

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУЛЬФИДОВ,
РОДСТВЕННЫХ ВИСМУТИНИТУ Bi_2S_3** **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 21 мая 2015 г.

Кристаллографический анализ соединений Bi_2S_3 , $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$, $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$, CuPbBiS_3 , представляющих ряд с последовательным замещением части атомов Bi на Pb+Cu, показал, что для них характерно устойчивое сочетание псевдотетрагонального катионного каркаса с единым для всех структур псевдогексагональным анионным в рамках элементарных ромбических ячеек с размерами $\sim n \cdot 11,2 \text{ \AA}$, $\sim 4 \text{ \AA}$ и $\sim 11,5 \text{ \AA}$. Катионный каркас Bi_2S_3 сохраняется для тяжелых Bi+Pb, добавочные легкие Cu заполняют имеющиеся в нем вакантные позиции, не меняя его геометрию, но варьируя кристаллографическую симметрию в рамках ромбической сингонии и элементарных ячеек из n стандартных блоков ($11,2 \times 4 \times 11,5 \text{ \AA}^3$).

DOI: 10.15372/JSC20160411

Ключевые слова: кристаллографический анализ, сульфиды, псевдотетрагональный катионный каркас, псевдогексагональный анионный каркас, семейство висмутинит Bi_2S_3 —аикинит CuPbBiS_3 , катионные и анионные подрешетки, связь симметрии—состав.

Среди структур сульфидов имеется хорошо изученная группа минералов, строение и состав которых тесно связаны с висмутинитом (висмутинитом) Bi_2S_3 .

В табл. 1 приведены характеристики ряда представителей этой группы [1—3]. Все они имеют зеркальные плоскости симметрии, перпендикулярные короткой ($\sim 4 \text{ \AA}$) трансляции, т.е. "таблетчатые" по нашим представлениям [4, 5]. Две другие трансляции их ромбических элементарных ячеек кратны $\sim 11,5 \text{ \AA}$, причем одна из двух трансляций равна этой величине. В литературе их принято считать членами одного семейства [6] с составами, промежуточными между крайними членами: висмутинитом Bi_2S_3 и аикинитом CuPbBiS_3 : в первом Pb/Bi = 0, в последнем Pb/Bi = 1. Кроме зеркальной плоскости их симметрия включает плоскости скользящего отражения, что объясняет достаточно большие размеры элементарных ячеек при относительно простом составе, например, у Bi_2S_3 .

Перечисленные факты свидетельствуют о наличии атомной конфигурации, стабильной к заметным вариациям состава — замещениям $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^+$. Такие замещения реализуются с сохранением заряда в катионной матрице и, следовательно, с возможностью сохранения конфигурации и составов матрицы анионной. Оценить роль кристаллографических и кристаллохимических факторов в стабильности этих структур можно по результатам их кристаллографического анализа [5, 7]. Под кристаллографическими факторами, как и ранее, будем понимать особенности упорядочения позиций атомов семействами параллельных равноудаленных плос-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные соединений ряда висмутинит—аикинит

Pb/Bi	Минерал	Формула	Состав по сульфидам (Cu,Pb) и Bi	Парам. эл. яч.	Пр. гр. Z
—	Висмутинит	Bi_2S_3	Bi_2S_3	11,269 3,972 11,129	<i>Pnma</i> 4
0,091	Пекоит	$\text{CuPbBi}_{11}\text{S}_{18}$	$2(\text{CuPbS}_{1,5})+11(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	11,472 33,744 4,016	<i>P2_1am</i> 2
0,20	Гладит	$\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$	$2(\text{CuPbS}_{1,5})+5(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	4,004 33,575 11,480	<i>Pmcsn</i> 4
0,27	Паарит	$\text{Cu}_{1,7}\text{Pb}_{1,7}\text{Bi}_{6,3}\text{S}_{12}$	$\approx 2(\text{CuPbS}_{1,5})+(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	4,007 55,998 11,512	<i>Pmcsn</i> 4
0,33	Крапкаит	$\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$	$2(\text{CuPbS}_{1,5})+3(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	4,003 11,200 11,560	<i>Pmc2_1</i> 2
0,42	Линдстромит	$\text{Cu}_3\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{15}$	$6(\text{CuPbS}_{1,5})+7(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	56,115 11,569 4,001	<i>Pbnm</i> 4
0,5	Хаммарит	$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$	$2(\text{CuPbS}_{1,5})+2(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	33,773 11,586 4,01	<i>Pbnm</i> 4
0,505	Эмилиит	$\text{Cu}_{10,7}\text{Pb}_{10,7}\text{Bi}_{21,3}\text{S}_{48}$	$\approx 11(\text{CuPbS}_{1,5})+10(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	4,028 44,986 11,599	<i>Pmc2_1</i> 1
0,715	Фридрихит	$\text{Cu}_5\text{Pb}_5\text{Bi}_7\text{S}_{18}$	$10(\text{CuPbS}_{1,5})+7(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	33,84 11,65 4,010	<i>Pb2_1m</i> 2
1,0	Аикинит	CuPbBiS_3	$2(\text{CuPbS}_{1,5})+(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	11,608 4,028 11,275	<i>Pnma</i> 4

костей (кристаллографических плоскостей hkl в структуре) и те связи между ними, которые возникают при реализации максимально возможной симметрии, сокращающей число степеней свободы ансамбля материальных частиц структуры. Для аналогов висмутинита эта симметрия ромбическая, а присутствие плоскостей скользящего отражения предполагает сравнительно сложный механизм упорядочения.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Стандартная процедура кристаллографического анализа [5, 7] была выполнена для крайних членов ряда: висмутинита Bi_2S_3 и аикинита CuPbBiS_3 , имеющих одинаковую симметрию и близкие размеры элементарных ячеек (см. табл. 1). Плотнупакованные как катионами, так и анионами плоскости представлены в табл. 2 и 3. Нет сомнений, что конфигурация атомных позиций в катионных и анионных матрицах этих двух структур весьма близкая и что "скелетные" плоскости катионных и анионных подрешеток различны. Весьма интенсивные плоскости

Т а б л и ц а 2

Bi_2S_3 . 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 S $(F_{hkl})_a$

hkl^*	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(hkl)_k^{**}$	$(hkl)_a^{**}$
301 ($\bar{3}01$)	3,57	376	420	44	(100)	
103 ($10\bar{3}$)	3,54	359	422	64	010	
302 ($30\bar{2}$)	3,13	145	57	88		100 (010)
401	2,74	9	57	65		
013	2,72	307	213	94		
104	2,71	135	211	75		
402	2,52	371	316	55	$\bar{1}10$	
312	2,46	165	101	64		
020	1,99	649	530	119	001	001
314	1,95	434	435	1		
015	1,95	439	423	15		
600	1,89	441	462	22		110

* В скобках указаны индексы симметричных аналогов плоскостей, когда это нужно для расчета $(hkl)_k$ или $(hkl)_a$.

** $(hkl)_k$ — индексы плоскостей катионной подрешетки, $(hkl)_a$ — индексы плоскостей анионной подрешетки.

Т а б л и ц а 3

CuPbBiS_3 . 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 S $(F_{hkl})_a$ *

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(hkl)_k$	$(hkl)_a$
301 ($\bar{3}01$)	3,66	381	424	93	(100)	
103 ($10\bar{3}$)	3,58	351	422	71	010	
302 ($30\bar{2}$)	3,19	114	29	85		100 (010)
211	3,18	290	365	75		
013	2,75	162	73	89		
104	2,74	118	190	71		
402	2,58	436	376	60	$\bar{1}10$	
020	2,01	736	617	120	001	001
305	1,95	514	476	38		
006	1,88	470	455	15		

* $(hkl)_k$ — индексы плоскостей катионной подрешетки, $(hkl)_a$ — индексы плоскостей анионной подрешетки.

анионных подрешеток (302) со своими симметричными аналогами ($30\bar{2}$) и с зеркальными плоскостями (020), на которых фиксированы все атомы структур, образуют анионные подрешетки с числом узлов в элементарной ячейке $24 = \det\{302/30\bar{2}/020\}$. Расчет параметров подрешеток по программе [8] дает следующие значения трансляций и углов: $a_a = 3,37(3,42)$, $b_a =$

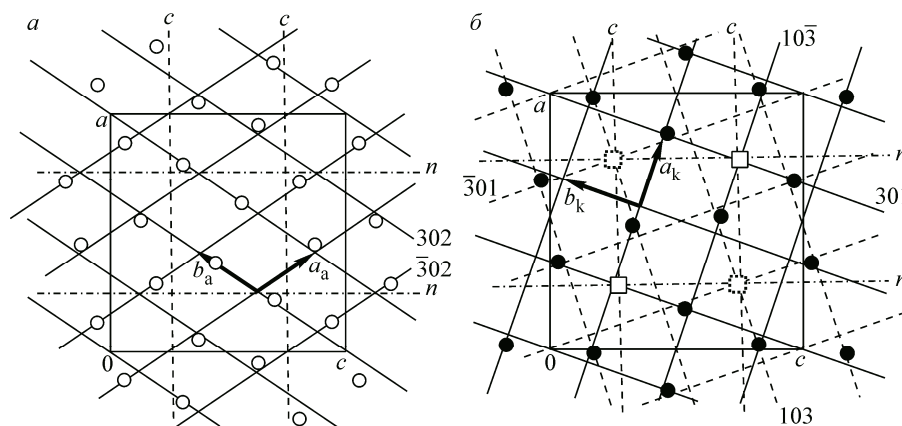


Рис. 1. Bi_2S_3 . Проекция позиций анионов на плоскость xz и ее сечения координатными плоскостями анионной подъячейки, переход к которой по матрице $\{1/6 \ 0 \ 1/4 // 1/6 \ 0 \ -1/4 // 0 \ 1/2 \ 0\}$ (а), проекция позиций катионов на плоскость xz и ее сечения координатными плоскостями двух связанных симметрией подрешеток (сплошные и штриховые линии) (б), для подрешетки на плоскостях (301) , $(10\bar{3})$, (020) матрица перехода $\{3/10 \ 0 \ 1/10 // 1/10 \ 0 \ -3/10 // 0 \ 1/2 \ 0\}$

$= 3,37(3,42)$, $c_a = 1,99(2,01) \text{ \AA}$, $\gamma_a = 111,97^\circ(111,07^\circ)$, остальные углы 90° . Первые значения для Bi_2S_3 , в скобках — для CuPbBiS_3 . С учетом того, что при $c_a \approx 2 \text{ \AA}$ вдоль этой оси занятый атомом узел должен чередоваться с вакантным, все доступные к заполнению 12 узлов подрешетки заняты анионами серы. Реальное соответствие позиций и узлов показано на рис. 1, а.

Среди заполненных катионами плоскостей обращает на себя внимание интенсивная пара (301) и (103) , напоминающая связь осью симметрии четвертого порядка вдоль оси y : $(h0l) = (k0\bar{l}) = (\bar{h} \ 0\bar{l}) = (\bar{k}0l)$. Псевдотетрагональная катионная подрешетка, образованная пересечением плоскостей $(\bar{3}01)$, (103) и (020) , будет иметь параметрами подъячейки по [8]: $a_k = 3,57(3,66)$, $b_k = 3,54(3,58)$, $c_k = 1,99(2,01) \text{ \AA}$, $\gamma_k = 90,42^\circ(91^\circ)$, остальные углы 90° . В элементарной ячейке 10 доступных к заполнению атомами узлов на 8 (12) катионов.

Координатными плоскостями анионных подрешеток были взяты плоскости, связанные симметрией скользящего отражения — (302) и $(30\bar{2})$ — и поэтому анионные подрешетки уже имели в себе эти элементы симметрии. В катионных же подрешетках координатные плоскости $(\bar{3}01)$ и (103) дублируются симметрией в (301) и $(10\bar{3})$ с переносом на половины трансляций a и c . Таким образом, катионные матрицы будут упорядочены двумя равноправными системами плоскостей в проекции xz (см. рис. 1, б). Как это уже раньше наблюдалось [9], обычно заполняются катионами те позиции, где узлы обеих подрешеток близки друг к другу, оставшиеся же могут быть вакантными. Анализ рис. 1, б и 2, а подтверждает эту тенденцию: у структуры Bi_2S_3 занятые Bi 8 позиций находятся вблизи пар узлов двух подрешеток, а вакансии — в местах, где подрешетки центрируют друг друга.

В структуре айкинита CuPbBiS_3 "дополнительные" катионы Cu занимают все вакансии в двух подрешетках (см. рис. 2, а). На совместной проекции, где указаны u -координаты атомов (см. рис. 2, б), представлен результат согласования преимущественного упорядочения позиций катионов и анионов наиболее плотноупакованными системами плоскостей с кристаллохимическими требованиями координационного окружения. Только малый по размеру и не претендующий на жесткую координационную сферу катион Cu^+ может внедриться в комплекс согласованных катионных и анионных подрешеток структурного типа Bi_2S_3 без его существенной деформации.

Кроме крайних членов ряда висмутинита — айкинита (см. табл. 1), кристаллографический анализ был выполнен для нецентросимметричного крапкаита $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$, в элементарной ячейке которого 2Cu , 2Pb , 6Bi , так что в пространственной группе $Pnma$, где двукратные позиции отсутствуют, структура не могла бы состояться. Анионная подъячейка, построенная на коорди-

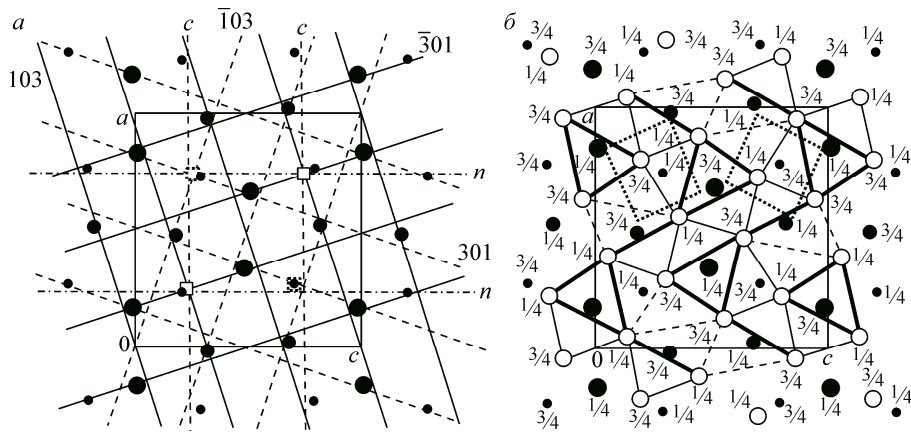
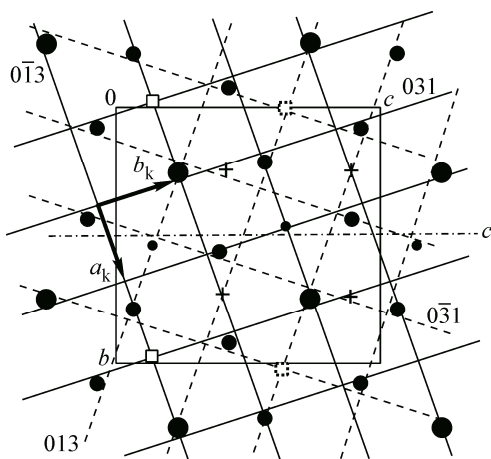


Рис. 2. CuPbBiS_3 . Проекция позиций катионов на плоскость xz (кружки в порядке уменьшения Pb, Bi, Cu) и сечения проекции координатными плоскостями двух связанных симметрией подрешеток (сплошные и штриховые линии); позиции Cu в вакантных узлах (Pb, Bi)-каркаса (а), проекция позиций атомов на плоскость xz (черные кружки в порядке уменьшения Pb, Bi, Cu, пустые — S; 1/4, 3/4 — y -координаты) (б), горизонтальные S—S ребра тригональных призм вокруг Pb и полуоктаэдров вокруг Bi показаны жирными линиями, наклонные ребра полиэдров — тонкими и штриховыми; пунктирные квадраты — основания катионных подъячек, связанных симметрией

натных плоскостях (023) , $(0\bar{2}3)$, (200) — которые с учетом перестановки осей соответствуют плоскостям (302) , $(30\bar{2})$, (020) висмутинита — имеет следующие параметры [8]: $a_a = b_a = 3,40$, $c_a = 2,00 \text{ \AA}$, $\gamma_a = 110,94^\circ$, остальные углы 90° . Катионная на плоскостях (031) , $(0\bar{1}3)$ и (200) — с тем же примечанием — такова: $a_k = 3,55$, $b_k = 3,64$, $c_k = 2,00 \text{ \AA}$, $\gamma_k = 91,09^\circ$, остальные углы 90° . Таким образом, и при данном составе практически не изменились атомные конфигурации ни в катионной, ни в анионной матрицах, только в последней — по сравнению с Bi_2S_3 — одна из четырех кратных позиций Bi заменилась на связанные псевдоцентром симметрии пары Pb+Bi, а Cu^+ -катион занял в матрице две вакансии (рис. 3).

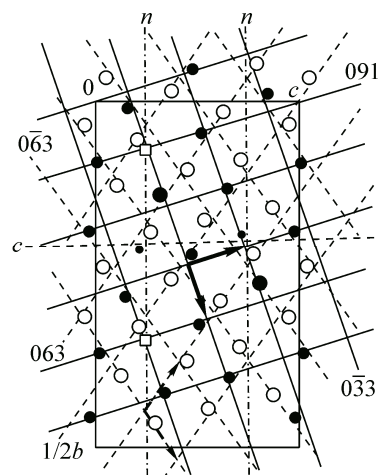
Еще один представитель ряда, имеющий сходную с крапкаитом ориентацию элементов симметрии, но увеличенный в 3 раза параметр b и получивший центр инверсии вместе с клиноплоскостью n — гладит $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$ — был взят для анализа подрешеток. Анионная на плотноупакованных плоскостях (063) , $(0\bar{6}3)$, (200) — соответствующих (203) , $(\bar{2}03)$, (020) у Bi_2S_3 — оказалась с параметрами $a_a = b_a = 3,39$, $c_a = 2,00 \text{ \AA}$, $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$, $\gamma_a = 111,27^\circ$, которые практически такие же, как у анионных матриц предыдущих представителей ряда. То же самое можно сказать и о параметрах катионной подрешетки на плоскостях (091) , $(0\bar{3}3)$, (200) — соответствующих (301) , $(\bar{1}03)$ и (020) у Bi_2S_3 — которые представляют "тетрагональную" подъячку:



$a_k = 3,55$, $b_k = 3,62$, $c_k = 2,00 \text{ \AA}$, $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$, $\gamma_k = 89,13^\circ$. На рис. 4 показана проекция атомных позиций на плоскость yz для половины ячейки гладита. Сравнивая ее с соответствующей проекцией катионов айкинита (см. рис. 2, а), в которой катионов Cu в 3 раза больше (12 против четырех на одинаковый объем), видим, что позиции катионов Cu по отношению к плоскостям c

Рис. 3. $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$. Проекция позиций катионов (в порядке уменьшения Pb, Bi, Cu) на плоскость xz и координатные плоскости двух связанных плоскостью c подрешеток (сплошные и штриховые линии); для первой переход к параметрам подрешетки по матрице $\{0 \ 3/10 \ 1/10 // 0 \ -1/10 \ 3/10 // 1/2 \ 0 \ 0\}$, псевдоцентры инверсии показаны знаком +

Рис. 4. $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$. Проекция позиций атомов (черные кружки в порядке уменьшения Pb, Bi, Cu, пустые — S) на плоскость yz ; координатные плоскости катионной подрешетки — сплошные линии (матрица перехода к подъячейке $\{0\ 1/10\ 1/10//0\ -1/30\ 3/10//1/2\ 0\ 0\}$), координатные плоскости анионной — штриховые линии (матрица перехода $\{0\ 1/12\ 1/6//0\ -1/12\ 1/6//1/2\ 0\ 0\}$)



у них одинаковы, но сами плоскости c в гладите проходят в 3 раза реже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллографический анализ четырех представителей семейства висмутинит—аикинит показал, что в основе их структур лежит устойчивое сочетание одинаковых для всех катионных и одинаковых анионных "скелетов" разной геометрии. У катионного — это наложение двух связанных симметрией псевдотетрагональных сеток двух уровней с 20 узлами (на элементарную ячейку с трансляциями $\sim 11,2, 4$ и $11,5 \text{ \AA}$), у анионного — два уровня псевдогексагональных сеток с 24 узлами на такую же ячейку. Присутствие зеркальных плоскостей симметрии, фиксирующих на себе позиции всех атомов, налагает условие непосредственного согласования различающихся по величине параметров катионных и анионных подрешеток в этих плоскостях. И, надо полагать, достигнутое согласование с небольшими отклонениями от идеальной геометрии есть причина стабильности этой конфигурации при заметных вариациях катионного состава.

Так, отсутствие катионов Bi в вакантных узлах катионной подрешетки Bi_2S_3 связано как с тем фактом, что в альтернативной подрешетке этот узел оказывается в центре ячейки, а это нарушает принцип упорядочения, так и с тем, что анионная подрешетка в этом месте может обеспечить только тетраэдрическую координацию, непригодную для Bi (см. рис. 2, б). Как уже говорилось выше, эти позиции занимаются относительно легкими катионами Cu, а это уже более терпимый дефект упорядочения.

Из табл. 1 видно, что параметр $\sim 11,2 \text{ \AA}$ может быть увеличен в 3, 4 и 5 раз. При этом в расположении анионов и тяжелых катионов, если судить по структуре гладита, почти ничего не меняется, просто в направлении этой оси добавляются идентичные ячейки. Но точная кристаллографическая симметрия будет, видимо, задаваться позициями "добавочных" атомов Cu, которые способствуют реализации только двух из шести плоскостей c , перпендикулярных длинному периоду гладита (см. рис. 4).

Характер упорядочения катионов двойной системой кристаллографических плоскостей ранее был отмечен при кристаллографическом анализе AgTlTe [9], TlTaS_3 [10], — обе структуры с симметрией $Pnma$, а также для катионов моноклинного ($P2_1/n$) кластерного соединения $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [11].

В нашем случае он означает, что "тетрагонализация" катионного каркаса не могла быть осуществлена двумя системами плоскостей, связанных симметрией скользящего отражения, как это было достигнуто в стабильном "гексагонализированном" анионном каркасе (см. плоскости (302) и $(30\bar{2})$ в Bi_2S_3 и их аналоги в других структурах). Но, видимо, общий выигрыш от "тетрагонализации" все же перекрывает те проблемы, которые возникают при упорядочении атомов двойной системой плоскостей: системой (301) , $(10\bar{3})$ и системой $(\bar{3}01)$, (103) в Bi_2S_3 .

При обсуждении этих проблем необходимо иметь в виду, что "жесткая" математическая трактовка стремления к максимальной симметрии с целью сокращения степеней свободы образующих структуру объектов отличается от трактовки энергетической, допускающей заметные отклонения от идеальных симметричных конфигураций, при которых энергетический выигрыш еще имеет место. Практика кристаллографического анализа подтверждает повсеместное наличие в структурах и псевдотрансляционных упорядочений атомов, и других нечетких проявлений симметрии [5].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Horiuchi H., Wuensch B.J.* // *Can. Mineral.* – 1977. – **15**. – P. 527 – 535.
2. *Makovicky E., Tora D., Balic-Zunic T.* // *Can. Mineral.* – 2001. – **39**. – P. 1377 – 1382.
3. *Tora D., Makovicky E., Balic-Zunic T.* // *Can. Mineral.* – 2002. – **40**. – P. 1147 – 1159.
4. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, № 3. – С. 533 – 539.
5. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // *Russ. Chem. Rev.* – 2015. – **84**, N 6. – P. 393 – 421.
6. *Balic-Zunic T., Tora D., Makovicky E.* // *Can. Mineral.* – 2002. – **40**. – P. 239 – 245.
7. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Кристаллография.* – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
8. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // *Кристаллография.* – 2011. – **56**. – С. 1013 – 1018.
9. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**, № 5. – С. 910 – 917.
10. *Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, № 6. – С. 1039 – 1045.
11. *Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2015. – **56**, № 2. – С. 297 – 303.