

УДК 546.661:65.289.811.21

## О ВОЗМОЖНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОСТАННАТОВ РЗЭ

К.Л.Ширинов, В.А.Гасымов

*Азербайджанский государственный педагогический университет,**e-mail:itpcht@lan.ab.az*

*В результате кристаллохимического анализа тройных тиостаннатов европия ( $Eu_3Sn_2S_7$ ,  $Eu_5Sn_3S_{12}$ ,  $Eu_4Sn_2S_9$ ) прогнозированы возможности получения ряда их структурно-кристаллохимических аналогов сложного состава.*

**Ключевые слова:** *тиостаннаты редкоземельных элементов, структурно-кристаллохимический анализ*

Благодаря разнообразию специфических свойств, сложные халькогениды РЗЭ за последние более чем тридцать лет стали перспективными объектами исследований не только по установлению физико-химических характеристик, но и структурных и кристаллохимических аспектов. Следует отметить, что результаты структурных и кристаллохимических исследований крайне необходимы для разработки основ направленного поиска новых соединений и более углубленного понимания принципов их формирования.

Вопросы кристаллохимии сложных «стибнитоподобных» сульфидов РЗЭ были детально рассмотрены в [1–4]. Представляя структуру сложных сульфидов (иногда селенидов) РЗЭ и близких им по структуре сложных окислов на базе полинговских полиэдров, авторам удалось выявить ряд интересных особенностей их строения. Огромные достижения кристаллохимии на основе известных попыток их геометрического анализа показывают, что установление возможных способов периодического заполнения пространства полиэдрами, очевидно, имеющее самостоятельное значение как раздел геометрии, не исчерпало свои возможности для кристаллохимии, ибо всякая реальная структура есть реализация одного из этих возможных делений. В этом смысле высказывание о том, что состав, не укладывающийся в одну из этих абстрактных рамок, не может существовать в виде твердой фазы, является тривиальным. На этом обобщенном языке можно следить за иерархическим усложнением структур, а также ставить новые задачи, размышлять о

возможных, но пока не выявленных связях, структурах и что еще важно отметить, этот язык является пока более обещающим в деле поиска корреляции между составом и стабильностью, а также физико-химическими свойствами.

Подходя к сложным сульфидам РЗЭ в изложенном аспекте, авторами [1–4] в частности установлено, что между рассмотренными соединениями и такими сложными окислами как бораты мелких катионов и цементные силикаты кальция существует структурная аналогия, доходящая до изоморфизма для отдельных представителей. Стибнитоподобные структуры в первом приближении могут быть рассмотрены как двумерно-периодические структуры, которые при таком рассмотрении существенно облегчают поиск новых структур подобного типа.

При установлении основных кристаллохимических закономерностей формирования псевдо-двумерно-периодических структур (с использованием новых структурных вариантов) был сделан важный вывод: «в процессе образования сложных структур некоторые бинарные составляющие, участвующие в химическом взаимодействии, до конца процесса частично сохраняют свою первоначальную структуру». Данный вывод позволил авторам ввести в кристаллохимию сложных сульфидов понятия – «стабильные структурные фрагменты» и «структурная память», на основе которых установлены некоторые закономерности образования структурных вариантов «сшивания» идентичных структурных блоков посредством обнаруженных

связывающих зубцов, лент и непосредственных стыковок. В частности установлено, что образование разнообразных кристаллических структур из простых идентичных и различных готовых блоков, т.е. стабильных структурных фрагментов (элементов памяти), происходит либо путем непосредственного их стыкования, либо путем их «сшивания» посредством различного характера связывающих структурных элементов типа зубцов, лент и радикалов определенного состава [4–6].

Отметим, однако, что существует ограниченное число (по сравнению с количеством абстрактно выводимых составов) фактических мотивов, которые реализуются в виде индивидуального химического соединения. Существенным при этом является наличие альтернативных возможностей, так как при равенстве основных условий, чем больше различных координационных чисел (к.ч.) для элемента, тем больше число возможных соединений. В этом плане большие возможности у РЗЭ, к.ч. которых легко меняется от 6 до 9, что дает большую мобильность катионам при поиске удовлетворительного решения локального баланса валентности. Способность халькогенидов РЗЭ компенсировать сложность химического состава при соответствующих регулярных структурных вариантах, а также неупорядоченное распределение катионов в различных позициях сближает их со структурными аналогами других классов соединений. Не менее интересными являются также постоянство некоторых нововведенных в работах [2,4] внутрискрутурных параметров (эффективный объем халькогена,  $V_{\text{хим.сд}}$  – эффективная химическая связь,  $K_y$  – коэффициент плотности упаковки), которые, наряду с тенденцией локального баланса валентности, могут быть использованы при анализе структуры новых сложных представителей стибнитоподобных структур и вероятности реализации гипотетических вариантов структур.

Следует отметить, что в вышеуказанных кристаллохимических исследованиях не были использованы результаты структурных данных тиостаннатов РЗЭ, в связи с чем считаем, что не лишено смысла

рассмотрение кристаллоструктурных особенностей строения этого класса соединений при выявлении их кристаллохимических закономерностей строения для вывода общих характерных особенностей.

Анализ структуры тиостаннатов показал, что редкоземельные катионы, в основном имея восьмерную координацию, находятся внутри двушапочных тригональных призм, а катионы Sn меняют свою координацию от 4-х до 6-х (тетраэдр, тригональная бипирамида и октаэдр). Очевидно, что такая кристаллохимическая особенность атома Sn и подобных мелких катионов, таких как Zn, In, Ge, Ga, Fe и т.д., могут играть существенную роль при формировании различных структурных вариантов по сравнению с РЗЭ, так как в данном случае мы имеем три отличные друг от друга структурные единицы. Следовательно, такое обстоятельство требует более подробного анализа кристаллохимических особенностей строения тиостаннатов РЗЭ.

Отметим, что по формульному показателю на сегодняшний день существует всего пять видов структурно изученных тиостаннатов РЗЭ, и потому при поиске возможных структурных тиостаннатов будем исходить только из формульных аналогий. Так, в структуре  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  [7,8] имеются три позиции для распределения катионов Eu (1)-2(c), Eu (2)-4(g) в рамках пространственной группы  $R\bar{3}m$ . Исходя из характера данной структуры, раскрытую кристаллохимическую формулу соединения  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  можно представить следующим образом:  ${}^8\text{Eu}^{2+}_2 {}^8\text{Eu}^{2+}_4 {}^5\text{Sn}^{4+}_4 \text{S}_{14}$ .

В данном случае для получения структурных производных более благоприятным для замены катиона является положение Eu(2)-4(g), где атомы Eu находятся внутри двушапочной тригональной призмы, потому что число катионов, для которых характерно иметь координационный полиэдр в виде тригональной бипирамиды и тетрагональной призмы, незначительно. На фоне вышеизложенного обстоятельства вполне реальным является существование таких соединений, как  ${}^8\text{Eu}^{2+}_2 {}^8\text{Yb}^{2+}_4 {}^5\text{Sn}^{4+}_4 \text{S}_{14}$ ,  ${}^8\text{Eu}^{2+}_2 {}^8\text{Sm}^{2+}_4 {}^5\text{Sn}^{4+}_4 \text{S}_{14}$  и т.д.

Структура  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  [8,9] отличается от  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  тем, что в рамках простран-

ственный группы  $Pn2_1$  атомы Eu, находясь в двух- и трехвалентных состояниях, занимают 2(a) позицию, обладая двумя видами координационного полиэдра (одно- и двушапочные призмы). Атомы Sn, занимая 2(b) позицию, также имеют два вида координационного полиэдра – октаэдр и тригональная пирамида. С учетом этих данных раскрытая кристаллохимическая формула  $Eu_5Sn_3S_{12}$  будет выглядеть следующим образом:  ${}^8Eu^{2+}_6{}^8Eu^{3+}_2{}^7Eu^{3+}_2{}^6Sn^{4+}_4{}^5Sn^{4+}_2S_{14}$ .

Обилие возможных вариантов позволяет сделать предположение о том, что заменой части атомов Eu на такие катионы как  $Yb^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и т.д., а части атомов Sn, находящихся в октаэдрическом окружении, на  $Mo^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  и т.д., возможно получить ряд не только формульных, но и изоструктурных с  $Eu_5Sn_3S_{12}$  производных соединений. Не лишена возможность добиться желаемого также сохранением числа катионов с балансированием зарядов другими разновалентными катионами. Ярким примером сказанному служит соединение  $Tb_3In_5S_{12}$  [10]. Несмотря на формульную аналогию при формировании данной структуры, ведущим фактором оказалось число атомов In, их характерная особенность иметь в основном октаэдрическое окружение.

Структура  $Tb_3In_5S_{12}$  ( ${}^8Tb_4{}^7Tb_2{}^6In_8{}^4In_2S_{24}$ ) – (все катионы трехвалентные) состоит из трех двойных колонок октаэдров индия, которые, соединяясь одинарными колонками октаэдров и тетраэдров другой части индия, образуют каркас. В каналах между чередующимися лентами приспособлены тройные пучки колонок семи- и восьмивершинников атомов тербия. Продолжая дискуссии в изложенном плане, замена катионов Tb и In в геометрическом и химическом смысле близкими катионами также может предположить существование ряда новых аналогичных с  $Tb_3In_5S_{12}$  соединений.

В структуре соединения  $Eu_4Sn_2S_9$  атомы Eu, имея двух- и трехвалентное состояние, расположены только лишь внутри двушапочных тригональных призм, а атомы Sn статически распределены в димери-

зованных тетраэдрах. Кристаллохимическую формулу  $Eu_4Sn_2S_9$ , согласно этим данным, можно представить следующим образом:  ${}^8Eu^{2+}_4{}^8Eu^{3+}_4{}^4Sn^{4+}_4S_{18}$ . Поскольку атомы европия в двух- и трехвалентном состоянии локализованы в идентичных полиэдрах (двушапочная тригональная призма), можно реализовать производные структуры с различными двух- и трехвалентными катионами с соразмерными характеристиками.

Принимая предполагаемую структурную аналогию  $Eu_2SnS_4$  с  $Ba_2SnS_4$ , остановимся на некоторых суждениях данной структуры. Кристаллохимическую формулу подобных соединений можно представить в виде  ${}^8M^{2+}_8{}^6M^{2+}_8{}^4Sn^{4+}_8S_{32}$ . В данном случае для получения производных целесообразно заменить четырехвалентные атомы Sn двух- и трехвалентными тетраэдрическими катионами, компенсируя локальный баланс валентности за счет замены  $M^{2+}$  на трехвалентный [11]. Тогда предполагаемые структурные и производные  ${}^8M^{2+}_8{}^6M^{2+}_8{}^4Sn^{4+}_8S_{32}$  будут иметь составы:  ${}^8M^{2+}_8{}^6M^{3+}_8{}^4Sn^{3+}_8S_{32}$ ,  ${}^8M^{3+}_8{}^6M^{2+}_8{}^4Sn^{3+}_8S_{32}$  и  ${}^8M^{3+}_8{}^6M^{3+}_8{}^4Sn^{2+}_8S_{32}$ .

В результате анализа структуры тиостаннатов РЗЭ выяснено, что из разнообразных структурных вариантов в рассматриваемых соединениях ответственными являются следующие характеристики катионов, участвующих в составе:

- возможность изменения координации (6-9) крупных катионов РЗЭ и их аналогов (щелочноземельных металлы);
- способность изменения координации мелких катионов (4-6);
- отношение ионных радиусов крупных катионов к меньшим.

Именно поэтому проведен структурно-кристаллохимический анализ особенностей тиостаннатов РЗЭ, поскольку в данном случае, в отличие от РЗЭ, где в основном изменение к.ч. достигается на базе тригональной призмы с участием в связях дополнительных халькогенов, имеется три различных по характеру полиэдра для Sn (Zn, In, Sb и др.) в виде тетраэдра, тригональной бипирамиды и октаэдра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнул-лаев А.В., Алиев И.П. Хальколантаны редких элементов. М.: Наука. 1989. 284 с.
2. Гусейнов Г.Г., Гасымов В.А., Мамедов Х.С. К кристаллохимии сложных сульфидов РЗЭ. Препринт №25. Баку. 1980. 18 с.
3. Мамедов Х.С., Амирасланов И.Р., Юсифов Ю.Г., Гусейнов Г.Г. Кристаллохимия халькогенидных аналогов цементных силикатов. Препринт №29. Баку. 1988. 29 с.
4. Гасымов В.А. Дисс. ...канд. хим. Наук. 1990. 158 с.
5. Flahaut J., Laruelle P. Chimie cristalline des sulfures, seleniures et tellu-rures binaires des elements des terres zazers. Oxford London, Pergamon Press. 1968. P. 149-208.
6. Гасымов В.А., Гусейнов Г.Г. Тез. докл. I Междун. научн.тех. конф. по материаловедению алмазоподобных полупроводников. Черновцы. 1994. С.200.
7. Jaulmes S., Julien-Pouzol M. Acta Crystallogr. 1977. B33. P. 3898-3901.
8. Flahaut J., Laruelle P., Guittard M. //J. Solid Srare Chem. 1979. V.29. P. 125.
9. Jaulmes S., Julien-Pouzol M. Acta Crystallogr. 1977. P. 1191.
10. Carre D. Acta Crystallogr. 1977. B33. P. 1163-1166.
11. Алиев О.М., Бахшалиева Э.А., Гасымов В.А. //Химические проблемы. 2005. №2. С. 128–130.

***NTE TIOSTANNATLARININ QURULUŞ TÖRƏMƏLƏRİN ALINMASI İMKANLARI******K.L.Şirinov, V.A.Qasimov***

*Yevropiumun üçlü tiostannatlarının ( $Eu_3Sn_2S_7$ ,  $Eu_5Sn_3S_{12}$ ,  $Eu_4Sn_2S_9$ ) kristallokimyəvi analizi nəticəsində onların mürəkkəb tərkibli birləşmələrinin bir sıra struktur-kristallokimyəvi analoglarının alınmasının mümkünlüyü proqnozlaşdırılmışdır.*

***ON POSSIBLE STRUCTURAL DERIVATIVES OF TIOSTANNATOV REE******K.L.Shirinov, V.A.Gasimov***

*As a result of crystal-chemical analysis of ternary tiostannat of europium ( $Eu_3Sn_2S_7$ ,  $Eu_5Sn_3S_{12}$ ,  $Eu_4Sn_2S_9$ ) the probability of some structural and crystal-chemical analogues of complex compounds has been forecast.*