

УДК 548.736

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ КРУПНЫХ КАТИОНОВ В СУЛЬФИДАХ С Cs⁺ И Tl⁺

С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: svetlana@niic.nsc.ru

Статья поступила 4 февраля 2015 г.

По результатам кристаллографического анализа структур CsFe₂S₃, Tl₂PbZrS₄ и Tl₂PbGeS₄ с соотношением катион/анион 1:1 установлена единая *F*-подрешетка для Cs и S у первого соединения, отдельные для катионов и анионов *F*-подрешетки для второго (структурный тип PbS). Замена в составе Zr⁴⁺ на малый Ge⁴⁺ с его тетраэдрической координацией по сере приводит к увеличению объема элементарной ячейки, т.е. к уменьшению плотности упаковки как катионов, так и анионов в структуре третьего соединения. При отсутствии регулярных *F*-подрешеток имеют место характерные для типа PbS "двумерные" упорядочения позиций атомов в проекциях этой структуры.

DOI: 10.15372/JSC20160313

Ключевые слова: кристаллографический анализ, крупные катионы Cs⁺, Tl⁺ в сульфидах, *F*-подрешетки, структурный тип PbS, "двумерные" упорядочения позиций атомов.

ВВЕДЕНИЕ — AD NOTAM

В продолжение исследований роли крупных однозарядных катионов (сравнимых по размеру с анионами) в организации кристаллических структур сложных сульфидов и по влиянию на эту роль других катионов был выполнен кристаллографический анализ соединений CsFe₂S₃, Tl₂PbZrS₄ и Tl₂PbGeS₄. Ранее нами было показано, что катион Tl⁺ включается в анионные подрешетки структур TlCu₂S₂, TlCu₇S₄, TlTaS₃, TlIn₃S₅, TlIn₅S₈, TlCr₂V₃S₈, одновременно участвуя в ряде случаев и в упорядочении катионов [1]. В структуре же Tl₁₈Pb₂Tl₇S₂₅, несмотря на преобладание Tl⁺ в катионном составе, катионная и анионная подрешетки четко разделены [2]. Интересной в этом плане оказалась структура минерала карлинита Tl₂S, где геометрическое упорядочение позиций атомов с целью достижения регулярной (симметричной) и плотной упаковки нивелирует различие катионов и анионов [3]. Аномалии координационного окружения катионов из-за участия Tl⁺ в совместном упорядочении с анионами в сложных структурах AgTlTe, минералов врбаита Hg₃Tl₄As₈Sb₂S₂₀ (II) и габриэлиты Tl₂AgCu₂As₃S₇ рассмотрены в [4]. Из полученных сведений следует, что тяжелые и крупные одновалентные катионы (Cs⁺, Rb⁺, Tl⁺ ...) имеют шансы участвовать в создании кристаллической структуры и определять ее "скелет" как в содружестве с катионами, так и с анионами, причем для преобладания первого варианта, по-видимому, нужны достаточно объемные и массивные партнеры.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ CsFe₂S₃

Структура синтетического аналога минерала gasvumite (KFe₂S₃) CsFe₂S₃ (*Cmcm*, *Z* = 4, *a* = 9,5193, *b* = 11,5826, *c* = 5,4820 Å [5]), имеющая в составе крупный одновалентный катион Cs⁺, была исследована стандартным методом кристаллографического анализа [6].

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры $(F_{hkl})_{\Sigma}$, по координатам только катионов Cs+Fe $(F_{hkl})_k$, по координатам анионов S $(F_{hkl})_s$, по Cs+S $(F_{hkl})_{s+Cs}$, $(h_F k_F l_F)$ -индексы плоскостей F-подрешетки для атомов Cs+S

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_s$	$(F_{hkl})_{s+Cs}$	$h_F k_F l_F$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_s$	$(F_{hkl})_{s+Cs}$	$h_F k_F l_F$
130	3,58	275	299	24	168	—	420	2,20	204	225	22	66	210
310	3,06	175	239	64	—	—	042	1,99	330	221	110	185	022
221	3,05	299	159	140	298	111	060	1,93	241	304	63	97	030
040	2,90	52	79	131	216	020	350	1,87	274	213	61	148	—
002	2,74	158	19	139	320	002	440	1,84	298	201	97	170	220
022	2,48	223	248	25	66	012	332	1,83	249	282	33	124	—
240	2,47	80	114	34	47	120	402	1,80	387	283	104	260	202
400	2,38	151	31	120	293	200	260	1,79	159	127	33	189	130
202	2,38	165	205	41	132	102							

В табл. 1 даны значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , рассчитанных по координатам всех атомов структуры $(F_{hkl})_{\Sigma}$, по координатам только катионов Cs+Fe $(F_{hkl})_k$, по координатам анионов S $(F_{hkl})_s$ и по координатам Cs+S $(F_{hkl})_{s+Cs}$. Детальный анализ таблицы показывает, что в области d_{hkl} от 3,5 до 2,5 Å, где сосредоточены наиболее заполненные атомами кристаллографические плоскости, атомы Cs и S структуры максимально упорядочены плоскостями {221}, множество которых — с учетом симметрии пространственной группы — содержит четыре семейства разных ориентаций: (221), $(\bar{2}21)$, $(2\bar{2}1)$, $(22\bar{1})$. Расчет по программе [7] дает следующие параметры подъячейки для атомов Cs и S: $a' = 1/4a + 1/4b = 3,75 \text{ \AA}$, $b' = 1/4b + 1/2c = 3,99 \text{ \AA}$, $c' = 1/4a + 1/2c = 3,63 \text{ \AA}$, $\alpha' = 58,73^\circ$, $\beta' = 65,40^\circ$, $\gamma' = 55,84^\circ$ (для данного выбора направлений осей надо взять три симметрично-эквивалентные координатные плоскости $(22\bar{1})$, $(\bar{2}21)$, $(2\bar{2}1)$). Геометрические параметры этой подъячейки близки к острому ромбоэдру, который, как известно, имеет место в гранцентрированной кубической ячейке: $a' = b' = c'$, $\alpha' = \beta' = \gamma' = 60^\circ$. И такую, несколько искаженную, ортогональную F-подъячейку с параметрами $a_F = a/2 = 4,76 \text{ \AA}$, $b_F = b/2 = 5,79 \text{ \AA}$, $c_F = c = 5,48 \text{ \AA}$ имеет смысл выделить в структуре (рис. 1).

Таким образом, кристаллографический анализ показал, что основу структуры CsFe₂S₃ составляет упаковка атомов Cs и S в соотношении 1:3 по закону единой гранцентрированной F-решетки. В объеме элементарной ячейки содержится $2 \times 2 \times 1 = 4$ таких F-подъячейки и все 16 позиций у них заполнены: 12S+4Cs. На эти 16 позиций в ячейке придется 32 тетраэдрических пустоты, из которых одна четверть занята катионами Fe. Распределение атомов S и Cs в общей упаковке таково, что четвертая часть ее тетраэдрических пустот имеет в вершинах только атомы серы, и именно все они заняты Fe. Этим самым структура CsFe₂S₃ демонстрирует изящное согласование

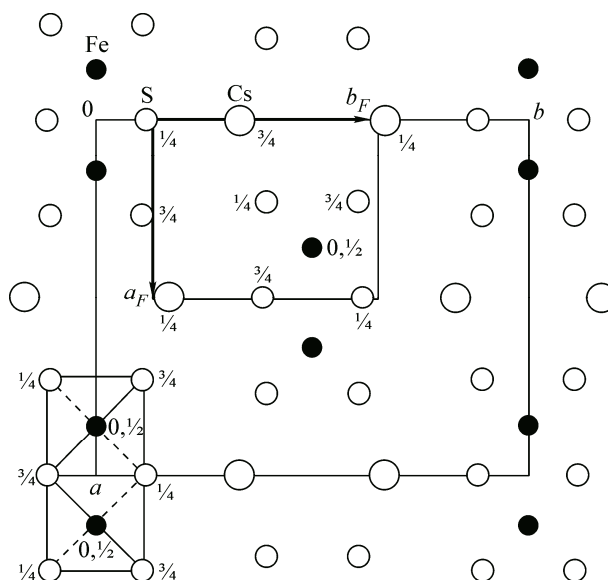


Рис. 1. CsFe₂S₃. Проекция позиций атомов на плоскость xy ; жирными линиями выделена проекция F-подъячейки и на ней указаны z-координаты атомов; в левом нижнем углу выделена двойная лента связанных общими ребрами $[FeS_4]$ -тетраэдров

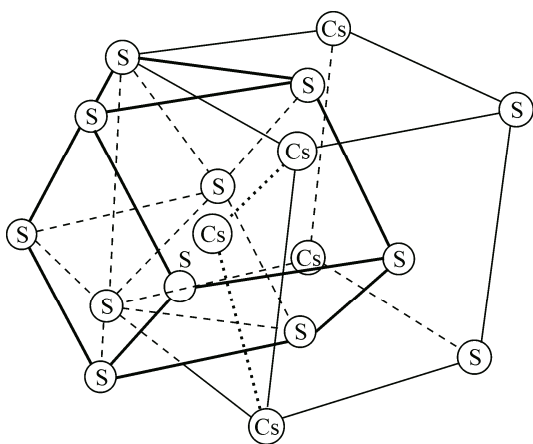


Рис. 2. CsFe_2S_3 . Координация катиона Cs в F -решетке: двухшапочная тетрагональная призма CsS_{10} ; соседние катионы Cs, "центрирующие" две оставшиеся боковые грани призмы, — центры смежных по грани призм. Сокращенные расстояния Cs—Cs показаны штрихами

атомного состава с кристаллографическими условиями и кристаллохимией. Проблема с зарядовым состоянием атомов железа, а они, как видно из формулы, должны компенсировать пять отрицательных единиц на два катиона Fe, должна решаться с учетом того, что тетраэдры $[\text{FeS}_4]$ образуют вытянутую вдоль c -оси двойную ленту с укороченными межатомными контактами, что свидетельствует о слож-

ном характере химических связей в этих фрагментах структуры (см. рис. 1).

Другим оригинальным фрагментом служит вырезанная из слоя колонка $[\text{CsS}_{10}]$ -полиэдров. Поскольку в упаковке с F -решеткой каждый узел окружен кубическим кубооктаэдром (с 12-ю вершинами), то катион Cs, участвуя в общей упаковке с анионами серы, кроме десяти соседей серы имеет двумя соседями катионы Cs. Исключив эти две вершины из координационного окружения, получаем связь усеченных кубооктаэдров общими четырехугольными гранями так, что образуется зигзагообразная колонка (рис. 2). Разумно полагать, что наблюдаемое при этом некоторое сближение катионов Cs^+ вызвано не химическими связями, а есть следствие механизма упорядочения Cs и S в рамках одной упаковки. Аналогичные случаи для координации крупных катионов Tl^+ нами были разобраны ранее [4].

Возвращаясь к табл. 1, обратим внимание, что подавляющее большинство значимых по величине рефлексов (hkl) принадлежит гранецентрированной подрешетке атомов серы и цезия ($h_F k_F l_F$). Это делает излишними поиски других независимых упорядочений, поскольку значимых конкурентов (т.е. иных подрешеток) в данной структуре нет.

Доказанная в [5] изоструктурность CsFe_2S_3 , RbFe_2S_3 , KFe_2S_3 , а также соединений с промежуточными составами ($\text{Cs}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}$), ($\text{Cs}_{0,5}\text{K}_{0,5}$), ($\text{Rb}_{0,5}\text{K}_{0,5}$) означает факт единых F -подрешеток серы не только с крупными и тяжелыми Cs и Rb, но и с умеренным по размеру и весу K. В этом проявляется высокая стабильность данной конфигурации, включающей оптимальное заполнение пространства и наличие предпосылок для осуществления высокой симметрии (или псевдосимметрии).

Ромбическое искажение параметров F -подрешетки, а именно, заметное сокращение a_F , вызвано специфическими химическими связями Fe—S и Fe—Fe в этой структуре.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ $\text{Tl}_2\text{PbZrS}_4$

Авторы расшифровки структуры $\text{Tl}_2\text{PbZrS}_4$ ($C2/c$, $Z = 4$, $a = 15,455$, $b = 8,214$, $c = 6,751 \text{ \AA}$, $\beta = 109,1^\circ$, $V = 810 \text{ \AA}^3$ [8]) указывают на искаженный структурный тип PbS, ссылаясь на близкую к плотнейшей трехслойную упаковку анионов S^{2-} ($ABCABC \dots$) [8]. Наше исследование показывает, что три сорта катионов, разных по массе, размеру и заряду (радиусы Tl^+ , Pb^{2+} и Zr^{4+} 1,5, 1,2 и 0,72 \AA соответственно [9]) упорядочены псевдокубической F -подрешеткой еще в большей степени, чем анионы S. Качественно это можно оценить уже по отклонениям y -координат базисных атомов [8] от идеальных значений, кратных $1/8b$: $y_{\text{Tl}} = 0,3761$ ($3/8 = 0,375$), $y_{\text{Pb}} = 0,6239$ ($5/8 = 0,625$), $y_{\text{Zr}} = 0,1226$ ($1/8 = 0,125$), но: $y_{\text{S1}} = 0,1042$ ($1/8 = 0,125$), $y_{\text{S2}} = 0,3391$ ($3/8 = 0,375$).

Анализ таблицы наиболее интенсивных отражений, рассчитанных по координатам всех атомов структуры (F_{hkl}) $_{\Sigma}$, по координатам только катионов (F_{hkl}) $_k$, по координатам анионов (F_{hkl}) $_s$ и анионов с Tl (F_{hkl}) $_{s+\text{Tl}}$ (табл. 2) однозначно указывает на наличие в структуре псевдотрансляционных подрешеток, определяемых первыми тремя семействами кристаллографиче-

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры $(F_{hkl})_{\Sigma}$, по координатам только катионов $(F_{hkl})_k$, по координатам анионов $(F_{hkl})_s$ и анионов с Т1 $(F_{hkl})_{s+T1}$ и индексы плоскостей F -подрешетки $(h_F k_F l_F)$

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_s$	$(F_{hkl})_{s+T1}$	$h_F k_F l_F$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_s$	$(F_{hkl})_{s+T1}$	$h_F k_F l_F$
400	3,65	851	1023	172	419	$11\bar{1}$	421	2,31	—	140	102	433	—
$\bar{2}21$	3,36	826	1008	182	399	$\bar{1}11$	$\bar{6}\bar{2}1$	2,18	1023	919	104	634	$\bar{2}02$
002	3,19	800	988	188	377	111	402	2,09	1006	894	112	622	220
221	2,93	1146	983	164	730	020	040	2,05	1024	904	120	642	$\bar{2}20$
$\bar{4}02$	2,92	1141	975	166	724	002	$\bar{2}23$	1,97	1001	867	135	624	022
$\bar{4}\bar{2}1$	2,77	228	149	79	640	—	$\bar{8}02$	1,87	792	870	—	421	$\bar{1}\bar{1}3$
202	2,63	222	134	87	629	—	800	1,83	927	871	—	559	$22\bar{2}$
600	2,43	279	146	137	680	—							

ских плоскостей: (400), ($\bar{2}21$), (002) — как для катионов, так и — отдельно — для анионов. То, что величины $(F_{hkl})_{\Sigma}$ для них равны разности $(F_{hkl})_k - (F_{hkl})_s$ означает, что эти подрешетки смещены относительно друг друга на половины межплоскостных расстояний, т.е. рассеивают в противофазе. Это обстоятельство позволяет предположить, что все атомы подчиняются псевдо-трансляционной подрешетке на базе следующих интенсивных плоскостей: ($\bar{2}\bar{2}1$), (221) и ($\bar{4}02$), интенсивности которых равны сумме интенсивностей катионов и анионов (см. табл. 2).

Расчитанные по программе [7] параметры подрешетки для этих плоскостей: $a' = 1/8a - 1/4b + 1/4c = 2,94 \text{ \AA}$, $b' = 1/8a + 1/4b + 1/4c = 2,94 \text{ \AA}$, $c' = -1/8a + 1/4c = 2,95 \text{ \AA}$, $\alpha' = \beta' = 95,84^\circ$, $\gamma' = 88,48^\circ$ — показывают, что все атомы упорядочены псевдокубической подрешеткой, в которой катионы и анионы в отдельности образуют F -подрешетки с удвоенными параметрами. Об этом свидетельствуют индексы $h_F k_F l_F$ первых трех семейств кристаллографических плоскостей табл. 2, которые находятся при переходе от исходной элементарной ячейки к F -подъядчейке по матрице перехода $\{1/4 -1/2 1/2 // 1/4 1/2 1/2 // -1/4 0 1/2\}$. Наличие F -подъядчейки с параметрами $a_F = 5,88 \text{ \AA}$, $b_F = 5,88 \text{ \AA}$, $c_F = 5,90 \text{ \AA}$, $\alpha_F = \beta_F = 95,84^\circ$, $\gamma_F = 88,48^\circ$ подтверждается и присутствием в структуре других семейств плотноупакованных атомами кристаллографических плоскостей, индексы $h_F k_F l_F$ которых даны в табл. 2.

Отмеченное выше более регулярное упорядочение тяжелых катионов отражает их определяющую роль в механизме кристаллизации. Положения же анионов вынуждены удовлетворять как кристаллохимическим требованиям координации разнородных, но уже фиксированных в пространстве катионов, так и процессам собственного упорядочения, что и отразилось в их значительных отклонениях от узлов такой же F -подрешетки, смещенной по отношению к подрешетке катионов на половину любого из ее ребер (рис. 3). Таким образом, октаэдрическая координация серой столь разнородных катионов — это отчасти результат действия сил, создающих дальний порядок, сил, концентрирующих атомы на семействах параллельных равноудаленных плоскостей — скелетных плоскостей высокосимметричного структурного типа PbS.

Наблюдается некоторое, но заметное сокращение расстояний Т1—S, среднее значение которых должно быть порядка 3,32, а оно в структуре 3,18 \AA . Также имеет место сокращение расстояний Pb—S, среднее значение которых в структуре 2,93, по таблицам же ионных радиусов должно быть $\sim 3,03 \text{ \AA}$ (в PbS оно 2,97 \AA). В то же время наиболее "жесткие", т.е. энергоемкие контакты Zr—S дают среднее значение 2,58 \AA при табличной величине 2,56 \AA , т.е. есть незначительная тенденция увеличения.

Эти факты можно трактовать как эффект упорядочения различных по размерам, массе и зарядам катионов в единую решетку со стремлением приблизить ее параметры к кубической F -ячейке. При этом крупные по размерам катионы испытывают сжатие, а малые — растяжения в своих межкатионных контактах. Конечно, более лабильная анионная матрица, также подвер-

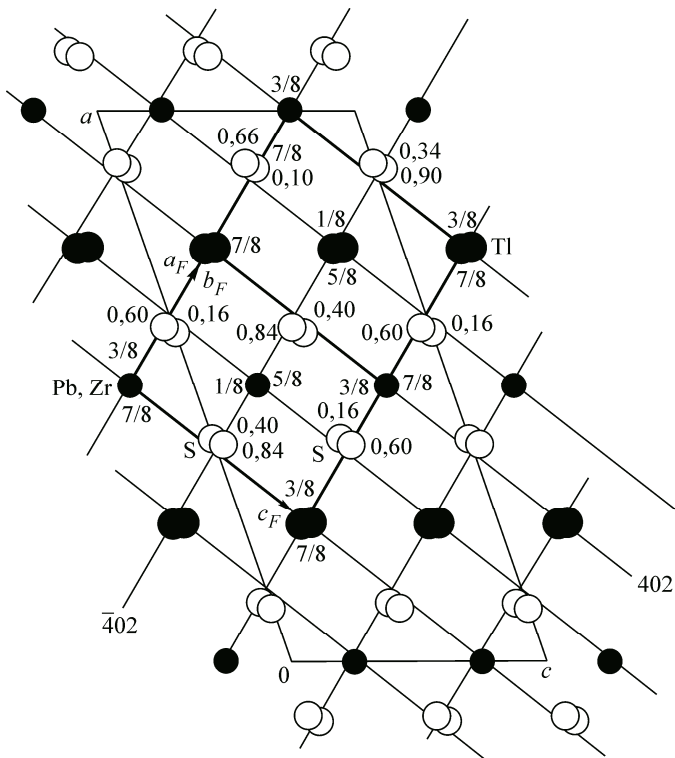


Рис. 3. Tl_2PbZrS_4 . Проекция позиций атомов на плоскость xz ; контуры F -подъязычки выделены жирными линиями, тонкими — сечения проекции плоскостями (402) и $(\bar{4}02)$. В границах F -подъязычки указаны округленные y -координаты атомов

женная упорядочению F -решеткой, по возможности компенсирует эти аномалии за счет искажений координационных окружений, но частично они все же имеют место.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ Tl_2PbGeS_4

Близкая по составу структура Tl_2PbGeS_4 ($P2_1/a$, $Z=4$, $a=8,907$, $b=9,114$, $c=10,502$ Å, $\beta=94,08^\circ$, $V=850$ Å³ [10]) была взята для кристаллографического анализа, чтобы оценить, как замена Zr^{4+} на более мелкий Ge^{4+} ($r \sim 0,40$ Å) сказалась на организации структуры.

В табл. 3 даны необходимые для анализа данные. Для наиболее выраженной катионной подрешетки целесообразно взять координатные плоскости $(2\bar{1}0)$, (013) и $(\bar{2}03)$, которые по программе [7] определяют подъязычку с параметрами: $a_r = 1/4a - 1/2b + 1/6c = 5,31$ Å, $b_r = -1/4a + 1/2b + 1/6c = 5,42$ Å, $c_r = -1/4a - 1/2b - 1/6c = 5,31$ Å, $\alpha_r = 38,07^\circ$, $\beta_r = 61,90^\circ$, $\gamma_r = 49,03^\circ$. Считая ее сильно искаженным (из-за отклонений угловых параметров от 60°) ромбоэдром, можно перейти к гранецентрированной F -подъязычке, поскольку $a_F = a_r + b_r - c_r$, $b_F = b_r + c_r - a_r$, $c_F = c_r + a_r - b_r$, как это следует из геометрии. Принимая во внимание, что плоскости $(0\bar{1}3)$, $(\bar{2}\bar{1}0)$ и $(2\bar{2}3)$ — последнюю можно найти по суммам индексов плоскостей $(2\bar{1}0)$, $(0\bar{1}3)$ —

Т а б л и ц а 3

Tl_2PbGeS_4 . Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры $(F_{hkl})_\Sigma$, по координатам только катионов $(F_{hkl})_k$, по координатам анионов $(F_{hkl})_s$ и анионов с Tl $(F_{hkl})_{s+Tl}$ и индексы плоскостей F -подрешетки $(h_F k_F l_F)$

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_s$	$(F_{hkl})_{s+Tl}$	$h_F k_F l_F$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_s$	$(F_{hkl})_{s+Tl}$	$h_F k_F l_F$
210, $2\bar{1}0$	3,99	565	629	64	303	$0\bar{2}0, 1\bar{1}1$	203	2,66	734	658	76	395	$2\bar{2}0$
201	3,99	290	327	—	405		004	2,62	505	473	—	342	
022	3,44	436	506	70	—		132	2,50	525	482	—	249	
$013, 0\bar{1}3$	3,26	555	610	55	340	$1\bar{1}\bar{1}, 200$	$\bar{2}04$	2,33	—	—	—	425	
122	3,16	444	414	—	418		040	2,26	—	—	93	—	222
221	3,00	—	—	97	—		322	2,19	558	534	—	412	
113	3,00	—	—	126	339		410	2,16	537	490	—	385	
031	2,92	401	290	111	404		$\bar{4}03$	1,94	513	607	94	348	
$\bar{2}03$	2,84	840	713	127	619	$11\bar{1}$	$\bar{1}25$	1,89	537	532	—	417	
310	2,82	—	—	136	257		403	1,82	—	—	141	—	
$\bar{2}\bar{2}2$	2,78	—	—	98	337		340	1,80	523	510	—	328	

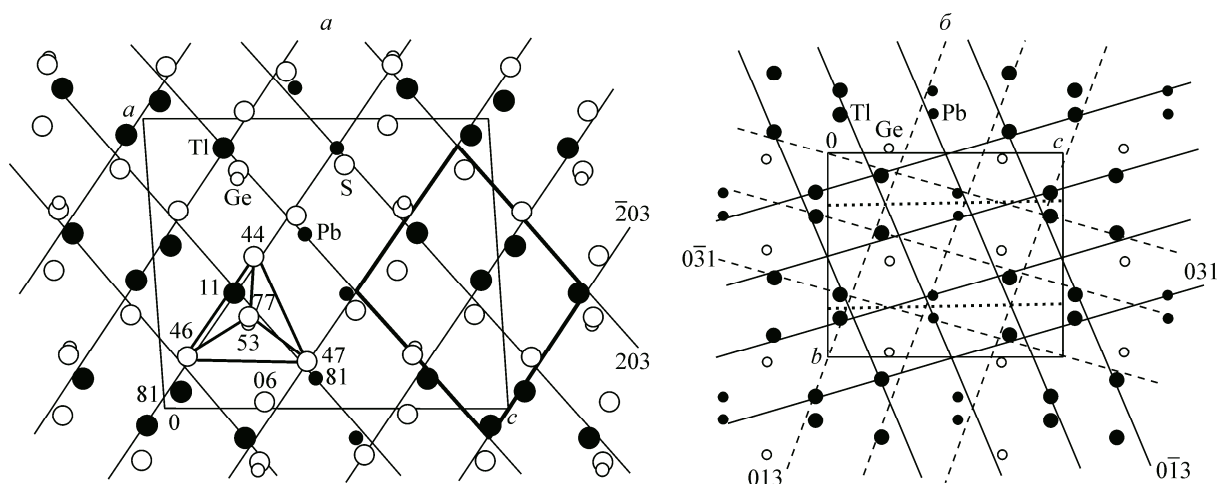


Рис. 4. Tl_2PbGeS_4 . Проекция позиций атомов на плоскость xz и сечения проекции перпендикулярными ей семействами плоскостей (203) и $(\bar{2}03)$. В независимой $1/4$ части ячейки указаны y -координаты атомов (в сотых долях). Жирными линиями обозначена проекция ожидаемой F -ячейки с трансляциями $\sim 5,7 \text{ \AA}$ и тетраэдр $[GeS_4]$ (а). Проекция позиций атомов на плоскость yz и сечения ее двумя наборами семейств плоскостей $(031) + (0\bar{1}3)$ — сплошные линии, $(0\bar{3}1) + (013)$ — штриховые линии. Пунктир — скользящие плоскости симметрии a (б)

должны быть координатными плоскостями (200) , (020) , (002) F -подрешетки, имеем по [7]: $a_F = 1/4a - 1/2b + 1/2c = 7,18 \text{ \AA}$, $b_F = -3/4a - 1/2b - 1/6c = 8,18 \text{ \AA}$, $c_F = 1/4a - 1/2b - 1/6c = 5,42 \text{ \AA}$, $\alpha_F = 79,06^\circ$, $\beta_F = 65,76^\circ$, $\gamma_F = 90,51^\circ$.

Как можно видеть, упорядочение катионов весьма далеко от того, что было для структуры Tl_2PbZrS_4 . В то же время на проекции xz позиции всех атомов по координатам x и z упорядочены кристаллографическими плоскостями $(\bar{2}03)$ и (203) так, как это должно быть для проекции F -ячейки с параметрами $\sim 5,6 \text{ \AA}$ (рис. 4, а). Однако третьего семейства плотнозаполненных атомных плоскостей, образующих грани F -ячейки, перпендикулярные к b -трансляции (или плоскостей, близких к этой ориентации), в структуре нет и, следовательно, имеет место только "двумерное" упорядочение.

Детальное сопоставление структур Tl_2PbZrS_4 и Tl_2PbGeS_4 показывает, что химически активный катион Ge^{4+} организовал себе регулярную тетраэдрическую координацию (в сравнимой структуре Zr^{4+} удовлетворился стандартной для PbS-типа октаэдрической координацией!), но в то же время остался вблизи октаэдрической катионной позиции в катионном каркасе (см. рис. 4, а). В результате этой перестройки пострадали плотность упаковки и регулярность расположения как катионов, так и анионов в сравнении со структурой Tl_2PbZrS_4 . Доказательством этого служит *существенное увеличение* объема элементарной ячейки при замене более крупного Zr^{4+} на малый Ge^{4+} (810 и 850 \AA^3 соответственно).

Двумерную упорядоченность катионов в свойственных структурному типу PbS координатных направлениях можно видеть и на yz -проекции их позиций (см. рис. 4, б). Поскольку перпендикулярно оси b имеется скользящая плоскость симметрии a , позиции катионов в проекции близки к линиям пересечений двух связанных этой плоскостью систем кристаллографических плоскостей $(031) + (0\bar{1}3)$ и $(0\bar{3}1) + (013)$. Из приходящихся на элементарную ячейку 10 ячеек катионами занято по 8 "узлов" — пересечений в каждой системе, причем там, где "узлы" обеих систем близки друг другу (см. рис. 4, б). Вдоль оси a ($8,907 \text{ \AA}$) есть место для двух катионов, что и наблюдается на yz -проекции, как и эффект одновременного упорядочения позиций атомов двумя эквивалентными по симметрии — (hkl) и $(h\bar{k}l)$ — системами кристаллографических плоскостей.

В геометрии анионной матрицы имеется псевдотрансляционная подрешетка, образованная пересечением наиболее заселенных плоскостей (031) , (203) , (113) , параметры которой

$a_a = 3,05 \text{ \AA}$, $b_a = 3,34 \text{ \AA}$, $c_a = 3,45 \text{ \AA}$, $\alpha_a = 60,57^\circ$, $\beta_a = 78,71^\circ$, $\gamma_a = 73,79^\circ$ [7]. От нее по тем же правилам, как для катионов, можно перейти к F -подрешетке с координатными плоскостями $(200)_F$, $(020)_F$ и $(002)_F$, которыми будут $(2\bar{3}\bar{2})$, (310) и $(1\bar{2}4)$ соответственно. Рассчитанные по [7] параметры анионной F_a подрешетки: $a_F = 4,76 \text{ \AA}$, $b_F = 5,82 \text{ \AA}$, $c_F = 4,42 \text{ \AA}$, $\alpha_F = 96,42^\circ$, $\beta_F = 96,76^\circ$, $\gamma_F = 102,26^\circ$ — свидетельствуют о значительном отклонении ее от идеальной для плотной упаковки. Особенно это касается позиции S2, смещенной более чем на $1,5 \text{ \AA}$ из расчетной точки (на рис. 4, a это атом S с $y = 0,44$).

В заключение можно констатировать, что за счет образования прочных химических связей Ge—S стал возможен проигрыш в плотности упаковки атомов, если сравнивать эту структуру со структурой Tl_2PbZrS_4 .

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Особенности структурообразования трех соединений оказались существенно индивидуальными. Так, малый катион Ge^{4+} не занял стандартную тетраэдрическую нишу в F -решетке, как это сделал более крупный катион Fe в структуре $CsFe_2S_3$, а, видимо, инициировал искажение упаковки всех атомов, с заметным увеличением ее объема. Структура $CsFe_2S_3$ подтвердила предположение, что без присутствия достаточно крупных и массивных партнеров одновалентные катионы (Cs^+ , Rb^+ , Tl^+ ...) при кристаллизации упорядочиваются вместе с равновеликими анионами. В этом ключе и другой пример — структура Tl_2PbZrS_4 , где Tl^+ с остальными катионами осуществили упаковку в катионной матрице, достаточно близкую к идеальной, игнорируя большие различия в природе катионов.

Полагаем, что кристаллографический анализ дал основания существенно дополнить сделанные в оригинальных работах [5, 8, 10] кристаллохимические описания рассмотренных структур и продемонстрировал новые примеры взаимодействия сил химических связей, определяющих ближний порядок в конфигурациях атомов с факторами, создающими порядок дальний, т.е. кристаллическое состояние.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 13-05-00030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 6. – С. 1039 – 1045.
2. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Кристаллография. – 2014. – **59**, № 6. – С. 929 – 932.
3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 926 – 930.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 5. – С. 910 – 917.
5. Mitchell R.H., Ross K.C., Potter E.G. // J. Solid State Chem. – 2004. – **177**. – P. 1867 – 1872.
6. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
7. Громиллов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С. 1013 – 1018.
8. Sankar C.R., Assoud A., Kleinke H. // Inorg. Chem. – 2013. – **52**. – P. 13869 – 13874.
9. Shannon R.D. // Acta Cryst. – 1976. – **A32**. – P.751 – 767.
10. Eulenberger G. // Z. Naturforsch. – 1980. – **35b**. – S. 335 – 339.