

Ю.В. Ворошилов¹, М.В. Поторій¹, П.М. Милян², Ж.І. Милян²

Кристалохімічний аналіз потрійних фаз у системах Me-P-S(Se), ДЕ Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb

¹ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, пл. Народна,3;

²НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46,
тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: pet-milyan@yandex.ru;

Проаналізовано кристалічні структури тернарних тіо(селено)гіподифосфатів металів I-IV груп Періодичної системи Д.І.Менделєєва. На основі міжатомних віддалей у структурах бінарних і тернарних сполук описано типи хімічних зв'язків у досліджених фазах.

Ключові слова: потрійні сполуки, кристалохімічні параметри, структурні характеристики.

Стаття постуила до редакції 21.04.2016.; прийнята до друку 30.08.2016.

Вступ

Сукупність фізико-хімічних властивостей речовин визначаються природою міжатомних сил зв'язку. Домінуючий тип хімічного зв'язку у значній мірі обумовлений кристалізацією речовини в тій чи іншій структурі. Тому систематичне дослідження фізико-хімічних властивостей речовин, об'єднаних за ознакою спільності домінуючого типу зв'язку і структури, має особливе значення для виявлення загальних закономірностей між цими властивостями та природою хімічного зв'язку.

Для аналізу кристалохімічних закономірностей тернарних сполук у табл. 1 приведені кристалоструктурні дані досліджених фосфоровмісних халькогенідів. Як видно з табл. 1, кристалохімія сполук в системах Me-P-S(Se) досить різноманітна, на що вказує існування солей широкої групи тіо(селено)кислот. Їх можна розділити на ортофосфати, гіподифосфати, метафосфати та піродифосфати.

I. Результати та їх обговорення

Основними координаційними багатогранниками для атомів фосфору і металів, за винятком середніх (In, Sb) і важких (Tl, Pb, Bi), є тетраедри від майже правильних до значно спотворених в залежності від різниці електровід'ємностей між катіонами. Фосфор в усіх сполуках (за винятком $\text{In}_3\text{P}_2\text{S}_3$) виконує роль різнозарядного катіону. Співставляючи між собою міжатомні віддалі (МВ) катіон-халькоген в

структурах із сумами ковалентних та іонних радіусів компонентів (табл. 2), легко переконатись в тому, що в більшості обговорюваних сполук зв'язок носить змішаний іонно-ковалентний характер із збільшенням частки металічної компоненти у фосфороселенідів. Якщо проаналізувати табл. 3, у якій приведені міжатомні віддалі в бінарних сполуках при взаємодії, між якими реалізуються потрійні фази [1, 2], неважко переконатись в тому, що у халькогенідах фосфору, міді, срібла, цинку, кадмію, ртуті, галію та індію, зв'язок практично ковалентний. Проте, починаючи з селенідів індію, значну роль поступово підвищуючись відіграє уже іонна складова. Це пояснюється наявністю неподілених електронних пар у талію та елементів четвертої і п'ятої груп, завдяки чому у своїх сполуках вони можуть виконувати роль катіонів в двох степенях окислення, що і проявляється в двох різних значеннях міжатомних віддалей для структур сполук із талієм, германієм, оловом, сурмою та вісмутом. Свинець в халькогенідах практично завжди двохвалентний і зв'язаний з атомами халькогенідів майже повністю іонними силами.

При переході від бінарних сполук до тернарних із взаємозаміщеними атомами металів, які містять одні і ті ж фосфор і халькоген, міжатомні віддалі Me-X значно розминаються (табл. 4). Це пояснюється впливом фосфору, який не може вписуватись у структурі потрійної сполуки аналогічним металу партнером, не дивлячись на свою роль катіона. Дійсно, як видно з табл. 4, межі міжатомних віддалей в структур, як сульфідів, так і селенідів, зміщені переважно в більшу сторону, що говорить про значне спотворення координаційних поліедрів при переході

Table 1

Crystal structure data for the ternary compounds in the Me-P-S (Se) systems

№ п/п	Формула сполуки	Просторова група	Параметри комірки, Å			β, град.	Z	V, Å ³
			a	b	c			
1.	Cu ₇ PS ₆ *	P2 ₁ 3	9,697	-	-	-	4	912
2.	Cu ₃ PS ₄ *	Rmn2 ₁	7,296	6,319	6,072	-	2	277
3.	Cu ₂ P ₂ S ₆	структура не досліджена						
4.	CuPS*	кубічна	9,70	-	-	-	24	913
5.	Cu ₇ PSe ₆ *	P2 ₁ 3	10,116	-	-	-	4	1035
6.	Cu ₃ PSe ₄ *	Rmn2 ₁	7,685	6,600	6,382	-	2	327
7.	CuPSe*	кубічна	10,15	-	-	-	12	1046
8.	Ag ₇ PS ₆	P2 ₁ 3	10,397	-	-	-	4	1124
			10,486	-	-	-	4	1153
9.	Ag ₄ P ₂ S ₆	P2 ₁ /m	6,522	19,616	11,797	93,58	6	1506
10.	Ag ₂ P ₂ S ₆	B2/m	11,210	6,731	6,998	126,84	2	423
11.	Ag ₄ P ₂ S ₇	B21/b	10,778	16,211	6,534	106,8	4	1093
12.	Ag ₇ PSe ₆ *	P2 ₁ 3 F43m	10,785	-	-	-	4	1255
			10,859	-	-	-	4	1280
13.	Ag ₂ P ₂ Se ₆ *	ромбічна	11,63	14,15	6,659	-	8	1096
14.	Ag ₄ P ₂ Se ₆ *	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	11,597	14,169	6,585	-	4	1082
15.	Zn ₂ P ₂ S ₆ *	C2/m	5,96	10,28	6,73	107,1	2	394
16.	Zn ₃ P ₂ S ₈	кубічна	12,95	-	-	-	8	2172
17.	Zn ₄ (P ₂ S ₆) ₃	C2/m	21,41	10,68	6,552	122,88	2	1267
18.	Cd ₂ P ₂ S ₆ **	C2/m	6,17	10,67	6,82	107,1	2	429
19.	Cd ₃ P ₂ S ₈ *	кубічна	13,08	-	-	-	8	2338
20.	Cd ₁₄ P ₄ S ₂₄ *	Cc	12,16	6,98	12,26	110,5	4	975
21.	CdPS ₄	I4 ₁ /acd	10,772	-	19,096	-	16	2195
22.	Cd ₂ P ₂ Se ₆ **	R3	6,49	-	19,97	-	3	729
23.	Hg ₂ P ₂ S ₆	P1	6,252	6,262	7,126	α = 96,21 β = 105,69 γ = 119,15	1	243
24.	Hg ₂ P ₂ S ₇	C2	10,887	6,827	8,132	103,83	2	501
25.	Hg ₃ PS ₃	Rn3m	9,88	-	-	-	4	965
26.	Hg ₃ P ₂ S ₈	кубічна	13,56	-	-	-	8	2493
27.	Hg ₃ PS ₄	кубічна	19,76	-	-	-	4	7715
28.	HgPS ₂	F43m	4,93	-	-	-	2	120
29.	GaPS ₄	P2 ₁ /c	8,603	7,778	11,858	135,46	4	557
30.	β-In ₄ (P ₂ S ₆) ₃ *	P2 ₁ /c	6,833	10,56	18,26	107,6	2	1254
31.	InPS ₄ *	I4	5,60	-	9,02	-	2	283
32.	α-In ₄ (P ₂ S ₆) ₃ *	R3	6,10	-	19,54	-	1	630
33.	In ₃ PS ₃ *	Fd3m	10,789	-	-	-	8	1256
34.	In ₄ (P ₂ Se ₆) ₃ **	Pba2	19,197	11,09	20,067	-	6	4272
35.	Tl ₂ P ₂ S ₆ *	Immm	7,932	6,892	9,019	-	2	493
36.	Tl ₄ P ₂ S ₆ **	Pbca	16,366	13,321	11,410	-	8	2488
37.	TlPS*	ромбічна	7,91	21,97	9,48	-	20	1647
38.	Tl ₃ PS ₄ **	Rnma	8,70	10,72	9,00	-	4	810
39.	Tl ₄ P ₂ Se ₆ *	P2 ₁ /c	12,216	9,038	12,300	98,4	4	1342
40.	Tl ₃ PSe ₄ **	Rnma	9,033	11,024	9,260	-	4	922
41.	TlPSe*	гексагон.	15,90	-	19,09	-	30	2574
42.	α-Sn ₂ P ₂ S ₆ **	Pc	6,513	7,488	11,525	125,56	2	454
43.	β-Sn ₂ P ₂ S ₆ **	P2 ₁ /c	6,516	7,479	11,24	123,99	2	453
44.	Sn ₃ P ₂ S ₈ *	кубічна	13,155	-	-	-	8	2272
45.	Sn ₃ P ₄ S ₁₃ *	структура не вивчена						
46.	α-Sn ₂ P ₂ Se ₆ **	Pc	6,789	7,690	11,651	124,47	2	501
47.	β-Sn ₂ P ₂ Se ₆ **	P2 ₁ /c	6,820	7,679	11,706	124,77	2	505
48.	Pb ₂ P ₂ S ₆ *	P2 ₁ /c	6,600	7,445	11,632	126,19	2	461

Continuation of Table 1

49.	Pb ₃ P ₂ S ₈ *	P2 ₁ 3	10,939	-	-	-	4	1309
50.	Pb ₂ P ₂ Se ₆ **	P2 ₁ /c	6,694	7,649	12,08	126,27	2	514
51.	As ₂ P ₂ S ₇	P2 ₁ /c	11,746	8,239	11,401	94,43	4	1100
52.	SbPS ₄ *	гексагон.	13,03	-	6,75	-	6	920
53.	BiPS ₄ *	Ibca	10,601	11,112	19,661	-	16	2326

Примітка: * - сполуки, для яких проведений перший етап рентгеноструктурних досліджень, або підтвержені літературні дані;

** - сполуки, для яких повністю розшифрована кристалічна структура.

Table 2

The radii of the interacting cations in the Me-P-S (Se) systems

Елемент	r _{ков.} , Å	r _{іон.} у вал. стані, Å					Елемент	r _{ков.} , Å	r _{іон.} у вал. стані, Å				
		1+	2+	3+	4+	5+			1+	2+	3+	4+	5+
P	1,10	-	-	0,58	-	0,35	Ga	1,26	-	-	0,62	-	-
S*	1,04	S ^{*2-} = 1,82 Å					In	1,44	1,30	-	0,92	-	-
Se*	1,14	Se ^{*2-} = 1,93 Å					Tl	1,47	1,36	-	1,05	-	-
Cu	1,35	0,98	-	-	-	-	Ge	1,22	-	0,65	-	0,44	-
Ag	1,53	1,13	-	-	-	-	Sn	1,40	-	1,02	-	0,67	-
Zn	1,31	-	0,83	-	-	-	Pb	1,46	-	1,26	-	0,76	-
Cd	1,48	-	0,99	-	-	-	Sb	1,36	-	-	0,90	-	0,65
Hg	1,48	-	1,12	-	-	-	Bi	1,46	-	-	1,20	-	0,74

Table 3

Interatomic distances (Å) in the binary compounds

Елемент	Сполука	Сульфід			Селенід		
		МВ	Σ r		МВ	Σ r	
			ков.	іон.		ков.	іон.
P	P _n X _m	1,91-1,98 2,09-2,19	2,14 -	2,40/2,17 -	-	2,24 -	2,51/2,28 -
Cu	Cu ₂ X	2,41	2,39	2,80	2,53	2,49	2,91
Ag	Ag ₂ X	2,49-2,69	2,57	2,95	2,62-2,81	2,67	3,06
Zn	ZnX	2,34	2,35	2,65	2,45	2,45	2,76
Cd	CdX	2,52	2,52	2,81	2,62	2,62	2,92
Hg	HgX	2,53	2,52	2,94	2,63	2,62	3,05
Ga	GaX	2,34	2,30	2,44	-	2,40	2,55
	Ga ₂ X ₃	2,24	2,30	2,44	2,35	2,40	2,55
In	In ₂ X ₃	2,32	2,48	3,12/2,74	2,51-2,95	2,58	3,23/2,85
Tl	Tl ₂ X	2,85	2,51	3,18/2,87	2,80	2,61	3,29/2,98
	TlX	2,60-3,32	2,51	3,18/2,87	2,68-3,42	2,61	3,29/2,98
Ge	GeX	2,47-2,64	2,26	2,47/2,26	2,56-2,59	2,36	2,58/2,37
		2,91-3,00	2,26	2,47/2,26	3,32-3,37	2,36	2,58/2,37
Sn	SnX	2,62-2,68	2,44	2,84/2,49	2,77-2,82	2,54	2,95/2,60
		3,27-3,39	2,44	2,84/2,49	3,35-3,47	2,54	2,95/2,60
Pb	PbX	2,97	2,50	3,08/2,58	3,07	2,60	3,19/2,69
Sb	Sb ₂ X ₃	2,38-3,15	2,40	2,72/2,47	2,58-3,26	2,50	2,83/2,58
		3,61-3,65	2,40	2,72/2,47	3,74	2,50	2,83/2,58
Bi	Bi ₂ X ₃	-	2,50	3,02/2,56	2,99/3,31	2,60	3,13/2,67

від бінарних халькогенідів до тернарних фаз. Ця ж закономірність ілюструється на рис.1, а, б, деспівставляються міжатомні віддалі для бінарних та тернарних фаз усіх металів. Абсолютні ж величини міжатомних віддалей показують на ковалентний характер усіх зв'язків P-X і Me-X в ряду металів Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, та іонний – для Me-X у сполуках Tl, Sn, Pb, Bi (для халькогенідів германію та сурми структури не розшифровані). При цьому прості тетраедри із зростаючого степеня спотворення при рості номера періоду металу (Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, As) змінюються октаедрами (In) і тригональними

призмами (Sn, Pb, Bi).

В структурах сполук ортофосфатів (табл. 5) координаційні тетраедри [PX₄] являють собою ізольовані "острови", які не формують нескінченні ланцюги або суцільні шари. Вони об'єднуються в трьохмірний каркас і сполучаються один з одним атомами металів, які розміщені в октаедрах [MeX₆]. Прикладом служить сполука Pb₃P₂S₆ (рис. 2, а, б), де виділені координаційні поліедри [PS₄] та [PbS₄]. Оскільки між металами і тетраедричними комплексами [PX₄] кислотного залишку в структурах ортофосфатів зв'язок переважно іонний, цікаво

Table 4

Interatomic distances (Å) in the ternary compounds

Метал	Формула сполуки	Фосфоросулфіди		Фосфороселеніди	
		Me-X	P-X	Me-X	P-X
Cu	Cu ₃ PX ₄	-	-	2,35-2,57	2,36-2,39
Ag	Ag ₂ P ₂ X ₆	2,66	1,98-2,12	-	-
	Ag ₄ P ₂ X ₆	2,60	2,03	-	-
	Ag ₄ P ₂ X ₇	2,52-2,88	2,01-2,13	-	-
Zn	Zn ₄ (P ₂ X ₆) ₃	2,34-2,42	1,99-2,12	-	-
Cd	Cd ₂ P ₂ X ₆	2,59-2,62	2,11-2,16	2,67-2,93	2,28-2,66
Hg	Hg ₂ P ₂ X ₆	2,44-2,82	2,03-2,04	2,58-2,79	2,17-2,22
Ga	GaPX ₄	2,27-2,30	2,04-2,06	-	-
In	InPX ₄	2,48	2,04	-	-
	In ₄ (P ₂ X ₆) ₃	2,55-2,77	2,01-2,23	2,57-2,79	2,29-2,30
Tl	Tl ₃ PX ₄	-	-	3,05-3,41	1,72-2,49
	Tl ₂ P ₂ X ₆	3,35-3,59	1,97-2,13	-	-
	Tl ₄ P ₂ X ₆	2,97-3,47	2,01-2,04	3,06-3,59	2,18-2,25
Sn	Sn ₂ P ₂ X ₆	2,76-3,26	2,01-2,03	2,88-3,31	2,15-2,22
Pb	Pb ₂ P ₂ X ₆	3,01-3,19	2,02-2,04	3,03-3,32	2,19-2,28
	Pb ₃ P ₂ X ₈	2,88-3,47	2,03-2,07	-	-
Bi	BiPX ₄	2,68-3,30	2,00-2,08	-	-

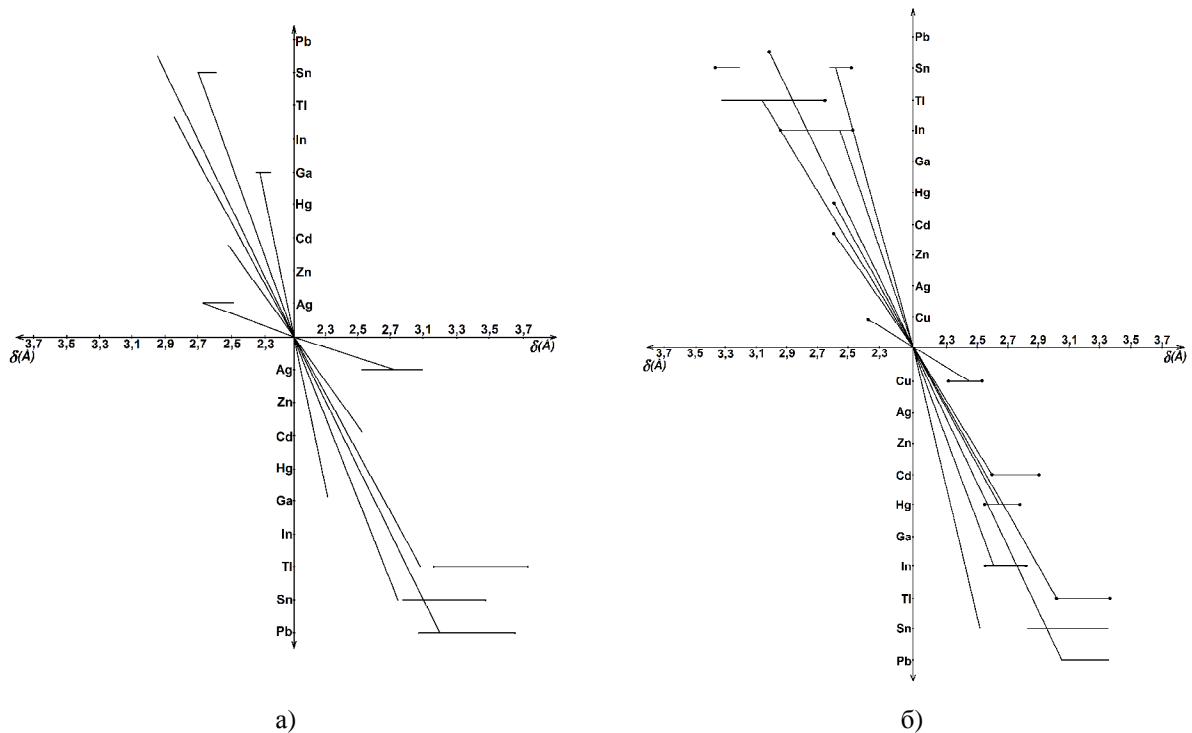


Fig. 1. Comparison of interatomic distances in the binary and ternary phosphorus sulfides (a) and selenides (b).

співставити іонні радіуси металів з параметрами кубічних комірок їх сполук (рис. 3). З рисунка видно, що ортофосфати можна представити двома структурними типами: $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ і $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$. Тобто олово, як кристалохімічний партнер тетраєдрів $[\text{PS}_4]$, відрізняється від свинцю: комірка $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ містить 8 формульних одиниць ($V = 2276 \text{ \AA}^3$), або в два рази більше атомів, ніж комірка $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ ($V = 1306 \text{ \AA}^3$). Це пояснюється більшою стереохімічною активністю неподілених електронних пар атомів олова, порівняно з атомами свинцю. Дійсно, моносулфід олова кристалізується в типі GeS з ψ -октаєдричною

координацією атомів олова, де роль шостого ліганду відіграє неподілена пара незв'язуючих електронів, направлена в сторону границі шару.

Як відомо, сполуки з атомами в стані неповної валентності (Tl^+ , Ge^{+2} , As^{+3} , S^{+4}) кристалізуються в шарових або ланцюгових структурах, завдяки наявності стереохімічно активної неподіленої електронної пари, активність якої знижується з ростом головного квантового числа по мірі переходу від III (Тл) до VII (Гал) групи. Тому моносулфід свинцю кристалізується уже в класичному октаєдричному типі галеніту-периклазу-галіту (PbS -

Table 5

Ortho Phosphates divalent metal

Сполука	a , Å
$Sr_3P_2S_8$	тетраг., 11,40; 10,81
$Zn_3P_2S_8$	12,95
$Cd_3P_2S_8$	13,08
$Hg_3P_2S_8$	13,56
$Pb_3P_2S_8$	10,93
$Sn_3P_2S_8$	13,155

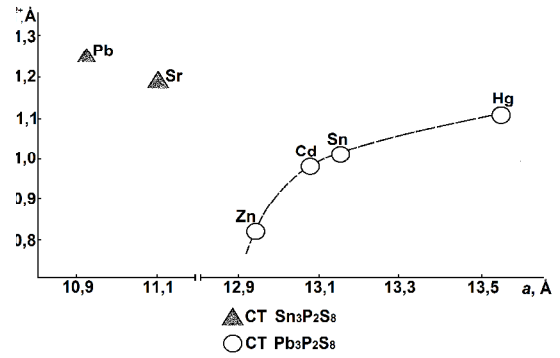


Fig. 3. Dependence of the unit cell parameters of the $Me_3(PS_4)_2$ compounds on the ionic radii of metals.

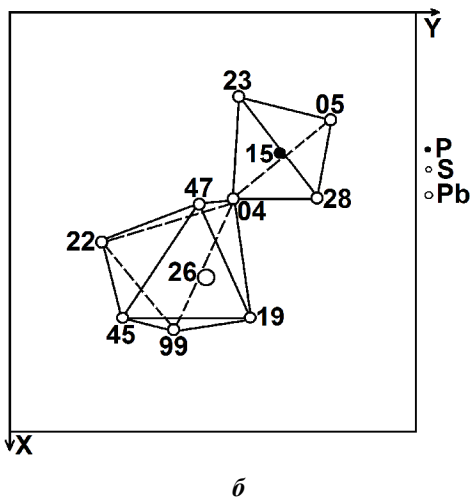
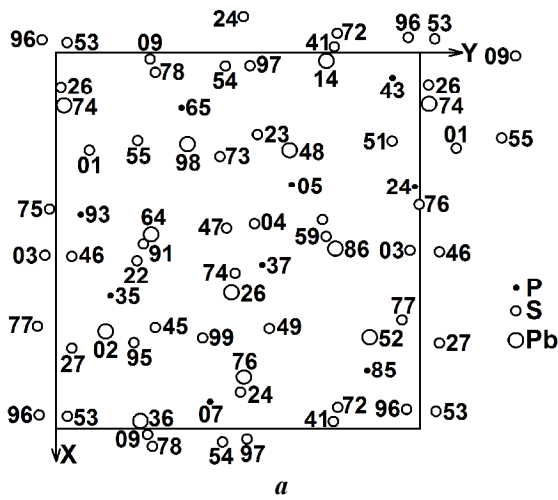


Fig. 2. The projection of the unit cell of the $Pb_3P_2S_8$ structure on the plane XY (a), and selected coordination polyhedra $[PS_4]$ and $[PbS_4]$ (b).

$MgO-NaCl$). По цій же причині $Sn_3P_2S_8$ і $Pb_3P_2S_8$ відносяться до різних структурних типів. Враховуючи ці дані, можна вважати, що сполука $Sr_3P_2S_8$ (табл. 5 і рис. 3) ізоструктурна $Pb_3P_2S_8$, тобто його структура кубічна з періодом комірки проміжкових між a і c тетрагональної комірки, приведеної в [3, 4].

Поряд з ортофосфатами двоцвалентні Mg , Ca , Zn , Cd і Hg формують структури гіподифосфатів.

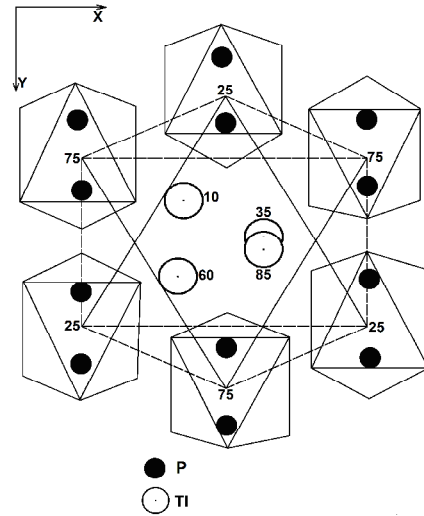


Fig. 4. The main structural fragment of the $\alpha-Tl_4P_2S_4$ phase.

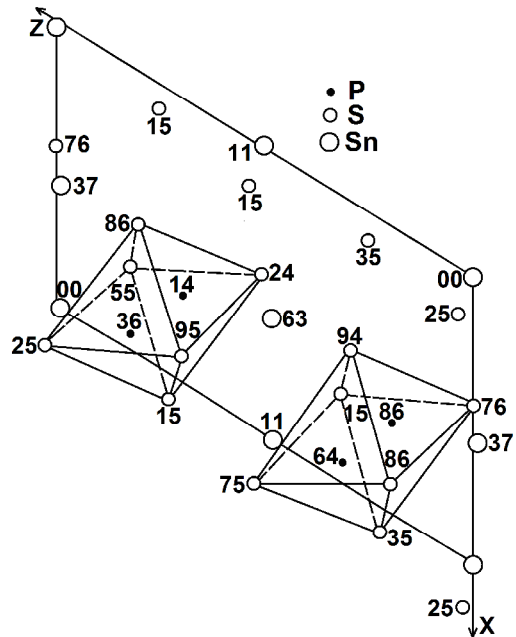


Fig. 5. The projection of the unit cell of the $\alpha-Sn_2P_2S_6$ structure on the plane XZ.

Більшість з них кристалізуються в моноклінній кристалічній комірни (сполуки Mg , Zn і Cd [5, 6], або в ромбедричному структурному типі $Fe_2P_2Se_6$ – сполуки Mg і Cd [7]). Єдина сполука, що містить

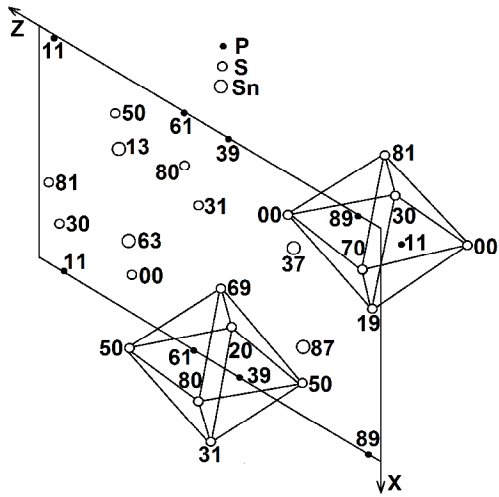


Fig. 6. The projection of the unit cell of the β - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ structure on the plane XZ.

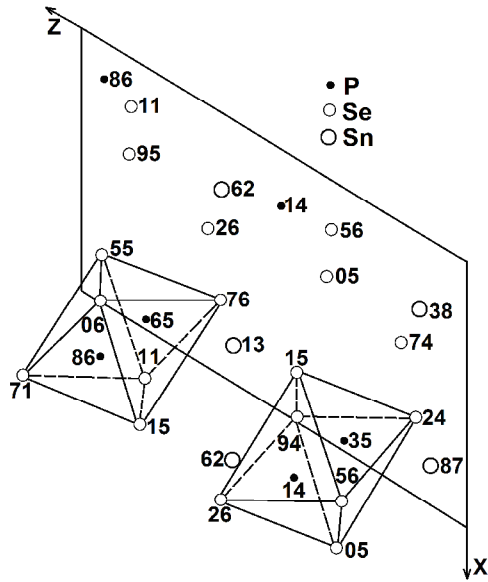


Fig. 7. The projection of the unit cell of the α - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ structure on the plane XZ.

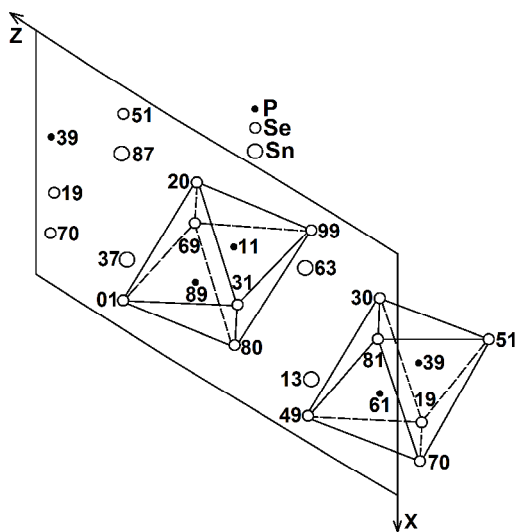


Fig. 8. The projection of the unit cell of the β - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ structure on the plane XZ.

лужноземельний метал аналог та ізоструктурна до $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, - це $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [5]. Це пояснюється близькістю іонних радіусів Sn^{2+} (1,02 Å) та Ca^{2+} (1,04 Å).

Структури сполук, що організовані по типу гіподифосфатів, містять мостикові "гантелі" атомів фосфору (P-P) в октаедрах з атомів сірки і селена [8, 9] (рис. 4-10). Існування таких структурних одиниць характерно і для елементів з неподіленими електронними парами інших груп: наприклад, "гантелі" Ga-Ga в октаедрах $[\text{Ga}_2\text{S}_6]$ моносольфиду галію або Si-Si в октаедрах $[\text{Si}_2\text{Te}_6]$ трителуриду кремнію[10]. Слід відмітити, що якщо в системах Sn-P-S і Pb-P-S реалізуються як орто-, так і гіподифосфати, то у відповідних системах з селеном - тільки гіподифосфати. Це пояснюється, напевно, нестійкістю структур з тетраедрами $[\text{PSe}_4]$ (тип $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$) на відміну від таких із подвоєними тригональними пірамідами $[\text{P}_2\text{Se}_6]$ (тип $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) внаслідок непомірно великих віддалей P-Se в перших з них.

Гіподифосфати олова на відміну від відповідних сполук свинцю зазнають сегнетоелектричний фазовий перехід. Причому, як було показано в [11] ще до розшифровки структури парафаз $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, це фазовий перехід типу зміщення і здійснюється за

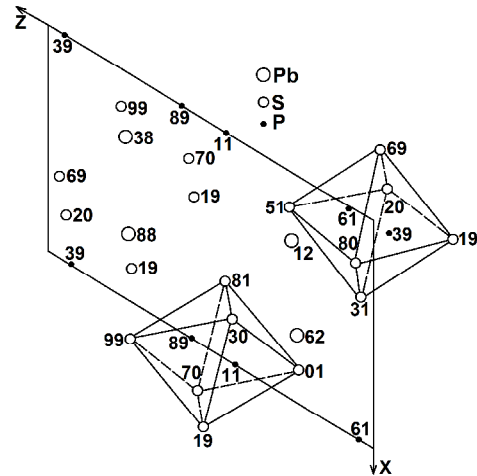


Fig. 9. The projection of the unit cell of the $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ structure on the plane XZ.

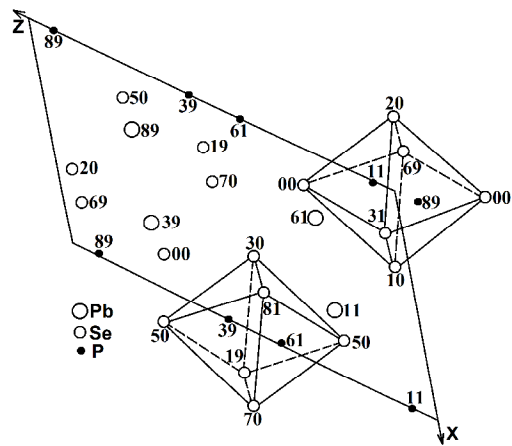


Fig. 10. The projection of the unit cell of the $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ structure on the plane XZ.

Table 6

Interatomic distance (Å), valence angles (deg.) And the average deviation of temperature fluctuations of atoms (Å) in the compounds $\text{Sn}_2(\text{Pb}_2)\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$.

Параметр	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$		$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$		$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
	α	β	α	β		
Me-X	2,76-3,08	2,90-3,11	2,88-3,56	3,00-3,31	3,01-3,19	3,11-3,32
P-X	2,01-2,03	2,01-2,03	2,15-2,22	2,18-2,19	2,02-2,04	2,19-2,28
P-P	2,20	2,20	2,21	2,22	2,21	2,23
X-Me-X	66,1-95,9	71,6-79,0	59,4-95,8	66,6-80,9	63,9-94,9	66,5-95,2
	117,6-156,2	121,7-145,1	114,1-157,7	121,6-146,4	122,3-145,4	122,9-145,5
X-P-X	108,6-115,7	110,1-115,5	107,3-116,9	109,2-116,1	109,9-114,9	109,4-115,4
X-P-P	103,1-107,5	103,9-106,5	104,6-107,0	103,6-106,4	103,0-106,6	102,5-107,1
\bar{u}_{Me}	0,14-0,16	0,18	0,12-0,13	0,15	0,11	0,10
\bar{u}_{P}	0,08-0,09	0,12	0,09-0,10	0,08	0,04	0,02
\bar{u}_{X}	0,10-0,11	0,13-0,15	0,08-0,12	0,08-0,11	0,06-0,08	0,03-0,05

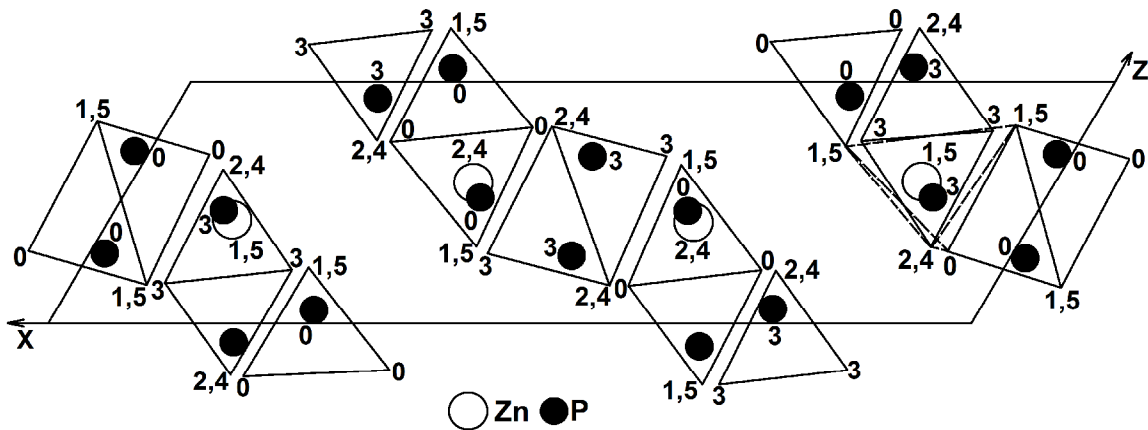


Fig. 11. The projection of the unit cell of the $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ structure on the plane XZ.

рахунок зміщення при температурі Кюрі атомів олова в комірці по [101] на 0,25 Å. Наші результати розшифровки кристалічної структури $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ як α -, так і β -модифікацій $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ повністю підтвердили цей прогноз. Дійсно, спів ставляючи розташування атомів олова в комірках пара- і сегнетомодифікацій гіподифосфатів, ми розрахували зсув цих атомів при фазових переходах. Виявилось, що в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ атоми олова зміщуються в середньому на 0,26 Å, а в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – на 0,36 Å по [101].

Були розраховані об'єми двохзарядних іонів олова і свинцю та виявилось, що поскільки іон Pb^{2+} майже в два рази більший від іону Sn^{2+} , можливості олова, з точки зору його рухливості в координаційних тригональних призмах структури як основи її лабілізації під дією температури, значно більші. Це обумовлює сегнетоелектричний фазовий перехід олововмісних фаз на відміну від сполук з свинцем.

Різниця в температурах Кюрі (339 і 218 К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) пояснюється тими ж міркуваннями.

Співставляючи ізотропні температурні коефіцієнти атомів свинцю і олова (табл. 6), бачимо, що в структурах V_{Pb} в два рази більше (0,92 Å²) і три рази менше, ніж V_{Sn} (для сегнето- і парамодифікацій

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – 3,07 та 3,56 Å²), що переконливо свідчить на користь більшої лабільності олововмісних структур.

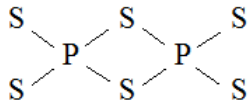
Дані по міжатомним віддалям (табл. 4, 6) також підтверджують сказане: величини міжатомних віддалей Sn-X (особливо сегнетомодифікацій) значно перевищує відповідні величини для Pb-X. Аналогічні кореляції відмічаються і по середньоквадратичним відхиленням атомів (\bar{u}) у вивчених структурах.

Аналогічний результат впливає з дифракційного аналізу атомних зміщень в неспіврозмірній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [12], а також із даних дослідження концентраційної перебудови спектрів комбінаційного розсіювання світла і температур фазових переходів: твердих розчинів $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ [13]. Характер фазової діаграми твердих розчинів $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ інтерпретується, як залежний від “розбавлення” сегнетоактивної катіонної підґратки іонами свинцю, які не вносять вкладу в спонтанну поляризацію. Збільшення їх концентрації приводить до різкого пониження температури фазового переходу твердих розчинів до температур нижче 4 К. При вмісті свинцю в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, більшому від 64 ат. %, фазовий перехід взагалі не реалізується [14].

Унікальною поки що структурою, яка одночасно демонструє орто- і гіпорадикали, є сполука $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$

(рис. 11). Як видно з рис. 11, в структурі цієї сполуки існують окремі тетраедри $[PS_4]^{3-}$ з октаедрами $[P_2S_6]^{2-}$ у співвідношенні 2:1. Враховуючи таку кристалохімічну особливість цієї структури, формулу її сполуки слід записувати $Zn_4(P_2S_6)_2^{2-}(P_2S_6)^{4-}$.

У структурах метадифосфатів тетраедри $[PS_4]$ здвоєні ребрами в $[P_2S_6]$ комплекси, які на відміну від гіподифосфатів не мають мостикових зв'язків P-P. Тут атоми фосфора сполучені через сірку:



В структурах піродифосфатів координаційні тетраедри $[PS_4]$ сполучаються спільними вершинами в комплекси $[P_2S_7]$, як в структурах $Ag_4P_2S_7$ і $As_2P_2S_7$.

Висновки

1. Проаналізовано кристалічні структури тернарних сполук в системах Me-P-S(Se), де Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, та дана інтерпретація типів хімічних зв'язків у досліджених фазах. На основі структурної організації атомів проведена класифікація сполук на орто-, гіпо-, мета- та піродифосфати.

2. Ортофосфати представлені двома

структурними типами: $Sn_3P_2S_8$ та $Pb_3P_2S_8$. Це обумовлено тим, що олово, як кристалохімічний партнер тетраедрів $[PS_4]$, відрізняється від свинцю: комірка $Sn_3P_2S_8$ містить в два рази більше формульних одиниць, ніж комірка $Pb_3P_2S_8$. Це пояснюється стехіометричною активністю неподілених електронних пар атомів олова, порівняно з свинцем.

3. Характерною ознакою гіподифосфатів є наявність у них мостикових “гантелей” атомів фосфору P-P в октаедрах з атомів сірки або селену. Встановлено, що в системах Sn(Pb)-P-S реалізуються як орто-, так і гіподифосфати, а у селеновмісних системах – тільки гіподифосфати.

4. Гіподифосфати олова, на відміну від аналогічних сполук із свинцем, зазнають сегнетоелектричний фазовий перехід. Це пояснюється тим, що різниця об'ємів іонів Sn^{2+} та Pb^{2+} забезпечує більшу можливість рухливості іонів олова в координаційних тригональних призмах структури, ніж свинцю.

Ворошилов Ю.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;

Поторій М.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;

Милян П.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідною лабораторією;

Милян Ж.І. – молодший науковий співробітник.

- [1] B.K. Vejshtejn, V.M. Fridkin, V.M. Idenbom, *Sovremennaja kristallografija*. T.2 (Izd-vo Nauka, Moskva, 1979).
- [2] A. Ujells, *Strukturnaja neorganicheskaja himija*. T. 3 (Izd-vo Mir, Moskva, 1987).
- [3] A.I. Sokolov, V.V. Nechaev, *Ruk. dep. v VINITI*. № 692-69 (1969).
- [4] A.I. Sokolov, V.V. Nechaev, *Izv. AN SSSR. Neorg. mater.* 6(7), 998 (1970).
- [5] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* B396, 271 (1973).
- [6] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, *Naturwis.* B55, 229 (1968).
- [7] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* B401(1), 97 (1973).
- [8] Ju.V. Voroshilov, M.V. Potorij, L.A. Sejkovskaja, I.P. Pric, *Kristallografija* 54(5), 417 (1988).
- [9] Ju.V. Voroshilov, M.V. Potorij, L.A. Sejkovskaja, I.P. Pric, *Dep. ruk. UkrNIINTI*. №256-Uk.88 (1988).
- [10] K. Ploog, W. Sletter, A. Nowizki, *Mat. Res. Bull.* 11(9), 1147 (1976).
- [11] M.M. Major, Ju.M. Vysochanskij, M.I. Gurzan, V.M. Rizak, V.Ju. Slivka, *Pervaja Respubl. konf. “Fizika tverdogo tela i novye oblasti ee primeneniya”* (Vysshaja shkola, Karaganda, 1986).S. 62.
- [12] T.K. Persemjan, V.I. Shahtman, *Preprint IFTT* (Chernogolovka, 1988).
- [13] Ju.M. Vysochanskij, M.M. Major, V.M. Rizak, L.N. Salo, V.Ju. Slivka, Ju.N. Perechinskij, M.V. Potorij, *Mezhd. konf. “Nekristallicheskie poluprovodniki”* T.1 (Vysshaja shkola, Uzhgorod, 1989). S. 29.
- [14] Ju.M. Vysochanskij, M.I. Gurzan, M.M. Major, S.F. Motrja, Ju.N. Perechinskij, M.V. Potorij, L.N. Salo, M.M. Homa, V.Ju. Slivka, *FTT* 27(5), 858 (1985).

Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторій, П.М. Милян, Ж.І. Милян

Yu.V. Voroshilov¹, M.V. Potoriy¹, P.M. Milyan², Zh.I. Milyan²

Crystal Chemistry Analysis of Ternary Phases in Systems Me-P-S(Se), where Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb

¹*Uzhgorod National University, Department of Chemistry, Narodna, 3, 88000, Uzhgorod, Ukraine;*

²*Research Institute for Physics and Chemistry of Solids, Uzhgorod National University, Pidgirna, 46, 88000, Uzhgorod, Ukraine; e-mail: pet-milyan@yandex.ru*

Crystal structures of ternary thio(seleno)hypodiphosphates of metals of groups I-IV of the periodic system were analyzed. Chemical bonds in investigated phases were described on the base of interatomic distances in binary and ternary compounds.

Key words: ternary compounds, crystal chemistry parameters, structural characteristics.