

УДК 548.76

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Академик Н. В. БЕЛОВ, Ю. Г. ЗАГАЛЬСКАЯ, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ

**О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ АНТИМОНИТА
(СТИБНИТА) Sb_2S_3**

В июльском, 1972 г., выпуске немецкого Кристаллографического журнала помещено ⁽¹⁾ четвертое по счету определение (третье уточнение) десяти параметров структуры антимонита Sb_2S_3 . Как видно из табл. 1, различие в четырех списках координат самое незначительное, причина же упорного возвращения к столь простой структуре — сохраняющаяся неясность в ее истолковании ^(2, 3). В популярной «Структурной неорганической химии» Уэллса ⁽⁴⁾ констатируется «весьма неудовлетворительное окружение одной половины атомов сурьмы». В уже значительном числе расшифрованных сульфидов с трехвалентной сурьмой (мышьяком), в частности в сульфосолях, атомы $\text{Sb}^{3+}(\text{As}^{3+})$ фигурируют в тройной зонтичной координации, тогда как в «простейшем» Sb_2S_3 , при одном атоме сурьмы в такой зонтичной координации, второй Sb оказывается в пятерной внутри тетрагональной пирамиды — полуоктаэдра (5 коротких расстояний $\text{Sb}-\text{S} = 2,5-2,8 \text{ \AA}$ при следующих расстояниях более $3,3 \text{ \AA}$). В аналогичном полуторном As_2S_3 (аурипигменте) оба As^{3+} в нормальной тройной зонтичной координации. Пытаясь объяснить пятерную координацию Sb, авторы ⁽¹⁾ обращаются к таким решительным, но невероятным допущениям, как пятивалентность одного Sb и трехвалентность (!) двух атомов серы.

Эти недоумения помешали нам включить Sb_2S_3 в пространный список сульфидов, в частности сульфосолей, которые в статьях, посвященных столетию Периодической системы Д. И. Менделеева ⁽⁵⁾, должны были проиллюстрировать положения «Второй главы учения о Периодической системе». Ее основное содержание — особенности больших 18-членных периодов, которые наиболее четко выражены в сульфидах переходных металлов, включая сурьму и мышьяк. Но как раз еще один абзац в этой главе дает и решение антимонитового парадокса.

Таблица 1

Координаты базисных атомов

Sb I			Sb II			S_1			S_2			S_3			Источник
x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	
3,1	32,8	$\frac{1}{4}$	14,9	3,9	$\frac{3}{4}$	4,7	88,3	$\frac{1}{4}$	12,5	43,9	$\frac{3}{4}$	20,8	19,4	$\frac{1}{4}$	(2)
2,9	32,6	$\frac{1}{4}$	15,0	3,6	$\frac{3}{4}$	4,54	87,7	$\frac{1}{4}$	12,6	43,9	$\frac{3}{4}$	20,7	19,4	$\frac{1}{4}$	(3)
3,0	32,6	$\frac{1}{4}$	14,9	3,6	$\frac{3}{4}$	5,5	88,0	$\frac{1}{4}$	13,1	44,1	$\frac{3}{4}$	21,4	18,9	$\frac{1}{4}$	(4)
2,93	32,61	$\frac{1}{4}$	14,95	3,60	$\frac{3}{4}$	4,97	87,69	$\frac{1}{4}$	12,51	43,86	$\frac{3}{4}$	20,79	19,17	$\frac{1}{4}$	(1)

В указанных статьях, как и в ряде других ⁽⁶⁾, подчеркивалась фундаментальная роль клеток с благородными газами, которые разбивают менделеевскую таблицу на малые и большие периоды. Особенно выразительна роль соответствующих максимумов на хорошо известном графике (первых) ионизационных потенциалов. Стремлению атомов окружить себя наиболее законченной электронной оболочкой ближайшего благородного газа, стремлению, которое легко осуществляется для атомов, близких к границам периода, путем отрыва лишних или захвата нужных до-

бавочных электронов, в случае атомов из середины (большого) периода способствует донорно-акцепторный механизм, но, конечно, только в сторону благородного газа с более высоким Z , т. е. (в больших периодах) до общего числа 18 электронов. Донорные качества особенно характерны для S, Se, As, но также (может быть, в меньшей степени) и для O (F). Среди минералов наиболее эффективные примеры соединений, в которых основную роль играет принцип «18», — это пирит FeS_2 , кобальтин CoAsS , скуттерудит (смальтин) CoAs_3 , спериллит PtAs_2 (⁵⁻⁷).

Мышьяк всегда подчиняется этому правилу, будет ли его роль более анионная или более катионная, как в AsS , As_2S_3 , Cu_3AsS_4 и в радикале $[\text{AsS}_3]^{3-}$, но сурьма, безукоризненно ведущая себя в аналогичном радикале $[\text{SbS}_3]^{3-}$ (блеклые руды, пираргирит, стефанит), пасует в случае Sb_2S_3 . На графике ионизационных потенциалов максимум ближайшего к Sb благородного газа ксенона самый низкий, и поблизости Sb — Xe активизируется другая предельная электронная конфигурация, а именно цериевая — перед «f-провалом» с числом электронов, на четыре превышающим 18, т. е. 22.

Впервые этот эффект проявился при расшифровке (⁷) структуры подной кислоты, развернутая формула которой оказалась не $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но H_3JO_6 (серебряная соль — периодат Ag_3JO_6 *) с 22 электронами вокруг J^{7+} ($10 + 2 \cdot 6$). Точно так же гидроокисел $\text{Te}(\text{OH})_6$ превратился в теллуровую кислоту H_6TeO_6 с солями: серебряной Ag_6TeO_6 и ртутной Hg_3TeO_6 , все с теми же 22 ($16 - 6 + 12$) электронами. Сдвигаясь в менделеевской таблице еще на одну клетку влево, приходим к сурьмяной кислоте H_7SbO_6 ($15 - 5 + 12$), в частности к ее соли — минералу сведенборгиту $\text{NaAl}_2\text{SbO}_6$, и далее даже к перовскитового типа станнату CaSnO_3 , в котором, однако, каждый атом O в донорном порядке обслуживает не один, а для атома олова. Остается отметить, что аналогичным образом — за счет принципа «22» — мы приходим к формуле кислоты возглавляющего эту группу элементов ксенона H_4XeO_6 (⁸).

В формуле сведенборгита представлена пятивалентная сурьма. В антимоните Sb_2S_3 сурьма, несомненно, трехвалентная, т. е. с одной неотщепленной парой валентных электронов, и потому ей для «22» нужны пять электронных пар, а для «18» — всего лишь три пары, что так отчетливо и выступает в структуре (координационных полиэдрах) антимонита $\text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{Sb}^{\text{V}}\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$.

Сказанное о полной обоснованности двух координационных полиэдров для трехвалентной сурьмы в антимоните полностью переносится не только на структуру висмутита Bi_2S_3 с не вызывающей сомнения всегдашней трехвалентностью висмута, но и на структуру айкинита CuPbBiS_3 , в которой целиком сохранен мотив антимонита — висмутита с Pb в пятерной координации по принципу «22» и с Bi в тройной, но за счет замены Bi^{3+} на Pb^{2+} освобождается одна валентность; ее использует добавочный Cu в свободных тетраэдрах антимонитового мотива (¹⁰) и тем самым заклинивает структуру, лишая айкинит той совершенной и «нежной» спайности, которая так характерна для антимонита — висмутита.

Разрешенная еще в 1954 г. (¹⁰) структура айкинита уточнялась в 1970 г. (¹¹) в той же лаборатории, которая указана в (¹), и с подобным результатом (подтверждением лежащего в основе айкинита — висмутита антимонитового мотива с более четким выделением пятерной координации вокруг Pb, а не Bi). Но все же и здесь была сделана попытка обойти парадокс с пятерной координацией через включение в Pb-полиэдр еще двух более далеких соседей ($\text{Pb} - \text{S} = 3,25 \text{ \AA}$), и далее недостаточно оправданно говорить о тригональной призме с одной центрированной гранью.

* Парапериодат, ср. (⁸).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Bayliss, W. Nowacki, Zs. Kristallogr., **135**, 308 (1972). ² W. Hofmann, Ibid., **86**, 225 (1933). ³ S. Ščavičar, Ibid., **114**, 85 ((1960). ⁴ A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 2 Ed., Oxford, 1950. ⁵ Н. В. Белов, Ю. Г. Загальская, Е. А. Победимская, Неорганические материалы, № 5, 635 (1969); Сборн. X Менделеевский съезд. 100 лет Периодического закона химических элементов, «Наука», 1969. ⁶ Н. В. Белов, Е. А. Победимская, Минералогич. сборн. Львовск. унив., № 20, 326 (1966); Геохимия, № 11, 152 (1966). ⁷ R. Cunti, M. Coggiola, Gazz. Chem. Ital., **71**, 487 (1941). ⁸ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 9 изд., 1954. ⁹ О. Гассель, Кристаллохимия, Л., 1936. ¹⁰ F. Wickman, Ark. Min. och. Geol., **1**, 501 (1954). ¹¹ M. Ohmassa, W. Nowacki, Zs. Kristallogr., **132**, 71 (1970).