

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ α - И β -EuDyAgS₃Русейкина А.В.¹¹ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия, e-mail: adeschina@mail.ru

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированного сложного сульфида EuDyAgS₃, который имеет две полиморфные модификации: высокотемпературную — кубической сингонии (β -EuDyAgS₃), пр.гр. Fm3m, структурного типа AgBiS₂ с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,697(2)$ Å и низкотемпературную – моноклинной сингонии (α -EuDyAgS₃), изоструктурную BaErAgS₃, пр.гр. C 12/m1 с параметрами элементарной ячейки: $a = 17,2052(19)$, $b = 3,9448(4)$, $c = 8,2979(7)$ Å. В кристаллической структуре соединения α -EuDyAgS₃ тригональные бипирамиды AgS₅ образуют параллельные двумерные слои в плоскости c - b . Октаэдры DyS₆ и тригональные бипирамиды AgS₅ соединяются ребрами с образованием трехмерной структуры с каналами, вмещающими ионы Eu. Одношапочные тригональные призмы EuS₇ образуют двумерные слои в плоскости b - a . Переход α -EuDyAgS₃ в β -EuDyAgS₃ происходит в температурном интервале 970–1170 К.

Ключевые слова: сложные сульфиды, редкоземельные элементы, кристаллическая структура, рентгенофазовый анализ, структурные параметры, проекции структур

CRYSTAL STRUCTURE OF α - AND β -EuDyAgS₃ COMPOUNDSRuseikina A.V.¹¹Tyumen State University, Tyumen, Russia, e-mail: adeschina@mail.ru

The crystal structure of the first time ever synthesized complex sulfide EuDyAgS₃ was identified by X-ray powder diffraction. It has been found that there are two polymorphic modifications of the sulfide: high-temperature modification: cubic crystal system (β -EuDyAgS₃), Fm3m space group, AgBiS₂-structure type with elementary cell parameter $a = 5,697(2)$ Å; low-temperature modification: monoclinic crystal system (α -EuDyAgS₃), C12/m1 space group, BaErAgS₃-structure type, elementary cell parameters $a = 17,2052(19)$, $b = 3,9448(4)$, $c = 8,2979(7)$ Å. The crystal structure of α -EuDyAgS₃ could be described as combination of several substructures: trigonal bipyramids of AgS₅ form parallel biaxial layers in c - b projection; DyS₆ octahedrons connected with AgS₅ trigonal bipyramids arrange three dimensional structure with channels containing Eu ions; biaxial layers formed by EuS₇ monocapped trigonal prisms could be seen in b - a projection. Phase transition of α -EuDyAgS₃ into β -EuDyAgS₃ occurs within temperatures interval 970–1170 K.

Keywords: complex sulfides, rare-earth elements, crystal structure, X-ray diffraction analysis, structure parameters, projections of structures

Соединения ALnCuS₃ (A = Sr, Ba, Pb, Eu; Ln = La–Lu), полученные при соотношении исходных сульфидов 2AS: 1Ln₂S₃: 1Cu₂S, образуются в системах AS–Ln₂S₃–Cu₂S [2, 3, 5, 6, 8, 10]. Для сложных сульфидов ALnCuS₃ (Ln = Sr, Eu) в интервале 970–1170 К характерно образование полиморфных модификаций [3]. Электронная аналогия Cu и Ag позволяет сделать предположение, что в системах AS–Ln₂S₃–Ag₂S будут также образовываться сульфиды изоформульного состава ALnAgS₃. Получены соединения BaLnAgS₃ (Ln = Er, Y, Gd) структурного типа (CT) BaAgErS₃ [8, 10]. Близость ионных радиусов определяет возможность изоморфного замещения ионов бария на ионы европия или стронция и образование новых соединений ALnAgS₃ (Ln = Sr, Eu). В системе SrS–Dy₂S₃–Ag₂S установлено образование нового сложного сульфида [4]. Соединение EuLnAgS₃ должно образовываться в тройной системе EuS–Ln₂S₃–Ag₂S в разрезе AgLnS₂–EuS при соотношении

исходных сульфидов $1\text{AgLnS}_2: 1\text{EuS}$. Соединение AgLnS_2 образуется в ряду ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$), а у легких лантанидов La-Nd данных соединений не существует [4]. Таким образом, можно предположить образование новых сложных сульфидов EuLnAgS_3 для тяжелых редкоземельных элементов.

Диспрозий Dy ($4f^{10}5d^06s^2$) проявляет стабильную валентность, равную 3, является типичным редкоземельным элементом иттриевой подгруппы, что позволяет выделить систему $\text{EuS-Dy}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ в качестве модельной. В бинарных системах $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-EuS}$, AgDyS_2 , составляющих тройную систему, образуются сложные сульфиды. Так, в системе $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ соединение EuDy_2S_4 имеет две полиморфные модификации: кубическую, СТ Th_3P_4 с параметрами элементарной ячейки (э.я.): $a = 8,440 \text{ \AA}$ и ромбическую, СТ CaV_2O_4 с параметрами э.я.: $a = 11,877$; $b = 3,940$; $c = 14,213 \text{ \AA}$ [2]. В системе $\text{Ag}_2\text{S-Dy}_2\text{S}_3$ образуется соединение AgDyS_2 (моноклинная деформация структуры соединения AgYbS_2) с параметрами э.я.: $a = b = 7,68$; $c = 12,05 \text{ \AA}$; $\beta = 89,42^\circ$ [2, 4]. В литературе не обнаружены сведения об образовании соединений внутри концентрационного треугольника $\text{EuS-Dy}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$.

Цель настоящей работы заключается в определении кристаллической структуры, установлении полиморфных модификаций впервые синтезированного соединения EuDyAgS_3 по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Материал и методы исследования

Сульфиды EuS , Dy_2S_3 синтезированы из оксидов марок «ЕвО-Ж», «ДиО-Л» косвенным методом в потоке H_2S и CS_2 при 1300 K [1-3]. Соединение $\text{Ag}_{1,985}\text{S}$ получено из элементарных Cu и S ампульным методом (строго стехиометрического состава Ag_2S не образуется, сульфидная фаза имеет состав $\text{Ag}_{1,99-1,97}\text{S}$ [4]). По данным РФА простые сульфиды однофазны. В пределах погрешности химического анализа сульфиды имеют стехиометрический состав.

Синтез соединения EuDyAgS_3 проводили несколькими способами.

Способ 1

Смесь сульфидов EuS , Dy_2S_3 , $\text{Ag}_{1,985}\text{S}$ в соотношении $2\text{EuS}:1\text{Dy}_2\text{S}_3:1\text{Ag}_{2-x}\text{S}$ в графитовом тигле помещали в кварцевый реактор, который вакуумировали, продували аргоном (рис. 1). Тигель нагревали индукционным воздействием в генераторе токов высокой частоты (ТВЧ), в течение 2 мин выдерживали вблизи температуры плавления при постоянном встряхивании. Момент плавления наблюдали визуально. Термообработку повторяли три раза. Образец отжигали в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле при 970 K в течение 3 месяцев.

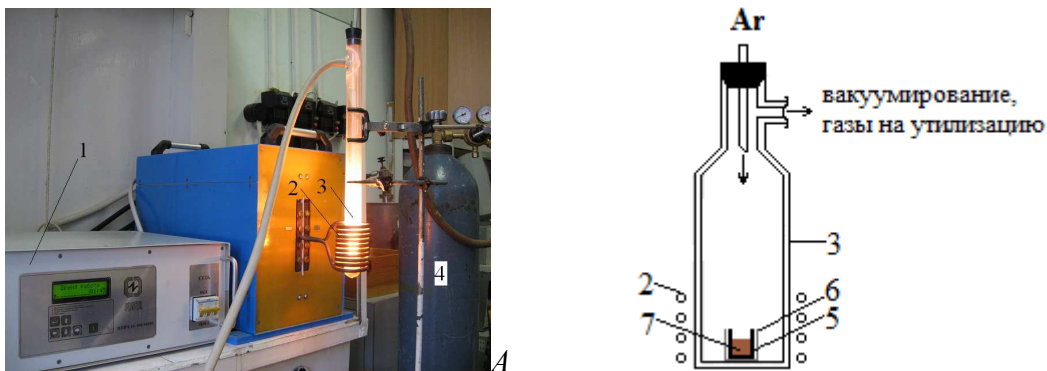


Рис. 1. Установка ТВЧ (А) и конструкция реактора (Б) для получения сложного сульфида. Обозначения: 1 – генератор токов высокой частоты; 2 – индуктор генератора; 3 – кварцевый реактор; 4 – баллон с инертным газом (аргон); 5 – графитовый тигель; 6 – алундовый экран; 7 – смесь исходных сульфидов

Способ 2

Сплавлением EuS , Dy_2S_3 , Ag и S в графитовом тигле, помещенном в кварцевый реактор, в атмосфере аргона (термообработка аналогична способу 1).

Способ 3

Сплавлением EuS , Dy_2S_3 , Ag и S в графитовом тигле, находящемся в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле (рис. 2). Ампулу нагревали в электропечи до 1570 К и выдерживали 30 мин. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Запаянную ампулу со спеченным образцом помещали в открытый кварцевый реактор, который вакуумировали и продували аргоном. Тигель нагревали индукционным воздействием в генераторе ТВЧ и в течение 2 мин выдерживали вблизи температуры плавления при постоянном встряхивании. Момент плавления наблюдали визуально. Полученные образцы отжигали при 1170 и 970 К в течение 1 и 3 месяцев соответственно.

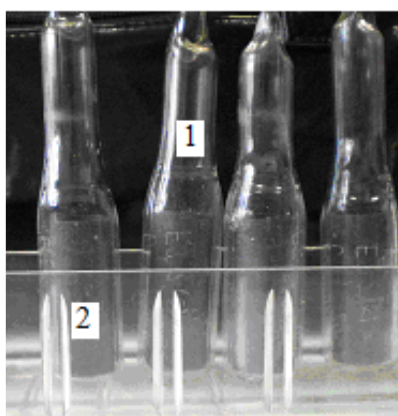


Рис. 2. Получение образцов сложных сульфидов EuDyAgS_3 . Обозначения: 1 – кварцевая ампула; 2 – графитовый тигель с веществом

Индивидуальность синтезированного соединения подтверждена методами микроструктурного (МСА) и рентгенофазового анализов (РФА). МСА выполняли на микроскопе МЕТАМ ЛВ-31.

РФА поликристаллических образцов EuDyAgS_3 проводился на дифрактометрах PANalytical X'Pert PRO, оснащенных детектором PIXcel и ДРОН 7 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Образцы готовили путем растирания с добавлением октана в агатовой ступке. Рентгенограммы сняты в интервале углов дифракции $10^\circ \leq 2\theta \leq 125^\circ$. Параметры решетки соединения EuDyAgS_3 (отжиг 970 К) определены с помощью программы ИТО. Кристаллическая структура уточнена по порошковым данным методом минимизации производной разности [3]. В качестве исходной модели использованы данные для изоструктурного соединения BaErAgS_3 [10]. Для визуализации кристаллических структур использовали пакет программного обеспечения Diamond 3. Параметры э.я. соединения EuDyAgS_3 (отжиг 1170 К) определяли в программном комплексе PDWin 4.0 и Powder 2. В качестве исходной модели использованы данные для изоструктурного соединения AgBiS_2 [7].

Результаты исследования и их обсуждение

При сплавлении исходных компонентов по способам 1 и 2 и получении литых образцов наблюдались потери по массе. По данным МСА и РФА образцы, полученные данными способами, после длительного высокотемпературного отжига при 970 К, кроме основной фазы EuDyAgS_3 структурного типа (СТ) BaErAgS_3 , содержали фазу $(\text{Eu,Dy})_3\text{S}_4$: 84 мас. % EuDyAgS_3 и 16 мас. % $(\text{Eu, Dy})_3\text{S}_4$ (способ 1, рис. 3); 59 мас. % EuDyAgS_3 и 41 мас. % $(\text{Eu, Dy})_3\text{S}_4$ (способ 2).

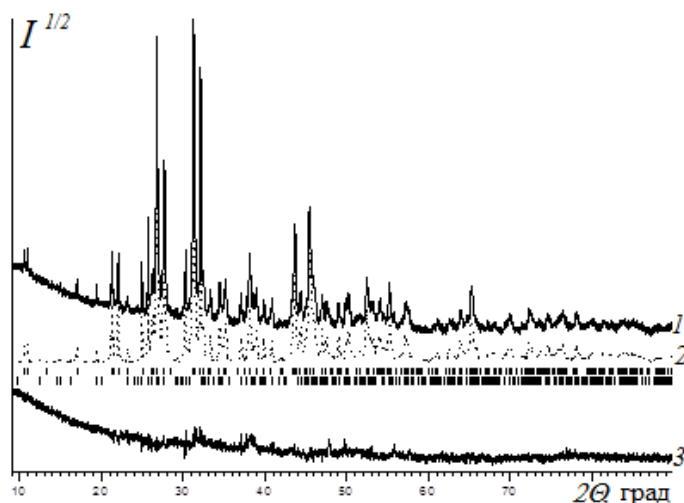


Рис. 3. Экспериментальная (1), расчетная (2) и разностная (3) дифрактограммы образца состава $2\text{EuS}: 1\text{Dy}_2\text{S}_3: 1\text{Ag}_{2-x}\text{S}$ отжиг 970 К

Литые образцы, полученные охлаждением из расплава по способу 3, согласно МСА однофазны, на дифрактограммах присутствуют только рефлексы соединения EuDyAgS_3 СТ AgBiS_2 . После длительного отжига при 1170 и 970 К установлено, что соединение EuDyAgS_3 имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную структурный тип (СТ)

BaErAgS₃ (отжиг 970 К) и высокотемпературную СТ AgBiS₂ (отжиг 1170 К), обозначенные α и β соответственно.

Дифрактограмма соединения β -EuDyAgS₃ проиндексирована на основе кубической сингонии, пр.гр. Fm3m, с параметрами элементарной ячейки (э.я.): $a = 5.697(2)$ Å (рис. 4).

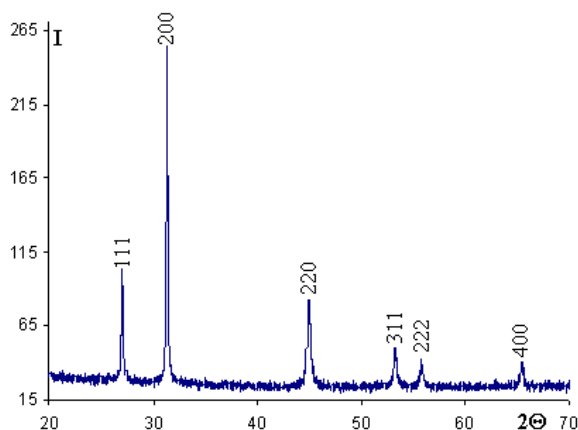


Рис. 4. Экспериментальная дифрактограмма β -EuDyAgS₃. Условия съемки: ДРОН 7, Си K α – излучение, Ni – фильтр

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура сложного сульфида α -EuDyAgS₃. Дифрактограмма соединения α -EuDyAgS₃ проиндексирована на основе моноклинной сингонии, с параметрами э.я.: $a = 17.2052(19)$; $b = 3.9448(4)$; $c = 8.2979(7)$ Å; $\beta = 103.93(1)^\circ$. Анализ законов погасания показал, что соединение EuDyAgS₃ относится к пр. гр. C 1 2/m 1. Кристаллографические данные, координаты атомов, тепловые параметры приведены в таблице 1. На основе структурных данных вычислены основные кратчайшие расстояния анион-катион (табл. 2). Перспективные проекции структуры вдоль оси b представлены на рисунке 5.

Таблица 1

Координаты атомов, тепловые параметры (Å²) в структуре α -EuDyAgS₃

Атом	x/a	y/b	z/c	U
Dy	0,1635(4)	0	0,0840(19)	0,0164(32)
Eu	0,1345(3)	0	0,5664(20)	0,0046(28)
Ag	0,5114(8)	0	0,2073(8)	0,063(5)
S1	0,3272(14)	0	0,145(7)	0,003(15)
S2	0,6777(15)	0	0,309(7)	0,016(18)
S3	0	1/2	1/2	0,011(10)
S4	0	0	0	0,013(13)
S4	0	0	0	0,067(14)

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) в структуре α -EuDyAgS₃

Связь	Расстояние	Связь	Расстояние	Связь	Расстояние
Dy-S(2)	2×2,686(40)	Eu-S(3)	2×2,989(4)	Ag-S(1)	1×3,085(27)
Dy-S(4)	1×2,730(6)	Eu-S(1)	2×3,049(44)	Ag-S(2)	1×2,781(28)
Dy-S(1)	1×2,739(24)	Eu-S(2)	2×3,125(46)	Ag-S(3)	1×2,483(7)
Dy-S(1)	2×2,770(42)	Eu-S(2)	1×3,146(25)	Ag-S(4)	2×2,593(4)
<Dy-S>	2,730	<Eu-S>	3,067	<Ag-S>	2,707

Полужирным шрифтом выделены средние значения.

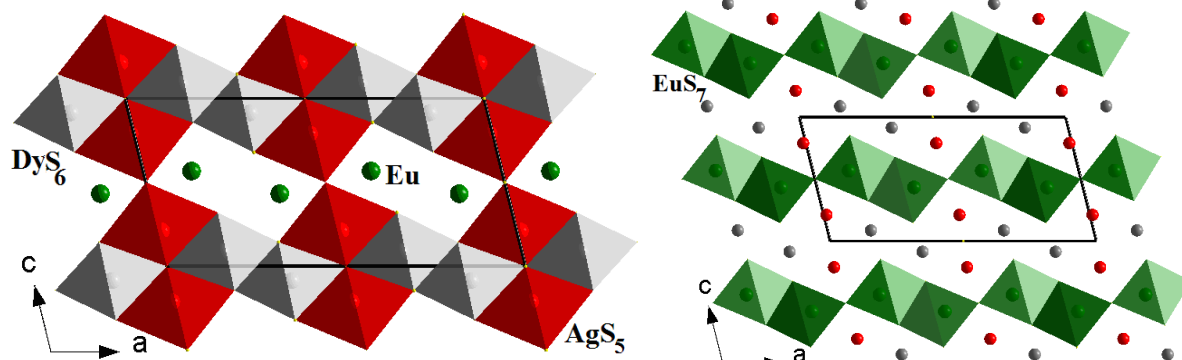


Рис. 5. Перспективные проекции [010] структур соединений EuDyAgS_3 , построенные в программе Diamond 3

Кристаллическая структура соединения EuDyAgS_3 имеет слоисто-блочное строение. Тригональные бипирамиды AgS_5 соединены друг с другом ребрами S(4)S(4) и вершинами S(4) вдоль оси b и вершинами S(3) и S(4) вдоль оси c с образованием параллельных двумерных слоев в плоскости c - b . Среднее расстояние длин связей Ag-S, равное 2,707 Å, ниже теоретического 2,93 Å [9], что свидетельствует об увеличении ковалентной составляющей связи.

Между слоями располагаются семикоординированные атомы Eu и шестикоординированные атомы Dy (рис. 5, 6). Октаэдры DyS_6 соединены между собой вершинами S(4) вдоль оси a и ребрами $2 \times \text{S}(1)\text{S}(2)$, расположенными вдоль оси c и ребрами $2 \times \text{S}(1)\text{S}(1)$.

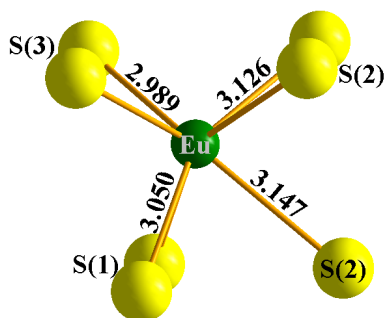


Рис. 6. Координация Eu и Dy в соединении EuDyAgS_3

Октаэдры DyS_6 и тригональные бипирамиды AgS_5 соединяются ребрами $2 \times \text{S}(2)\text{S}(4)$ и $2 \times \text{S}(1)\text{S}(4)$ образуют трехмерную структуру с каналами, вмещающими ионы Eu. Среднее значение длин связей Dy-S равно 2,730 Å при теоретическом значении 2,91 Å [9].

Одношапочные тригональные призмы EuS_7 соединены попарно ребрами $2 \times \text{S}(2)\text{S}(2)$ и гранями $2 \times \text{S}(1)\text{S}(2)\text{S}(3)$ вдоль оси b , пары соединяются друг с другом вершинами S(3), расположенными вдоль оси b , образуя параллельные двумерные слои в плоскости b - a .

Таким образом, в кристаллической структуре α -EuDyAgS₃ октаэдры DyS₆ и тригональные бипирмиды AgS₅ образуют трехмерную структуру с каналами, вмещающими ионы Eu. Одношапочные тригональные призмы EuS₇ образуют двумерные слои в плоскости b-a.

Выводы

Установлено существование в системе EuS–Dy₂S₃–Ag₂S соединения EuDyAgS₃, имеющего две полиморфные модификации: кубической (СТ AgBiS₂) и моноклинной сингоний (СТ BaErAgS₃). Наличие полиморфных модификаций в температурном интервале 970–1170 К согласуется с данными, полученными для соединений изоформульного состава ALnCuS₃ (Ln = Sr, Eu) [3]. Образование соединения на составе 2EuS: 1Dy₂S₃: 1Ag₂S позволяет прогнозировать существование сложных сульфидов EuLnAgS₃ и в системах EuS–Ln₂S₃–Ag₂S (Ln = Sm, Gd–Lu).

Автор статьи выражает благодарность Соловьеву Л.А. — научному сотруднику Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск — за проведение рентгеноструктурного анализа соединения EuDyAgS₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 2014/228 № НИР 996.

Список литературы

1. Андреев О.В., Вакулин А.А., Киселева К.В. Материаловедение: уч. пособие. Тюмень: Из-во Тюм. гос.ун-та, 2013. — 632 с.
2. Демчук Ж.А. Фазовые равновесия в системах Dy₂S₃ – EuS, EuS – Dy₂S₃ – Cu₂S, энтальпии фазовых превращений. Структура соединения EuHoCuS₃: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Тюмень, 2015. – 18 с.
3. Русейкина А.В. Кристаллическая структура соединений α - и β -EuPrCuS₃ / А.В. Русейкина, Л.А. Соловьев, О.В. Андреев // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58. – № 10. – С. 1375–1380.
4. Физико-химический анализ составов 2SrS: 1Ln₂S₃: 1Ag_{2-x}S (La = La, Nd, Dy, Er, Lu) / А.В. Русейкина, Е.О. Галенко, Л.А. Соловьев, А.М. Жерновникова // Вестник Тюм. гос. ун-та. – 2013. – № 5 – С. 56–64.
5. Christuk A. E. New Quaternary Chalcogenides BaLnMQ₃ (Ln = Rare Earth; M = Cu, Ag; Q = S, Se). Structures and Grinding-Induced Phase Transition in BaLaCuQ₃ / A. E. Christuk, P. Wu, J. A. Ibers// J. Solid State Chem. – 1994. – V. 110. – P. 330–336.

6. Crystal structures of the RCuPbS_3 ($\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ and Lu) compounds / L.D. Gylay, I.D. Olekseyuk, M. Wolcyrz, J. Stepien-Damm // *J. of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 399. – P. 189–195.
7. Graham A.R. Matildite, Aramayoite, Miargyrite // *Am. Mineral*. – 1951. – V. 36. – P. 436–449.
8. Koscielski L. A. The Structural Chemistry of Quaternary Chalcogenides of the Type $\text{AMM}'\text{Q}_3$ / L.A. Koscielski, J.A. Ibers // *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2012. 638. – V. 15 – P. 2585–2593.
9. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallog.* – 1976. – A. 32. – P. 751–767.
10. Wu, P. Synthesis of the New Quaternary Sulfides $\text{K}_2\text{Y}_4\text{Sn}_2\text{S}_{11}$ and BaLnAgS_3 ($\text{Ln} = \text{Er, Y, Gd}$) and the Structures of $\text{K}_2\text{Y}_4\text{Sn}_2\text{S}_{11}$ and BaErAgS_3 / P. Wu, J. A. Ibers // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 110. – I. 1. – P. 156–161.

Рецензенты:

Пимнева Л.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и специальной химии Тюменского государственного архитектурно-строительного университета, г. Тюмень;

Жихарева И.Г., д.х.н., профессор кафедры общей и физической химии Тюменского государственного нефтегазового университета, г. Тюмень.