15,4172, b 4,0582, c 20,8071, β 98,031, Z 2	020	c_k 2,03	020	c_a 2,03
		γ_k 120,77		γ_a 107,39

* Отсутствие в таблице значений α_k , β_k и α_a , β_a означает их равенство 90° .

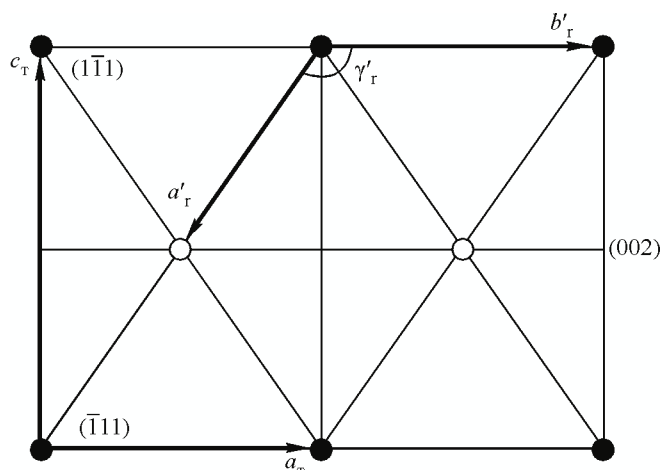


Рис. 12. Подрешетка узлов с характерной для "таблетчатых" структур псевдогексагональной подъячейкой, образованной плоскостями $\{220\}$ и $\{111\}$ структурного типа PbS. Атомы заполняют половину узлов на двух уровнях по b_T (черные и белые кружки)

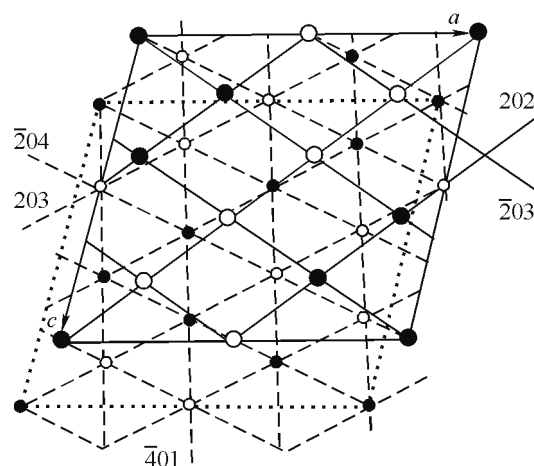


Рис. 13. Проекция структуры Tm_5S_7 вдоль оси b . Сплошные линии — подрешетка катионов (Tm — крупные кружки), штриховые линии — подрешетка анионов (S — мелкие кружки). Зачерненные кружки — атомы на плоскостях при $y = 0$, пустые — при $y = 1/2$

преимущественно ромбическая или моноклинная. При этом параметры катионных подъячеек близки к стандарту кубической симметрии (см. табл. 5).

Разные по масштабу катионные и анионные "скелеты" (лежащие в зеркальных плоскостях трансляции анионных подъячеек в среднем в табл. 5 короче катионных) сопрягаются в рамках единой трансляционной ячейки структуры, и поэтому эти две ее трансляции достигают порой больших размеров. Факт независимого упорядочения анионов и катионов создает еще и проблему организации координационного окружения последних, которая решается отчасти за счет менее жесткого упорядочения более легких анионов, отчасти за счет искажений координационных полиэдров катионов.

Пример "сопряжения" катионных и анионных подрешеток можно видеть на сравнительно простой структуре Tm_5S_7 (рис. 13), где в элементарной ячейке в соответствии со стехиометрией находятся 20 узлов катионной ($\det 202/020/\bar{2}03$) и 28 узлов анионной ($\det 203/020/\bar{2}04$) подрешеток при половинной занятости тех и других. Независимое упорядочение катионов и анионов приводит к двум типам координационного окружения катионов — тригонально-призматическому и искаженному октаэдрическому (см. рис. 13) [19].

Из других особенностей строения таблетчатых сульфидов обратим внимание на то, что для некоторых — купчикита, фельберталита, рукселита, Tm_5S_{22} — катионные и анионные решетки имеют по две общих координатных плоскости (см. табл. 5). Например, для фельберталита это плоскости $(\bar{2}03)$ и (020) . Памятуя, что в высокосимметричных структурах совпадают все три, можно утверждать, что эти структуры приближены к высокосимметричным еще в большей степени, чем остальные, имеющие одну общую плоскость. Интересно также, что ориентации третьих координатных плоскостей обеих подрешеток у них близки: для купчикита это плоскости, соответственно, (401) и (402) , для фельберталита (203) и (204) и т.д. Близкие ориентации плоскостей катионных и анионных подрешеток можно усмотреть и в других структурах, что отражает их стремление к высокосимметричным прототипам.

Упорядочение позиций атомов плотнозаполненными кристаллографическими плоскостями, конечно, не абсолютно. Это выражается и в отклонениях позиций от узлов и в несоответствии числа атомов в ячейке с числом узлов подрешетки, которое, как известно, равно детерминанту из индексов координатных плоскостей подрешетки. Так, в структуре $Pb_4In_3Bi_7S_{18}$ на 27 доступных позиций катионной подрешетки приходится 28 катионов, а на 32 доступных узла анионной 36 анионов. В результате более массивные катионы Pb и Bi близки к узлам подре-

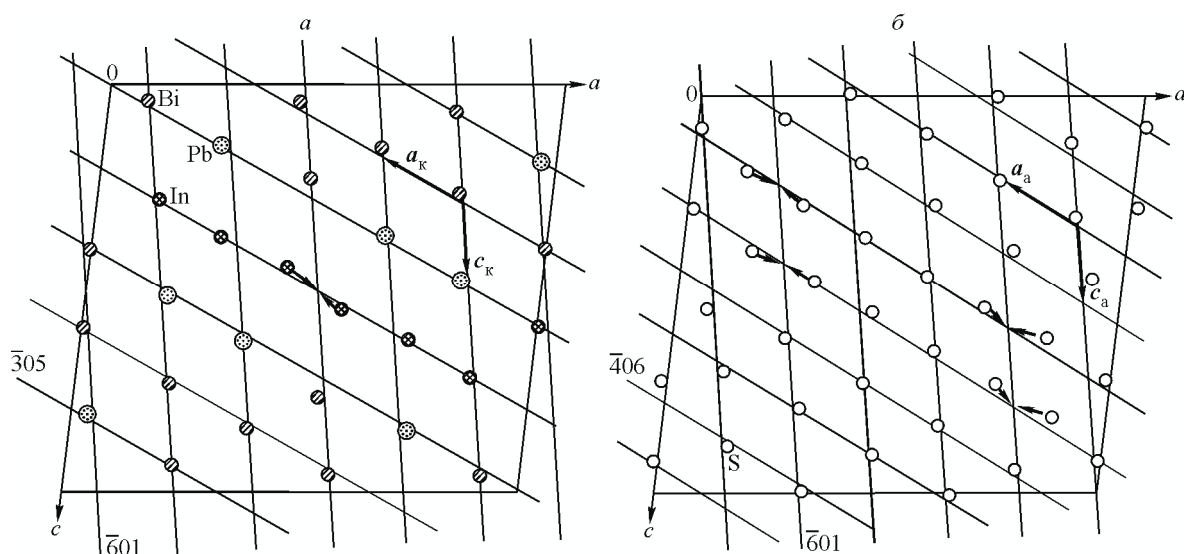


Рис. 14. $\text{Pb}_4\text{In}_3\text{Bi}_7\text{S}_{18}$: катионная подрешетка на проекции xz образована пересечением семейств плоскостей $(\bar{6}01)$, $(\bar{3}05)$, (020) и позиции катионов Pb, In и Bi (а); анионная подрешетка на проекции xz , образованная пересечением семейств плоскостей $(\bar{6}01)$, $(\bar{4}06)$, (020) и позиции анионов (б). На рис. 14, а отмечены пары катионов In, а на рис. 14, б — пары анионов S, адресованные к совпадающим в проекции узлам соответствующих подрешеток

шетки, а более легкие In кое-где отклонены от них, причем есть основание полагать, что пара In—In занимает один узел (рис. 14, а). Аналогичная ситуация с четырьмя парами анионов на ячейку (рис. 14, б).

В структурах лиллианита и хейровскиита было обнаружено микродвойникование. Это когда в пределах элементарной ячейки одна часть структуры является отражением другой. С помощью кристаллографического анализа было показано, что эта кардинальная перестройка структуры происходит в рамках единой подрешетки как для катионов, так и единой подрешетки для анионов, причем для маневра используются вакантные узлы этих подрешеток, наличие которых позволяет так перераспределять атомные позиции, чтобы возникали дополнительные элементы симметрии. Как это происходит можно видеть на примере катионной подрешетки лиллианита. На рис. 15 показаны проекции катионов и сетка узлов катионной подрешетки, а на рис. 16 — трактовка катионной матрицы как микродвойникование слоев структуры типа PbS

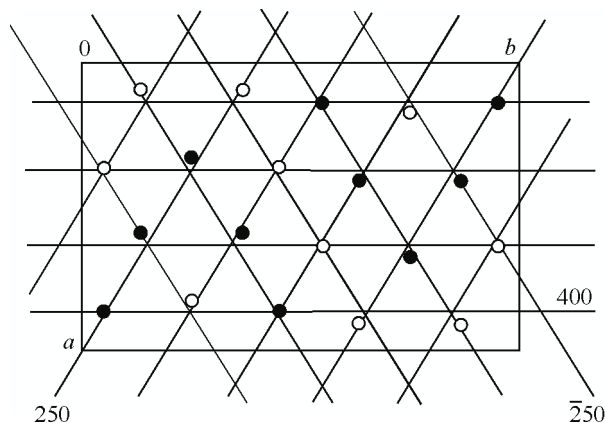


Рис. 15. Лиллианит, $xу$ -проекция позиций катионов и узлов подрешетки, образованной пресечением семейств кристаллографических плоскостей (250) и $(\bar{2}50)$ и их производной (400) с плоскостями (002) .

Здесь и далее пустые и черные кружки соответствуют двум уровням по координате z

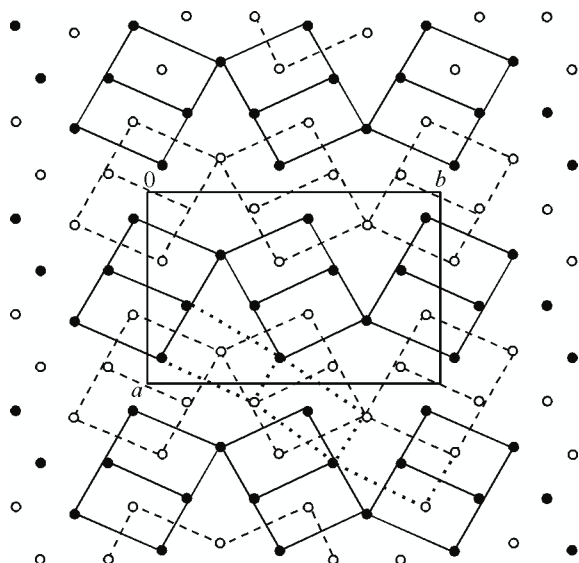


Рис. 16. Лиллианит. Представление катионной матрицы лиллианита в виде двойникованных зеркальной плоскостью, перпендикулярной оси b ($y = 1/4, 3/4$), слоев структуры типа PbS. Сплошными и штриховыми линиями обозначены две соседние плоскости $\{110\}_{\text{PbS}}$, пунктиром — возможный вариант реализации единой структуры PbS при перестановке катионов по z -координате с потерей зеркального микродвойничивания)

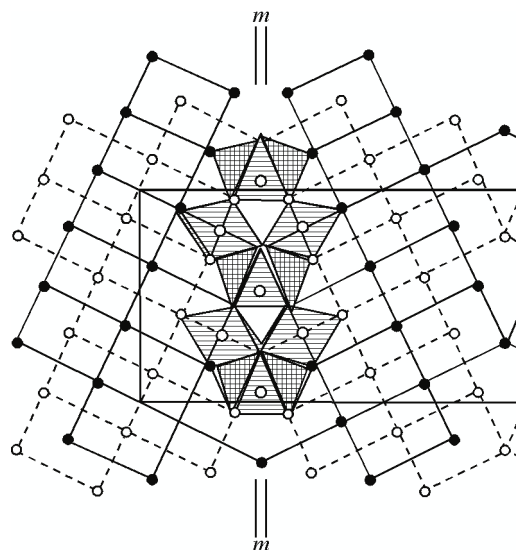


Рис. 17. Хейровскиит. Координация катионов Pb (в центрах заштрихованных двухшапочных призм), зафиксированных на плоскости микродвойничивания, связывающей блоки структуры PbS-типа разных ориентаций; малые кружки — атомы серы двух уровней по оси y , в центрах заштрихованных октаэдров — атомы Vi

зеркальными плоскостями, перпендикулярными длинной трансляции b [20]. Расположенные на этих плоскостях и вблизи них атомы попадают в особую ситуацию. На рис. 17 видно, что в структуре хейровскиита катионы Pb, оказавшиеся на зеркальных плоскостях микродвойничивания, приобретают координацию 8 (двухшапочная тригональная призма) вместо стандартной октаэдрической (у соседних катионов Vi).

Представленными в табл. 5 не ограничивается круг подвергнутых кристаллографическому анализу структур. Для некоторых этот анализ ограничился только выявлением катионных "скелетов", как более регулярных в большинстве случаев (см. табл. 6) [24].

Обратим внимание на то, что и при отсутствии главного признака — короткой ($\sim 4 \text{ \AA}$) трансляции с перпендикулярными зеркальными плоскостями симметрии — структуры могут иметь атомную конфигурацию таблетчатых. Среди представленных в табл. 5 это ливингстонит без зеркальной плоскости (но с псевдозеркальной плоскостью!) и геохронит (см. табл. 6) без короткой трансляции.

В заключение этой темы необходимо сопоставить полученные сведения с фундаментальными работами школы Э. Маковицкого [3, 4], трактующими подобные структуры как упаковку блоков-модулей из стандартных типов. Во всех случаях противоречий нет. Катионы и анионы строительных блоков подчиняются в целом катионным и анионным подрешеткам кристалла. Таким образом, кристаллографический анализ обнаруживает дополнительные ограничения на ориентировку и взаимное расположение блоков-модулей, в результате которых и возможно образование дальнего порядка. Как и следовало ожидать, максимальные нарушения в подрешетках оказываются на границах блоков. Эта ситуация детально проанализирована для сложных структур рукселита, фельберталита, марруччита [21] и каннищарита [25].

Данные о катионных подрешетках исследованных соединений [24]

Соединение, характеристика элементарной ячейки, Å, град.	Катионные плоскости	Параметры катионных подъячеек, Å, град.*
Козалит $Pb_2Bi_2S_5$ $Pbnt$, a 19,098, b 23,890, c 4,057, Z 8	$\bar{5}30$	a_k 4,42
	530	b_k 4,42
	002	c_k 2,03
Гладит $PbCuBi_5S_9$ $Pnta$, a 11,486, b 4,003, c 33,531, Z 4		γ_k 128,79
	303	a_k 3,62
	$10\bar{9}$	b_k 3,34
	020	c_k 2,001
Грумиплюсит $HgBi_2S_4$ $C2/m$, a 14,164, b 4,053, c 13,967, β 118,283, Z 4		γ_k 89,06
	$\bar{2}04$	a_k 4,03
	202	b_k 4,16
	020	c_k 2,03
Геокронит $Pb_{28}Sb_7As_5S_{46}$ $P2_1/m$, a 8,963, b 31,93, c 8,5, β 118,02, Z 2		γ_k 119,78
	0100	a_k 4,13
	230	b_k 4,25
	$\bar{2}42$	c_k 4,50
Менегинит $Pb_{13}CuSb_7S_{24}$ $Pbnt$, a 11,363, b 24,057, c 4,128, Z 1		α_k 61,54, β_k 121,50
	310	γ_k 124,53
	170	a_k 4,15
	002	b_k 3,65
Экларит $(Cu,Fe)Pb_9Bi_{12}S_{28}$ $Pnta$, a 54,76, b 4,03, c 22,75, Z 4		c_k 2,06
	1600	γ_k 115,78
	1005	a_k 4,45
	020	b_k 4,45
Паарит $Cu_{1,7}Pb_{1,7}Bi_{6,3}S_{12}$ $Ptscn$, a 4,007, b 55,998, c 11,512, Z 5		c_k 2,01
	0151	γ_k 129,72
	$0\bar{5}3$	a_k 3,55
	200	b_k 3,63
Пиллаит (pillaite) $Pb_{9,167}Sb_{9,833}S_{23}ClO_{0,5}$ $C2/m$, a 49,49, b 4,13, c 21,83, β 99,62, Z 4		c_k 2,00
	$\bar{1}005$	γ_k 89,05
	206	a_k 4,39
	020	b_k 4,31
Цинкениит $Pb_{1,6}Sb_{3,4}S_7$ $P6_3$, a 22,12, c 4,32, Z 6		c_k 2,06
	150	γ_k 126,37
	$\bar{5}60$	a_k 3,97
	002	b_k 3,97
Робинсонит $Pb_4Sb_6S_{13}$ $P1$, a 16,56, b 17,69, c 3,982, α 91,09, β 96,46, γ 96,77, Z 2		c_k 2,16, γ_k 120
	$\bar{4}30$	a_k 4,11
	050	b_k 4,08
	$11\bar{2}$	c_k 1/99
		$\alpha_k = 85,07$, β_k 90,45
		γ_k 120,09

* Отсутствие в таблице значений α_k и β_k означает их равенство 90° .

О КРИСТАЛЛОГРАФИИ СУЛЬФИДОВ С КРУПНЫМИ КАТИОНАМИ (Tl^+ , Cs^+)

В классической кристаллохимии, основанной на плотнейших упаковках крупных анионов, проблема катионов, сопоставимых по размерам с анионами, неоднократно обсуждалась и такие катионы получили подтвержденное фактами право входить на равных в анионные упаковки. У сульфидов с анионным радиусом серы, близким к 2 \AA , только Tl^+ , Cs^+ и еще, может быть, Rb^+ могут претендовать на такую роль.

Выше уже обсуждалось вхождение (Tl , Cs) в структуру галхаита, где крупный катион не включался ни в катионную, ни в анионную подрешетки, так же как и гантель $[Tl_2]$ в структуре сталдерита. Зато в структуре $Tl_{18}Pb_2Ti_7S_{24}$ [16] присутствующий в большом количестве Tl формирует регулярную катионную подрешетку со всеми остальными катионами.

Интересный результат дал кристаллографический анализ структуры минерала карлинита Tl_2S ($R3$, $a_R = 12,5150$, $c_R = 18,190 \text{ \AA}$, $Z = 27$) [26]. Если перейти от R -ячейки к примитивному ромбоэдру с 27 атомами в нем и трансляциями $a_r = b_r = c_r = 9,27 \text{ \AA}$, $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 81,87^\circ$ и учесть, что наиболее интенсивные плоскости (а значит, и с максимальной плотностью заселения всеми атомами структуры) — это (303) , $(\bar{3}33)$ и $(0\bar{3}\bar{3})$, которые данную псевдокубическую ячейку делят на $3^3 = 27$ частей, также ромбоэдров с ребрами $a_P = b_P = c_P = 9,27/3 = 3,09 \text{ \AA}$, то атомная конфигурация близка к типу PbS , где для всей совокупности атомов имеется примитивная кубическая ячейка с параметром $a_{P/2} = a_P$ ($\approx 2,8\text{—}3,0 \text{ \AA}$) (рис. 18). В то же время систематические отклонения атомов S и Tl от указанных плоскостей свидетельствуют о некотором родстве и с предложенным для этой структуры типом *анти*- CdI_2 [27].

Структура Tl_2S , таким образом, демонстрирует пример компромисса близкоедействующих (химических) взаимодействий, требующих октаэдрического окружения аниона S^{2-} и сформировавшихся для этого чередование перпендикулярно тройной оси (c_R) двойного слоя катионов Tl с одинарным слоем анионов S (рис. 19), и сил, организующих дальний порядок в направлениях трансляций a_r , b_r , c_r , формирующих псевдокубические P -ячейки для всех атомов по типу PbS .

Результаты кристаллографического анализа некоторой выборки типичных структур сульфидов с Tl представлены в табл. 7 [28]. В высокосимметричной структуре $TlCu_2S_2$ набор частных позиций уже определяет структуру. В $TlCu_7S_4$ обилие сравнительно мелких и легких катионов Cu снижает регулярность катионной подрешетки (рис. 20, а), в анионной же катион Tl задает квадратную геометрию расположения атомов (рис. 20, б). Такую же роль регуляризатора

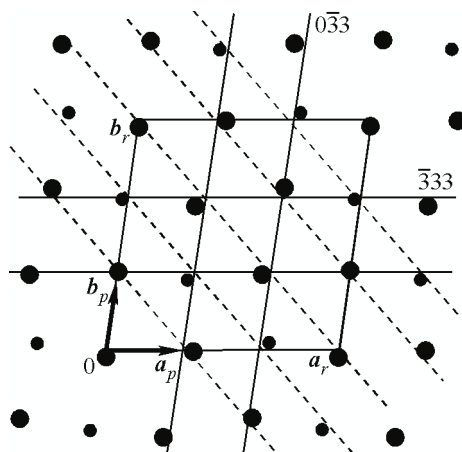


Рис. 18. Карлинит. Расположение атомов Tl (большие кружки) и S в одной из трех плоскостей (303) ; показаны следы ее сечения двумя другими координатными плоскостями P -подъячейки: $(\bar{3}33)$ и $(0\bar{3}\bar{3})$.

Перпендикулярно длинной диагонали ячейки (a, b) чередуются два слоя Tl^+ с одним слоем S^{2-} (штриховые линии)

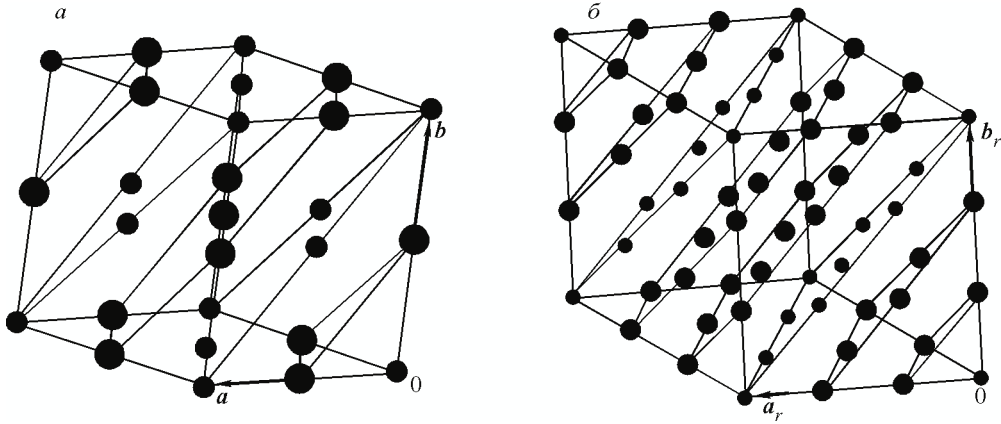


Рис. 19. Чередование плоских слоев анионов (малые кружки) и катионов вдоль диагонали $[111]$ кубической ячейки в структурном типе PbS , период ячейки a включает два слоя (а); чередование двух катионных и одного анионного слоя в псевдокубической r -ячейке структуры Tl_2S , параметр a_r включает три слоя (б)

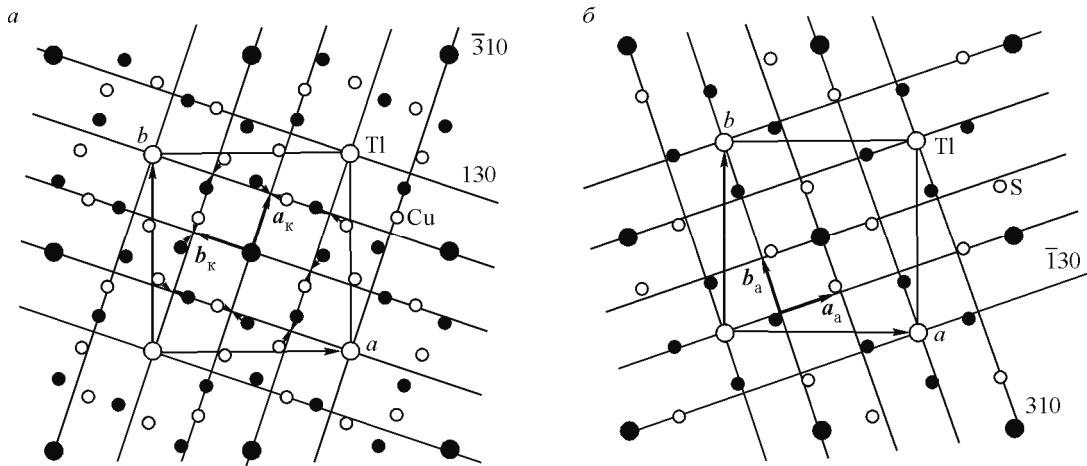


Рис. 20. $TlCu_7S_4$: проекция позиций катионов на плоскость xy и следы секущих проекцию "скелетных" катионных плоскостей; стрелки у катионов Cu^+ (мелкие кружки) показывают их адресованность к узлам подрешетки (а); проекция позиций анионов с катионами Tl^+ (б). Здесь и на рис. 21, 22 пустые черные кружки — два уровня на проекции

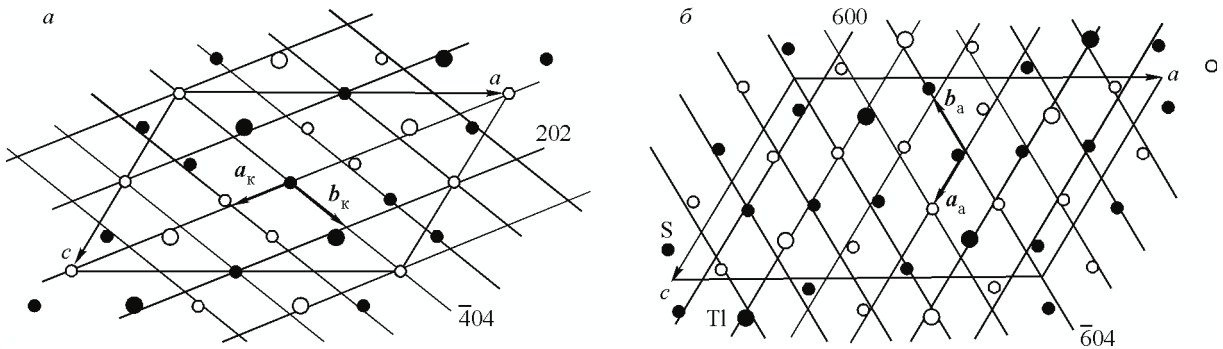


Рис. 21. $TlIn_3S_5$: проекция позиций катионов на плоскость xz и следы пересекающих ее "скелетных" катионных плоскостей, малые кружки — катионы In^{3+} (а); проекция позиций анионов с катионом Tl^+ (б)

геометрии анионных подрешеток катион Tl играет и в остальных структурах, представленных в табл. 7. Их "таблетчатые" элементарные ячейки с зеркальными плоскостями, перпендикулярными к короткой трансляции, роднят их с рассмотренными выше. Принципиальная разница

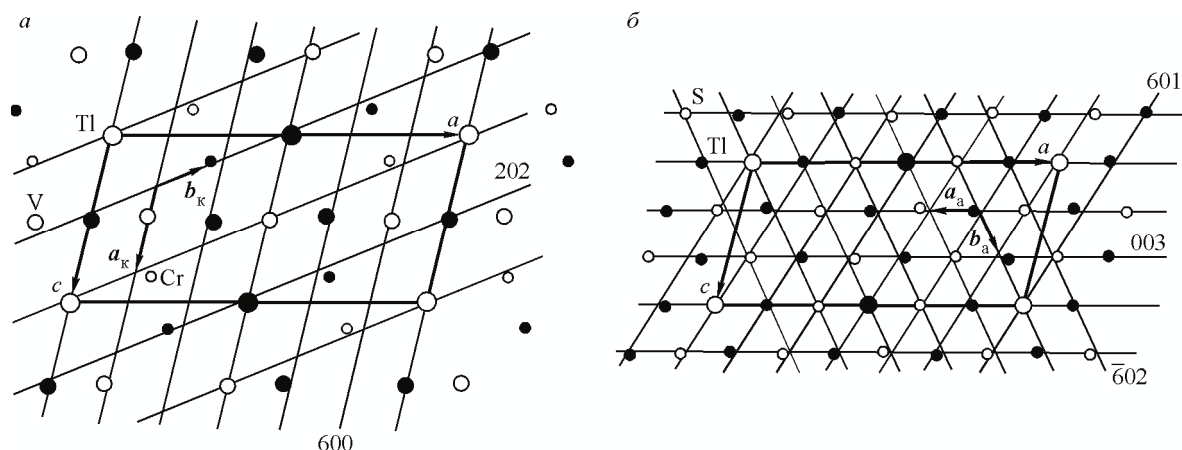


Рис. 22. $\text{TlCr}_2\text{V}_3\text{S}_8$: проекция позиций катионов на плоскость xz и следы пересекающих ее "скелетных" катионных плоскостей (а); проекция позиций анионов с катионом Tl^+ (б)

Т а б л и ц а 7

Данные о катионных и анионных (с таллием) подрешетках [28]

Соединение, характеристика элементарной ячейки, Å, град.	Катионные плоскости	Параметры катионных подъёчек, Å, град.*	Анионные (с таллием) плоскости	Параметры анионных подъёчек, Å, град.*
Thalcosite TlCu_2S_2 $I4/mmm$, a 3,777, c 13,3791, Z 2	004	a_k 1,89	$\bar{1}03$	a_a 2,92
	200	b_k 3,34	103	b_a 2,92
	020	c_k 1,89	020	c_a 1,89
TlCu_7S_4 $I\bar{4}$, a 10,174, c 3,8389, Z 2	130	a_k 3,22	310	a_a 3,22
	$\bar{3}10$	b_k 3,22	$\bar{1}30$	b_a 3,22
	002	c_k 1,92	002	c_a 1,92
				γ_a 80,52
TlTaS_3 $Pnma$, a 9,228, b 3,503, c 14,209, Z 4	103	a_k 5,45	$\bar{2}04$	a_a 2,91
	301	b_k 3,89	204	b_a 2,91
	020	c_k 1,75	020	c_a 1,75
		γ_k 129,38		γ_a 104,82
TlIn_3S_5 $C2/m$, a 20,258, b 3,8259, c 12,821, β 121,39°, Z 4	$\bar{4}04$	a_k 3,63	$\bar{6}04$	a_a 3,21
	202	b_k 4,36	600	b_a 3,22
	020	c_k 1,91	020	c_a 1,91
		γ_k 119,02		γ_a 116,66
TlIn_5S_8 $C2/m$, a 19,050, b 3,839, c 9,192, β 102,94, Z 2	$\bar{6}01$	a_k 3,28	$\bar{6}02$	a_a 3,18
	202	b_k 3,87	003	b_a 3,31
	020	c_k 1,92	020	c_a 1,92
		γ_k 105,89		γ_a 115,6
$\text{TlCr}_2\text{V}_3\text{S}_8$ $C2/m$, a 17,643, b 3,371, c 8,546, β 104,494, Z 2	202	a_k 4,27	$\bar{6}02$	a_a 2,95
	600	b_k 3,58	003	b_a 3,03
	020	c_k 1,69	020	c_a 1,69
		γ_k 127,09		γ_a 114,46

* См. сноску к табл. 5 и 6.

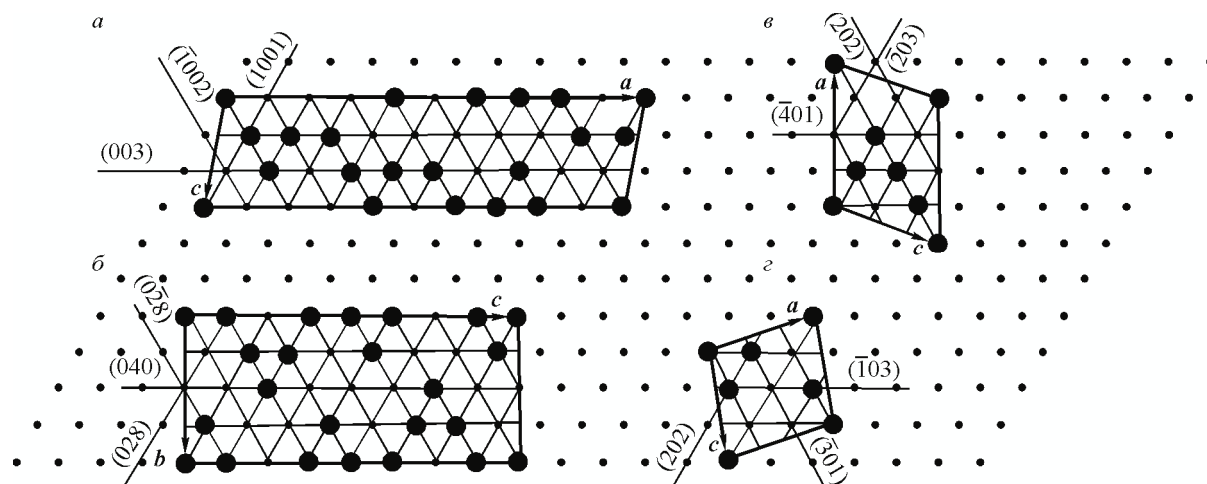


Рис. 23. Схематическое представление распределения катионов на зеркальных плоскостях в элементарных ячейках структур соединений: $Tm_{15}S_{22}$ (а); Tm_8S_{11} (б); Tm_5S_7 (в); Tm_2S_3 (г). Черными кружками показаны позиции катионов Tm на одной из плоскостей (020). Другая половина узлов занята катионами на соседней плоскости

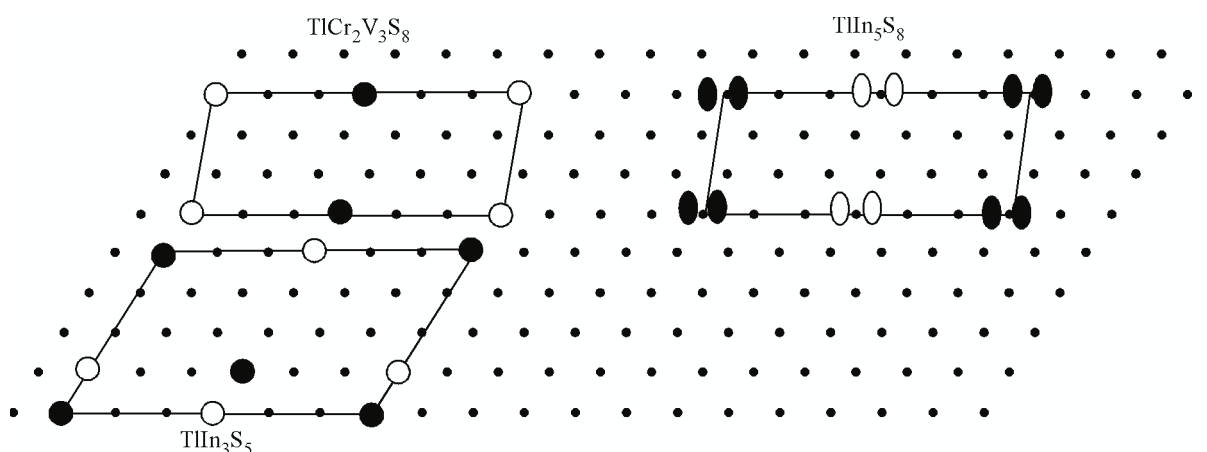


Рис. 24. Схематическое представление распределения катионов Tl^+ в анионных подрешетках трех сульфидов (черные и пустые кружки — два уровня). В $TlIn_5S_8$ Tl занимает две близкие позиции с половинным заполнением. Анионы S^{2-} проектируются в оставшиеся узлы тригонной сетки

в том, что катион Tl входит как в катионную, так и в анионную подрешетки, и, следовательно, эти позиции являются для них общими. В предыдущем разделе катионные и анионные подрешетки сопрягались в рамках общей трансляционной решетки структуры, причем их взаимное смещение определялось только элементами симметрии. Теперь же общие позиции Tl это исключают: катионные и анионные подрешетки имеют столько узлов "точечной сварки" в пределах элементарной ячейки, сколько в ней катионов Tl (рис. 21 и 22) [28].

На основании имеющейся информации пока нет возможности предсказать, в каких случаях катионы Tl при образовании кристаллической структуры выберут себе главными партнерами или остальные катионы, или анионы. Конечно, если катионы тяжелые, то вероятность, что их подрешетка будет определять облик структуры, возрастает. Но в пользу анионов всегда работает близость размеров Tl^{1+} и S^{2-} . Для решения этой проблемы достаточно проанализировать амплитуды F_{hkl} , рассчитанные только для катионов структуры, только для анионов и для анионов и Tl (в области $\sim 5 \text{ \AA} < d_{hkl} < 1,7 \text{ \AA}$ [28]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цикл наших работ по кристаллографии сульфидов служит дополнением к фундаментальным кристаллохимическим исследованиям школы Белова—Победимской и активно работающего коллектива минералогов-структурщиков во главе с Э. Маковицким. Основная суть этого дополнения в том, что кристаллические формы, в которые воплощаются те или иные сочетания атомов, имеют много общих черт. Акцентируется роль зеркальных плоскостей симметрии как возможных инициаторов начального атомного упорядочения, которое далее достигает разных уровней симметрии и которое можно считать общим "геном" большинства сульфидных структур.

Стабильность катионных "скелетов" с их близкими к гексагональным подрешетками позволяет схематически изображать "таблетчатые" структуры на унифицированных тригонных сетках, как это было сделано для сульфидов Tm разного состава (рис. 23) [29]. Если же ведущими в структурах оказываются усиленные крупным катионом Tl анионные "скелеты", то то же самое удобно сделать для них (рис. 24). Получили объяснения особенности координации катионов, находящихся на границах стыковки блоков со стандартными структурами разных ориентаций. Естественно, что именно в этих зонах будут сосредоточены наибольшие отклонения атомов от узлов соответствующих подрешеток, определяющих "скелет" структуры. Очевидно, что жесткие катионные скелеты, сохраняя форму, могут допускать отдельные дефекты — либо вакансии, либо два атома на узел — и в этом заложена возможность наблюдения за динамикой изменения структуры при изменении состава, что будет предметом дальнейших исследований.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований №13-05-0030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Победимская Е.А., Каплунник Л.Н., Петрова И.В. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. — 1991. — **25**. — С.110 — 220.
2. Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N. et al. // Eur. J. Mineral. — 2008. — **20**. — P.7 — 46.
3. Makovicky E. // Eur. J. Mineral. — 1993. — **5**. — P.545 — 591.
4. Makovicky E., Topa D. // Canad. Mineral. — 2009. — **47**. — P. 3 — 24.
5. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. — 2011. — **56**, № 6. — С. 1001 — 1006.
6. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, Прилож. — С. S58 — S65.
7. Borisov S.V., Podberezskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A // Z. Kristallogr. — 1998. — **B213**. — S.253 — 258.
8. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 2. — С. 324 — 334.
9. Wells A.F. Structural inorganic chemistry, 5th edn. — Oxford: Clarendon Press (1984).
10. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А., Наумов Д.Ю., Куратьева Н.В. // ЗРМО. — 2009. — **Ч.138**, № 2. — С. 75 — 82.
11. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А. //ЗРМО.— 2009.— **Ч.138**, №2. — С. 83 — 92.
12. Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А., Васильев В.И., Куратьева Н.В., Козлова С.Г. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 5. — С. 934 — 939.
13. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 5. — С. 890 — 897.
14. Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А., Васильев В.И., Куратьева Н.В. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 4. — С. 712 — 716.
15. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // ЗРМО. — 2011.— **Ч.140**, № 1. — С. 117 — 125.
16. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.// Кристаллография. — 2014 (в печати).
17. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 3. — С. 533 — 539.
18. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. — 2012. — **57**, № 5. — С. 735 — 739.
19. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, Прилож. — С. S111 — S116.
20. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, № 4. — С. 744 — 750.

21. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 1 (в печати).
22. *Борисов С.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 4. С. 669 – 675.
23. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Подберезская Н.В., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 5. – С. 908 – 913.
24. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // ЗРМО. – 2013. – **Ч.142**, № 4. – С. 1187 – 126.
25. *Borison S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. et al.*, // *Canad. Mineral.* – 2012. – **50**, № 2. – P. 387 – 395.
26. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 926 – 930.
27. *Giester G., Lengauer C.L., Tillmanns E., Zemann J.* // *J. Solid State Chem.* – 2002. – **168**. – P. 322 – 330.
28. *Борисов С.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 6. – С. 1039 – 1045.
29. *Borison S.V., Podbereskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A.* // *Foundat. Phys. Lett.* – 2002. – **15**, Issue 1. – P. 543 – 548.
30. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2011. – **8**, № 2. – С. 31 – 35.