

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

К. И. ТОБЕЛКО, З. В. ЗВОНКОВА и Г. С. ЖДАНОВ

О СТРУКТУРЕ РЕАЛЬГАРА И ОБ АТОМНОМ РАДИУСЕ МЫШЬЯКА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 2 III 1954)

Реальгар относится к редкой группе минералов с молекулярным строением. Другой особенностью реальгара является неустойчивость и распад под действием света с образованием аурипигмента. Обе указанные особенности реальгара находят объяснение на основе данных об атомной структуре. Моноклинная элементарная ячейка реальгара $a = 9,27 \text{ \AA}$, $b = 13,50 \text{ \AA}$, $c = 6,56 \text{ \AA}$, $\beta = 106^\circ 37'$, пространственная группа $C_{2h}^5 - P2_1/n$ были определены Бургером (¹). Электронографически было определено (²) строение газовой молекулы As_4S_4 (см. рис. 1), в которой, в соответствии с основными валентными состояниями мышьяка и серы, каждый атом мышьяка образует 3 связи (2 с атомами серы и одну с атомом As), а атом серы 2 связи (с атомами As). Молекулярная структура кристалла реальгара была подтверждена нами рентгенографически с помощью F^2 -ряда. В ходе выполнения этого исследования появилась работа Ито (³). Кристаллическая структура реальгара, расшифрованная им по методу неравенств Харкера — Каспера, также подтвердила электронографическую модель молекулы.

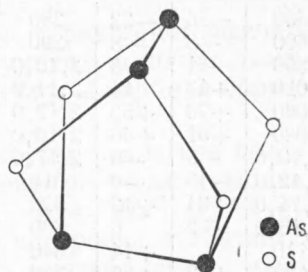


Рис. 1

Однако обращало внимание значительное расхождение как экспериментальных межатомных расстояний As — As (2,49 $\text{\AA}$ электронографическое, 2,59 $\text{\AA}$ рентгенографическое), так и вычисленных из атомного радиуса мышьяка (2,36—2,42 $\text{\AA}$ (⁴)), выходящее за пределы ошибок рентгеноструктурного анализа. Нами было продолжено независимое определение структуры реальгара по новому прямому методу нахождения знаков структурных амплитуд при помощи статистических равенств (^{5, 6}). Ввиду большого значения разработки прямого метода рентгеноанализа представляло методический интерес на одном и том же объекте сравнить возможности метода статистических равенств с методом неравенств Харкера — Каспера (^{7, 8}).

В отличие от метода Захариазена (⁹), наш вариант метода статистических равенств основывается на следующих положениях:

1. При использовании равенств $S_H \cdot S_k = \begin{cases} S_{H+K} \\ S_{H-K} \end{cases}$, связывающих знаки структурных амплитуд, для статистического усреднения знаков, необходимо и достаточно, чтобы лишь одна из двух структурных амплитуд, входящих в произведение, обладала большим абсолютным значением, а другие структурные амплитуды могут принимать любые значения.

2. В зависимости от соотношения относительных величин u_{H+K} и u_{H-K} выбирается одно из двух равенств: а) $S_{H+K} = S_H \cdot S_K$, если $u_{H+K} > u_{H-K}$, б) $S_{H-K} = S_H \cdot S_K$, если $u_{H-K} > u_{H+K}$.

Первое из этих положений значительно расширяет практические возможности использования метода статистических равенств и позволяет провести определение знаков практически для всей совокупности амплитуд. При этом устраняется необходимость использования неравенств Харкера — Каспера, требующих перехода к абсолютным значениям структурных амплитуд, для определения опорных знаков для составления равенств.

Литературные данные по элементарной ячейке и пространственной группе реалгара нами подтверждаются. Количественная оценка интенсивности рентгенгонометрических разветок реалгара, полученных на Си-излучении, производилась при помощи шкал со стандартными марками почернения ⁽¹⁰⁾. Значения F , полученные нами, согласуются с данными Ито (см. табл. 1). Конструкция рентгенгонометра позволила расширить поле индексов в сторону отражений с большими индексами при том же излучении, что и у Ито.

Таблица 1

F			F			F			F		
hkl	по Ито	наши данные	hkl	по Ито	наши данные	hkl	по Ито	наши данные	hkl	по Ито	наши данные
400	-26	-22	280	-16	-24	4,16,0		-6	810	+9	+14
600	-8	-8	290	-55	-84	510	-7	-16	820	+10	+14
800	-11	-8	2,10,0	-20	-32	520	+23	+52	830	+11	+16
020	+13	14	2,11,0	-26	-34	530	-11	+28	840	+62	+100
060	+70	+52	2,12,0	+17	+14	540	-17	-38	850	-13	+24
080	+61	+46	2,16,0		-8	550	-3		860	-6	-10
0,10,0	-9	-6	2,17,0		-52	560	+6	-16	870	+20	+38
0,12,0	-13	-6	310	+11	+22	570	+4		880	-11	-10
0,14,0	+34	+12	320	+32	+66	580	+27	+46	890	+24	+48
0,16,0	-9	6	330	-35	-98	590	-21	-40	8,10,0	+18	+32
110		+14	340	-25	-72	5,11,0	+4		8,11,0		+16
120	+32	+66	350	-19	-40	5,12,0	-16		8,12,0		+8
130	+6	-22	360	-20	-36	5,13,0	+13	-16	910	+42	+64
140	-35	-82	370	+23	+46	5,14,0	+29	+48	920	-14	-22
150	+33	+74	380	+17	+30	610	-5		930	+9	+16
160	-33	-64	3,10,0	-9	-12	620	+16	-30	940	-14	
170	-11	-24	3,12,0	-24	-20	640	-4		950	+9	+22
180	-24	+44	3,13,0	+4		650	+3		960	+15	+18
190	-14	-24	3,15,0	+10	+10	670	+24	+46	970	+9	+26
1,10,0	+9	+10	3,16,0		8	6,10,0	+6		990		+60
1,11,0	+22	+28	410	+19	+30	6,11,0	-12	+18	9,10,0		-40
1,12,0	-52	-48	420	-30	-64	6,13,0	+25	+44	10,1,0	+42	+68
1,14,0	-34	-26	430	+5	+12	6,14,0		+8	10,5,0	-41	-92
1,15,0	-40	-32	440	-12	-24	710	+4		10,6,0		12
1,16,0	-9	12	450	-8	-42	720	+34	+18	10,7,0		-46
1,17,0		+10	460	-11	-28	730	-14	-28	11,1,0		-64
210	-8	-18	470	+5	-10	750	-14	-24	11,2,0		-20
220	-10	-38	480	-16	-32	760	-23	-34	11,3,0		+40
230	-40	-72	4,10,0	-16	-28	770	+11	+20	11,4,0		-16
240	-30	-64	4,12,0	+8	+20	780	+35	+56			
250	+7	+14	4,13,0	+6		7,11,0	-18	-30			
260	+20	+46	4,14,0	-4		7,12,0		-12			

Для составления равенств в качестве u_K использовалось 20% наиболее сильных структурных амплитуд; если это привести к значениям единичных структурных амплитуд, то нижний предел будет соответствовать $u_K = 0,30$, тогда как u_H и $u_{H \pm K}$ имели любые значения.

Из 112 структурных амплитуд $F(hk0)$ в качестве исходных были

выбраны $u_{290} = -0,65$; $u_{780} = +0,46$; $u_{020} = a \cdot 0,07$; $u_{120} = b \cdot 0,18$; $u_{060} = c \cdot 0,60$, как наиболее удобные для составления цепей равенств.

Всего было составлено около 500 равенств, на каждую структурную амплитуду по 4–5 равенств. Знак структурной амплитуды считался определенным, если не менее чем в 4 равенствах из 5 знаки совпадали. Неизвестные вначале знаки, выраженные буквами a , b и c , определились однозначно при анализе статистических равенств. По этому методу удалось определить знаки 107, т. е. 95% структурных амплитуд $F(hk0)$, из которых, как оказалось в дальнейшем, знаки 82, т. е. 88%, были определены верно. Неправильность знаков 12% структурных амплитуд есть результат статистических ошибок метода. Аналогичным образом для 71 структурной амплитуды $F(0kl)$ статистически были определены знаки 62, т. е. 87% из которых 76% знаков оказались верными.

Первая проекция электронной плотности как (100), так и (001), построенные на основе знаков, определенных прямым методом, дали полное разрешение атомной структуры реалгара и позволили установить параметры всех атомов с ошибками Δx , Δy , Δz , не превосходящими 0,01. Для уточнения параметров по проекциям электронной плотности был использован обычный метод последовательных приближений.

Ито, используя неравенства Харкера—Каспера, вынужден был строить несколько первых пробных проекций электронной плотности из-за неоднозначности определения знаков, обозначенных буквенными символами. Сравнение окончательных знаков структурных амплитуд в нашей работе и в работе Ито показывает их полное совпадение. Это является новым примером однозначности рентгенографического определения атомных кристаллических структур, подобно тому как это имело место ранее при определении структуры карбида бора (¹¹, ¹²) и пятихлористого фосфора (¹³).

В результате данного определения структуры реалгара получены следующие межатомные расстояния и валентные углы в молекуле: $\text{As} - \text{As} = 2,54 \text{ \AA}$; $\text{As} - \text{S} = 2,21 \text{ \AA}$; $\angle \text{As} - \text{S} - \text{As} = 102^\circ$; $\angle \text{As} - \text{As} - \text{S} = 102^\circ$. Молекулярная структура As_4S_4 построена в соответствии с направленностью p -валентных электронных связей атомов мышьяка и серы. Особое значение имеет различие в величинах эффективных радиусов мышьяка в связях $\text{As} - \text{As}$ и $\text{As} - \text{S}$, показывающее отсутствие аддитивности ковалентных радиусов для атомов различной электроотрицательности. Увеличение атомного радиуса мышьяка в связи $\text{As} - \text{As}$ по сравнению с его значением для связи $\text{As} - \text{S}$ обусловлено промежуточным характером связи между ковалентной и ионной (это можно обозначить как валентные связи $\text{As}^{+\delta} - \text{S}^{-\delta}$ и $\text{As}^{+\delta} - \text{As}^{+\delta}$). Значительный интерес представляет сравнение строения молекул As_4S_4 и S_4N_4 . В молекуле S_4N_4 , по данным электронографического исследования (²), межатомные расстояния $\text{N} - \text{S} = 1,62 \text{ \AA}$ и $\text{S} - \text{S} = 2,69 \text{ \AA}$ и валентные углы $\angle \text{S} - \text{N} - \text{S} = 112^\circ$, $\angle \text{N} - \text{S} - \text{N} = 106^\circ$. Вместо ожидаемого изоморфного замещения атомов мышьяка на атомы азота в молекуле N_4S_4 по сравнению с молекулой реалгара атом азота занимает положение атома серы, тогда как атом серы занимает положение атома мышьяка. Это можно рассматривать как особый случай изоморфизма, являющийся ярким примером проявления взаимного влияния атомов различной электроотрицательности на образование структуры. В структуре N_4S_4 , так же как и в As_4S_4 , происходит увеличение значения атомного радиуса серы в связи $\text{S}^{+\delta} - \text{S}^{+\delta}$ по сравнению со связью $\text{S}^{+\delta} - \text{N}^{-\delta}$. Атомы азота, приобретая частично электроны, проявляют направленность связей, характерную для основного валентного состояния атома серы, и наоборот, атомы серы,

отдавая частично электроны атомам азота, проявляют направленность связей, соответствующую основному валентному состоянию атома мышьяка. Ранее проведенные систематические кристаллохимические исследования роданидов металлов (¹⁴) привели к установлению перераспределения электронной плотности между атомами серы и азота как в ковалентной группе SCN, так и в ионе SCN⁻, в результате которого избыточная электронная плотность приходилась на атом азота (N^{-δ₁}) по сравнению с атомом серы (S^{+δ₂}). Была показана необходимость учета этого перераспределения электронной плотности при анализе межатомных расстояний в структурах роданидов.

В структуре N₂O₄ избыточная электронная плотность приходится на атомы кислорода (O^{-δ₂}) по сравнению с атомами азота (N^{+δ₁}) (¹⁵), при этом атомный радиус азота имеет увеличенное значение в связи N^{+δ}—N^{+δ} по сравнению со связью N^{+δ₁}—O^{-δ₂}. Межатомные расстояния и валентные углы в структуре N₂O₄ равны: N—N 1,64 Å; N—O 1,17 Å; ∠ O—N—O = 126°.

Кристаллохимический анализ показывает, что атомный радиус мышьяка, принятый Паулингом равным 1,18—1,21 Å, не соответствует нашим данным из-за неаддитивности значений радиусов мышьяка в соединениях, содержащих атомы различной электроотрицательности, и требует своего исправления в сторону большего значения, по нашим данным до 1,27 Å. Найденное нами значение атомного радиуса мышьяка является средним между значениями, найденными в электронографической (²) и в рентгенографической работах Ито.

Распределение зарядов и значительное увеличение межатомных расстояний в рассмотренных соединениях для As—As, S—S и N—N объясняет неустойчивость As₄S₄, N₄S₄ и N₂O₄. Распад реальгара с образованием аурипигмента на основе данной работы объясняется тем, что менее прочные связи As—As в реальгаре разрываются и заменяются более прочными связями As—S в аурипигменте.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
13 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. J. Buerger, Am. Min., **20**, 36 (1935). ² Chia Si Lu, J. Donhue, J. Am. Chem. Soc., **66**, 818 (1944). ³ T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, Acta Cryst., **5**, 775 (1952). ⁴ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947.
- ⁵ З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, ДАН, **86**, 3, 529 (1952). ⁶ З. В. Звонкова, Рентгеновские методы исследования в химической промышленности, 1953, стр. 144. ⁷ А. И. Китайгородский, Усп. физ. наук, **46**, 1 (1952).
- ⁸ D. Harker, I. S. Kasper, Acta Cryst., **1**, 70 (1948). ⁹ W. H. Zachariasen, ibid., **5**, 68 (1952). ¹⁰ Г. С. Жданов, В. П. Котов, ЖФХ, **15**, 918 (1941).
- ¹¹ Г. С. Жданов, Н. Г. Севастьянов, ЖФХ, **17**, 326 (1943). ¹² H. K. Clark, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2115 (1943). ¹³ W. C. Schumb, E. S. Rittner, ibid., **65**, 1055 (1943). ¹⁴ Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Усп. хим., **1**, 1 (1953). ¹⁵ I. S. Broadley, I. M. Robertson, Nature, **164**, 914 (1949).