

УДК 548.3

Кохан О.П., к.х.н., доц.; Сідей В.І., к.х.н., ст.н.с.

## ЩОДО ПЕРВИННОЇ ВЕРИФІКАЦІЇ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР СІМЕЙСТВА АРГІРОДИТІВ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород вул. Підгірна 46  
e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Для кристалічних структур фаз, що належать до науково й технологічно важливого сімейства аргіродитів загальної хімічної формули  $A^{m+}_{(12-n-x)/m}B^{n+}X^{2-}_{6-x}Y^{-}_x$  (де  $A = Li^+, Cu^+, Ag^+, Cd^{2+}, Hg^{2+} \dots$ ;  $B = Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, P^{5+}, As^{5+} \dots$ ;  $X = O^{2-}; S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$ ;  $Y = Cl^-, Br^-, I^-$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ), характерні висока мобільність та розупорядкування катіонної підґратки  $A$ . Така особливість аргіродитів робить їх перспективними твердотільними іонними провідниками, однак значно ускладнює рентгеноструктурний аналіз аргіродитних фаз через неможливість надійно спрогнозувати позиції іонів  $A$  в елементарній комірці кристалічної структури конкретного аргіродитного зразка та ступені заповнення цих позицій.

Аналіз опублікованих структур аргіродитів виявив, що позиції типових катіонів  $B$  та їх лігандів  $X$  у тетраедричному оточенні  $[BX_4]$  повністю заселені відповідними іонами, що робить можливим первинну верифікацію вже опублікованих в науковій літературі чи нових одержаних структурних моделей аргіродитних фаз в рамках моделі зв'язкової валентності (МЗВ) – шляхом розрахунку сум зв'язкових валентностей для катіонів  $B$  з міжатомних відстаней  $d_{BX}$  в тетраедрах  $[BX_4]$ . Окрім проведення первинної верифікації структурних моделей аргіродитних фаз, використання МЗВ і рекомендованих у роботі числових параметрів дозволяє створювати надійні стартові часткові структурні моделі аргіродитних фаз для подальшого їх уточнення методами рентгеноструктурного аналізу, а також стабілізувати процес уточнення кристалічної структури шляхом накладання нестрогих обмежень на відхилення розрахованих міжатомних відстаней  $d_{BX}$  всередині тетраедрів  $[BX_4]$  від прогнозованих відстаней.

**Ключові слова:** кристалічна структура; аргіродити; модель зв'язкової валентності.

Кристалічні структури представників важливого в науковому й технологічному сенсі сімейства *аргіродитів* [1-8] загальної хімічної формули  $A^{m+}_{(12-n-x)/m}B^{n+}X^{2-}_{6-x}Y^{-}_x$  (де  $A = Li^+, Cu^+, Ag^+, Cd^{2+}, Hg^{2+} \dots$ ;  $B = Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, P^{5+}, As^{5+} \dots$ ;  $X = O^{2-}; S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$ ;  $Y = Cl^-, Br^-, I^-$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) поєднують у собі: (а) жорсткий аніонний каркас, що формує тетраедричну щільноупаковану підґратку; (б) жорстку підґратку катіонів  $B$ ; а також (в) мобільну та, як правило, розупорядковану субструктуру катіонів  $A$ . Наявність вакантних тетраедричних пустот у жорсткій аніонній підґратці та порівняно невеликі розміри катіонів  $A$  обумовлюють підвищену рухливість цих катіонів у аніонній матриці і, як наслідок, призводять до регулярно спостережуваного розупорядкування відповідної катіонної підґратки та високої катіонної провідності вищезгаданих матеріалів.

Висока мобільність катіонів  $A$  та розупорядкування їх підґратки в структурах аргіродитів значно ускладнюють рентгеноструктурний аналіз цих матеріалів через неможливість надійно спрогнозувати позиції (тобто координати) іонів  $A$  в елементарній комірці кристалічної структури конкретного аргіродитного зразка та ступені заповнення цих позицій. Додатковою проблемою при уточненні кристалічної структури аргіродитів методом найменших квадратів (МНК) може стати критично високий рівень кореляції між ступенями заповнення позицій атомів/іонів  $A$  та "тепловими" факторами (або ж факторами теплового коливання) цих частинок [9-11], що за наявності часткового заповнення позицій може призвести до одержання помилкової чи навіть фізично й хімічно неможливої структурної моделі для досліджуваної сполуки.

Слід також зазначити, що вищезгадані проблеми дослідження структур аргіродитів багатократно посилюються при використанні *порошкових* методів рентгеноструктурного аналізу – через відомі внутрішні обмеження таких методів (проекція рефлексів  $hkl$  з тривимірного простору на єдину вісь кутів  $2\theta$  і, як наслідок, типове накладання різних рефлексів та неможливість надійно оцінити їхню інтенсивність; необхідність додатково уточнювати так звані "технічні" параметри, пов'язані з особливостями конкретного полікристалічного зразка та оптичної схеми й технічних характеристик використовуваного дифрактометра; і т.п. [11]).

З огляду на вищесказане, метою цієї нашої роботи стала розробка надійної методики, одночасно придатної як для зручної й швидкої первинної верифікації експериментально одержаних нових чи вже опублікованих в науковій літературі структурних моделей аргіродитів, так і для побудови надійної початкової часткової структурної моделі для подальшого її уточнення в рамках рентгеноструктурного дослідження.

Протягом останніх десятиріч емпірична *модель зв'язкової валентності* (МЗВ) [або ж *the bond valence model* (BVM) в англійській літературі] інтенсивно використовується фахівцями в галузі фізики та хімії твердого тіла для (і) методологічно незалежної верифікації структурних моделей та (ii) прогнозування міжатомних відстаней у структурах з відомим або ж очікуваним каркасом ("мереживом") хімічних зв'язків між протилежно зарядженими частинками – умовними чи явними катіонами (кислотами Льюїса) та аніонами (основами Льюїса) [12-16].

У рамках МЗВ, *зв'язкова валентність* (ЗВ)  $s_{AX}$  визначається як частина "класичної" атомарної валентності  $V_A$  (у більш сучасному трактуванні: кількість чи фіксована фракція електронної пари Льюїса), що витрачається на формування кожного конкретного зв'язку між центральним атомом (іоном)  $A$  координаційної сфери  $[AX_j]$  та протилежно зарядженим лігандом  $X$ . За таким визначенням, сума ЗВ навколо центрального атома координаційної сфери  $[AX_j]$  повинна дорівнювати його валентності  $V_A$  згідно рівняння (1).

$$V_A = \sum_j s_{AX} \quad (1)$$

Застосування МЗВ на практиці базується на чітко вираженій оберненій нелінійній залежності (тобто кореляції) між величиною ЗВ ( $s_{AX}$ ) і довжиною ( $d_{AX}$ ) хімічного зв'язку  $A-X$ . У сучасній спеціалізованій науковій літературі кореляція між числовим значенням  $s_{AX}$  [вираженим у валентних одиницях – "в.о."] і довжиною  $d_{AX}$  хімічного зв'язку  $A-X$  зазвичай описується емпіричною формулою (2), де  $r_0$  та  $b$  – емпіричні константи (або параметри ЗВ), визначені для конкретної пари іонів  $A/X$ . Для окремо взятої пари катіон/аніон ( $A/X$ ), оптимізація числових значень  $r_0$  і  $b$  [тобто апроксимація кривої  $s_{AX}-d_{AX}$  за допомогою рівняння (2)] відбувається таким чином, щоб *всі* суми ЗВ, розраховані з міжатомних відстаней  $d_{AX}$  у репрезентативній вибірці надійно визначених, впорядкованих і стійких координаційних сфер  $[AX_j]$ , були рівними або ж максимально наближеними до числового значення валентності  $V_A$  атомів  $A$  (тобто до числового значення модуля очікуваного ступеня окиснення атомів  $A$ ) [12, 13]. Апроксимовані у такий спосіб емпіричні кореляційні залежності  $s_{AX}=f(d_{AX})$  надалі можуть успішно застосовуватись для верифікації і прогнозування структур в рамках МЗВ.

$$s_{AX} = \exp\left(\frac{r_0 - d_{AX}}{b}\right) \quad (2)$$

У якісно визначених стійких структурах сума ЗВ навколо кожного з симетрично незалежних атомів близька до числового значення його очікуваної атомарної валентності  $V_A$  – відхилення, як правило, не перевищує 10%. Якщо ж для окремого хімічного зв'язку  $A-X$  можна спрогнозувати величину ЗВ ( $s_{AX}$ ), то довжина цього зв'язку ( $d_{AX}$ ) розраховується за рівнянням (3), що є оберненою функцією до рівняння (2).

$$d_{AX} = r_0 - b \ln(s_{AX}) \quad (3)$$

Як вже зазначалось вище, для структур аргіродитів є характерним розупорядкування катіонної підґратки  $A$  ( $A - Li^+, Cu^+, Ag^+, Cd^{2+}, Hg^{2+} \dots$ ); через це *повний* аналіз (верифікація) структур аргіродитів у рамках МЗВ видається неможливим. Однак, проведений нами аналіз

опублікованих структур аргіродитів виявив, що позиції типових катіонів  $B$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ) і їх лігандів  $X$  ( $X = \text{O}^{2-}$ ;  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ) у тетраедричному оточенні  $[\text{BX}_4]$  повністю заселені відповідними іонами; а отже тетраедричні фрагменти  $[\text{BX}_4]$  аргіродитних структур принципово можуть бути проаналізовані в рамках МЗВ шляхом розрахунку величин сум ЗВ для катіонів  $B$  з міжатомних відстаней  $B-X$ . Очевидною причиною повної заселеності позицій атомів, що належать до тетраедрів  $[\text{BX}_4]$ , є досить

високі очікувані значення ЗВ (а отже й міцність) зв'язків  $B-X$  у таких поліедрах. Середні величини ЗВ в цих поліедрах можна оцінити, як величину заряду центрального атома  $B$  (валентність  $V_B$ ), розділену на число лігандів (координаційне число):  $\bar{z}_{\text{BX}} = (V_B / 4)$ . Через вищі заряди катіонів  $B$  у порівнянні з катіонами  $A$ , зв'язки  $B-X$  в тетраедрах характеризуються суттєво вищою міцністю, тож частинки  $B$  та  $X$  поліедрів  $[\text{BX}_4]$  не схильні до мобільності й утворення вакансій.

**Таблиця 1.** Параметри ЗВ для верифікації координаційних тетраедрів  $[\text{BX}_4]$  типових аргіродитних фаз і прогнозовані міжатомні відстані  $d_{\text{BX}}$  у таких тетраедрах

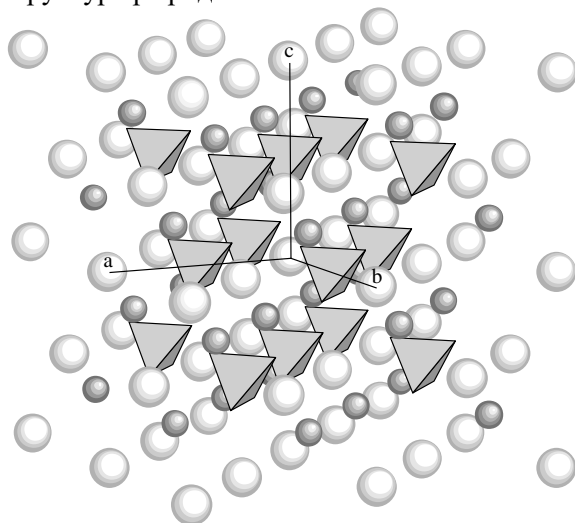
Іонна пара $B/X$	Параметри ЗВ		Література	$d_{\text{BX}}$ (Å)
	$r_0$ (Å)	$b$ (Å)		
$\text{P}^{5+}/\text{O}^{2-}$	1.617	0.37	[14]	1.534
$\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$	2.125	0.37	[17]	2.042
$\text{P}^{5+}/\text{Se}^{2-}$	2.26	0.37	[15]	~2.18
$\text{As}^{5+}/\text{S}^{2-}$	2.26	0.37	[15]	~2.18
$\text{As}^{5+}/\text{Se}^{2-}$	2.39	0.37	[15]	~2.31
$\text{Si}^{4+}/\text{S}^{2-}$	2.126	0.37	[14]	2.126
$\text{Si}^{4+}/\text{Se}^{2-}$	2.26	0.37	[15]	~2.26
$\text{Si}^{4+}/\text{Te}^{2-}$	2.49	0.37	[15]	~2.49
$\text{Ge}^{4+}/\text{S}^{2-}$	2.217	0.37	[15]	2.217
$\text{Ge}^{4+}/\text{Se}^{2-}$	2.35	0.37	[15]	~2.35
$\text{Ge}^{4+}/\text{Te}^{2-}$	2.56	0.37	[15]	~2.56
$\text{Sn}^{4+}/\text{S}^{2-}$	2.399	0.37	[14]	2.399
$\text{Sn}^{4+}/\text{Se}^{2-}$	2.53	0.37	[16]	~2.53
$\text{Sn}^{4+}/\text{Te}^{2-}$	2.76	0.37	[15]	~2.76

На Рис. 1. зображено типове взаємне розміщення координаційних тетраедрів  $[\text{BX}_4]$  у структурах аргіродитів – на прикладі тетраедрів  $[\text{PS}_4]$  кристалічної структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [2]. Аналіз подібних поліедрів у рамках МЗВ може суттєво спростити відсіювання некоректних аргіродитних структурних моделей, якщо суми ЗВ, розраховані для катіонів  $B$  з довжин зв'язків  $B-X$ , значно відрізняються від очікуваних ступенів окиснення катіонів  $B$ . Крім того, експериментальні труднощі з уточненням аргіродитних структур і з вибором надійної стартової часткової структурної моделі для подальшого її доукомплектування відомими методами рентгеноструктурного аналізу можна мінімізувати, задавши й зафіксувавши (принаймні на перших етапах розрахунків) координати частинок  $B$  і  $X$  таким чином, щоб міжатомні відстані  $d_{\text{BX}}$  відповідали відстаням,

очікуваним (прогнозованим) в рамках МЗВ для координаційних тетраедрів  $[\text{BX}_4]$ . Зрештою, для стабілізації процесу уточнення й задля уникнення нереалістичних міжатомних відстаней серед результатів, на останніх етапах уточнення можна задати вже згадані прогнозовані відстані  $d_{\text{BX}}$  як додаткові нестрогі обмеження (або ж *soft restraints* в англійській літературі) [9-11] на відхилення експериментальних відстаней від прогнозованих в рамках МЗВ величин.

Виходячи із вищезазначеного, задача по розробці методики успішної первинної верифікації кристалічних структур сімейства аргіродитів і прогнозування стартових структурних моделей аргіродитних фаз зводиться до пошуку найбільш надійних параметрів ЗВ ( $r_0$ ;  $b$ ), які демонструють високу ефективність при аналізі геометричних характеристик координаційних

тетраедрів  $[BX_4]$ , що входять до складу структур аргіродитів.



**Рис. 1.** Розміщення координаційних тетраедрів  $[PS_4]$  структури  $Cu_6PS_5Br$  [2] в оточенні аніонів  $Br^-$  (більші за розміром світліші кульки) та  $S^{2-}$  (менші темні кульки). Катіони  $Cu^+$  не показані.

З використанням наявної структурної інформації [18] й опублікованих у різних джерелах релевантних параметрів ЗВ [14–17], нами було відібрано найбільш ефективні параметри ЗВ для іонних пар, що найчастіше формують координаційні тетраедри  $[BX_4]$  в аргіродитних фазах:  $P^{5+}/O^{2-}$ ,  $P^{5+}/S^{2-}$ ,  $P^{5+}/Se^{2-}$ ,  $As^{5+}/S^{2-}$ ,  $As^{5+}/Se^{2-}$ ,  $Si^{4+}/S^{2-}$ ,  $Si^{4+}/Se^{2-}$ ,  $Si^{4+}/Te^{2-}$ ,  $Ge^{4+}/S^{2-}$ ,  $Ge^{4+}/Se^{2-}$ ,  $Ge^{4+}/Te^{2-}$ ,  $Sn^{4+}/S^{2-}$ ,  $Sn^{4+}/Se^{2-}$  і  $Sn^{4+}/Te^{2-}$ .

Таблиця 1 містить числові значення відібраних параметрів ЗВ і прогнозовані [розраховані за формулою (3) з відповідних значень параметрів  $r_0$  і  $b$ ] відстані  $d_{BX}$  в координаційних тетраедрах  $[BX_4]$ . Дані з Таблиці 1 можуть бути рекомендовані: (а) для первинної верифікації вже опублікованих у науковій літературі чи нових структурних моделей аргіродитних фаз в рамках МЗВ (значні відхилення сум ЗВ, розрахованих для атомів  $B$ , від очікуваних величин валентності цих атомів можуть свідчити про серйозну систематичну помилку в результатах); (б) при створенні надійної стартової часткової структурної моделі аргіродитної фази, що містить кристалохімічно коректні тетраедри  $[BX_4]$ ; і (в) для стабілізації процесу уточнення структури шляхом накладання нестрогих обмежень на відхилення експериментально одержаних відстаней  $d_{BX}$  від характерних для

тетраедрів  $[BX_4]$  і прогнозованих в рамках МЗВ величин.

Дослідження проводились за грантової підтримки Національного фонду досліджень України (проект №216/0176).

### Список використаних джерел

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14(2), 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220(2–3), 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.
3. Haznar A., Pietraszko A., Studenyak I.P. X-ray study of the superionic phase transition in  $Cu_6PS_5Br$ . *Solid State Ionics.* 1999, 119(1–4), 31–36. Doi: 10.1016/S0167-2738(98)00479-2.
4. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. Electrical properties of the  $Ag_6PSe_5X$  ( $X = Cl, Br, I$ ) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004, 65(5), 1011–1014. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.060.
5. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the  $Ag_6PS_5X$  and the  $Cu_6PSe_5X$  ( $X = Br, I$ ) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
6. Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H., Vannahme J., Reiner C., Zaiß T., Schlosser M.  $Li_6PS_5X$ : A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $Li^+$  mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47(4), 755–758. Doi: 10.1002/anie.200703900.
7. Kong S.-T., Deiseroth H.-J., Maier J., Nickel V., Weichert K., Reiner C.  $Li_6PO_5Br$  and  $Li_6PO_5Cl$ : The first Lithium-oxide-argyrodites. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636(11), 1920–1924. Doi: 10.1002/zaac.201000121.
8. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von  $Ag_8GeS_6$ . *Monatsh. Chem.* 1977, 108(4), 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
9. Jones P.G. Crystal structure determination: a critical view. *Chem. Soc. Rev.* 1984, 13(2), 157–172. Doi: 10.1039/CS9841300157.
10. Watkin D. Structure refinement: some background theory and practical strategies. *J. Appl. Crystallogr.* 2008, 41(3), 491–522. Doi: 10.1107/S0021889808007279.
11. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32(1), 36–50. Doi: 10.1107/S0021889898009856.

12. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: Oxford University Press, 2002. P.288.
13. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
14. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244–247. Doi: 10.1107/S0108768185002063.
15. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197. Doi: 10.1107/S0108768190011041.
16. O'Keeffe M, Brese N.E. Atom sizes and bond lengths in molecules and crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113(9), 3226–3229. Doi: 10.1021/ja00009a002.
17. Sidey V., Shteyfan A. Revised bond valence parameters for the  $P^{+5}/S^{-2}$  ion pair. *J. Phys. Chem. Solids* 2017, 103, 73–75. Doi: 10.1016/j.jpcs.2016.12.004.
18. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallogr.* 2002, B58(3), 364–369. Doi: 10.1107/S0108768102006948.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2024

## ON THE INITIAL VERIFICATION OF THE CRYSTAL STRUCTURES OF THE ARGYRODITE FAMILY

Kokhan O.P., Sidey V.I.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine.  
e-mail: vasylysidey@hotmail.com*

The crystal structures of the phases belonging to the scientifically and technologically important family of argyrodites of the general chemical formula  $A^{m+}_{(12-n-x)/m}B^{n+}X^{2-}_{6-x}Y^{-}_x$  (where  $A = Li^+, Cu^+, Ag^+, Cd^{2+}, Hg^{2+} \dots$ ;  $B = Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, P^{5+}, As^{5+} \dots$ ;  $X = O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$ ;  $Y = Cl^-, Br^-, I^-$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) are characterized by high mobility and disorder of the cationic sublattice (substructure)  $A$ . This feature of argyrodites makes them promising solid-state ionic conductors, but significantly complicates the X-ray analysis of argyrodite phases due to the inability to reliably predict the positions of  $A$  ions in the unit cell of the crystal structure of a particular argyrodite sample and the site occupancy factors of these positions.

The analysis of the published structures of argyrodites has revealed the fact that the positions of typical  $B$  cations and their  $X$  ligands in the tetrahedral environment  $[BX_4]$  are fully occupied by the corresponding ions, which makes it possible to perform an initial verification of the structural models of the argyrodite phases (already published in the scientific literature or newly obtained) within the framework of the bond valence model (BVM) – by calculating the bond valence sums for the  $B$  cations from the interatomic distances  $d_{BX}$  in the coordination tetrahedra  $[BX_4]$ . In addition to the initial verification of structural models of argyrodite phases, the use of the BVM with the numerical parameters recommended in this work allows researchers to create reliable starting partial structural models of argyrodite phases for their further refinement by X-ray diffraction analysis, as well as to stabilize the process of refining the crystal structure by imposing soft restraints on the deviation of the calculated interatomic distances  $d_{BX}$  from the predicted distances in the  $[BX_4]$  tetrahedra.

**Keywords:** crystal structure; argyrodites; bond valence model.

## References

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14(2), 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220(2–3), 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.
3. Haznar A., Pietraszko A., Studenyak I.P. X-ray study of the superionic phase transition in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . *Solid State Ionics.* 1999, 119(1–4), 31–36. Doi: 10.1016/S0167-2738(98)00479-2.
4. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. Electrical properties of the  $\text{Ag}_6\text{PSe}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004, 65(5), 1011–1014. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.060.
5. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$  and the  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
6. Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H., Vannahme J., Reiner C., Zaiß T., Schlosser M.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47(4), 755–758. Doi: 10.1002/anie.200703900.
7. Kong S.-T., Deiseroth H.-J., Maier J., Nickel V., Weichert K., Reiner C.  $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Br}$  and  $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Cl}$ : The first Lithium-oxide-argyrodites. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636(11), 1920–1924. Doi: 10.1002/zaac.201000121.
8. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . *Monatsh. Chem.* 1977, 108(4), 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
9. Jones P.G. Crystal structure determination: a critical view. *Chem. Soc. Rev.* 1984, 13(2), 157–172. Doi: 10.1039/CS9841300157.
10. Watkin D. Structure refinement: some background theory and practical strategies. *J. Appl. Crystallogr.* 2008, 41(3), 491–522. Doi: 10.1107/S0021889808007279.
11. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32(1), 36–50. Doi: 10.1107/S0021889898009856.
12. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P.288.
13. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
14. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244–247. Doi: 10.1107/S0108768185002063.
15. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197. Doi: 10.1107/S0108768190011041.
16. O'Keeffe M., Brese N.E. Atom sizes and bond lengths in molecules and crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113(9), 3226–3229. Doi: 10.1021/ja00009a002.
17. Sidey V., Shteyfan A. Revised bond valence parameters for the  $\text{P}^{+5}/\text{S}^{-2}$  ion pair. *J. Phys. Chem. Solids* 2017, 103, 73–75. Doi: 10.1016/j.jpcs.2016.12.004.
18. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallogr.* 2002, B58(3), 364–369. Doi: 10.1107/S0108768102006948.