

ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ Me-P-S (Se)

Ворошилов Ю.В., Лоторий М.В.

На кафедре химии твердого тела и полупроводников УжГУ в течении 20 лет проводятся систематические исследования взаимодействия в тройных системах на основе халькогенов, в том числе в системах Me-P-S(Se), где Me- металлы подгрупп меди цинка, галлия, а также олово, свинец, сурьма и висмут. При этом было установлено и исследовано большое количество тройных фаз, распределенных по системам весьма неравномерно /табл.1/.

Таблица 1

Тройные фазы в системах Me-P-X		
Me	S	Se
Cu	Cu ₁₁ PS ₂ , Cu ₃ PS ₄ , Cu ₄ P ₂ S ₇ , Cu ₇ PS ₆ , CuPS ₃ , CuPS	CuPSe ₂ , Cu ₃ PSe ₄ , Cu ₇ PSe ₆ , CuPSe
Ag	Ag ₉ PS ₇ , Ag ₂ P ₂ S ₁₁ , Ag ₄ P ₂ S ₆ , Ag ₁ P ₂ S ₇ , Ag ₇ PS ₆ , Ag ₂ P ₃ S ₁₁	Ag ₂ P ₂ Se ₄ , Ag ₇ PSe ₆ , Ag ₄ P ₂ Se ₆
Zn	Zn ₇ P ₂ S ₆ , Zn ₃ P ₇ S ₉ , Zn ₄ (P ₁ S ₄) ₃	-
Cd	CdP ₂ S ₆ , Cd ₈ P ₂ S ₆ , Cd ₃ P ₂ S ₄ , Cd ₁₄ P ₄ S ₇₄	Cd ₇ P ₂ Se ₆
Hg	Hg ₉ PS ₇ , Hg ₂ P ₂ S ₄ , Hg ₂ P ₂ S ₇ , Hg ₃ P ₂ S ₁₁ , Hg ₃ PS ₃ , Hg ₃ PS ₄ , Hg ₄ P ₂ S ₇	Hg ₇ P ₂ Se ₆
Ga	GaPS ₄	-
In	In ₁₁ PS ₄ , In ₃ PS ₁₁ , In ₄ (P ₁ S ₆) ₃	In ₁₁ PSe ₃ , In ₄ (P ₂ Se ₄) ₃

Me	S	Se
Tl	TlPS, Tl ₂ P ₂ S ₆ , Tl ₄ P ₂ S ₆ , Tl ₃ PS ₄	TlPSe, TlPSe ₂ , Tl ₄ P ₂ Se ₆ , Tl ₂ P ₂ Se ₆ , Tl ₃ PSe ₄
Sn	Sn ₂ P ₂ S ₆ , Sn ₃ P ₂ S ₈ , Sn ₃ P ₄ S ₁₃	Sn ₂ P ₂ Se ₆
Pb	Pb ₂ P ₂ S ₆ , Pb ₃ P ₂ S ₈	Pb ₂ P ₂ Se ₆
Sb	SbPS ₄	-
Bi	BiPS ₄	-

Значительная часть исследованных фаз охарактеризована в [1, 2], а структурные данные представлены в справочнике [3]. Как видно из табл.1, число тройных фаз по системам-аналогам возрастает с увеличением главного квантового числа металла и уменьшается при замене серы селеном. Все соединения можно классифицировать в 5 групп по степеням окисления фосфора в них:

- 1) Cu₂PS₆, Zn₃P₂S₈, GaPS₄, Sn₃P₄S₁₃, SbPS₄(P⁵⁺);
- 2) Ag₄P₂S₆, Cd₂P₂S₆, In₄(P₂S₆)₃, Sn₂P₂S₆(P³⁺);
- 3) CuPS₂, ZnP₂S₄(P³⁺);
- 4) In₃PSe₃(P³⁺);
- 5) TlPS(P¹⁺).

Максимальное число соединений относится к первой группе этой классификации (P⁵⁺) с тетраэдрической координацией фосфора, обусловленной SP³ гибридизацией химических связей. Поскольку рπ - рπ - связывание для фосфора нехарактерно, Sp² и Sp - гибридные состояния орбиталей фосфора малоустойчивы или неустойчивы. Этим объясняется резкое уменьшение числа рассмотренных соединений, содержащих фосфор в степени окисления меньше пяти, из чего можно сделать вывод об уменьшении устойчивости фосфоро-сульфидных молекул в ряду (PS₄)³⁻ → (PS₃)²⁻ → (PS₂)¹⁻ → (PS) → (P₂S) → [P₄].

С учетом стремления фосфора к формированию четырехатомных молекул взаимодействие фосфора с халькогенами начинается с формирования таких сложных образований: P₄S₁₆, P₄S₁₂, P₄S₈, P₄S₄, и P₄S₂. При дальнейшем взаимодействии их с металлами мыслится вероятным следующий характер формирования возможных фаз в системах Me-P-X, обуславливающих определенные составы соединений.

В правом столбце табл.2 представлены т.н. "координационные комплексы" фосфоросульфидов в структурах, идеализированные для четырехатомного /на формульную единицу соединения/ состояния. Оставшиеся при этом атомы серы или селена /6, 4 или 2/ поставляются сульфидами /селенидами/ металлических партнеров при трехкомпонентном взаимодействии /Me-P-S(Se)/. Количество этих атомов, будучи предварительно увязанным в формульную единицу бинарного сульфида /селенида/ металла, и будет обуславливать состав тройных соединений. Например, в системе Cu-P-S имеется сульфид Cu₂S, взаимодействующий с координационным комплексом [P₄S₁₀]. Для создания молекулярного комплекса P₄S₆ требуется к [P₄S₁₀] добавить 6 молекул Cu₂S, что и дает состав тройной фазы 6Cu₂S.P₄S₁₀ = Cu₁₂P₄S₁₆, или 4Cu₃PS₄.

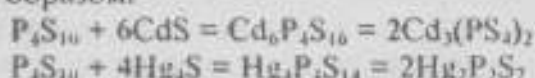
Таблица.2

Молекулярные образования фосфоросульфидов

Степень окисления фосфора	Молекулярные образования P ₄ S _x	Координационные комплексы [P ₄ S _y]
---------------------------	--	--

5+	$4(PS_4) = P_4S_{16}$	$[P_4S_{16}] + 6 S$
4+	$4(PS_3) = P_4S_{12}$	$[P_4S_{12}] + 4 S$
3+	$4(PS_2) = P_4S_8$	$[P_4S_8] + 2 S$
2+	$4(PS) = P_4S_4$	$[P_4S_4]$
1+	$2(P_2S) = P_4S_2$	$[P_4S_2]$
0	P_4	$[P_4]$

Металлы второй группы дают соединения типа $Cd_3P_2S_8$, состав которых формируется следующим образом:



Имеется множество соединений этого типа, в том числе с двухвалентным оловом и свинцом: $Pb_3P_2S_8$.

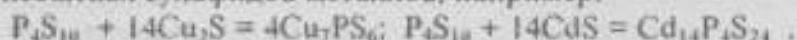
Состав соединений на основе металлов III группы реализуется так:



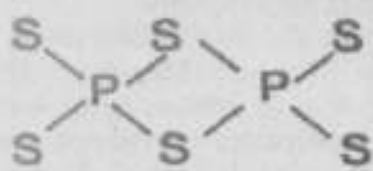
Наконец, соединения на основе элементов IV группы могут описываться лишь двумя составами:



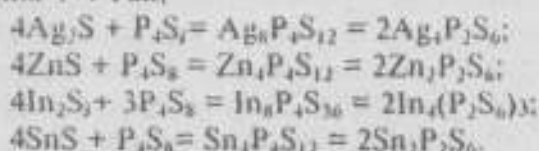
Соответствующие соединения более сложной организации могут быть получены при существенных избытках сульфидов металлов, например:



Оба эти соединения относятся к семейству икосаэдрических фаз, производных от структур типа аргиродита $/Ag_8GeS_6/$ [3]. Аналогичным образом выводятся формулы возможных неполновалентных соединений на основе Tl^{1+} , Sn^{2+} или Sb^{3+} : Tl_3PS_4 , $Sn_3P_2S_6$ и $SbPS_4$. С кристаллохимической точки зрения все вышеперечисленные соединения содержат тетраэдры $[PS_4]$ с межатомным расстоянием P-S = 2,05-2,12 Å [4]. Причем, ортофосфаты содержат изолированные тетраэдры, а метатрифосфаты - двойные мостиковыми атомами серы по ребру:

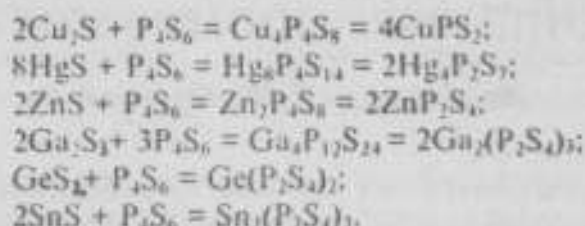


При этом связи в таких двойных тетраэдрах различаются: $P-S_{\text{внеш}} = 2,05$; $P-S_{\text{внут}} = 1,99$ Å. Другая, менее многочисленная, группа соединений формируется сочетанием сульфидов металлов с молекулярными комплексами $4(PS_2) = P_4S_{12} = P_4S_8 + 4S$ / табл.2/, в которых фосфор в степени окисления 4+. Так,



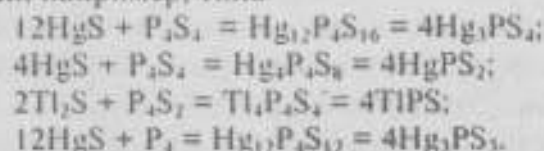
Это группа гексатиогиподифосфатов, в которых координация атомов фосфора тригонально-пирамидальная. Причем, эти тригональные пирамиды $[PS_3]$ сближаются по связи P-P=2,20-2,22 Å в октаэдры, координирующие спаренные атомы фосфора. Это нехарактернейший элемент структуры рассматриваемой группы соединений. Отметим, что встречаются соединения с атомами фосфора в обоих состояниях окисления $/+5$ и $+4/$, например, $Zn_4(P_2S_6)_2$, формула которого трактуется так: $Zn_4(P_2S_6)_2^{2-}(P_2S_6)^+$.

Состав соединений третьей группы с фосфором P^{3+} выводится следующим способом:



Большинство из этих соединений пока не установлено, видимо по причине крайней нестабильности sp -гибридного состояния фосфора, обуславливающего его степень окисления P^{3+} в фосфоросульфидной молекуле. Уместно отметить, что среди известных фосфоросульфидов P_4S_3 , P_4S_4 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_9 и P_4S_{10} соединение P_4S_6 неизвестно [4].

Наконец, на основе молекулярных комплексов P_4S_4 , P_4S_2 и P_4 мыслимо формирование соединений, например, типа



Особенно показательна генетическая цепочка соединений в системе Hg-P-S, где реализуются все представители с фосфором в степенях окисления от двух до пяти: $HgPS_2$, Hg_3PS_3 , $Hg_2P_2S_6$, $Hg_2P_2S_7$, $Hg_3P_2S_8$, Hg_3PS_4 [5].

Составы всех приведенных соединений обосновываются логикой показанного принципа вывода на базе общих представлений о химической связи, степени окисления атомов фосфора и кристаллохимических предпосылок.

РЕЗЮМЕ

На основе степени окисления атомов фосфора в соединениях и его координационных характеристик в их кристаллической структуре предложен способ вывода всех возможных составов соответствующих тройных композиций в системах Me-P-X, где X - сера, селен. Все известные соединения удовлетворяют указанному способу; кроме того выводится ряд новых возможных соединений, пока не синтезированных в традиционных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сложные халькогениды и халькогалогениды / Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д. Под. ред. Д.В. Чепура.- Львов: Вища школа, 1983.- С.184.
2. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Аноксидные материалы для электронной техники.- Львов: Вища школа, 1989.- С.200.
3. Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов.- М.: Наука, 1989.- С.224.
4. Уелле А. Структурная неорганическая химия; т.2 - М.: Мир, 1987.- С.696.
5. Ворошилов Ю.В., Олексеюк И.Д., Головей М.И. и др. Получение и рентгеновские исследования монокристаллов тройных халькогенидов в системах Hg-P-S и Ag-P-S.-В кн.: Тезисы докладов II Всес.конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений.- Львов, 1974.-С.65.