

*Посвящается памяти Н.В. Белова***КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И НАТРИЯ: СФЕНОИДАЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ**

© 2011 г. В. В. Бакакин

*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск**E-mail: bakakin@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2011 г.

Кристаллические структуры тринадцати халькогенидов Na, Au(I) и Ag(I) в ряду $Na_{2-n}(Au,Ag)_n(S,Se,Te)$, где $0 \leq n \leq 2$, интерпретированы в едином ключе на основе сфеноидального представления – рассмотрения всего кристаллического пространства (с упаковочными атомами X в рамках плотнейшей, объемноцентрированной или гибридной схемы) как совокупности элементарных отсеков (сфеноидов). Для всех структур выделены стандартизованные одномерные ассоциаты сфеноидов, так называемые базисные стержни, с набором возможных атомных позиций в них. Проанализировано взаимовлияние размерных и стехиометрических соотношений всех компонентов на особенности заполнения стержневых позиций. На примере халькогенидов показаны новые возможности в кристаллохимическом и кристаллогеометрическом анализе неорганических соединений, структуры которых характеризуются относительно равномерным распределением атомов.

“Очевидно, необходим пересмотр коренного положения кристаллохимии – представления о плотнейшей упаковке”.

Н.В. Белов

“Есть шестьдесят девять способов слагать песни племен, и каждый из них правильный”.

*Р. Киплинг***ВВЕДЕНИЕ**

По кристаллическим структурам тройных халькогенидов на основе элементов IV группы накоплен большой экспериментальный материал. Однако их описание, как правило, даже в работах обзорного плана [1, 2] достаточно эклектично. Наш сравнительный анализ восьмидесяти кристаллических структур монохалькогенидов Au(I), Ag(I) и Cu(I) с щелочными и Tl^{1+} катионами показывает, что все их многообразие можно систематизировать на основе стержневых фрагментов как вырезок из стандартных шаровых упаковок – плотнейших, объемно-центрированных и примитивных. Каждая упаковка имеет свои стереохимические отличия, влияющие на возможности потенциального размещения внеупаковочных атомов – в зависимости от их совокупных размеров и характера химической связи. Именно конкретный набор компонентов задает геометрию упаковочной схемы. Очевидно, что в обозначенной группе халькогенидов $A_{2-n}B_nX$ ($X = S, Se, Te$; $B = Au, Ag, Cu$; $A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $0.5 \leq n \leq$

≤ 1.75) велико количество наборов компонентов и соответственно гибридных упаковочных схем. Для ознакомления с предлагаемыми принципами интерпретации структур выбраны Au, Ag-халькогениды натрия. Катион Na^+ в них ограничивается тетраэдрической или октаэдрической координацией по анионам X^{2-} и хорошо вписывается в схему как плотнейшей, так и объемно-центрированной упаковки. Обе они были предметом многих классических работ Н.В. Белова, что и повлияло на выбор тематики статьи, посвященной его памяти. Уместно сказать, что с данной проблематикой связаны и несколько совместных с Н.В. Беловым публикаций автора статьи, начиная с давней студенческой [3]. В [4, 5] с новых позиций рассмотрена объемно-центрированная матричная основа ряда структур и существенно расширены границы родственности плотноупакованных структур. Применение подобного подхода к анализу структур халькогенидов, в которых низкая координация Au(I) и Ag(I) является осложняющим фактором, – одна из основных задач данной работы.

СФЕНОИДАЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Подробная, богато иллюстрированная информация о сфеноидальном представлении кристаллических структур дана в [6]. Его сущность заключается в рассмотрении всего кристаллического пространства — с упаковочными атомами X в качестве реперных (матричных) — как совокупности *элементарных* отсеков. Такие элементарные “кирпичики” с вершинами в атомах X являются в общем случае замкнутыми четырехсторонниками и называются по Е.С. Фёдорову [7] сфеноидами — от греческого *сфен* (клин). По топологии сфеноид — это синоним тетраэдра. В кристаллохимической практике с термином “тетраэдр” обычно связывают конкретную координационную фигуру вокруг некоего центрального атома. Сфеноид — прежде всего универсальный строительный элемент кристаллического пространства, изначально полый четырехгранник. В структуре сфеноиды, индивидуально или группируясь посредством обобщения граней, составляют координационные полиэдры как внеупаковочных атомов, так и пустот-вакансий.

Сфеноидальное представление дает возможность с единых позиций подойти к анализу многих относительно равномерных распределений упаковочных атомов, в частности, наводя мосты между плотнейшей и объемно-центрированной упаковками. Плотнейшую упаковку обычно рассматривают как плотную без пропусков укладку полиэдрических ячеек — правильных октаэдров и двойного числа правильных тетраэдров. Объем октаэдра с ребром d в 4 раза превышает объем тетраэдра с тем же ребром. Однако двумя диагональными сечениями октаэдр разбивается на четыре тетраэдра (сфеноида) хотя и уродливой формы — с одним ребром $d\sqrt{2}$, в 1.414 раза большим пяти других — но с объемом, равным объему соседнего “стандартного” тетраэдра. И вся упаковка может быть выражена совокупностью только сфеноидов двух типов, причем на каждый упаковочный шар X приходится шесть сфеноидов. Такая же арифметика применима и к объемно-центрированной матрице, которая проще всего может быть представлена совокупностью тетрагонально сплюснутых октаэдров. Каждый октаэдр составлен четырьмя одинаковыми по форме тетрагональными тетраэдрами-сфеноидами (t) с двумя противолежащими ребрами длиной d и четырьмя укороченными до $0.866 d$. Как и в предыдущем случае, на один узловой атом X приходится 6 t . Такая инвентаризация, особенно полезная в применении к деформированным и гибридным упаковочным схемам, позволяет представить сложные полиэдры с координацией семь, восемь и более как конкретные комбинации сфеноидов, а также учесть “поштучно” все свободное пространство.

При сравнительном анализе схематизированных структур удобно опираться на стандартизованные одномерные ассоциаты сфеноидов, так называемые стержни, параллельная укладка которых целиком выполняет кристаллическое пространство. Ребра стержней — это узловые ряды упаковочных атомов X . Величина расстояния $X-X$ определяется содержимым, для халькогенидов она имеет характерные значения в диапазоне 4–5 Å. Торцевая конфигурация стержней — от квадратной до ромбической, но в ряде случаев, например в некоторых тригональных аспектах, удобно выделить тригонально-призматических стержней.

В зависимости от состава стержни могут иметь разное количество атомов X (“звеньев”) на трансляцию. Ребра стандартного (четырёхреберного) стержня обобщаются четырьмя смежными стержнями, и сфеноидальный состав одного звена — t_6X . В каждом стержне возможны разные варианты заполнения. Набор n -звенных стержней в качестве вторичных строительных единиц может служить основой описания структур и их систематизации. На рис. 1 представлены базисные стержневые фрагменты структур всех рассматриваемых халькогенидов.

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ БИНАРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Анализ структур тройных халькогенидов в ряду $\text{Na}_{2-n}(\text{Au,Ag})_n(\text{S,Se,Te})$ полезно начать с краткой характеристики крайних членов ряда — при $n = 0$ и $n = 2$. Они расположены в верхней половине таблицы, содержащей структурную информацию обо всех объектах анализа. Наряду с привычными графами даны кристаллохимические координационные формулы, информативная выгода использования которых несомненна; в тексте они не дублируются. Кроме того, каждое соединение снабжено такой важной характеристикой, как “объемный параметр” $V_N(\text{Å}^3)$ — объем структуры, нормализованный на один атом; он вычисляется делением объема элементарной ячейки на число N всех атомов в ней [8, 9].

Все три монохалькогенида натрия — Na_2S , Na_2Se и Na_2Te изоструктурны [10–12] и кристаллизуются в структурном типе антифлюорита. К нему, кстати, относятся и все халькогениды всех щелочных элементов, кроме цезия. Отметим, что для ионных составов $M_2^+X^{2-}$ при данной геометрии (координационная формула $M_2^{[4]}X^{(8)}$)¹ обеспечивается оптимальная сумма валентных усилий на анионе: $1/4 \times 8 = 2.0$. Структура Na_2S показана

¹ Здесь и далее в координационных формулах верхние индексы в квадратных скобках обозначают координационное число катионов, в круглых скобках — координационное число анионов.

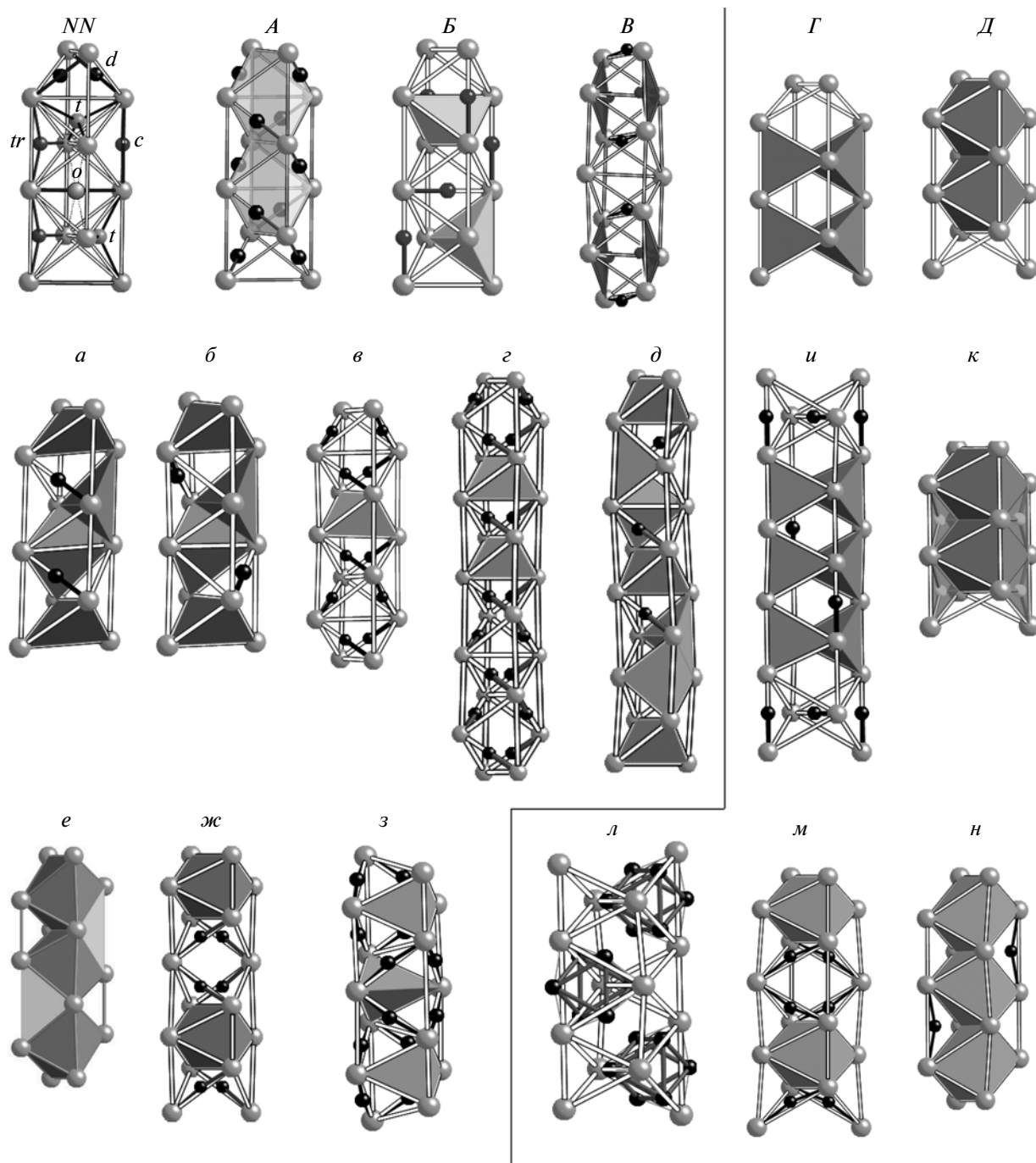


Рис. 1. Базисные стержни в рассматриваемых структурах. Прописными литерами обозначены стержни в крайних членах ряда $\text{Na}_2X - \text{Na}_{2-n}(\text{Au,Ag})_nX - (\text{Au,Ag})_2X$. NN – исходный стержень, с указанием основных типов позиций: *d* – линейная диагональная; *c* – линейная координатная; *o* – октаэдрическая как расширенный аналог *c*-позиции; *tr* – треугольная; *t* – тетраэдрические двух ориентаций. А – Au_2S ; Б – Ag_2S , аргентит; В – Ag_2S , акантит; Г – Na_2S ; Д – “ PbS ”; а – Na_3AuS_2 ; б, в – $\text{Na}_7\text{Au}_5\text{S}_6$; г, д – NaAuS ; е, ж, з – NaAuSe ; и – Na_3AgS_2 ; к – NaAuTe ; л, м, н – $\text{Na}_2\text{Ag}_6\text{S}_4$. В правой части расположены стержни из структур со схемой плотнейшей упаковки атомов X, остальные – из структур со схемой объемноцентрированной упаковки; внизу слева – промежуточная схема.

на рис. 2: а – фронтально, в гранецентрированном аспекте плотнейшей кубической упаковки (ПКУ), нормально к ребрам Na-тетраэдров; б – в направлении узловых рядов S–S, с которым совпадает направление ребер тетраэдров. В этом аспекте

структур с плотнейшей упаковкой атомов X, как правило, и оформляются их базисные стержни (ромбической конфигурации). Однозвенный антифлюоритовый стержень Na_2S дан на рис. 1Г. На рис. 1Д показан его аналог с комплементарным

Структурные характеристики халькогенидов $\text{Na}_{2-n}(\text{Au,Ag})_n(\text{S,Se,Te})$; $0 \leq n \leq 2$

Соединение	Параметры ячейки (Å, град)			Пространственная группа	$V_N, \text{Å}^3$	Координационная формула	Схема анионной упаковки, Na-полиэдрические и Au,Ag-халькогенидные мотивы	Литература
	<i>a</i>	<i>b, β</i>	<i>c</i>					
Na_2S	6.5373			$Fm\bar{3}m$	23.3	$\text{Na}_2^{[4]}\text{S}^{(8)}$	ПКУ, Na в <i>T</i> -тетраэдрах (тип антифлюорита)	[10]
Na_2Se	6.825			$Fm\bar{3}m$	26.5	$\text{Na}_2^{[4]}\text{Se}^{(8)}$	ПКУ, Na в <i>T</i> -тетраэдрах (тип антифлюорита)	[11]
Na_2Te	7.294			$Fm\bar{3}m$	32.3	$\text{Na}_2^{[4]}\text{Te}^{(8)}$	ПКУ, Na в <i>T</i> -тетраэдрах (тип антифлюорита)	[12]
Au_2S	5.0206			$Pn\bar{3}m$	21.1	$\text{Au}_2^{[2]}\text{S}^{(4)}$	ОЦК, Au на середине объемных диагоналей куба, тип куприта (Cu_2O)	[13]
Ag_2S -β аргентит	4.860			$Im\bar{3}m$	19.1	$\sim\text{Ag}^{[4]}\text{Ag}^{[2]}\text{S}^{(6)}$	ОЦК, Ag в <i>t</i> -тетраэдрах и на координатных S—S отрезках (статистически)	[15]
Ag_2S акантит	4.231	6.93, 129.48	9.526	$P2_1/c$	18.0	$\text{Ag}^{[3]}\text{Ag}^{[2]}\text{S}^{(5)}$	ОЦК, Ag при координатных S—S отрезках и вблизи треугольных граней	[16]
Na_3AgS_2	6.380	12.581	6.896	$Ibam$	23.1	$\text{Na}_3^{[4]}\text{Ag}^{[2]}\text{S}_2^{(7)}$	ПКУ; Na в <i>T</i> -тетраэдрах, в 1/4 <i>T</i> (на <i>транс</i> -ребрах) гантели AgS_2	[18]
Na_3AuS_2	7.623		16.672	$R\bar{3}c$	23.3	$\text{Na}_3^{[4]}\text{Au}^{[2]}\text{S}_2^{(7)}$	ОЦК ^{rh} , Na в <i>t</i> -тетраэдрах, гантели AuS_2 на диагонали “куба” (ромбоэдра)	[19]
$\text{Na}_7\text{Au}_5\text{S}_6$	10.424	7.024	22.270	$Pbcn$	22.7	$\text{Na}_7^{[4]}\text{Au}_5^{[2]}\text{S}_2^{(7)}\text{S}_4^{(6)}$	ОЦК; трех-этажные пакеты из Na в <i>t</i> -тетраэдрах; Au_4S_4 цепи и AuS_2 гантели	[23]
NaAuS	14.658	21.043	7.118	$Ccca$	22.9	$\text{Na}^{[4]}\text{Au}^{[2]}\text{S}^{(6)}$	ОЦК, этажи Na^t -тетраэдров и слои из переплетающихся цепей Au_8S_8	[22]
NaAuSe	9.772		11.469	$I4_1/amd$	22.8	$\text{Na}_2^{[6]}\text{Na}_2^{[4]}\text{Au}_4^{[2]}\text{Se}_4^{(7)}$	ОЦК ^{or} , Na-октаэдры и тетраэдры, кольцевой $[\text{Au}_4\text{Se}_4]$ кластер в <i>t</i> -пустоте	[24]
NaAuTe	4.567		8.483	$P6_3/mmc$	25.6	$\text{Na}^{[6]}\text{Au}^{[3]}\text{Te}^{(9)}$	ПГУ, Na-октаэдры по схеме пирротина (FeS), $\text{Au}^{[3]}\text{Te}$ сетка; тип Ni_2In	[25]
NaAg_3S_2	12.358			$Fd\bar{3}m$	19.7	$\text{Na}_2^{[6]}\text{Ag}_6^{[2]}\text{S}_4^{[6]}$	ПКУ, тиошпинель с Na в октаэдрах и кластером $[\text{Ag}_6^{[2]}\text{S}_4]$ в <i>T</i> -пустоте	[26]

Примечание. ПКУ — плотнейшая кубическая упаковка; ПГУ — плотнейшая гексагональная упаковка; ОЦК — объемно-центрированная упаковка (с индексом *rh* или *or* — деформированная ромбоэдрически или ортогонально).

октаэдрическим наполнением. Расстояния S—S в Na_2S равны 4.62 Å при Na—S 2.83 Å.

Из халькогенидов Au(I) известен только сульфид — Au_2S . Его структура [13] — четыре объемно-центрированные кубические ячейки (ОЦК) — представлена на рис. 3а. В ячейке со стороной 5.02 Å катионы Au^+ расположены коллинеарно на половине диагональных рядов S—S (*d*-позиция на рис. 1NN) с расстояниями 4.35 Å, окружая анионы S^{2-} по тетраэдру. Это структурный тип куприта Cu_2O , в котором любят выделять два взаимопроницающих тетраэдрических каркаса из OCu_4 -тетраэдров (антикristобалитовых) [14]. Однозвенный базисный стержень Au_2S дан на рис. 1А; для

лучшего восприятия в нем условно тонированы октаэдрические пустоты.

Для сульфида Ag(I) укажем две полиморфные модификации. Выше 173°C это кубический аргентит Ag_2S [15], его структура представлена на рис. 3б. В ячейке ОЦК со стороной 4.86 Å катионы Ag^+ расположены статистически в двух позициях: внутри *t*-сфеноидов с расстояниями Ag—S 2.72 Å и в узловых S—S рядах координатных направлений (*c*-позиция на рис. 1NN) с расстояниями, равными половине величины параметра *a*: $4.86/2 = 2.43$ Å. Аргентитовый базисный стержень — локальный, выделенный из статистической картины, — дан на рис. 1Б.

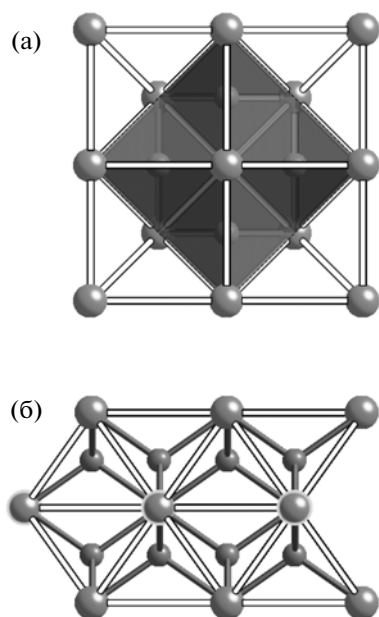


Рис. 2. Кристаллическая структура Na_2S в проекциях [001] (а) и [110] (б).

При 173°C аргентит переходит в упорядоченную моноклинную форму – акантит. В его структуре [16] сохранена несколько искаженная схема упаковки ОЦК. Так, квадраты сеток деформированы на $2^\circ\text{--}4^\circ$ (рис. 4) и объемный параметр V_N уменьшен на 1.1 \AA^3 (таблица). В результате оба сорта катионов Ag^+ оказались сдвинутыми: из тетраэдров к одной из граней (*tr*-позиция на рис. 1NN, три $\text{Ag}\text{--S}$ в интервале $2.49\text{--}2.60 \text{ \AA}$), а из отрезков $\text{S}\text{--S}$, сокращенных с 4.86 до 4.77 \AA , в угловую конфигурацию (*c'*-позиция, угол $\text{S}\text{--Ag}\text{--S}$ 157.8°). Базисный стержень акантита представлен на рис. 1В.

Хотя селенид серебра Ag_2Se не присутствует как компонент в ряду натриевых халькогенидов, интересно сопоставить его с Ag_2S -акантитом. В структуре Ag_2Se (минерал науманнит [17]) та же схема упаковки ОЦК, но выровненная за счет повышения моноклинной симметрии до ромбической (пр. гр. $P2_12_12_1$). Se^{2-} почти на 8% крупнее S^{2-} , и смена серной основы на селеновую приводит как к увеличению объемного параметра соединения V_N на 1.8 \AA^3 , так и к увеличению окружения Ag^+ . Координационная формула науманнита $\text{Ag}^{[4]}\text{Ag}^{[3]}\text{Se}^{(7)}$.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТРОЙНЫХ $\text{Na}, \text{Au}, \text{Ag}$ -ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Как следует из материала предыдущего раздела, в строении каждого бинарного компонента данного тройного ряда имеются свои особенно-

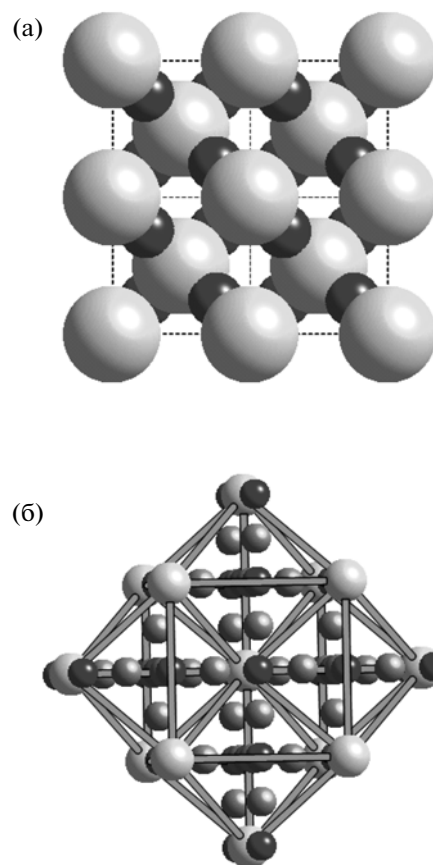


Рис. 3. Кристаллические структуры Au_2S (а) и $\text{Ag}_2\text{S}\text{-}\beta$ (аргентит) (б).

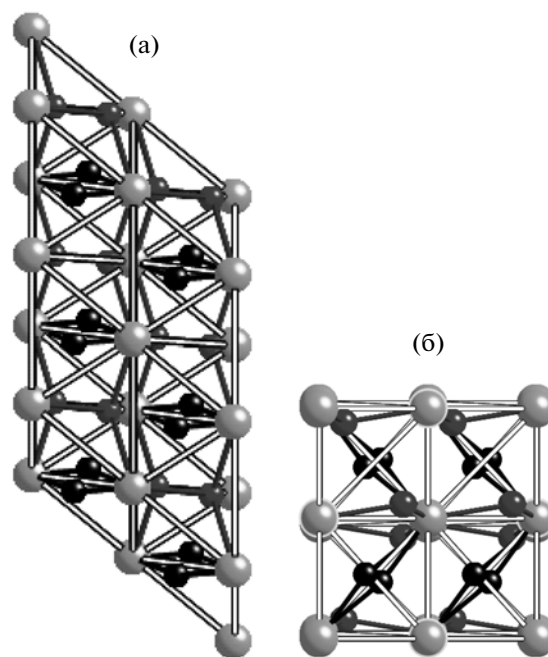


Рис. 4. Кристаллическая структура акантита Ag_2S : проекция вдоль оси b , ось c вертикальна (а); торцы четырех базисных стержней в проекции [001] (б).

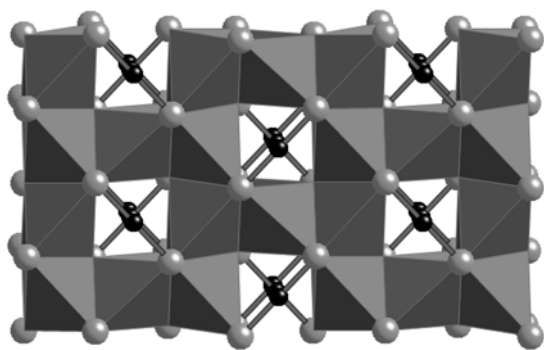


Рис. 5. Кристаллическая структура Na_3AgS_2 вдоль оси c ; ось b – направление базисных стержней – горизонтальна.

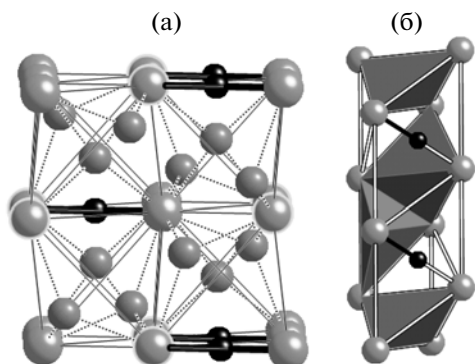


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры Na_3AuS_2 : а – торцы четырех базисных стержней; б – один двухзвенный стержень (вид сбоку).

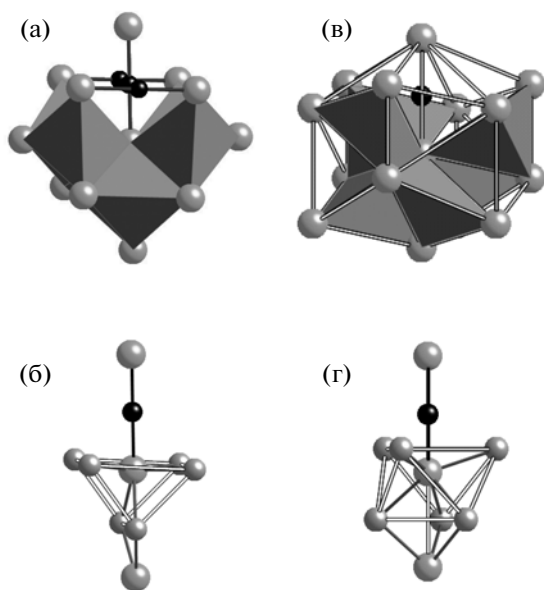


Рис. 7. Координационное окружение атома S в ПКУ-структуре Na_3AgS_2 (а, б) и в ромбоэдрически искаженной ОЦК-структуре Na_3AuS_2 (в, г).

сти. Это, прежде всего, разные схемы упаковки X^{2-} , а также выбор двухкоординированными атомами Au^{2+} и Ag^{2+} разных позиций в рамках одной и той же схемы: соответственно d - или c -позиций. Здесь сказывается разница в размерах и характере связи линейных ассоциатов $X\text{—Au—X}$ и $X\text{—Ag—X}$. Ниже делается попытка интерпретации в едином ключе структурного результата взаимного влияния компонентов в зависимости от их соотношения. В нашей подборке соотношение $\text{Na}_2X:(\text{Au,Ag})_2X$ лежит в диапазоне от 3:1 до 1:3.

Структура Na_3AgS_2 [18] (рис. 5) – производная от структуры Na_2S . В ней в одной четверти лент из реберносвязанных тетраэдров вместо катионов Na^+ находятся катионы Ag^+ , смещенные в противоположные перекрестно ориентированные ребра. Эти ребра локально увеличены от 4.62 до 4.74 Å – типичной величины для “гантели” S—Ag—S . Величина ребер Na -тетраэдров (при Na—S 2.73–2.87 Å) варьирует в пределах 4.39–4.86 Å, в среднем, оставаясь меньше, чем у Na_2S ; это отражается на уменьшенной на 0.2 Å³ величине объемного параметра V_N . Соотношение размеров узловых сеток соответствует вытянутой вдоль оси c метрике ГЦК: 1.56 по сравнению с 1.414 у Na_2S . Базисный четырехзвенный стержень структуры показан на рис. 1и.

Структура тиаурата натрия Na_3AuS_2 [19] (рис. 6), принципиально иная по схеме упаковки атомов S (искаженная ОЦК), чем структура изоформульного тиаургантата (искаженная ПКУ). Как показано выше, гантели S—Ag—S вписываются в ПКУ-матрицу Na_2S с некоторым “двумерно распирающим” эффектом. Меньшие по размеру гантели S—Au—S не могут оказать такого действия, и в рамках ПКУ совместная структура не реализуется. Однако при взаимодействии с масштабно уменьшенной Li_2S -основой (Li—S 2.49 Å, S—S 4.07 Å) гантели S—Au—S оказывают нужный распирающий эффект, и тиаурат лития Li_3AuS_2 [20] изоструктурен Na_3AgS_2 . Но в натриевой композиции $3\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Au}_2\text{S}$ видим иной стабилизирующий механизм с одномерно направленным деформационным эффектом, и осуществляется он в рамках ОЦК-схемы. В ПКУ-структуре продолжением гантелей S—Ag—S (4.74 Å) являются ребра, общие двум Na -тетраэдрам (4.39 Å) (рис. 5 и 7а). Относительно атомов Na атом S находится в широкой грани тригональной призмы как половины исходного куба (рис. 7б). В ОЦК-структуре гантели S—Au—S (4.60 Å), располагаясь на половине объемной диагонали центрированного “кубика”, опираются на ребра, общие трем тетраэдрам и потому сильно укороченные (3.74 Å) (рис. 7в). В результате укорочения диагонали “кубик” деформирован в ромбоэдр с тупым углом: $a_{rh} = 5.205$ Å, $\alpha = 94.16^\circ$. Отметим, что при $\alpha = 90.0^\circ$ величина

диагонали возросла бы с 8.34 до 9.02 Å. Координация атома S по Na — октаэдр (рис. 7в), и это придает данной гантельной конструкции определенную подвижность.

В структурах с ромбоэдрическими субъядерками возможно выделение базисных стержней вдоль тройной оси — колонок из скошенных тригональных призм, где каждая призма содержит три сфеноида. Примерами такой интерпретации могут служить структуры хизлевудита Ni_3S_2 и пираргирита Ag_3SbS_3 [4, 21]. В Na_3AuS_2 оформлен стержень четырехугольной конфигурации, общей для данной подборки (рис. 1а, 7б). В отличие от ПКУ, где форма Na-тетраэдров близка к правильной, а их реберно-реберная ориентация в стержне совпадает только с одним координатным направлением, в данном ОЦК-стержне Na-тетраэдры, во-первых, сильно искажены (S—S в интервале 3.74–5.21 Å при Na—S 2.84–2.91 Å, углы S—Na—S от 82° до 130°), а во-вторых, они ориентированы в двухзвенном стержне по трем координатным направлениям.

Понятно, что при возрастании в составе тройных халькогенидов количества компонента $(\text{Au}, \text{Ag})_2^{[2]} X$ должна увеличиваться степень его ассоциированности. С появлением анионов X^{2-} , связанных с двумя или более $(\text{Au}, \text{Ag})^{[2]}$, меняется арифметика суммы валентных усилий на них и геометрия их координационного окружения. Для сульфидов и селенидов натрия и золота с соотношением Na:Au = 1:1 характерны цепочечные или кольцевые ассоциаты $(\text{Au}^{[2]}-X)_n$.

В ромбической структуре NaAuS [22] (рис. 8а и 8б) радикал $(\text{Au}^{[2]}-\text{S})_n^{n-}$ одномерный, цепочечного типа. В нем каждый анион S^{2-} за счет двух связей Au—S насыщен наполовину, и для оптимального баланса валентных усилий требуются еще четыре связи от $\text{Na}^{[4]}$ в тетрадрах: $1.0 = 1/4 \times 4$. Нужная Na,Au,S-композиция реализуется в схеме ОЦК с типичным расположением Na в сфеноидах трех ориентаций и Au на объемных диагоналях кубических субъядер — в *d*-позициях. Но согласование двух мотивов достигается лишь в ячейке с 32 формульными единицами NaAuS, в поэтажно организованной структуре (рис. 8а). Базисные стержни в ней — четырехзвенные, двух сортов (рис. 1г, 1д). Две цепи (Au—S) образуют участок двойной спирали в пустой (от натрия) половине “своих” стержней. Но во второй половине располагаются два Na-тетраэдра (рис. 1д), и цепи, огибая их, переходят в смежные стержни (причем в два разных) с тем, чтобы потом обоим вернуться в “свой” стержень. В результате цепи с составом (Au_8S_8) на трансляцию $b = 21.043$ Å причудливо переплетаются, образуя слой-сетку проволочного типа (по [22] “Chicken-Wire-Like”). Некоторую напряженность мотива отражают числовые ха-

рактеристики цепей: при типичных расстояниях Au—S в диапазоне 2.30–2.32 Å большинство связей S—Au—S неколлинеарны, значения углов S—Au—S уменьшены со 180° до 171°–171.5°.

Со строением NaAuS интересно сравнить строение его предшественника в ряду — $\text{Na}_7\text{Au}_5\text{S}_6$. По стехиометрическому соотношению $\text{Na}_2\text{S}:\text{Au}_2\text{S}$ он промежуточен между Na_3AuS_2 (с гантелями AuS_2) и NaAuS (с цепями AuS), и структура $\text{Na}_7\text{Au}_5\text{S}_6$ [23] (рис. 8в, 8г), по основным характеристикам гибридна: в ней при общей для трех структур ОЦК-упаковке содержатся оба типа Au,S-радикалов — и гантели, и цепи. Другие отличия $\text{Na}_7\text{Au}_5\text{S}_6$ от NaAuS (= $\text{Na}_6\text{Au}_6\text{S}_6$): соотношение этажей (Na_3S_2) и $(\text{Au}_4\text{NaS}_2)$ не 1:1, а 2:1 — с оформлением в трехэтажные пакеты; стержни не четырехзвенные, а двухзвенные (как в Na_3AuS_2), разница хорошо видна на торцевых проекциях — рис. 8в и 8г; цепи (Au—S) в двухзвенных стержнях (NaAu_3S_2), смещаясь на Na-участке в смежные стержни, уже “не успевают” вернуться в свои и тянутся вдоль направлений [110] и $[1\bar{1}0]$, переплетаясь не столь эффектно, как в NaAuS. Базисные стержни показаны на рис. 1б и 1в.

На примере структур изоформульных Na,Au-халькогенидов с простой стехиометрией — NaAuS—NaAuSe—NaAuTe — можно увидеть влияние различий в свойствах анионов S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} при взаимодействии их с двумя компонентами. Так, восьмипроцентная разница в размерах Se^{2-} и S^{2-} , не повлиявшая на изоструктурность Na_2Se и Na_2S , стала причиной резких различий в структурах NaAuS и NaAuSe [24]. Формальные признаки заключаются не только в разной симметрии, но и в разном AuX-мотиве и в разной координации Na (таблица). При этом значения объемных параметров V_N в сульфиде и селениде практически одинаковы; понижение его в селениде можно объяснить большей координацией Na, что закономерно и легко показывается на любых полиморфах с изменением координации. Одно из главных визуальных отличий, связанных с наличием в NaAuSe натрия в октаэдрах, — изменение торцевой конфигурации базисных стержней (сравните рис. 8б и 9а). Часть стержней имеет ромбическую форму, что характерно для схем ПКУ-упаковки. Действительно, общая схема упаковочной Se-матрицы в структуре NaAuSe имеет переходный характер от ОЦК к ПКУ: в идеальной ОЦК ($X^{[8+6]}$) и *c/a* 1.0, в ПКУ ($X^{[12]}$) и *c/a* 1.414, здесь $\text{Se}^{[11]}$ (в диапазоне 4.16–4.89 Å) и промежуточное значение *c/a* — 1.174.

Основной причиной изменения структурного типа NaAuSe следует считать несоразмерность цепочечного мотива $(\text{Au}^{[2]}-\text{Se})_n^{n-}$ и $\text{Na}^{[4]}$ в рамках правильной, масштабно расширенной селеновой ОЦК-матрицы. В NaAuS в “золотом” стержне

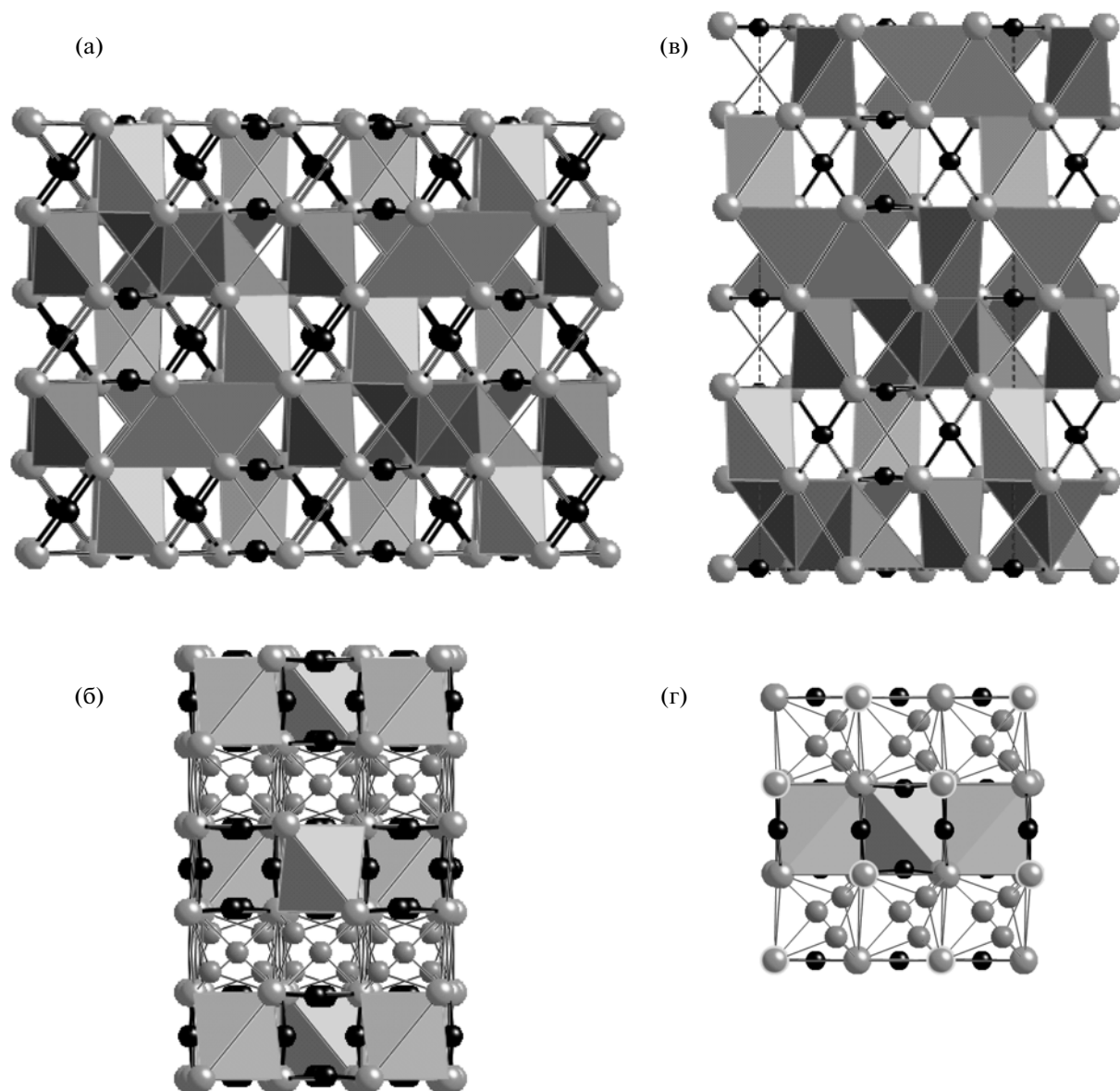


Рис. 8. Кристаллические структуры NaAuS (а, б) и Na₇Au₅S₆ (в, г); а – проекция [001] ($c = 7.118 \text{ \AA}$), ось b – направление базисных стержней – горизонтальна. Чередование этажей с Au₈S₈-цепями вокруг пары одиночных Na-тетраэдров и этажей реберно связанных Na-тетраэдров трех ориентаций; б – проекция вдоль оси b – торцы четырехзвенных стержней двух сортов; в – проекция [010] ($b = 7.024 \text{ \AA}$), ось a – направление базисных стержней – горизонтальна, два трехэтажных пакета на c -период – с Au₄S₄-цепями в центральном этаже и гантелями AuS₂ на стыке пакетов; г – один трехэтажный пакет в проекции вдоль оси a – торцы двухзвенных стержней двух сортов.

(рис. 1г) имеется участок двойной спирали из цепей (Au–S) с атомами Au на четырех наклонных *транс*-ребрах “пустого” октаэдра. В NaAuSe обе цепи разорваны, и обрывки связаны в восьми-членные кольца (Au₄Se₄)⁴⁻, причем атомы Au располагаются теперь на четырех *цис*-ребрах одного тетраэдра-сфеноида (рис. 1з). Отсюда непривычная V-образная конфигурация таких колец; углы Se–Au–Se равны 168.3° при длинах связей Au–Se 2.46 Å. Au₄-сфеноиды укрупнены относительно оппозитных сфеноидов, которые заняты теперь катионами Na⁺. В результате такого уплотнения

стержни стали равномерно-компактными, и на трансляции в два звена сконцентрирован состав четырехзвенного стержня NaAuS: NaAu₄Se + Au₄NaSe = Na₂Au₈Se₂ (для простоты все атомы Au на общих стенках отнесены к данному стержню). Зато состав смежных стержней с общими стенками всего лишь Na⁶Se₂ (рис. 1ж). Кажущееся огромным различие описанных фрагментов двух структур сглаживается, если учесть, что в NaAuS стержни уложены так, что состав их смежных двухзвенных участков тоже неравноценен: в одном все атомы Au, в другом лишь два Na⁴.

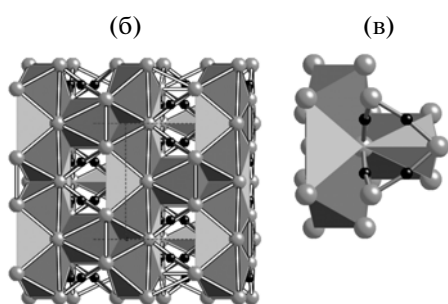
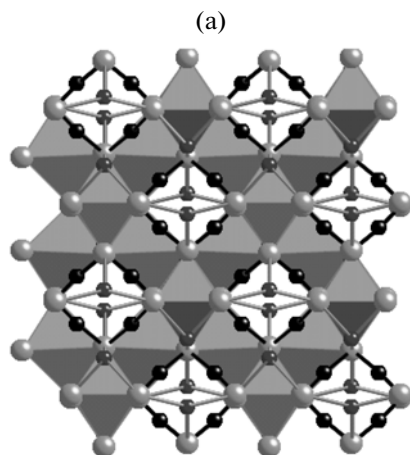


Рис. 9. Кристаллическая структура NaAuSe: а – проекция вдоль оси $a = 9.772 \text{ \AA}$; торцы двухзвенных стержней трех сортов; б – один (110) этаж из Na-полиэдров как укладка стержней двух сортов (рис. 1е и 1ж); в – координационное окружение аниона Se^{2-} .

Третий тип базисных стержней в NaAuSe – плотный натриевый – также существенно отличен от такого в NaAuS (рис. 1е, 1д). Его состав ($\text{Na}_2^{[6]}\text{Na}_2^{[4]}\text{Se}_2$), он является основным в этажах, которые можно выделить в каркасном мотиве шпинелевого типа (рис. 9б). Это этажи из Na-октаэдров с 1/4 вакантных позиций, но заполненные линейки октаэдров усилены включением Na-тетраэдра, в результате чего узловой Se^{2-} получает дополнительные связи. На рис. 9в показано координационное окружение такого Se^{2-} – две связи от $\text{Au}^{[2]}$, три от $\text{Na}^{[6]}$ и две от $\text{Na}^{[4]}$. Итоговая сумма валентных усилий: $1/2 \times 2 + 1/6 \times 3 + 1/4 \times 2 = 2.0$.

В NaAuTe с объемистой анионной Te^{2-} -основой проблема соразмерности Na- и Au-компонентов решена кардинально иным способом – увеличением степени ассоциированности Au-компонента с образованием двумерного мотива за счет редкой для Au^{1+} тройной координации. Структура NaAuTe [25] приведена на рис. 10. Анионы Te^{2-} расположены по схеме двухслойной плотнейшей упаковки, катионы натрия занимают все октаэдрические пустоты, а $\text{Au}^{[3]}$ – общие грани тетраэдрических пустот, формирующие плоскую сетку. По общей топологии ее следует отне-

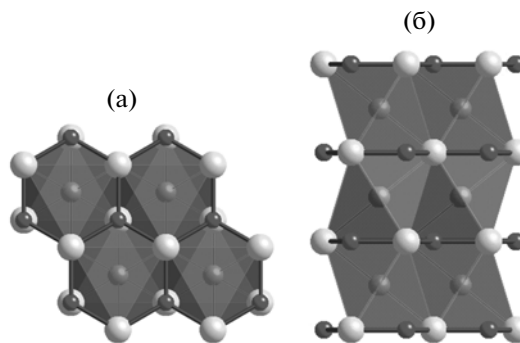


Рис. 10. Кристаллическая структура NaAuTe: а – проекция вдоль оси c ; б – проекция вдоль оси $a = 4.567 \text{ \AA}$; торцы однозвенных стержней.

сти к структурному типу Ni_2In , входящему в учебный набор как фаза внедрения в структуру NiAs (или FeS, пирротин). В соответствии с большей координацией катионов в NaAuTe и у аниона Te координационное число больше, чем в предыдущих изоформульных халькогенидах (координационные формулы в таблице). Сумма валентных усилий: $1/3 \times 3 + 1/6 \times 6 = 2.0$. Расстояния Te–Te 4.57 и 5.00 \AA , Na–Te 3.38 \AA , Au–Te 2.64 \AA . Базисный стержень дан на рис. 1к.

Последний в подборке Na,(Au,Ag)-халькогенидов – NaAg_3S_2 . Доля Ag-компонента в нем в 3 раза превышает долю натриевого, и высокая степень его связности выразилась в образовании кластера $(\text{Ag}_6\text{S}_4)^{2-}$ [26]. Это правильный тетраэдр S_4 с атомами Ag вблизи всех его ребер, т.е. в угловой конфигурации (углы S–Ag–S 158.5°, расстояния S–S 4.83 \AA , Ag–S 2.46 \AA). Иначе говоря, это октаэдрический кластер Ag_6 (Ag–Ag 3.065 \AA), вписанный в S_4 -тетраэдр (рис. 11в). Анионы S^{2-} в кластере связаны с тремя катионами $\text{Ag}^{[2]}$, и до балансовой суммы валентных усилий не достает лишь по +0.5 заряда. Простое решение данной архитектурно-зарядовой задачи при данной стехиометрии – окружение каждой S-вершины тетраэдра тройками катионов Na^+ в шестерной координации: $1/6 \times 3 = 0.5$ (рис. 11б, 11г). В результате композиция реализуется в классическом структурном типе шпинели (тиошпинели) $A_2^{[6o]}B^{[4t]}X_4$. В упаковочной схеме ПКУ атомы Na располагаются в октаэдрах – поэтажно с соотношением занятых и пустых 3:1 и 1:3, а кластерные группы Ag_6 – в укрупненных (относительно октаэдрических пустот) тетраэдрах разреженного этажа (рис. 11б). На рис. 11а показана проекция [110], на которой можно видеть торцы базисных стержней трех типов. Все они ромбической формы, поскольку вписаны в неискаженную схему ПКУ. В профильном аспекте эти двухзвенные стержни даны на рис. 1л, 1м, 1н.

При интерпретации структур в сфероидальном представлении неожиданно проявились

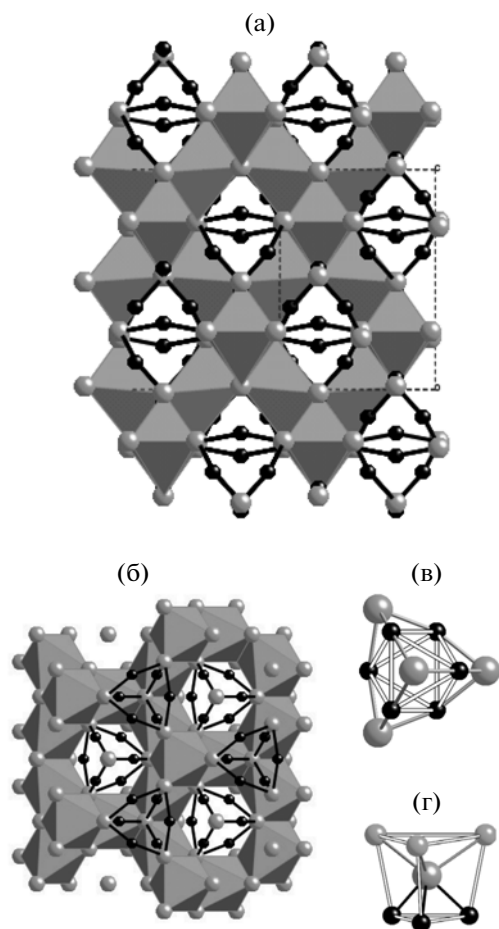


Рис. 11. Кристаллическая структура NaAg_3S_2 : а – проекция вдоль $[110]$: торцы двухзвенных стержней трех сортов (с трансляцией 8.74 \AA); б – вырезка из ПКУ вдоль $[111]$: два шпинелевых этажа; в – кластер (Ag_6S_4); г – координационное окружение аниона S^{2-} .

сходные черты в организации таких разных по составу халькогенидов, как NaAg_3S_2 и NaAuSe (рис. 11а, 9а). Упаковочная основа в обеих структурах – ПКУ, хотя в селениде она сильно деформирована в направлении ОЦК-схемы. Приведение соединений к изоформальному виду $\text{Na}_4\text{Ag}_{12}\text{S}_8$ и $\text{Na}_8\text{Au}_8\text{Se}_8$ и обозначение островных Ag, Au-мотивов $\text{Na}_4(\text{Ag}_6\text{S}_4)_2$ и $\text{Na}_8(\text{Au}_4\text{Se}_4)_2$ позволяет выделить и сопоставить сходные базисные стержни. Это одинаковые стержни (рис. 1м, 1ж) – по два из четырех в обоих наборах; это стержни (рис. 1н, 1е) – второй усилен двумя дополнительными Na^{4+} ; и стержни (рис. 1л, 1з) – оба с островными Ag_6 - или Au_4 -группами, вписанными в тетраэдр, только в рис. 1з меньшая группа дополнена Na^{4+} .

Изложенный материал по особенностям строения небольшой группы Au, Ag-халькогенидов оставляет в стороне многие аспекты их сравнительного анализа. Однако применение сфероидального представления к описанию структур и выявлению родственных соотношений, по наше-

му мнению, показывает новые возможности в кристаллохимическом и кристаллогеометрическом анализе неорганических соединений, структуры которых характеризуются относительно равномерным распределением атомов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00483).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стародуб В.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 883.
2. Makovicky E. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 403.
3. Бакакин В.В., Белов Н.В. // Кристаллография 1956. Т. 1. С. 491.
4. Бакакин В.В., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 1329.
5. Белов Н.В., Бакакин В.В., Харитонов Ю.А. // Минералог. сб. Львов. ун-та. 1980. № 34. Вып. 2. С. 6.
6. Бакакин В.В. // Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1985. С. 7.
7. Фёдоров Е.С. Начала учения о фигурах. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 410 с.
8. Bakakin V.V., Balko V.P., Seryotkin Yu.V. // Zeolite'97, 5th International Conf., Ischia, Naples, Italy. 1997. Abstracts. P. 47.
9. Бакакин В.В., Серёткин Ю.В. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. Приложение С. 123.
10. Berthelville B., Loyv D., Bill H., Kubel F. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. P. 1569.
11. Bonneau P.R., Jarvis R.F.jr., Kaner R.B. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 2127.
12. Финогенова В.К., Поповкин Б.А., Новосёлова А.В. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 749.
13. Ishikawa K., Isonaga T., Wakita S., Suzuki Y. // Solid State Ionics 1995. V. 79. P. 60.
14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 407с.
15. Cava R.J., Reidinger F., Wuensch B.J. // J. Solid State Chem. 1980. V. 31. P. 69.
16. Sadanaga R., Sueno S. // Mineral. J. Jpn 1967. V. 5. P. 124.
17. Wiegers G.A. // Am. Miner. 1971. V. 56. P. 1882.
18. Klepp K.O., Bronger W.J. // Less-Common Met. 1985. V. 106. P. 95.
19. Klepp K.O., Bronger W. // J. Less-Common Met. 1987. V. 132. P. 173.
20. Buehrer W., Altorfer F., Mesot J. et al. // J. Physics: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 1055.
21. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 208 с.
22. Axtell E.A., Liao Ju-Hsiou, Kanatzidis M.G. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5583.
23. Klepp K.O., Brunnbauer G. // J. Alloys Comp. 1992. V. 183. P. 252.
24. Klepp K.O. // J. Alloys Comp. 1996. V. 234. P. 199.
25. Bronger W., Kathage H.U. // J. Alloys Comp. 1992. V. 184. P. 87.
26. Huster J., Bonsmann B., Bronger W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1993. Bd. 619. S. 70.