

Кристаллохимия соединений, содержащих ртуть в низких состояниях окисления

Н.В.Первухина, С.А.Магарилл, С.В.Борисов, Г.В.Романенко, Н.А.Пальчик

*Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3, факс (383) 234–4489*

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Коптюга, 3, факс (383) 233–2792

Дан сравнительный кристаллохимический анализ строения соединений, содержащих ртуть в низких состояниях окисления в виде кластерных группировок Hg_n с ковалентными связями $Hg-Hg$. Проанализирована геометрия соединений со связями $Hg-Hg$ и $Hg-X$ ($X = O, S, Se, N, Hal$) и описаны типы координации ионов ртути, способы упаковки и взаимосвязь структурных единиц. Приведены кристаллографические и кристаллохимические данные для рассматриваемых соединений.

Библиография — 124 ссылки.

Оглавление

I. Введение	683
II. Кристаллические структуры неорганических соединений, содержащих группы $(Hg_2)^{2+}$	684
III. Смешанновалентные неорганические соединения ртути	688
IV. Соединения, содержащие полиатомные катионы Hg_n^{x+} ($n > 2$)	691
V. Соединения одновалентной ртути с органическими лигандами	694
VI. Ртутьсодержащие кластеры переходных металлов	698
VII. Заключение	705

I. Введение

Известно, что ртуть, кроме состояния окисления +2, характерного для элементов второй группы, может проявлять и более низкие состояния окисления, образуя полиатомные группировки кластерного типа. Такие группировки найдены в неорганических комплексных соединениях, а также в ртутьсодержащих кластерах переходных металлов. Наиболее распространены двухатомные группы (так называемые

гантели), где атомы одновалентной[†] ртути¹ связаны ковалентной связью, а расстояния $Hg-Hg$ составляют 2.5–2.6 Å. Многочисленные исследования соединений $Hg(I)$ подтверждают присутствие пары $(Hg_2)^{2+}$ в составе линейных фрагментов $-X-Hg-Hg-X-$ ($X = O, N, S, Se, Hal$), в которых образуются две почти коллинеарные sp -связи, как и в аналогичных фрагментах $-X-Hg-X-$ соединений $Hg(II)$. Впервые пары $(Hg_2)^{2+}$ обнаружены при изучении ртутных каломелей $-Hg_2X_2$ ($X = F, Cl, Br, I$), найдены они также примерно в двадцати минералах.² Реже встречаются «треугольники» Hg_3 с формальным состоянием окисления ртути +4/3, и расстоянием $Hg-Hg \sim 2.7$ Å (в металлической ртути расстояние $Hg-Hg$ составляет ~ 3 Å). В ряде соединений образуются линейные системы типа Hg_n ($n = 3, 4, \infty$) из связанных между собой атомов ртути, в которых она имеет дробные состояния окисления (+2/3, +1/2, +1/3). По мере увеличения n свойства таких соединений приближаются к металлическим, и наблюдается четкая корреляция между уменьшением заряда на атоме ртути и увеличением расстояния $Hg-Hg$ (2.51–2.90 Å).

Кристаллохимия ртути резко отличается от кристаллохимии ее более легких аналогов — цинка и кадмия. Ртуть в отличие от этих металлов способна образовывать многоатомные катионы Hg_n^{x+} . Отметим, что в расплаве $Zn/ZnCl_2$ обнаружен ион $(Zn_2)^{2+}$ (см.¹), а в соединении $Cd_2(AlCl_4)_2$ — пара $(Cd_2)^{2+}$ с расстоянием между атомами кадмия 2.576 Å (см.³).

Во взглядах на электронное строение не только систем Hg_n^{x+} , но даже простых соединений HgX_2 и Hg_2X_2 нет

Н.В.Первухина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН. Телефон: (383)234–4466, e-mail: pervukh@che.nsk.su

С.А.Магарилл. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (383)234–4466, e-mail: svetlana@che.nsk.su

С.В.Борисов. Профессор, заведующий лабораторией кристаллохимии того же института. Телефон: (383)234–4466, e-mail: borisov@che.nsk.su

Г.В.Романенко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (383)234–4466, e-mail: romanenko@che.nsk.su

Н.А.Пальчик. Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник ОИГГМ СО РАН. Телефон: (383)233–2903, e-mail: nadezhda@uiggm.nsk.su

Область научных интересов авторов: кристаллография, кристаллохимия неорганических и комплексных соединений, рентгеноструктурный анализ, ртутные минералы.

Дата поступления 14 января 1999 г.

[†] Здесь и далее под одновалентными соединениями ртути подразумеваются соединения, содержащие димеры $(Hg_2)^{2+}$.

единства. Об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные и теоретические исследования кристаллической и электронной структуры ртутьсодержащих соединений, а также природы связи в них. Этот тяжелый элемент с замкнутой электронной конфигурацией $5d^{10}6s^2$ «сконцентрировал в себе» все факты, затрудняющие исследование электронного строения его соединений методами квантовой химии: большой атомный номер, отсутствие в атоме неспаренных электронов, заполненные валентные $5d$ - и $6s$ -орбитали, наличие высоколежащих внешних вакантных $6p$ -орбиталей и значительное влияние релятивистских эффектов на электронное строение атома и ионов ртути. До сих пор не удалось до конца установить все факторы, вносящие вклад в формирование систем Hg_n^{2+} , и понять причины варьирования их размера, геометрической формы и расстояний $Hg-Hg$.^{4,5}

II. Кристаллические структуры неорганических соединений, содержащих группы $(Hg_2)^{2+}$

Определено более 30 кристаллических структур неорганических соединений, содержащих группы $(Hg_2)^{2+}$. Структуры принадлежат к разным типам — молекулярным, слоистым или каркасным. Основные кристаллоструктурные данные для них приведены в табл. 1. В таблице соединения расположены в порядке усложнения их структуры — от простых молекулярных к сложным каркасным структурам.

В работе⁶ при изучении расположения атомов в соединении $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в водных растворах разной концентрации и в твердом состоянии установлено наличие системы, включающей пару $(Hg_2)^{2+}$ и атомы кислорода двух молекул воды. В этой системе расстояния $Hg-Hg$ и $Hg-O$ соответственно равны 2.50 и 2.14 Å; остальные расстояния $Hg \cdots O$ в соединении больше 2.70 Å. Видимо, и в растворе, и в кристаллах присутствуют практически линейные группы $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$ (угол $Hg-Hg-O$ равен 178.1°). Показано, что изменение концентрации растворов не влияет на длину связи $Hg-Hg$; кроме того, длины связей металл-металл в растворе (2.52 Å) и в твердом состоянии (2.50 Å) отличаются незначительно. Группы $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$ расположены в структуре параллельно оси b

(рис. 1). Между двумя другими молекулами воды и атомами кислорода катионов $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$ и тетраэдрических анионов ClO_4^- существуют водородные связи (2.82 Å). В этой же работе упоминается о существовании другого гидрата $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, также содержащего группы $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$ с расстояниями $Hg-Hg \approx 2.48$ и $Hg-O \approx 2.10$ Å.

Аналогичные линейные группы найдены и в структурах гидратов $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (см.^{7,8}), $Hg_2SiF_6 \cdot 2H_2O$ (см.⁹) и $Hg_2AlF_5 \cdot 2H_2O$ (см.¹⁰).

Исследование структуры $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ предпринималось дважды.^{7,8} Первоначально в работе⁷ координация атомов ртути в парах $(Hg_2)^{2+}$ описывалась как тетраэдрическая. Достаточно короткое расстояние между атомами ртути и кислорода молекулы воды свидетельствовало об образовании аква-катионов $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$. В структуре найдены водородные связи между молекулами воды и анионами NO_3^- (2.29–2.60 Å). При уточнении структуры $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в работе⁸ было подтверждено существование аква-катиона $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$, но показано, что координационное окружение атома ртути образуют лишь два ближайших соседа — атом ртути пары $(Hg_2)^{2+}$ и атом кислорода молекулы воды. Остальные расстояния $Hg \cdots O$ изменяются от 2.68 до 3.03 Å. Водородные связи между молекулами H_2O и анионами NO_3^- (2.68 и 2.70 Å) (рис. 2) соединяют две молекулы воды с одним и тем же атомом кислорода NO_3^- -группы. Необходимо отметить, что длины связей $Hg-Hg$ и $Hg-O$ в соединениях $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ практически одинаковы, но в $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ фрагменты $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$ существенно отклоняются от линейности (угол $Hg-Hg-O$ равен 167.5°), что может быть следствием различной упаковки этих фрагментов в структурах.

Структуру $Hg_2SiF_6 \cdot 2H_2O$ описывают как ионную, содержащую аква-катионы $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$, которые несколько отклоняются от линейности (угол $Hg-Hg-O$ равен 170.9°).⁹ Атомы ртути имеют контакты с тремя атомами фтора октаэдрических анионов SiF_6^{2-} , расстояния $Hg-F$ лежат в интервале от 2.71 до 2.87 Å, остальные расстояния больше 3 Å. Кроме того, существуют водородные связи между атомами фтора и молекулами воды ($F \cdots O$ 2.58 и 2.65 Å).

Водородные связи между молекулами воды и атомами фтора ($F \cdots O$ 2.56–2.86 Å) играют очень важную роль и в $Hg_2AlF_5 \cdot 2H_2O$.¹⁰ Они стабилизируют решетку из *транс*-цепочек октаэдров AlF_6 , параллельных оси c . Между цепоч-

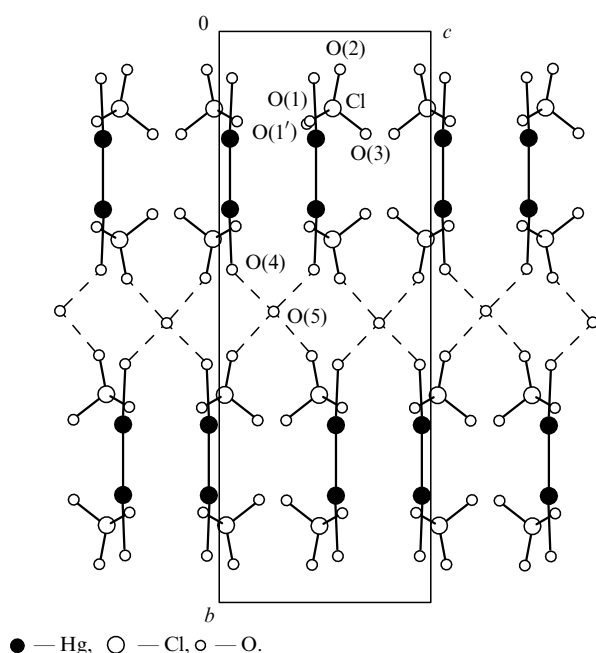


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ на плоскость (100). Пунктир — водородные связи.

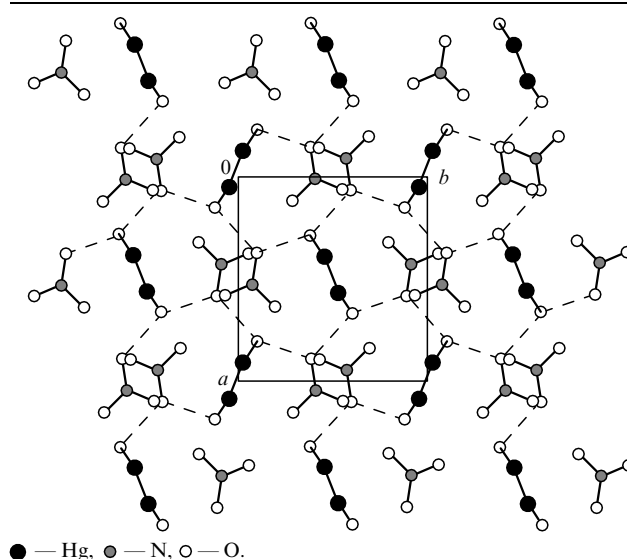


Рис. 2. Паркетная укладка молекул в структуре $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

ками на разных уровнях расположены квазилинейные катионы $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$.

Таким образом, рассмотренные выше соединения ртути в состоянии окисления +1, содержащие молекулы воды, можно рассматривать как ионные структуры с катионами $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]_2^{2+}$.

Исследования строения галогенидов состава Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были начаты с определения параметров элементарных ячеек соединений и координат атомов по данным порошковой дифрактометрии.³ Позднее структуры Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) были уточнены по данным для монокристалла.^{11,12} Кристаллическая структура каломели Hg_2Cl_2 определена также методом порошковой нейтрографии.¹³ Подтверждено, что соединение имеет линейную молекулярную структуру с расстояниями $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{Cl}$ 2.5955 и 2.3622 Å соответственно. Найдены и более длинные межмолекулярные контакты $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$, равные 3.2059 Å. Расстояния $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ между соседними линейными молекулами $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$ в направлении (001) равны 3.586 и 3.667 Å.

Молекулярный характер структуры и практически линейные группы $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ обнаружены при исследовании кристаллической структуры $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$.¹⁴ Пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ расположены почти параллельно оси *a*, расстояния между ближайшими парами составляют 4.5 Å. Расстояние $\text{Hg}-\text{O}$ в группе $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ равно 2.16 Å, кроме этого в соединении имеются еще расстояния $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.66 и 2.69 Å), с учетом которых координационное окружение атомов ртути можно описать как искаженный тетраэдр. Между молекулами $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$ существуют слабые контакты $\text{O}\cdots\text{O}$ (2.66 Å), связывающие их в линейные цепочки вдоль оси *c*. Ряды ртутных пар чередуются с двойными рядами анионов BrO_3^- вдоль оси *a* (рис. 3). Влияние атомов ртути на группы BrO_3^- состоит в увеличении расстояния бром-атом кислорода, связанный с ртутной парой. Это расстояние составляет 1.76 Å, в то время как две другие связи $\text{Br}-\text{O}$ равны 1.64 и 1.65 Å.

В молекулярной структуре HgReO_4 дискретные группы $(\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-\text{ReO}_3)$ существенно отклоняются от линейности (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ равен 159.4°), видимо, вследствие характера упаковки молекул в моноклинной ячейке.¹⁵ Наряду с короткой связью $\text{Hg}-\text{O}$ каждый атом

ртути имеет контакты с атомами кислорода других таких же структурных единиц на расстояниях больше 2.49 Å.

Практически линейные группы найдены и в первом структурно изученном нитрите одновалентной ртути — $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$, состоящем из плоских centrosимметричных молекулярных групп $\text{NO}_2-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{NO}_2$.¹⁶ Невалентные взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.84 и 2.93 Å) аналогичны найденным в работе⁷, с учетом этих контактов к.ч. атома ртути увеличивается до 4. В структуре $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$ молекулы уложены по паркетному мотиву.^{7,8} Авторы другой работы,¹⁷ в которой исследовалась структура этого соединения, помимо связи $\text{Hg}-\text{O}$ (2.24 Å) обнаружили связь $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.577 Å), т.е. оба атома кислорода группы NO_2^- связаны с атомами ртути катионов $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ и образуют плоскую centrosимметричную молекулу. Кроме того, найдены контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.826 Å) между соседними молекулами. По утверждению авторов, желтый цвет кристаллов связан с мостиковой функцией пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$.

Достаточно короткое расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ (2.499 Å) обнаружено в структуре $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.¹⁸ Каждый атом ртути имеет в качестве ближайшего соседа атом кислорода на расстоянии 2.14 Å, фрагмент $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ отклоняется от линейности (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ равен 167.2°), остальные атомы кислорода находятся от атома ртути на расстояниях более 2.5 Å. Структура комплекса построена из дискретных молекул $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, связанных водородными связями в трехмерную решетку ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.52–2.79 Å). Паркетная укладка молекул в структуре комплекса аналогична найденной в безводном $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$ (см.^{16,17}) и $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁸

Общей чертой кристаллических структур двух известных ванадатов одновалентной ртути — HgVO_3 и смешанновалентного Hg_2VO_4 — является искаженная пятнерная координация атомов ванадия атомами кислорода.¹⁹ Полиэдры атомов ванадия в обеих структурах связаны общими ребрами в бесконечные цепи $[(\text{VO}_3)^-]_n$. В структуре HgVO_3 эти цепи связаны парами $(\text{Hg}_2)^{2+}$ в двумерные волнообразные бесконечные слои $(\text{Hg}_2)_n^{2+}[(\text{VO}_3)^-]_{2n}$, в которых проявляются слабые межслоевые контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.71–2.95 Å), в отличие от смешанновалентного Hg_2VO_4 , в котором цепочки $[(\text{VO}_3)^-]_n$ не образуют сильных связей с атомами ртути.

Структурно охарактеризованы только три молибдата ртути. Соединение HgMoO_4 содержит двухвалентную ртуть, полимолибдаты $\text{Hg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\text{Hg}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ — ионы $(\text{Hg}_2)^{2+}$. Структуры $\text{Hg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (см.²⁰) и $\text{Hg}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ (см.²¹) слоистые, их основу составляют тетраэдры MoO_4 , связанные соответственно в Mo_2O_7 -группы и Mo_5O_{16} -композиции, с искаженно-октаэдрическим координационным окружением атомов молибдена. В обоих соединениях Mo -октаэдры вершинами и ребрами связаны в двумерные бесконечные слои, разделенные парами $(\text{Hg}_2)^{2+}$ (рис. 4). В структуре $\text{Hg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{O}$ обычные, в то время как в $\text{Hg}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ связь $\text{Hg}-\text{Hg}$ достаточно короткая (2.474 Å) и фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ довольно сильно отклоняются от линейности (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ равен 152.7°). Необходимо отметить сходство структур $\text{Hg}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ и $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ (см.²²).

В кристаллической структуре синтетического аналога минерала чурсинита — $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ (см.²³) — катионы $(\text{Hg}_2)^{2+}$ и анионы AsO_4^{3-} упакованы таким образом, что три из четырех атомов кислорода групп AsO_4^{3-} связаны с тремя различными ртутными парами (расстояния $\text{Hg}-\text{O}$ равны 2.16, 2.22 и 2.23 Å) с образованием складчатых слоев. Четвертый атом кислорода связан с тремя атомами ртути соседнего слоя (расстояния $\text{Hg}\cdots\text{O}$ равны 2.48, 2.46 и 2.71 Å) и имеет искаженную тетраэдрическую координацию, причем расстояние $\text{As}-\text{O}$ с этим атомом кислорода (1.78 Å) больше, чем три других расстояния $\text{As}-\text{O}$ (среднее 1.68 Å). Эти характерные группировки связаны между собой вдоль оси *a* за счет контактов $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.68 и 2.42 Å), а вдоль оси *c* за счет контактов $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.47 Å). С учетом всех взаимодействий

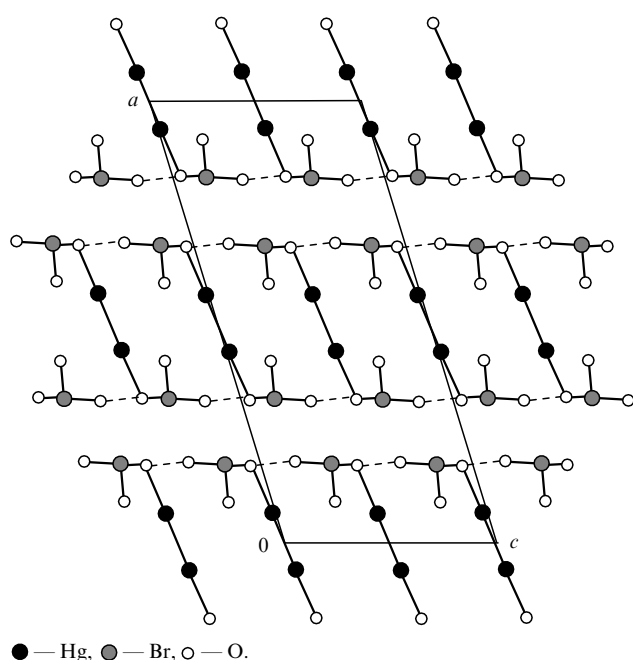
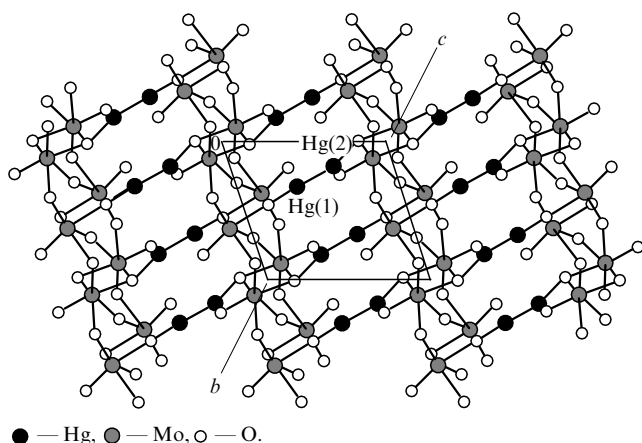


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$ на плоскость (010). Пунктир — контакты $\text{O}\cdots\text{O}$.

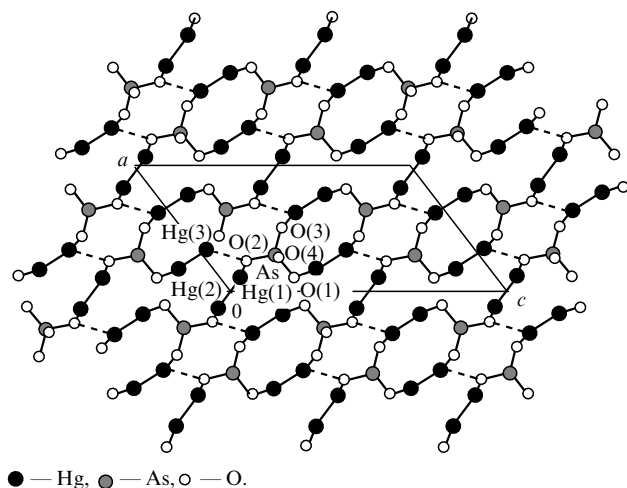
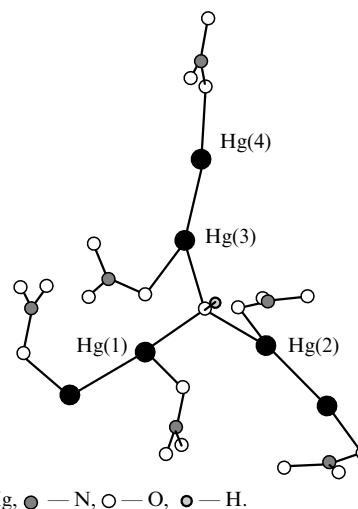
Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Hg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

структуру $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ можно рассматривать как трехмерный каркас (рис. 5). Следует отметить, что фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ значительно отклоняются от линейности (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ равен $146-157^\circ$).

Ртутные пары, связанные группами XO_4^{2-} ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) в бесконечные цепочки $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$, найдены в изоструктурных соединениях Hg_2SO_4 и Hg_2SeO_4 (см.²⁴). Цепочки пересекают элементарные ячейки по диагонали почти параллельно плоскости ac . В Hg_2XO_4 найдены контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ $2.49 \text{ \AA}$ (Hg_2SO_4) и $2.50 \text{ \AA}$ (Hg_2SeO_4), связывающие отдельные цепочки, фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ отклоняются от линейности (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ равен 165° в Hg_2SO_4 и 160° в Hg_2SeO_4). В структурах не отмечено значительного изменения размеров и искажения формы тетраэдров XO_4^{2-} .

В тройной системе $\text{Hg}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ описано более 30 соединений.²⁵ Изучая продукты гидролиза нитрата $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, авторы работы²⁶ подтвердили существование только трех оксонитратов низковалентной ртути: $[(\text{Hg}_2)_2\text{O}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ и $[(\text{Hg}_2)_5(\text{OH})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, содержащих одновалентную ртуть, и смешанновалентного соединения $[(\text{Hg})_2(\text{OHg})_2](\text{NO}_3)_2$.

Авторы исследования²⁷, несмотря на трудности, связанные с получением монокристаллов этих соединений, изучили их строение методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В структуре $[(\text{Hg}_2)_2\text{O}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ три пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$, связанные атомом кислорода (расстояния $\text{Hg}-\text{O}$ равны

Рис. 5. Проекция кристаллической структуры $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ на плоскость (010). Пунктир — контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$.Рис. 6. Фрагмент структуры $\text{Hg}_2\text{OH}(\text{NO}_3) \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

$2.12, 2.19$ и $2.31 \text{ \AA}$), образуют плоскую (высота $0.31 \text{ \AA}$) тригональную пирамиду с углами $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$, изменяющимися от 112.9 до 123.5° . Аналогичная функция кислорода отмечена в структурах оксохлорида ртути(II) Hg_3OCl_4 (см.²⁸), минерала эггстонита $(\text{Hg}_2)_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$ (см.³) и ряда других соединений ртути. В целом структура $[(\text{Hg}_2)_2\text{O}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ построена из бесконечных ртуть-кислородных цепочек, объединенных в трехмерную сетку ионами NO_3^- , координирующими атомы ртути (контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ лежат в интервале $2.45-2.96 \text{ \AA}$). При уточнении этой структуры атом водорода не был локализован, и исходя из известных данных о строении оксониевых солей ртути, авторы статьи²⁷ предположили, что HNO_3 существует как сольватная молекула, связанная водородной связью с нитрат-ионом ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ $2.81 \text{ \AA}$). Более точно кристаллическая структура этого соединения определена в работе²⁹. Выявлено положение атома водорода, входящего в состав гидроксильной группы, координирующей три пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ ($\text{O}-\text{H}$ $1.26 \text{ \AA}$) (рис. 6). Вследствие этого структура дополнительно стабилизируется слабыми водородными связями между атомами кислорода гидроксильных групп и соседними нитрат-ионами ($\text{Hg}\cdots\text{O}$ $2.803-2.863 \text{ \AA}$). В соответствии с этим авторы работы²⁹ предлагают записывать формулу соединения как $\text{Hg}_2\text{OH}(\text{NO}_3) \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Структура соединения $[(\text{Hg}_2)_5(\text{OH})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_4$ содержит конечные катионные цепочки $[(\text{Hg}_2)_5(\text{OH})(\text{NO}_3)_2]^{4+}$, связанные слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между соседними атомами ртути и кислорода ($\text{Hg}\cdots\text{O}$ $2.642, 2.745 \text{ \AA}$).^{27,30} Цепочки образуют ленты, тянущиеся вдоль направления (100). Фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ практически линейные. Координационное окружение атомов ртути включает дополнительные анионы NO_3^- ($\text{Hg}\cdots\text{O}$ $2.763-2.887 \text{ \AA}$), которые обуславливают образование рыхлого каркаса.

Структура нитрофосфата одновалентной ртути $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ построена из анионов PO_4^{3-} и NO_3^- и молекул воды, связанных с парами $(\text{Hg}_2)^{2+}$, образующих зигзагообразные цепочки (расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ составляют $2.508, 2.532 \text{ \AA}$, $\text{Hg}-\text{O}$ изменяется от 2.11 до $2.21 \text{ \AA}$, угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ варьирует от 147 до 168°), объединенные дополнительными связями в трехмерный каркас.³¹ Существенных изменений размеров и конфигурации анионов в структуре не отмечено.

Изоструктурные монофосфаты и моноарсенаты серебра и одновалентной ртути были получены еще в 1909 г., а кристаллическая структура AgHg_2PO_4 определена только в 1978 г.³² Структура построена из тетраэдрических анионов PO_4^{3-} , пар атомов $\text{Ag}-\text{Ag}$ ($2.824 \text{ \AA}$) и $\text{Hg}-\text{Hg}$ ($2.608 \text{ \AA}$). В этой

структуре нет линейных фрагментов $-\text{O}-\text{M}-\text{M}-\text{O}-$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Hg}$), характерных для предыдущих соединений, а каждый атом ртути координирован тремя атомами кислорода из разных тетраэдров PO_4 с удлинёнными связями $\text{Hg}-\text{O}$ (2.224–2.346 Å). Таким образом, координация атомов ртути в димере $\text{Hg}-\text{Hg}$ тетраэдрическая ($\text{Hg}+3\text{O}$). Каждый атом серебра координирован двумя атомами кислорода ($\text{Ag}-\text{O}$ 2.289 Å). Димеры $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Ag}-\text{Ag}$ расположены взаимно перпендикулярно и довольно близко (расстояния $\text{Hg}-\text{Ag}$ равны 2.840 и 2.941 Å). Эти данные позволяют предположить существование тетраэдрических кластеров Ag_2Hg_2 .

В работе³³ трехмерный каркас $(\text{Hg}_4\text{O}^{2+})_n$ из шестиугольных, образованных фрагментами $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.458 Å, $\text{Hg}-\text{O}$ 2.108 Å) найден в соединении $\text{Hg}_4\text{OPb}_2(\text{NO}_3)_6$. Ионы Pb^{2+} локализованы в полостях каркаса, шесть статистически разупорядоченных групп NO_3^- выступают как бидентатные лиганды по отношению к Pb^{2+} ($\text{Pb}-\text{O}$ 2.77–2.89 Å). Получено также соединение $\text{Hg}_4\text{OBa}_2(\text{NO}_3)_6$, изоморфное $\text{Hg}_4\text{OPb}_2(\text{NO}_3)_6$.

В работе³⁴ впервые синтезирован и структурно исследован гетерополивольфрамат $\text{K}_5\text{Cs}_5[(\text{Hg}_2)_2\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\text{AsW}_9\text{O}_{53})_2]$. В этой сложной структуре каждый из двух полианионов $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{Hg}_4\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]_{10}^-$ одной асимметричной единицы содержит две пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$, в которых каждый атом ртути связан с двумя атомами кислорода (расстояния $\text{Hg}-\text{O}$ изменяются от 2.16 до 2.34 Å). Все восемь атомов ртути асимметричной единицы образуют искаженный куб, ребра которого, чередуясь, соответствуют ковалентным связям $\text{Hg}-\text{Hg}$ (2.446–2.545 Å) и расстояниям $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ (3.303–3.796 Å) соответственно.

Структуры ряда ртутных минералов, содержащих пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$, подробно проанализированы в работе². Эти структуры также имеют трехмерный каркас. Так, в шаховите $\text{Hg}_4\text{SbO}_3(\text{OH})_3$ между атомами кислорода соседних SbO_6 -октаэдров существуют контакты $\text{O}\cdots\text{O}$ (2.618–2.932 Å), объединяющие эти октаэдры в слои, параллельные плоскости (001), которые, в свою очередь, связываются в каркас парами $(\text{Hg}_2)^{2+}$ (рис. 7).³⁵

В кристаллической структуре редкого минерала поярковита Hg_3OCl также найдены³⁶ шесть пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ с расстояниями между атомами ртути, изменяющимися от 2.503 до 2.565 Å. Катионы $(\text{Hg}_2)^{2+}$ располагаются в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Каждый атом кислорода образует четыре тетраэдрически направленных связи $\text{Hg}-\text{O}$ (1.94–2.51 Å), которые соединяют ртутные пары в каркас (рис. 8).

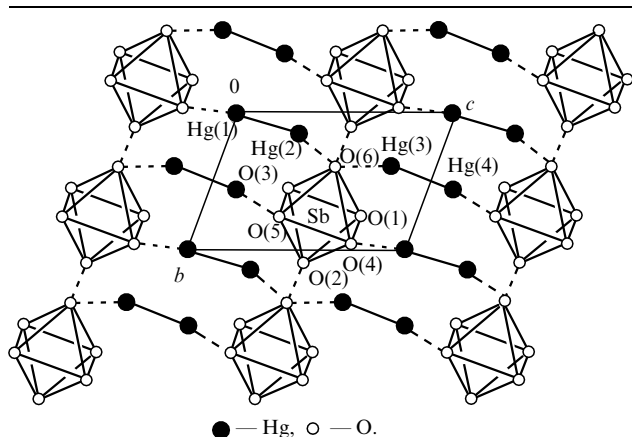


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры шаховита $\text{Hg}_4\text{SbO}_3(\text{OH})_3$ на плоскость (100). Пунктир — контакты $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{Hg}\cdots\text{O}$.

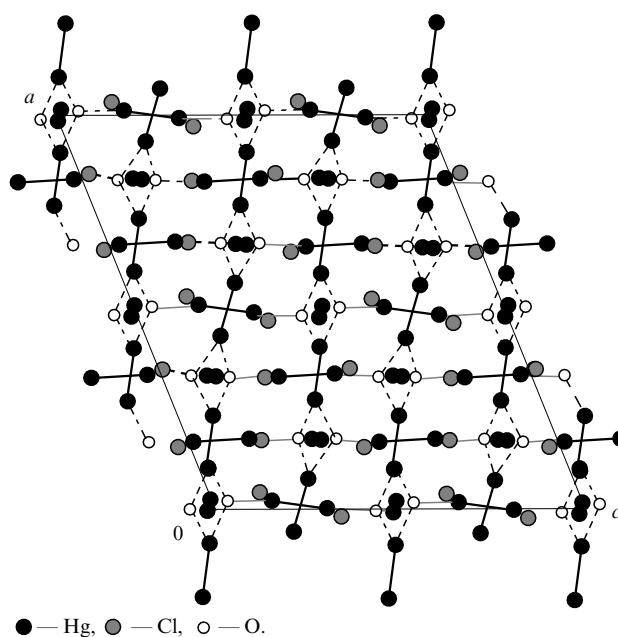


Рис. 8. Системы взаимноперпендикулярных пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ в структуре поярковита Hg_3OCl .

Упомянутая выше структура минерала эглестонита $(\text{Hg}_2)_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$ (см.³⁷) содержит четыре взаимопроникающие кубические 3D-сетки $(\text{Hg}_2)_3\text{O}_2$ (см.¹), в которых атомы кислорода участвуют в трех связях $\text{Hg}-\text{O}$ и связывают пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$, расположенные вдоль каждой связи сетки. Между собой сетки соединены короткими водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.59 Å) и атомами хлора.

В структуре магнолита Hg_2TeO_3 фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ соединены атомами теллура ($\text{Te}-\text{O}$ 1.93 Å) в зигзагообразные цепи, тянущиеся вдоль направления (010). Между цепями имеются контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.692–2.998 Å), расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ короткие (2.817 и 2.750 Å).³⁸

Исследование эдгарбейлиита $\text{Hg}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ показало,³⁹ что в его структуре пары $\text{Hg}-\text{Hg}$ расположены параллельно друг другу, а фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ практически линейны. Каждый атом ртути координирован еще двумя атомами кислорода (расстояния $\text{Hg}-\text{O}$ 2.41–2.86 Å). Группы Si_2O_7 расположены между ртутными парами и объединены связями $\text{Hg}-\text{O}$ (2.21 и 2.63 Å) в каркас.

Особенность структуры минерала шиманскиита $\text{Hg}_{16}(\text{Ni}, \text{Mg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_3\text{O})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ заключается в том, что октаэдры MO_6 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) связаны с линейными фрагментами $-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-$ в прочный каркас с крупными туннелями (диаметр 13.6 Å) (рис. 9).⁴⁰ Внутри туннелей расположены относительно слабо связанные друг с другом разупорядоченные группы CO_3 и молекулы воды; это дает основание считать данный минерал несиликатным цеолитом. Отметим, что в структуре шиманскиита, как и в структуре AgHg_2PO_4 (см.³²), встречается редкая для кристаллохимии одновалентной ртути зонтичная координация атомов ртути одного из сортов пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ тремя атомами кислорода CO_3 -групп на более длинных расстояниях ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.34, 2.44 Å).

Анализ структур неорганических соединений, содержащих группы $(\text{Hg}_2)^{2+}$ с разными лигандами, показывает, что расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ изменяются от 2.45 до 2.59 Å. Четких корреляций между расстояниями $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{X}$ в группировках $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$ и природой неорганических лигандов X не обнаружено. В ряду соединений с лигандами NO_3^- , BrO_3^- , TeO_3^{2-} , VO_3^- расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ увеличивается от 2.50 до 2.54 Å, что можно связать с уменьшением электроотрицательности лигандов для этой последовательности анионов. В ряду соединений с лигандами ReO_4^- , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} расстоя-

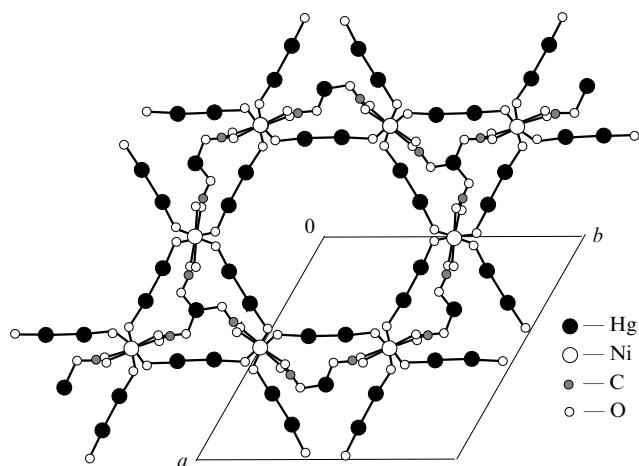


Рис. 9. Фрагмент кристаллической структуры шиманскиита.

ния Hg—Hg изменяются от 2.506 до 2.535 Å. Самое короткое расстояние обнаружено в HgReO₄, так как значение отрицательного заряда всего аниона ReO₄[−] меньше эффективного отрицательного заряда кислорода вследствие более высокого состояния окисления рения по сравнению с фосфором и мышьяком. Увеличение расстояния Hg—Hg от 2.50 Å в нитрате ртути до 2.52 Å в нитрите можно также объяснить меньшей степенью окисления азота в NO₂[−], чем в NO₃[−]. Самое длинное расстояние Hg—Hg в трехмерных Hg—O-сетках (2.56 Å) наблюдается в случае, если координирующие атомы кислорода связывают только группы (Hg₂)²⁺, т.е. нет конкурирующего катиона. Увеличение расстояний Hg—Hg может происходить также и из-за повышения ковалентности связи Hg—X.⁵

Заметное влияние сильной связи металл—металл на конфигурацию компактных тетраэдрических анионов типа SO₄^{2−}, SiO₄^{4−}, PO₄^{3−}, AsO₄^{3−} отмечено только в отдельных случаях, например в (Hg₂)₃(AsO₄)₂.²³ Увеличение одной из связей Br—O по сравнению с остальными найдено также в Hg₂(BrO₃)₂.¹⁴

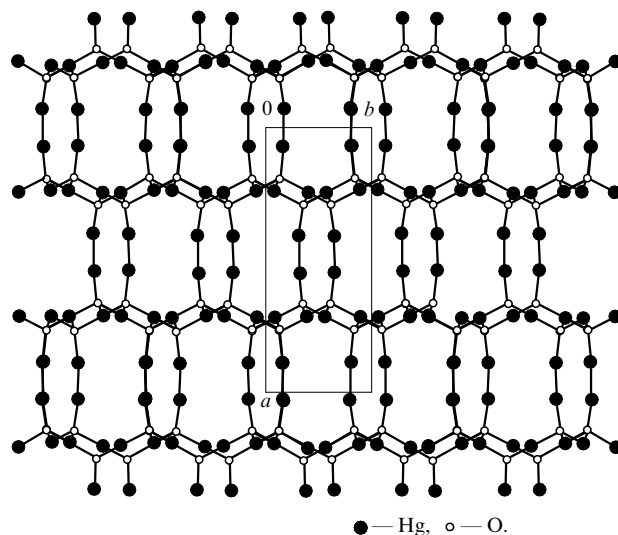
Таким образом, координация атомов ртути в кислородсодержащих соединениях, как правило, линейная с одним коротким расстоянием Hg—O (~2.10 Å) и одним-двумя дополнительными атомами на значительно более длинных расстояниях. В минерале шиманскиите и фосфате AgHg₂PO₄ отмечены случаи, когда атомы ртути в димерах Hg—Hg координированы атомами кислорода нелинейно (зонтик из трех атомов кислорода с более длинными расстояниями Hg—O (2.22–2.44 Å)).

III. Смешанновалентные неорганические соединения ртути

Существует ряд достаточно редких смешанновалентных соединений, имеющих в своем составе катионы Hg²⁺ и группы Hg_n (n = 2 или 3), в которых состояние окисления ртути меньше +2. В табл. 1 приведены основные кристаллоструктурные характеристики таких соединений.

Впервые о существовании соединения, содержащего ртуть в двух состояниях окисления +2 и +1, было сообщено в работе⁴¹ при обсуждении результатов рентгеноструктурного исследования искусственного аналога редкого минерала терлингуайта Hg₄O₂Cl₂. Структуры природных образцов и их синтетических аналогов изучали четыре раза.^{41–44} В исследованиях подтвердился факт, что атомы ртути в терлингуайте находятся в разных состояниях окисления — +2 и +4/3 (в уникальных треугольных Hg₃-кластерах).

Для дальнейших исследований⁴⁵ были синтезированы два новых оксогалогенида ртути — бромный и иодный

Рис. 10. Каркас из 14-членных колец [-(Hg₂)₂²⁺—O₆—Hg₄²⁺—] в структуре Hg₂OI.

аналоги терлингуайта. Кристаллы Hg₂OI в виде темно-красных пластинок выращены гидротермальным методом при 450 K из стехиометрической смеси HgO и Hg₂I₂. Это соединение такой же стехиометрии, как и терлингуайт, при рентгеноструктурном исследовании оказалось хотя и смешанновалентным, но совершенно другого строения. Структура Hg₂OI⁴⁶ образована бесконечными зигзагообразными цепочками Hg²⁺—O—Hg²⁺, вытянутыми вдоль оси *b*. Эти цепочки связаны парами (Hg₂)²⁺ и образуют 14-членные кольца, соединенные в трехмерную структуру слабыми дополнительными связями Hg²⁺...O (2.47 Å) (рис. 10). Атомы иода расположены в полостях слоев и образуют слабые контакты с катионами Hg²⁺. Координационные связи Hg²⁺—O в структуре Hg₂OI немного длиннее (2.13 и 2.16 Å), а углы O—Hg²⁺—O меньше (165°), чем в соединениях двухвалентной ртути.⁴⁷ По-видимому, это объясняется наличием контактов Hg²⁺ с атомом кислорода (2.47 Å) и атомами иода (3.05 и 3.14 Å). С учетом этих слабых связей координационный полиэдр вокруг Hg²⁺ может быть описан как искаженная квадратная пирамида. Атомы ртути пар (Hg₂)²⁺ линейно координированы атомами кислорода, а самое короткое расстояние (Hg₂)²⁺...I равно 3.47 Å.

В середине 80-х годов двумя группами исследователей^{27, 48} независимо друг от друга были получены и изучены лимонно-желтые кристаллы продукта гидролиза Hg₂(NO₃)₂·2H₂O — смешанновалентного соединения Hg₄O₂(NO₃)₂ той же стехиометрии, что и Hg₂OI, и частично сходного с ним по строению. В кристаллической структуре Hg₄O₂(NO₃)₂, как и в структуре Hg₂OI, цепочки O—Hg²⁺—O и пары (Hg₂)²⁺ также образуют 14-членные кольца аналогичного строения, но в отличие от структуры Hg₂OI такие кольца связаны не в трехмерный каркас, а в гофрированные слои, параллельные плоскости (201) (рис. 11). Внутри слоев связи Hg—Hg (2.510 Å) и Hg—O (2.136 Å) ковалентные, а взаимодействие между слоями обеспечивают слабые контакты (Hg₂)²⁺...O (2.84 Å) и NO₃[−]-ионы, функционирующие как мостиковые лиганды для атомов ртути. Такая слоистая структура объясняет заметную спайность кристаллов Hg₄O₂(NO₃)₂ параллельно плоскости (201). Координационные числа Hg²⁺ и ионов ртути пар (Hg₂)²⁺ равны двум. Интересно отметить, что связи ртути пары (Hg₂)²⁺ с атомами кислорода значительно длиннее, чем расстояния Hg²⁺—O.

При попытке синтезировать бромный аналог терлингуайта Hg₂OBr⁴⁵ (гидротермальный синтез при 460 K из

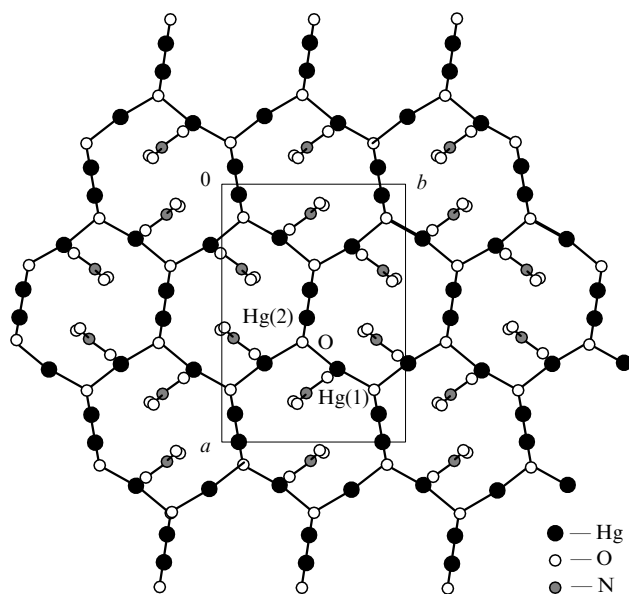


Рис. 11. Слой из 14-членных колец $[(\text{Hg}_2)^{2+} - \text{O}_6 - \text{Hg}_4^{2+}]$ в структуре $\text{Hg}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$.

стехиометрической смеси HgO и Hg_2Br_2) были получены кристаллы состава $\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$, исследованные методом РСА.⁴⁹ Структура $\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$ отличается от структур терлингуайта $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$,⁴⁴ Hg_2OI ⁴⁶ и $\text{Hg}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$.^{27,48} Асимметричная ячейка соединения содержит пять независимых атомов одновалентной ртути, образующих три пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ (2.517–2.557 Å) и три независимых иона Hg^{2+} . Атомы металла в парах $(\text{Hg}_2)^{2+}$ имеют в качестве ближайших соседей атомы кислорода на расстояниях 2.14–2.24 Å, которые образуют 12-членные кольца $[-\text{O} - (\text{Hg}_2)^{2+} -]_4$, связанные димерами $(\text{Hg}_2)^{2+}$ в бесконечные сцепленные цепочки (рис. 12). Ионы Hg^{2+} , координированные атомами кислорода, образуют спиральные цепи (расстояние $\text{Hg}^{2+} - \text{O}$ изменяется от 2.01 до 2.18 Å), подобные найденным в двух модификациях HgO .^{50,51} Атомы кислорода связывают «двухвалентную» и «одновалентную» части структуры в трехмерный каркас с атомами брома, локализованными в полостях (кратчайший контакт $\text{Hg} \cdots \text{Br}$ составляет 3.02 Å).

В тройной системе $\text{Hg} - \text{Re} - \text{O}$ структурно охарактеризовано четыре соединения, содержащих формально одновалентную ртуть,¹⁵ — HgReO_4 , смешанновалентные $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$ (две модификации) и Hg_2ReO_5 . В отличие от молекулярной структуры HgReO_4 , все три смешанновалентных соединения имеют полимерное строение. Поликатионы из конденсированных колец $[(\text{Hg}_2)^{2+} - (\text{Hg}^{2+}) - \text{O}]_n$ различ-

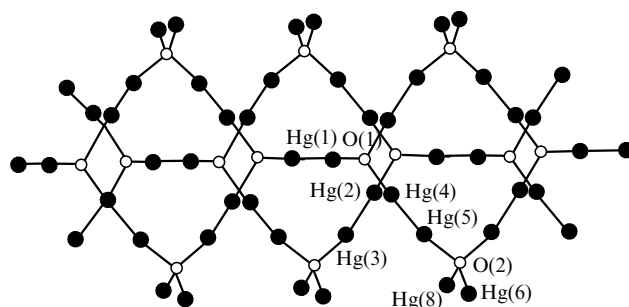


Рис. 12. 12-Членные кольца $[-\text{O} - (\text{Hg})^{2+} - \text{O}-]$, связанные парами $(\text{Hg})^{2+}$, в структуре $\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$.

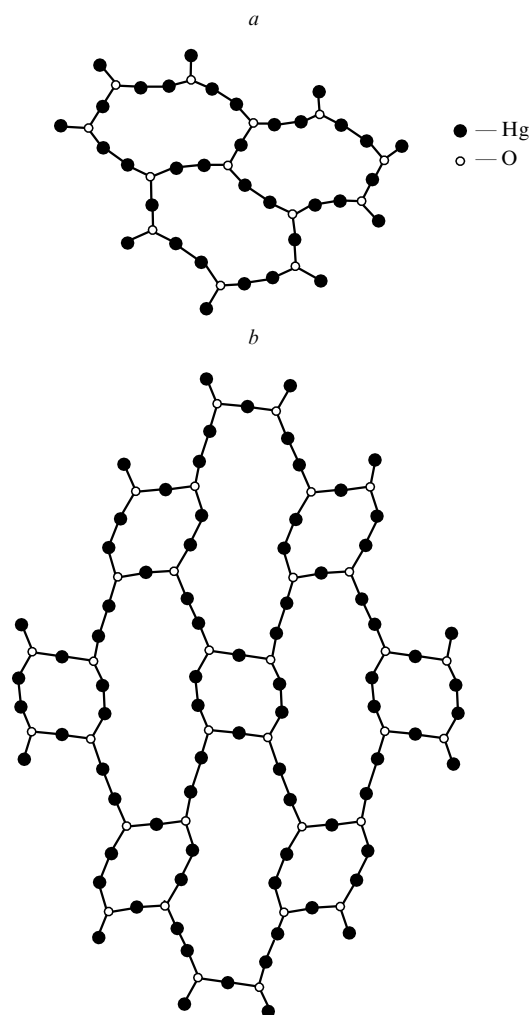


Рис. 13. Типы $\text{Hg}-\text{O}$ -колец в кристаллических структурах двух модификаций $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$. Модификация: а — I, б — II.

ного типа образуют складчатые двумерные бесконечные сетки, разделенные тетраэдрическими анионами ReO_4^- .

В структуре Hg_2ReO_5 (см.¹⁵) присутствуют 14-членные кольца, состоящие из атомов кислорода, Hg^{2+} и пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$, аналогичные найденным в структуре $\text{Hg}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ (см.^{27,48}). Эти кольца связаны в бесконечные двумерные (но гофрированные иначе) поликатионные сетки $[(\text{Hg}_2)^{2+} \cdot 2\text{HgO}]_n$.

При сравнении строения двух модификаций $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$ сделан вывод о родственности этих структур.^{52,53} Оба соединения содержат двумерные бесконечные волнистые сетки состава $[\text{Hg}^{2+} \cdot 2(\text{Hg}_2)^{2+} \cdot \text{O}]_n$, которые разделены тетраэдрическими анионами ReO_4^- . Сетки первой модификации $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$ состоят из конденсированных 16-членных колец,⁵² сетки второй модификации содержат 10- и 22-членные кольца⁵³ (рис. 13). Подобные сетки найдены и в структуре Hg_3CrO_6 .⁵⁴

В настоящее время известно около десяти оксованадатов ртути, среди которых два содержат ртуть с формальной степенью окисления +1 — HgVO_3 и смешанновалентный Hg_2VO_4 .¹⁹ Архитектура структуры Hg_2VO_4 весьма необычна: пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ и ионы Hg^{2+} вместе с частью атомов кислорода образуют бесконечные спиральные цепи, идущие по поверхности смежных бесконечных каналов таким образом, что в проекции вдоль короткого периода *a* структура выглядит состоящей из конденсированных 14-членных колец, подобных описанным выше для структур Hg_2OI ,⁴⁶ $\text{Hg}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$,^{27,48} Hg_2ReO_5 .¹⁵ Ионы ртути пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ и

Hg^{2+} имеют обычную линейную координацию. Тригонально-бипирамидальные группы VO_5 связаны общими ребрами в бесконечные $[(\text{VO}_3)^-]_n$ -цепочки, параллельные друг другу и находящиеся в центрах ртуть-кислородных каналов. Эти цепочки не имеют достаточно прочных связей с атомами ртути ($\text{Hg}\cdots\text{O} > 2.57 \text{ \AA}$). Формула этого соединения может быть записана как $[(\text{Hg}_2)^{2+} \cdot 2(\text{Hg}^{2+}\text{O})]_n[(\text{VO}_3)^-]_{2n}$.

Новое соединение $\text{Hg}_9\text{P}_5\text{I}_6$,⁵⁵ обладающее полупроводниковыми свойствами, содержит ртуть и фосфор в различных состояниях окисления (+2, +1 и -3, -2 соответственно), причем атомы низковалентного фосфора существуют в виде димеров $(\text{P}_2)^{2-}$ с расстоянием $\text{P}-\text{P} 2.10 \text{ \AA}$. Ионы Hg^{2+} образуют тетраэдры вокруг атомов фосфора и октаэдры, центры которых заняты димерами $(\text{P}_2)^{2-}$. Октаэдры P_2Hg_6 связаны вершинами и образуют слои в направлении (100), объединенные дитетраэдрическими группами P_2Hg_7 и парами $(\text{Hg}_2)^{2+}$. В структуре наблюдается почти линейная конфигурация связей $\text{P}-\text{Hg}-\text{P}$ и $\text{P}-\text{Hg}-\text{Hg}$. Атомы иода дополняют координационное окружение атомов ртути (расстояния $\text{Hg}-\text{I}$ изменяются от 3.097 до 3.691 $\text{\AA}$). Принимая во внимание разные валентные состояния ртути и фосфора, формулу соединения предложено⁵⁵ записывать как $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}\text{Hg}_{16}^{2+}(\text{P}-\text{P})_4^{4-}\text{P}_2^{3-}\text{I}_{12}$.

К настоящему времени обнаружено всего несколько природных смешанновалентных соединений ртути, которые, так же как и редкие минералы, содержащие только пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$, очень неустойчивы. Структурные исследования таких соединений весьма трудоемки. Недавно изучены кристаллические структуры трех природных хроматов ртути — эдойлерита $(\text{Hg}^{2+})_3\text{S}_2\text{CrO}_4$ (см.⁵⁶), динсмита $(\text{Hg}^{+})_2(\text{Hg}^{2+})_3\text{OS}_2\text{CrO}_4$ (см.⁵⁷) и уоттерсита $(\text{Hg}^{+})_4\text{Hg}^{2+}\text{O}_2\text{CrO}_4$ (см.⁵⁸). Два последних смешанновалентных соединения представляют собой новые структурные типы с характерными для ртутных соединений полимерными фрагментами $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-$ и $-\text{O}-(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{O}-$. В структуре серосодержащего динсмита можно выделить бесконечные цепочки $\cdots(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{O}-\text{Hg}^{2+}-\text{O}-(\text{Hg}_2)^{2+}-[(\text{Hg}^{2+}-\text{S})_6]-(\text{Hg}_2)^{2+}\cdots$, в состав которых входят 12-членные кольца $[(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{S}]_6$; группы $\text{O}-(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{S}$ фактически линейны.

В уоттерсита $(\text{Hg}^{+})_4\text{Hg}^{2+}\text{O}_2\text{CrO}_4$ тетраэдры CrO_4 и искаженные октаэдры Hg^{2+} образуют ленты состава $[\text{Hg}^{2+}\text{CrO}_6]^{6-}$, связанные парами $(\text{Hg}_2)^{2+}$ в слегка искаженные слои, параллельные плоскости (100).

В структуре природного оксохлорида ртути — минерала ханавалтита $(\text{Hg}^{+})_6\text{Hg}^{2+}\text{O}_3\text{Cl}_2$ — фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}^{2+}-\text{O}-$ и $-\text{O}-(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{O}-$ образуют трехмерный каркас, в полостях которого находятся атомы хлора.⁵⁹ Особенность этой структуры заключается в том, что все пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ лежат приблизительно в плоскости (001) и образуют волнообразные слои. Исследователи объясняют плоский габитус (001) минерала наличием сильных связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ в этой плоскости, а хорошую спайность в направлении, перпендикулярном оси c , — слабыми связями слоев через ионы Hg^{2+} в этом направлении.

Другой природный оксохлорид ртути — минерал терлингуаит $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$,⁴⁴ упоминавшийся выше, — содержит чередующиеся слои $\{\text{Hg}^{2+}\text{Cl}_2\}$ и $\{(\text{Hg}_3)^{4+}\text{O}_2\}$, в последнем из этих слоев находятся треугольные кластеры $(\text{Hg}_3)^{4+}$ ($\text{Hg}-\text{Hg} 2.707 \text{ \AA}$), лежащие в одной плоскости (рис. 14), которые образуют трехмерный ртуть-кислородный каркас. Наличие слоев, содержащих сильные связи $\text{Hg}-\text{Hg}$, обуславливает анизотропию физических свойств ханавалтита и терлингуаита.

Известно всего три неорганических соединения ртути, в структуре которых содержатся треугольники $(\text{Hg}_3)^{4+}$ с формальной степенью окисления ртути +4/3, поэтому, хотя следующие два соединения не являются смешанновалентными, логично привести их описание здесь. Недавно уточнена кристаллическая структура редкого гипергенного минерала кузнецовита $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$,⁶⁰ строение которого

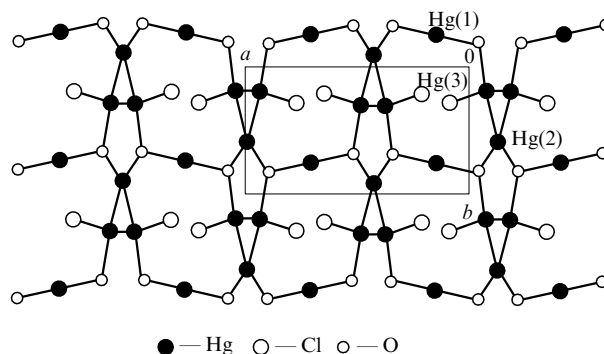


Рис. 14. Кристаллическая структура терлингуаита $\text{Hg}(\text{Hg}_3)\text{O}_2\text{Cl}_2$.

ранее было установлено по данным порошковой дифрактометрии.⁶¹ Это второе природное соединение с циклическими группами $(\text{Hg}_3)^{4+}$ ($\text{Hg}-\text{Hg} 2.675 \text{ \AA}$). В кубической структуре вдоль каждой из координатных осей чередуются треугольники Hg_3 и тетраэдры AsO_4^{3-} (рис. 15). Принимая во внимание только короткие связи $\text{Hg}-\text{O}$ (2.17 и 2.28 $\text{\AA}$), в структуре можно выделить каркас с полостями, в которых по алмазному закону располагаются ионы хлора.

Третье соединение — светло-желтые кристаллы $\text{Hg}_9\text{As}_4\text{O}_{16}$ — получено при термическом разложении (550°C) $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$.⁶² Его кристаллическая структура состоит из треугольников $(\text{Hg}_3)^{4+}$ (расстояния $\text{Hg}-\text{Hg} 2.662-2.696 \text{ \AA}$) и тетраэдров AsO_4^{3-} и соответствует формуле $[(\text{Hg}_3)^{4+}]_3[(\text{AsO}_4)^{3-}]_4$. Атомы ртути имеют искаженно-тетраэдрическое окружение с расстояниями $\text{Hg}-\text{O} 2.14-2.34 \text{ \AA}$, остальные расстояния изменяются от 2.58 до 2.93 $\text{\AA}$ (рис. 16).

В соединениях, содержащих атомы ртути разной валентности, сохраняется тенденция к полимеризации ртуть-кислородных групп, присущая соединениям двухвалентной ртути.⁴⁷ Пары одновалентной ртути образуют линейные группы $\text{O}-(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{O}$, которые наравне с линейными элементами $\text{O}-\text{Hg}^{2+}-\text{O}$ участвуют в образовании поликатионов различного типа — колец, бесконечных цепей, гофрированных или плоских сеток, слоев или каркасов. Аналогичную роль играет и треугольная группа $(\text{Hg}_3)^{4+}$. Элементы, содержащие группировки одновалентной ртути, характеризуются большим отклонением от линейности (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ составляет $145-178^\circ$) и увеличенными длинами связей $\text{Hg}-\text{O}$ (2.10–2.34 $\text{\AA}$) по сравнению с группами, содержащими Hg^{2+} (угол $\text{O}-\text{Hg}-\text{O} 180^\circ$, среднее расстояние $\text{Hg}-\text{O} 2.06 \text{ \AA}$). Вероятно, это обусловлено влиянием прочной металлической связи $\text{Hg}-\text{Hg}$, длина которой меняется мало и практически не зависит от координационного окружения атомов ртути.

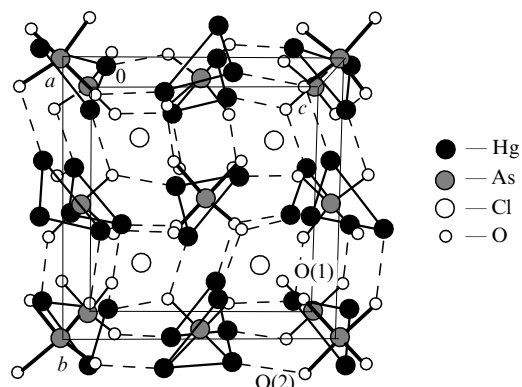


Рис. 15. Кристаллическая структура кузнецовита $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$.

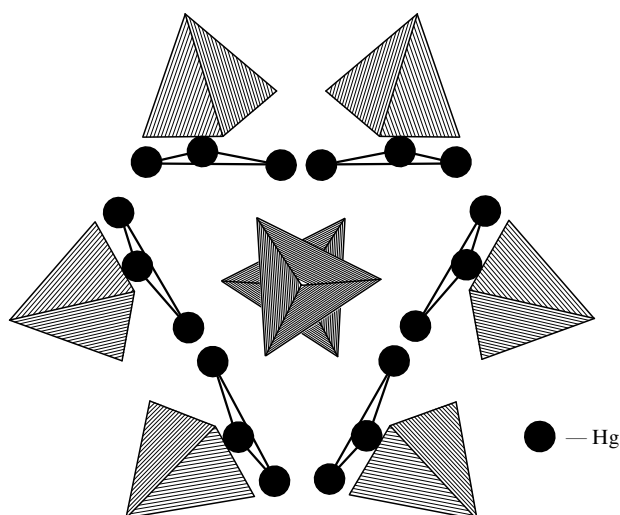


Рис. 16. Расположение треугольников Hg_3 и тетраэдров AsO_4 в кристаллической структуре $(\text{Hg}_3)_3(\text{AsO}_4)_4$.

Анализ длин связей в смешанновалентных и кластерных производных ртути показывает, что двухвалентная ртуть, кроме двух линейно координированных атомов с наиболее короткими связями, как правило, окружена еще несколькими атомами на расстоянии $> 2.5 \text{ \AA}$. При описании структуры такие атомы часто включают в координационное окружение ртути. Поскольку в окружение атомов ртути нередко входят атомы разного сорта, разброс расстояний в полиэдрах весьма велик и они сильно искажены. Это относится и к окружению одновалентной ртути в парах $(\text{Hg}_2)^{2+}$ и треугольниках $(\text{Hg}_3)^{4+}$. Наличие прочной металлической связи делает еще более условным описание координационных полиэдров отдельных атомов ртути, так как они чрезвычайно искажены.

В подобных случаях кристаллохимически целесообразно рассматривать такой ряд структур как структуры, содержащие единые комплексные катионы Hg_n^{x+} с координатами геометрических центров комплексов, и описывать координационное окружение катиона Hg_n^{x+} в целом. Например, окружение пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ в структуре чурсинита $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ представляет собой тригональную антипризму, образованную атомами кислорода тетраэдров AsO_4 (см.²³) (рис. 17, *a*). При изучении структуры кузнецовита $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$ авторы статьи⁶¹ описали окружение треугольного ртутного кластера в виде выпуклого 16-вершинника — многогранника Фриауфа (рис. 17, *b*), образованного двенадцатью атомами кислорода и четырьмя атомами хлора. Применение этого способа к другим структурам показало, что в терлингуайте $\text{Hg}(\text{Hg}_3)\text{O}_2\text{Cl}_2$ окружение катиона $(\text{Hg}_3)^{4+}$ ($6\text{O} + 6\text{Cl}$) представляет собой гексагональный аналог кубооктаэдра (рис. 17, *c*).⁴⁴ а в $(\text{Hg}_3)_3(\text{AsO}_4)_4$ 12 атомов кислорода образуют вокруг такого же катиона кубооктаэдр (рис. 17, *d*).⁶² Критериями выбора полиэдрического окружения вокруг катиона Hg_n^{x+} могут служить симметричность и выпуклость координационного полиэдра, а также небольшие разбросы значений расстояний от центра ртутной группировки до вершин полиэдра и длин ребер полиэдров. Отметим, что такой метод описания координационного окружения кластерных ртутных групп не дает результата, если расстояния между атомами соседних ртутных группировок близки к длинам катион-анионных связей (например, в структуре поярковита Hg_3OCl ,³⁶ где отмечены укороченные расстояния $3.11 - 3.13 \text{ \AA}$ между ртутными атомами некоторых соседних пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$).

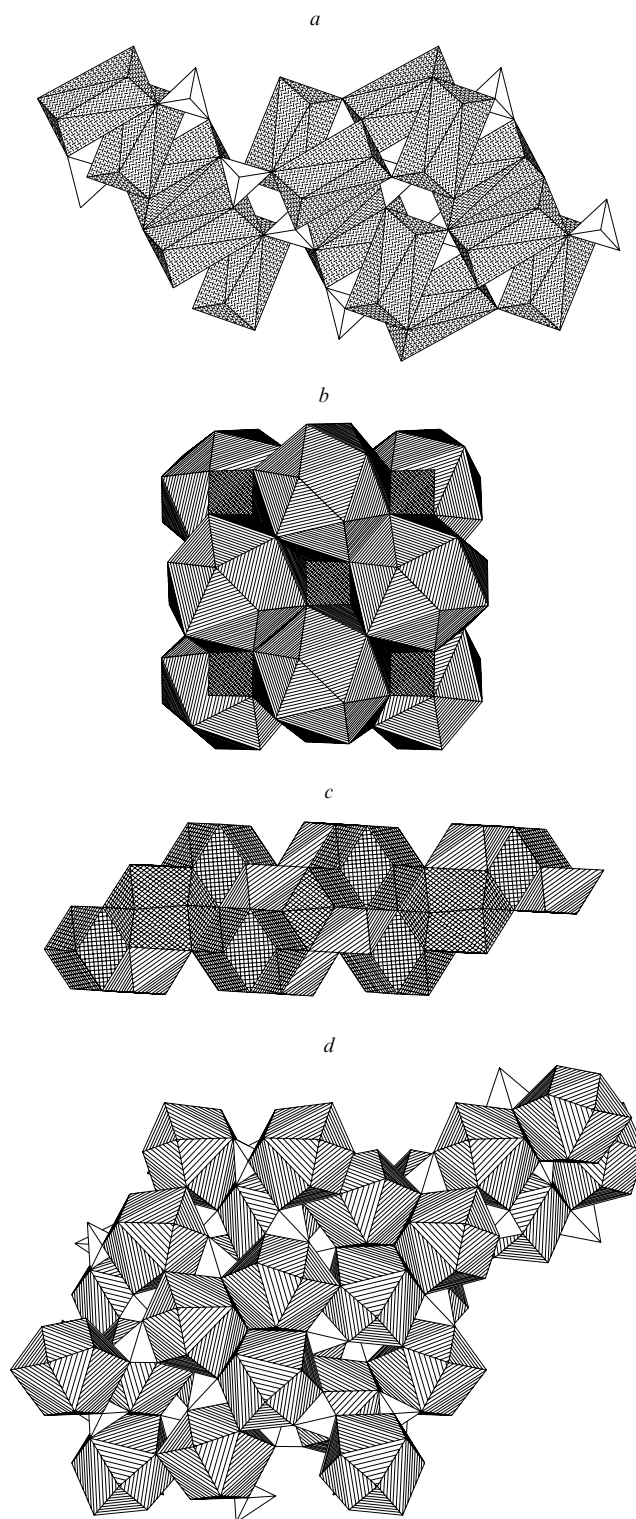


Рис. 17. Координационные Hg_n -полиэдры в структурах $(\text{Hg}_2)_2(\text{AsO}_4)_2$ (*a*), $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$ (*b*), $\text{Hg}(\text{Hg}_3)\text{O}_2\text{Cl}_2$ (*c*), $(\text{Hg}_3)_3(\text{AsO}_4)_4$ (*d*).

IV. Соединения, содержащие полиатомные катионы Hg_n^{x+} ($n > 2$)

Соли, содержащие в качестве ионов линейные системы непосредственно связанных атомов металла Hg_n^{x+} ($n > 2$, т.е. формальное состояние окисления ртути ниже $+1$), образуются в сильноокислых неводных растворителях и устойчивы в кристаллическом состоянии с определенными анионами.¹

Например,⁶³ в результате реакции ртути с AsF_5 и SbF_5 в жидком SO_2 получают ионы $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и $(\text{Hg}_4)^{2+}$, выделенные в виде кристаллических солей с анионами AsF_6^- и $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Получить подобные соли с иными анионами этим методом не удалось, видимо из-за того, что не было найдено других пентафторидов, способных окислять ртуть в среде SO_2 при комнатной температуре. Позднее был найден универсальный метод получения соединений с катионами $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и $(\text{Hg}_4)^{2+}$ — реакция ртути с гексафторидами состава $\text{Hg}(\text{MF}_6)_2$. Так были синтезированы матово-желтые кристаллы $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ и темно-красные кристаллы $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$, а также аналогичные соединения с ниобием, танталом, сурьмой.⁶⁴ При взаимодействии ртути и HgCl_2 в расплаве AlCl_3 получено соединение $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$.⁶⁵ Следует отметить, что все эти соли в присутствии воды быстро диспропорционируют на элементарную ртуть и соли $(\text{Hg}_2)^{2+}$. Основные кристаллоструктурные данные для соединений этого типа приведены в табл. 1.

При рентгеноструктурном исследовании $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ (см.⁶³) и $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ (см.⁶⁶) были найдены линейные группы из атомов ртути типа $(\text{Hg}_3)^{2+}$, причем длины связей $\text{Hg}—\text{Hg}$ в этих группах оказались равными или почти равными. Так, структура $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ состоит из дискретных молекул с почти линейным центральным скелетом $—\text{Cl}—\text{Hg}—\text{Hg}—\text{Hg}—\text{Cl}—$ (длины связи $\text{Hg}—\text{Hg}$ равны 2.551 Å и 2.562 Å), в который входят атомы хлора тетраэдрических групп AlCl_4 , в то время как в структуре $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$, содержащей катионы $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и октаэдрические анионы AsF_6^- , катион $(\text{Hg}_3)^{2+}$ линейный и centrosимметричный с длиной связи $\text{Hg}—\text{Hg}$ 2.552 Å (рис. 18). Контакты $\text{Hg}\cdots\text{F}$ между концевыми атомами ртути и фтора соседних анионов AsF_6^- (2.38 Å) коллинеарны связям $\text{Hg}—\text{Hg}$ и, скорее, ковалентного характера, так как их величина является промежуточной между ориентировочными величинами 2.10 и 2.46 Å соответственно.⁶³

Соединения $\text{Hg}_3(\text{NbF}_5)_2\text{SO}_4$ и $\text{Hg}_3(\text{TaF}_5)_2\text{SO}_4$ изоструктурны и также содержат почти линейные centrosимметрич-

ные катионы $(\text{Hg}_3)^{2+}$, соединенные с анионами $(\text{F}_5\text{MOSO}_2\text{OMF}_5)^{2-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) через концевые атомы кислорода в цепочки вдоль направлений (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$.⁶⁷ Координационное окружение атомов ртути в катионах $(\text{Hg}_3)^{2+}$ подобно окружению, найденному в $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ (см.⁶³) и $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ (см.⁶⁶).

Строение иона $(\text{Hg}_4)^{2+}$ было изучено при исследовании кристаллических структур $\text{Hg}_4(\text{Ta}_2\text{F}_{11})_2$ (см.⁶⁷) и $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ (см.⁶⁸). Терминальные связи $\text{Hg}—\text{Hg}$ (2.630 Å (см.⁶⁷) и 2.620 Å (см.⁶⁸)) в них немного длиннее, чем центральные (2.593 и 2.588 Å соответственно) и связи в катионе $(\text{Hg}_3)^{2+}$ (см.^{63,66}). Структуры состоят из приблизительно линейных катионов $(\text{Hg}_4)^{2+}$ (углы $\text{Hg}—\text{Hg}—\text{Hg}$ равны 177.3 и 177.4° соответственно) и анионов $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ и AsF_6^- . Особенность этих структур состоит в том, что расстояния между соседними катионами $(\text{Hg}_4)^{2+}$ (3.033 Å (см.⁶⁷) и 2.985 Å (см.⁶⁸)) близки к кратчайшему расстоянию $\text{Hg}—\text{Hg}$ в металлической ртути (2.99 Å).⁶⁹ Таким образом, с учетом этих контактов катионы $(\text{Hg}_4)^{2+}$ можно считать связанными в бесконечные зигзагообразные цепочки (тянущиеся вдоль оси c) со слабыми взаимодействиями между концевыми атомами ртути (рис. 19). Можно считать, что в $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ взаимодействие $(\text{Hg}_4)^{2+}$ и аниона AsF_6^- в направлении, приблизительно коллинеарном терминальным связям $\text{Hg}—\text{Hg}$, заменено межкатионным взаимодействием $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ при угле в 124° к терминальной связи $\text{Hg}—\text{Hg}$ (107.9° в $\text{Hg}_4(\text{Ta}_2\text{F}_{11})_2$) и несколькими слабыми контактами $\text{Hg}\cdots\text{F}$ с анионами. Последние значительно длиннее (> 2.7 Å), чем короткие взаимодействия (2.38 Å) в $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$, которые коллинеарны связям $\text{Hg}—\text{Hg}$. Они близки по длине к таким контактам в других соединениях с неколлинеарными взаимодействиями $\text{Hg}\cdots\text{F}$, например, ближайшие контакты $\text{Hg}\cdots\text{F}$ в $\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$ составляют 2.87 и 2.98 Å.^{70,71}

В результате реакции ртути с AsF_5 , SbF_5 или с $\text{Hg}(\text{MF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) на поверхности жидкой ртути образуются и существуют в течение 10–15 мин золотистые кристаллы, похожие по внешнему виду на металлические. Затем эти кристаллы превращаются в растворимые $(\text{Hg}_3)^{2+}$ -соли. Подобрал более слабый окисляющий агент, удалось сохранить и выделить эти кристаллы. Они оказались наиболее интересными в группе соединений с общей формулой $\text{Hg}_{3-\delta}\text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$), так как обладают анизотропной металлической проводимостью, а соединения $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ и $\text{Hg}_{3-\delta}\text{SbF}_6$ при низких температурах являются сверхпроводниками ($T_c = 4$ и 14 К).⁶⁴

Структура уникального анизотропного сверхпроводника с эмпирической формулой Hg_3AsF_6 может быть описана как решетка, содержащая октаэдрические анионы AsF_6^- , размещенные в тетрагональной ячейке по закону кубической плотнейшей упаковки.⁷⁰ Внутри этой подрешетки располо-

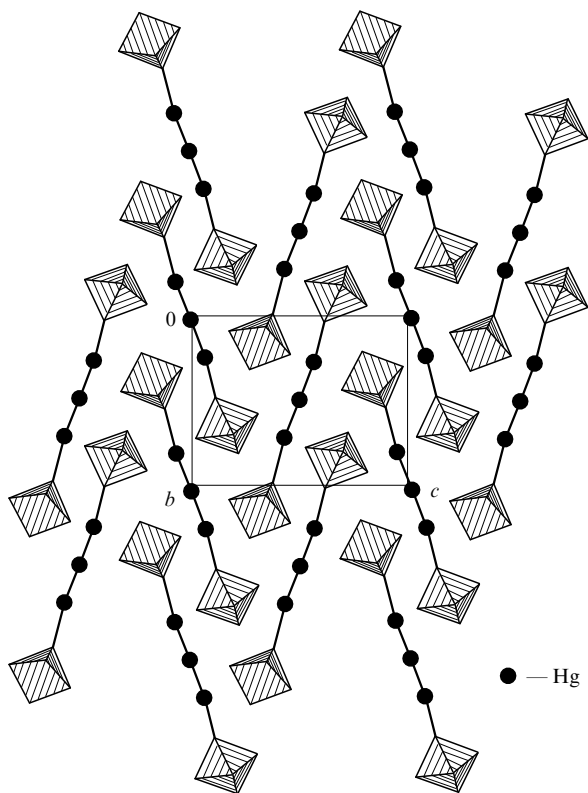


Рис. 18. Линейные катионы $(\text{Hg}_3)^{2+}$ в кристаллической структуре $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$.

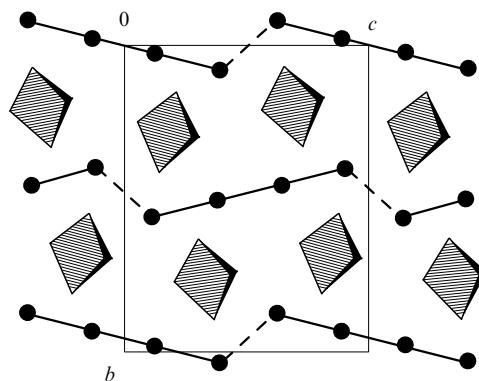


Рис. 19. Линейные катионы $(\text{Hg}_4)^{2+}$ в кристаллической структуре $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$. Пунктир — связи между катионами.

жены линейные непересекающиеся каналы в двух почти перпендикулярных направлениях (параллельных осям a и b). Вдоль осей каналов расположены бесконечные разупорядоченные цепочки атомов ртути (рис. 20) с формальной степенью окисления $+1/3$ и расстояниями Hg—Hg 2.64 Å. Параметры элементарной ячейки $a = b = 7.54$ Å несоизмеримы с утроенным расстоянием Hg—Hg, равным 7.92 Å. Таким образом, эмпирическая формула соединения может быть формально получена из соотношения $7.54 : 2.64 = 2.86$ и записана как $\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$. Нейтронографическое исследование Hg_3AsF_6 подтвердило формулу $\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$ и кристаллическую структуру соединения.⁷¹

Однако, согласно структурным данным, разупорядоченные Hg_n -цепочки не строго одномерны, а позиции атомов ртути заняты частично. Кроме того, максимальное отклонение атомов ртути от оси цепочек в направлении (001) при комнатной температуре составляет 0.07 Å, а ближайшие контакты Hg—Hg между цепочками равны 3.24 Å. Если бы цепочки были строго линейны, эти расстояния составляли бы $c/4 = 3.098$ Å. Авторы работы⁷¹ пришли к выводу, что несоизмерная структура стабилизируется анионными вакансиями так, что ячейка содержит четыре формульных единицы $\text{Hg}_{2.86}(\text{AsF}_6)_{0.953}$.

Таким образом, в структуре $\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$ имеются уникальные металлически связанные бесконечные полимерные катионы, которые образуют часть ионной кристаллической решетки. Ближайшие контакты между атомами ртути и фтора (2.99 Å) немного больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (2.85 Å), т.е. кристалл содержит анионы AsF_6^- и Hg_n -цепочки, в которых средний заряд атома ртути $1/2.86 = +0.35$, и преобладает ионный характер связи между положительно заряженными Hg_n -цепочками и анионами AsF_6^- . Кроме того, следует отметить, что расстояние Hg—Hg, равное 2.64 Å, значительно короче, чем в металлической ртути (2.99 Å), однако к.ч. Hg в металле равно 12, а в рассматриваемом соединении — только 2. Характер структуры согласуется с анизотропией проводимости в кристалле вдоль направлений a и b .

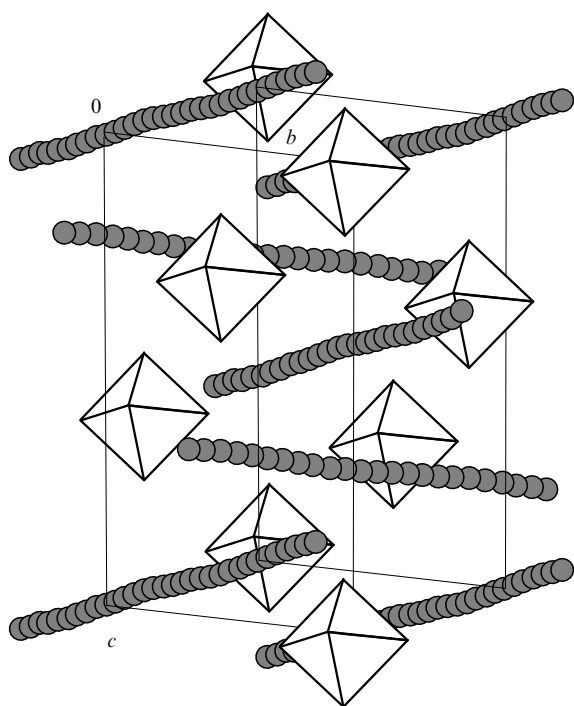


Рис. 20. Бесконечные разупорядоченные Hg_n -цепочки в структуре $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$.

Получен ряд соединений нестехиометричного состава с общей формулой $\text{Hg}_{3-\delta}\text{MF}_6$ ($M = \text{Sb},^{72} \text{Nb}$ и Ta^{73}) при комнатной температуре и $\text{Hg}_{3-\delta}\text{MF}_6$ ($M = \text{Sb}$ и Ta^{74}) при 173 и 150 K соответственно; подтверждена их изоструктурность изученным ранее соединениям Hg_3AsF_6 .^{70, 71}

Сравнивая структуры трех типов рассмотренных соединений и принимая во внимание короткие контакты (2.985 Å) между терминальными атомами соседних катионов $(\text{Hg}_4)^{2+}$, можно сделать вывод, что структура $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ является промежуточной между структурой $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$, в которой отсутствуют короткие контакты между катионами, и структурой $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$, в которой существуют бесконечные цепочки Hg_n и нет дискретных катионов. Учитывая высокую электрическую проводимость соединений с бесконечными Hg_n -цепочками, авторы работы⁶⁸ считают, что возможна некоторая проводимость вдоль зигзагообразных цепей в $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$.

Получение и исследование золотистых кристаллов с бесконечными цепочками Hg_n состава $\text{Hg}_{3-\delta}\text{NbF}_6$ и $\text{Hg}_{3-\delta}\text{TaF}_6$ привело к неожиданному открытию нового типа ртутных соединений, содержащих слои Hg_n , но отличающихся от цепочечных соединений.⁷⁵ Если золотистые кристаллы не удалять из реакционной смеси с непрореагировавшей ртутью, а также ионами $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и $(\text{Hg}_4)^{2+}$ в растворе, то они в течение определенного времени (от нескольких часов до нескольких месяцев) трансформируются в тонкие гибкие серебристые пластинки, напоминающие алюминиевую фольгу. Если реакцию проводить на холоду (-35°C), золотистые кристаллы не образуются, а возникают сразу серебристые. В отличие от золотистых, серебристые кристаллы имеют строго стехиометрический состав Hg_3MF_6 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$), который обусловлен плотноупакованной структурой. Кристаллы этого состава проявляют сверхпроводящие свойства ($T_c = 7$ K).⁶⁴

При рентгеноструктурном исследовании Hg_3NbF_6 и Hg_3TaF_6 обнаружены слои плотноупакованных MF_6^- -октаэдров, разделенные гексагональными слоями атомов ртути (рис. 21).⁷⁵ Каждый атом ртути имеет шесть ближайших соседей на расстояниях 2.90 Å в пределах Hg-слоя и три атома фтора от каждого соседнего MF_6 -слоя на расстоянии 3.2 Å. Ртуть и фтор образуют кубическую плотноупакованную решетку с атомами M, занимающими 1/3 октаэдрических пустот между атомами фтора. Расстояния Hg—Hg в слоях ртути длиннее, чем в цепочках, в которых атомы ртути связаны только с двумя соседями, но короче, чем в элементарной ртути, где у каждого атома металла 10 или 12 соседей. Следует отметить, что серебристые кристаллы при 120°C быстро переходят в золотистые в присутствии жидкого SO_2 . Таким образом, можно констатировать факт обратимого структурного перехода цепочечная $\rightleftharpoons$ слоистая структура, но роль SO_2 в этом переходе до конца не выяснена (при

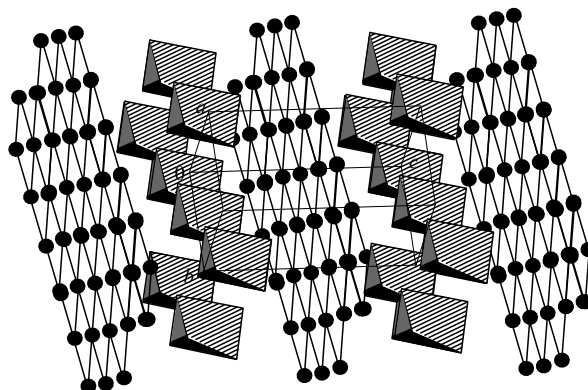


Рис. 21. Гексагональные Hg_n -слои в структуре Hg_3NbF_6 .

комнатной температуре и ниже в отсутствие SO_2 такой переход не происходит).

Наиболее полно синтез, структура и электрические свойства солей, содержащих полиатомные катионы $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и $(\text{Hg}_4)^{2+}$, соединения с цепочечной $(\text{Hg}_{3-\delta}\text{MF}_6)$ при $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$ и слоистой $(\text{Hg}_3\text{NbF}_6$ и $\text{Hg}_3\text{TaF}_6)$ структурами рассмотрены в работе ⁶⁴.

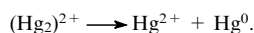
Ни одно из известных соединений, содержащих в твердом состоянии ионы $(\text{Hg}_2)^{2+}$ и $(\text{Hg}_3)^{2+}$, не проявляет тенденции к связыванию друг с другом; ионы $(\text{Hg}_4)^{2+}$ в соединениях слабо связаны и образуют зигзагообразные цепи. Предельный случай наблюдается в бесконечных цепочечных структурах $\text{Hg}_{3-\delta}\text{MF}_6$ ($\delta = 0.1$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$), в которых состояние окисления ртути близко к $+1/3$ и цепи становятся практически прямыми и однородными. Тенденция ионов образовывать цепи, очевидно, обусловлена низким состоянием окисления, и цепи образуются, если заряд атома ртути менее $\sim +1/2$. Следует отметить, что бесконечные линейные цепи из атомов ртути найдены в $\beta\text{-Hg}$.⁶⁹ Слои атомов ртути найдены в графитовом интеркаляте состава KHgC_4 .⁷⁶ Хотя расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ в KHgC_4 близки к таковым в Hg_3NbF_6 (2.85 и 2.90 Å соответственно), их слои отличаются тем, что в Hg_3NbF_6 каждый атом ртути имеет шесть соседей и формальный заряд $+1/3$, тогда как в интеркаляте каждый атом ртути имеет только три соседа и формальный заряд 0.

Таким образом, анализ структур соединений ртути со фтором и анионами MF_6^- показывает строгую взаимосвязь между величиной усредненного формального заряда на атоме ртути, ближайшими расстояниями $\text{Hg}-\text{F}$, строением катиона Hg_n^{x+} и расстоянием $\text{Hg}-\text{Hg}$ в нем. С уменьшением заряда на атоме ртути от $+1$ до $+1/3$ ближние расстояния $\text{Hg}-\text{F}$ увеличиваются от 2.133 Å в Hg_2F_2 до 3.2 Å в Hg_3NbF_6 , а размеры катиона Hg_n^{x+} увеличиваются, проходя стадии от конечных и приблизительно линейных групп Hg_n^{2+} ($n = 2-4$) до бесконечной цепочки Hg_n и далее к двумерному слою плотноупакованных атомов ртути. Расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ в этом ряду катионов увеличиваются от 2.51 до 2.90 Å.

V. Соединения одновалентной ртути с органическими лигандами

В настоящее время синтезировано и структурно исследовано около 30 комплексных соединений с органическими лигандами, содержащих группировки $(\text{Hg}_2)^{2+}$. Основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики этих соединений приведены в табл. 1. Большинство органических лигандов, входящих в состав описываемых комплексов, приведено на рис. 22.

Многие амины, включая пиридин, обуславливают диспропорционирование димерного катиона $(\text{Hg}_2)^{2+}$



Возможность образования стабильных комплексов одновалентной ртути с азотными основаниями низкой основности была впервые подтверждена при обнаружении в растворе комплекса $(\text{Hg}_2)^{2+}$ с анилином.⁷⁷ Очевидно, что введение акцепторных заместителей в положение 4 пиридинового цикла понижает донорную способность атома азота. Некоторые замещенные пиридины и анилины низкой основности также образуют стабильные комплексы типа $[\text{Hg}_2\text{L}_2]\text{X}_2$,⁷⁸ причем основность лиганда зависит как от электронных, так и от стерических свойств заместителей. Структурное исследование выделенного соединения $[\text{Hg}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (см.⁷⁹) показало способность иона $(\text{Hg}_2)^{2+}$ ковалентно координировать N-донорные лиганды обоими атомами ртути.

В перхлоратах дитрути с N-содержащими органическими лигандами низкой основности с общей формулой $[\text{Hg}_2\text{L}_n](\text{ClO}_4)_2$ ($n = 2$) найдены практически линейные фрагменты $\text{N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}$ (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}$ изменяется от 162.8

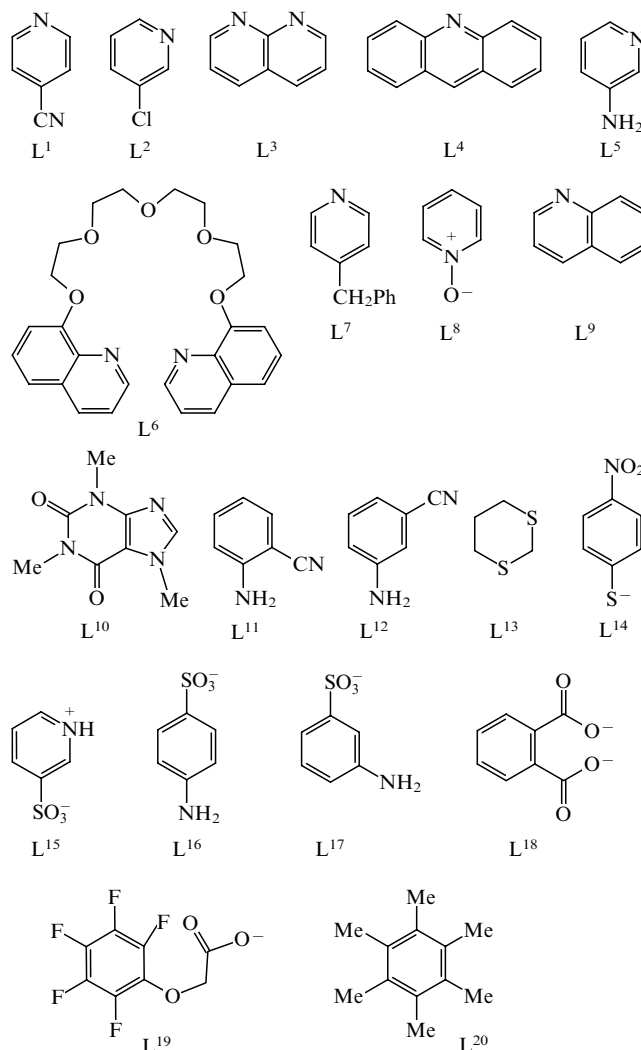


Рис. 22. Типы органических лигандов, входящих в состав комплексов одновалентной ртути.

до 180°), в которых длины связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{N}$ лежат в интервале 2.487–2.518 и 2.03–2.22 Å соответственно.^{79–83} Структуры комплексов содержат димерные катионы $[\text{Hg}_2\text{L}_2]^{2+}$ и анионы ClO_4^- . Необходимо отметить существование невалентных контактов между атомами ртути ионов $(\text{Hg}_2)^{2+}$ и атомами кислорода анионов ClO_4^- ; длины контактов (2.93–3.13 Å) несколько превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и кислорода (2.90 Å). Более короткие контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ найдены в $[\text{Hg}_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (2.71 Å),⁸⁰ $[\text{Hg}_2(\text{L}^3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (2.79 Å)⁸¹ и $[\text{Hg}_2(\text{L}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (2.77 Å),⁸³ а в комплексе с акридином $[\text{Hg}_2(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2$ эти контакты равны 2.96 Å,⁸² так что можно говорить лишь о слабом электростатическом взаимодействии между катионами и анионами. Короткое расстояние $\text{Hg}-\text{N}$ в комплексах с отношением $(\text{Hg}_2)^{2+}:\text{L} = 1:2$ найдено в $[\text{Hg}_2(\text{L}^3)_2](\text{ClO}_4)_2$,⁸¹ причем расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ в этом соединении (2.518 Å) несколько больше, чем в комплексах $[\text{Hg}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (2.498 Å)⁷⁹ и $[\text{Hg}_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (2.487 Å).⁸⁰ Расположение катионов $[(\text{Hg}_2)^{2+}(\text{L}^1)_2]$ в структуре комплекса подобно расположению молекул в $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — это так называемая паркетная укладка (см. рис. 2),^{7,8} в то время как в остальных комплексах линейные фрагменты $\text{N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}$ в основном располагаются параллельно одной из кристаллографических осей.^{80–83}

В комплексе $[\text{Hg}_2(\text{L}^6)_2](\text{ClO}_4)_2$ ⁸⁴ со стехиометрией $(\text{Hg}_2)^{2+}:\text{L}^6 = 1:2$ координация лиганда атомами ртути

пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ осуществляется через атомы азота и кислорода, причем координационное окружение атомов ртути различно: для $\text{Hg}(1)$ это соседний атом ртути ($\text{Hg} - \text{Hg}$ 2.506 Å), атом азота (2.20 Å) и два атома кислорода (2.63 и 2.69 Å), для $\text{Hg}(2)$ — это атомы ртути, азота (2.20 Å) и кислорода (2.66 Å). Остальные расстояния $\text{Hg} \cdots \text{O}(\text{L}^6)$ лежат в интервале 2.89–4.15 Å. Анионы ClO_4^- не координированы атомами металла.

Для структур соединений типа $\text{Hg}_2\text{L}_4(\text{ClO}_4)_2$ характерно к.ч. атома ртути, равное 3. Так, комплекс перхлората диртуты с 4-бензилпиридином (L^7) построен из centrosимметричных катионов $[\text{Hg}_2(\text{L}^7)_4]^{2+}$ и анионов ClO_4^- , между которыми есть слабые контакты $\text{Hg} \cdots \text{O}$ (2.899 и 3.026 Å).⁸⁵ Без учета этих контактов координация атомов ртути является промежуточной между плоской тригональной и так называемой Т-образной⁸⁶ (один из углов $\text{Hg} - \text{Hg} - \text{N}$ близок к 180° , $\text{Hg} - \text{Hg}$ 2.508 Å, $\text{Hg} - \text{N}$ 2.227 и 2.476 Å) (рис. 23). Необходимо отметить, что лиганд L^7 обладает наибольшей основностью в ряду упомянутых N-донорных лигандов, что отражается на искажении Т-образной координации в сторону плоской тригональной. В работе⁸⁵ проведено сравнение структурных данных для комплексов диртуты со стерически незатрудненными лигандами, такими как 4-цианопиридин (L^1),⁷⁹ 3-хлорпиридин (L^2)⁸⁰ и 4-бензилпиридин (L^7),⁸⁵ которое показало интересную корреляцию между стереохимией и основностью лигандов (pK_a равно 1.86, 2.81 и 5.59 соответственно). Независимо от первоначальной координации лигандов в аксиальной позиции к паре $(\text{Hg}_2)^{2+}$ во всех трех комплексах есть длинные контакты атомов ртути с атомами кислорода анионов ClO_4^- . С увеличением основности упомянутых лигандов вторичная координация становится более существенной. В частности, сокращаются вторичные контакты $\text{Hg} \cdots \text{L}$ (2.86 Å (O), 2.77 Å (O), 2.476 Å (N)), а углы $\text{Hg} - \text{Hg} - \text{L}$ увеличиваются (100° , 109° , 118.4°), за счет этого второй лиганд приближается к сильному акцепторному аксиальному центру димера $(\text{Hg}_2\text{L}_2)^{2+}$. Координация соответственно ослабевает, что проявляется в увеличении расстояний $\text{Hg} - \text{N}$ (2.16, 2.21 и 2.23 Å), отклонение от линейности фрагмента $\text{N} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{N}$ также увеличивается (углы $\text{N} - \text{Hg} - \text{Hg}$ 176.0° , 167.4° , 153.9°). Таким образом очевидно, что отклонение фрагментов $\text{N} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{N}$ от линейности в стабильных комплексах диртуты с N-донорными лигандами типа $[\text{Hg}_2\text{L}_n]_2\text{X}_2$ ($n > 2$) вызвано дополнительной координацией атомов металла более отдаленными лигандами.

Координационные полиэдры атомов ртути в соединении $[\text{Hg}_2(\text{L}^8)_4](\text{ClO}_4)_2$ — искаженные тетраэдры, состоящие из атома ртути ($\text{Hg} - \text{Hg}$ 2.522 Å) и трех атомов кислорода лигандов ($\text{Hg} - \text{O}$ 2.197–2.558 Å).⁸⁷ Подобная нетипичная для атомов ртути координация с удлинненными связями $\text{Hg} - \text{O}$ найдена также в Hg_2AgPO_4 (см.³²) и минерале шиман-

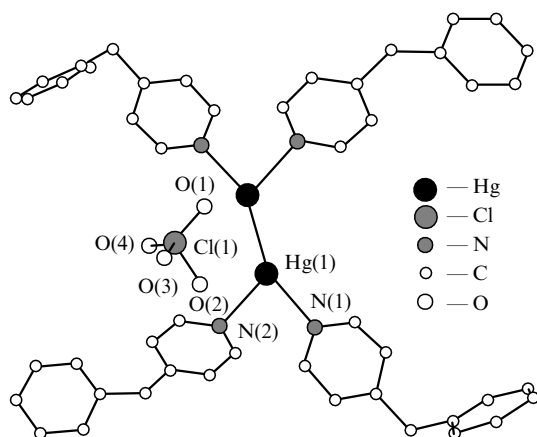


Рис. 23. Молекулярная структура $[\text{Hg}_2(\text{L}^7)_4](\text{ClO}_4)_2$.

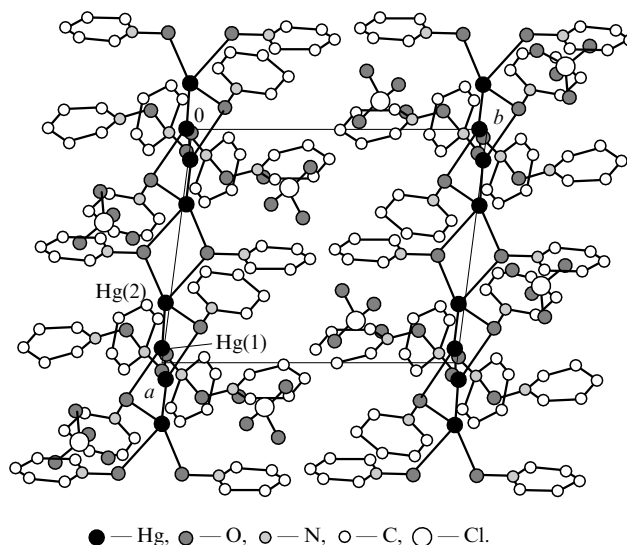


Рис. 24. Проекция структуры $[\text{Hg}_2(\text{L}^8)_4](\text{ClO}_4)_2$ на плоскость (001).

скиите.⁴⁰ Остальные контакты $\text{Hg} \cdots \text{O}$ больше 2.78 Å. Димеры $[\text{Hg}_2(\text{L}^8)_4]^{2+}$ лежат в плоскости (010), расстояния между соседними димерами равны 3.90 и 4.17 Å (рис. 24). Кроме того, в структуре имеется достаточно длинный контакт (2.96 Å) между атомами ртути и кислорода анионов ClO_4^- . Таким образом, если структура комплекса $[\text{Hg}_2(\text{L}^7)_4](\text{ClO}_4)_2$ содержит только дискретные катионы с трехкоординированными атомами ртути, то в комплексе $[\text{Hg}_2(\text{L}^8)_4](\text{ClO}_4)_2$ три из четырех лигандов являются мостиками между соседними катионами $(\text{Hg}_2)^{2+}$ (см.⁸⁵).

Существуют две формы соединения $\text{Hg}_2(\text{Ph}_2\text{Se})_4(\text{ClO}_4)_2$: «желтая»⁸⁸ и «красная».⁸⁹ Комплекс «желтой» формы построен из centrosимметричных катионов $[(\text{Ph}_2\text{Se})_2\text{Hg}_2(\text{Ph}_2\text{Se})_2]^{2+}$ с положительно заряженными трехвалентными атомами селена.⁸⁸ Один из атомов кислорода каждого аниона ClO_4^- связан с группировкой $(\text{Hg}_2)^{2+}$. Каждый атом ртути имеет тригональное окружение из атомов ртути ($\text{Hg} - \text{Hg}$ 2.558 Å), селена ($\text{Hg} - \text{Se}$ 2.70 Å) и атома кислорода аниона ClO_4^- ($\text{Hg} - \text{O}$ 2.705 Å). Кроме того, есть контакт ртути с атомом селена (2.80 Å), дополняющий координацию атома ртути до искаженно-тетраэдрической. Найденное расстояние $\text{Hg} - \text{Hg}$ — одно из самых больших из известных расстояний в группировке $(\text{Hg}_2)^{2+}$. Значение одного из углов $\text{Hg} - \text{Hg} - \text{Se}$ (141°) указывает на нарушение линейной координации атома ртути при присоединении второй дифенилселенидной группы. В соответствии с этим расстояние $\text{Hg} - \text{Se}$ равно 2.70 Å при угле $\text{Hg} - \text{Hg} - \text{Se}$ 141° , а при угле 116° оно увеличивается до 2.80 Å. В centrosимметричной молекуле «красной» формы центральный фрагмент Hg_2Se_4 плоский.⁸⁹ Четвертое координационное место при атоме ртути занято атомом кислорода аниона ClO_4^- ($\text{Hg} - \text{Hg}$ 2.554 Å, $\text{Hg} - \text{Se}$ 2.653 Å и 2.918 Å, $\text{Hg} - \text{O}$ 2.626 Å, угол $\text{Hg} - \text{Hg} - \text{Se}$ 151.9°). Таким образом, «желтая» и «красная» формы $\text{Hg}_2(\text{Ph}_2\text{Se})_4(\text{ClO}_4)_2$ имеют разное строение фрагментов Hg_2Se_4 и различную упаковку молекул в кристаллах.

В комплексе $\text{Hg}_2[(\text{Ph}_3\text{PO})_6](\text{ClO}_4)_2$ со стехиометрией $(\text{Hg}_2)^{2+} : \text{L} = 1 : 6$ каждый атом ртути тетраэдрически координирован тремя лигандами и соседним атомом ртути пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$; образуется дискретный комплексный катион ($\text{Hg} - \text{Hg}$ 2.522 Å, $\text{Hg} - \text{O}$ 2.29–2.43 Å).⁹⁰ Анионы ClO_4^- лежат вне координационной сферы атомов ртути. В данном комплексе также наблюдается так называемая зонтичная координация атомов ртути атомами кислорода лигандов с удлинненными связями $\text{Hg} - \text{O}$, аналогичная найденной в Hg_2AgPO_4 ,³² в шиманскиите⁴⁰ и в комплексе $[\text{Hg}_2(\text{L}^8)_4](\text{ClO}_4)_2$ (см.⁸⁷).

Необходимо отметить, что соединения типа $\text{Hg}_2\text{L}_2\text{X}_2$ содержат дискретные димерные катионы, в которых каждый атом ртути имеет линейную координацию со связями $\text{Hg}-\text{L}$ 2.03–2.35 Å и длинными контактами с анионами X на расстояниях 2.8–3.0 Å. В соединениях состава $\text{Hg}_2\text{L}_4\text{X}_2$ координация атомов ртути является промежуточной между линейной и тетраэдрической. Кроме того, не найдено комплексов полимерной структуры с мостиковыми N-содержащими лигандами L , подобных обнаруженным в $[\text{Hg}_2(\text{L}^8)_4](\text{ClO}_4)_2$ с O-содержащими лигандами;⁸⁷ только в $\text{Hg}_2[\text{Ph}_3\text{PO}]_6(\text{ClO}_4)_2$ атомы ртути имеют тетраэдрическую координацию.⁹⁰

Существование стабильного комплекса ртути с 1,10-фенантролином (Phen) подтверждает возможность комплексобразования ионов дитрути с аминами низкой основности. Комплекс $\text{Hg}_2\text{Phen}(\text{NO}_3)_2$ с соотношением $(\text{Hg}_2)^{2+}:\text{Phen} = 1:1$ имеет слоистую структуру, дискретные катионы $[\text{Hg}_2(\text{Phen})]^{2+}$ разделены слоями анионов NO_3^- (см.⁹¹). Координационное окружение атомов ртути различно: так, $\text{Hg}(1)$ имеет четыре ближайших соседа — лигандный тетраэдр образован атомами $\text{Hg}(2)$ ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.516 Å), атомами азота молекулы фенантролина (2.30 и 2.48 Å) и кислорода аниона NO_3^- (2.59 Å). Другой атом кислорода аниона NO_3^- находится на расстоянии 2.91 Å. Ближайшие соседи $\text{Hg}(2)$ — атомы $\text{Hg}(1)$ и кислород аниона NO_3^- , остальные атомы кислорода находятся на расстояниях 2.75–2.95 Å. Таким образом, молекула 1,10-фенантролина связана только с одним атомом ртути пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$. Попытки выделить соединение состава $\text{Hg}_2(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_2$ не увенчались успехом.

В соединениях со стехиометрией $\text{Hg}_2^{2+}:\text{L} = 1:2$ $[\text{Hg}_2(\text{L}^9)_2](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Hg}_2(\text{L}^{10})_2](\text{NO}_3)_2$ найдены почти линейные группы $-\text{N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}-$ с расстояниями $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.551 (см.⁹²) и 2.517 Å (см.⁹³), $\text{Hg}-\text{N}$ 2.168 Å (см.⁹²) и 2.193 Å (см.⁹³). Кратчайшие расстояния до атомов кислорода анионов NO_3^- 2.696–3.000 Å. Авторы работы⁹³ предполагают, что контакты на таких расстояниях играют определяющую роль в упаковке молекул в структуре комплекса.

Структуры $[\text{Hg}_2(\text{L}^{11})_2](\text{NO}_3)_2$ (см.⁹⁴) и $[\text{Hg}_2(\text{L}^{12})_2](\text{NO}_3)_2$ (см.⁹⁵) содержат близкие к линейным группы $-\text{N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}-$ ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.518 Å (см.⁹⁴) и 2.524 Å (см.⁹⁵), $\text{Hg}-\text{N}$ 2.233 Å (см.⁹⁴) и 2.209 Å (см.⁹⁵)). С учетом расстояния $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.659 Å) координация атомов ртути по данным работы⁹⁴ близка к Т-образной. Кроме того, каждый атом ртути имеет контакты с атомом кислорода аниона NO_3^- ($\text{Hg}\cdots\text{O}$ 2.769 Å) и нитрильным атомом азота (2.906 Å). Анионы NO_3^- за счет некоординированных и координированных атомов кислорода образуют водородные связи с группами NH_2 соседних молекул ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.88 и 3.02 Å), объединяя их в цепи вдоль направления (100). За счет взаимодействий $\text{Hg}-\text{N}_{\text{CN}}$ (2.906 Å) эти цепи объединяются в слои, параллельные плоскости (010).

Атомы ртути в димерном катионе комплекса $\text{Hg}_2(\text{L}^{13})_2(\text{NO}_3)_2$ имеют разное координационное окружение: атом $\text{Hg}(1)$ связан с $\text{Hg}(2)$ на расстоянии 2.541 Å и, кроме того, образует ковалентную связь с атомом серы лиганда (2.49 Å); фрагмент $\text{S}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{S}$ практически линейный (угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{S}$ 173.5°).⁹⁶ Координация атома $\text{Hg}(2)$ более сложная: кроме атома серы лиганда (2.584 Å) наиболее близко расположены атомы кислорода двух групп NO_3^- (2.516 и 2.651 Å). Кроме того, есть контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ между атомом $\text{Hg}(1)$ и NO_3^- -группами (2.773 и 2.820 Å). Лиганды L^{13} служат мостиками между ртутными парами, цепи $-\text{L}^{13}-(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{L}^{13}-$ расположены в структуре параллельно направлению (101).

Соединение $\text{Hg}_2(\text{L}^{14})_2(\text{NO}_3)_2$ содержит цепочки $[-(\text{Hg}_2)^{2+}-\text{S}-(\text{Hg}_2)^{2+}-]$ с трехкоординированными атомами серы и анионы NO_3^- ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.548 Å, $\text{Hg}-\text{S}$ 2.488 и 2.477 Å, угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{S}$ 161.9 и 163.8°).⁹⁷ Найдены контакты $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.64–3.14 Å), атом $\text{O}(3)$ аниона NO_3^- является мостиковым ($\text{Hg}(1)-\text{O}(3)$ 2.652 Å, $\text{Hg}(2)-\text{O}(3)$ 2.636 Å), он допол-

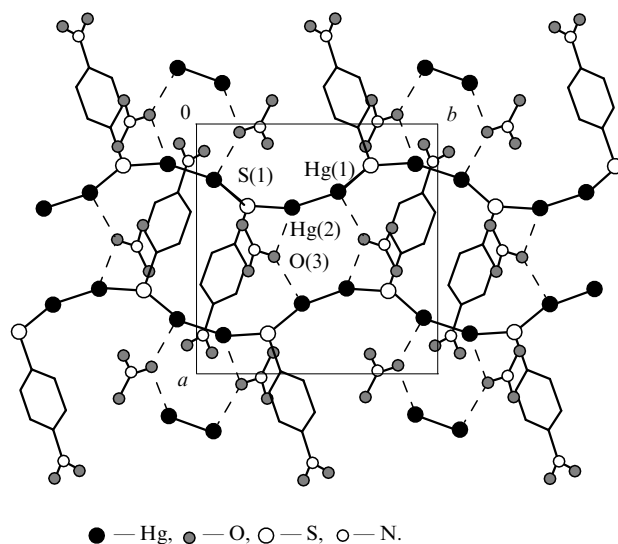


Рис. 25. Волнообразные ленты, тянущиеся вдоль оси b , в кристаллической структуре $\text{Hg}_2(\text{L}^{14})_2(\text{NO}_3)_2$.

няет координацию ртути до Т-образной и связывает цепочки в волнообразные ленты, тянущиеся вдоль оси b (рис. 25).

Молекула комплекса в кристалле $\text{Hg}_2(\text{L}^{15})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ является цвиттер-ионом с положительным формальным зарядом на атоме азота и отрицательным на сульфат-ионе.⁹⁸ Конфигурация фрагмента $\text{N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}$ близка к линейной, связь $\text{Hg}-\text{Hg}$ достаточно короткая (2.494 Å). Есть дополнительные контакты между атомами ртути и кислорода молекул воды (2.621 Å) и групп SO_3^- лиганда L^{15} (2.680 Å).

Соединения $\text{Hg}_2(\text{L}^{16})_2$, $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ содержат центросимметричные комплексы, в которых атомы ртути координированы атомами азота с образованием почти линейных фрагментов $-\text{N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}-$ (см.⁹⁹). Длины связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ составляют 2.500, 2.515 и 2.522 Å соответственно в $\text{Hg}_2(\text{L}^{16})_2$, $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, связи $\text{Hg}-\text{N}$ фактически одинаковы (среднее значение 2.19 Å). В соединениях $\text{Hg}_2(\text{L}^{16})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ развернуты друг относительно друга на 78 и 68°, а в $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2$ — параллельны. Имеются слабые взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{O}$, близкие к ван-дер-ваальсовым: в $\text{Hg}_2(\text{L}^{16})_2$ — с тремя атомами кислорода двух молекул лиганда (2.67, 2.92 и 2.99 Å); в $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2$ — с атомами кислорода группы SO_3^- (2.68 Å); в $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ — с атомами кислорода лиганда (2.711 Å) и молекулой воды (2.715 Å). Молекулы лиганда объединяют комплексы $\text{Hg}_2(\text{L}^{16})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ в слои, комплексы $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2$ — в цепочки (рис. 26). В соединениях $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{L}^{16})_2$ атомы кислорода групп SO_3^- участвуют в межмолекулярных водородных связях с NH_2 -группами ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.85–3.06 Å), а в $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ — и с молекулами воды ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.777 и 2.784 Å).

Каждый атом ртути в *o*-фталате $\text{Hg}_2(\text{L}^{18})_2$ имеет атом кислорода в качестве ближайшего соседа, при этом образуются линейные группы $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.519 Å, $\text{Hg}-\text{O}$ 2.16 и 2.08 Å). Пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ связывают различные *o*-фталатные группы, что приводит к образованию бесконечных зигзагообразных цепочек.¹⁰⁰ В элементарной ячейке восемь кристаллографически эквивалентных цепочек, объединенных в пары, располагаются параллельно оси b вдоль самого большого параметра элементарной ячейки кристалла.

Характерный псевдосимметричный димер со связью $\text{Hg}-\text{Hg}$ (2.514 Å) найден и в соединении $[\text{Hg}_2(\text{L}^{19})_2]_n$.¹⁰¹ Лиганд L^{19} участвует в одной прочной ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.13 Å) и одной слабой межмолекулярной связи $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.63 Å), объе-

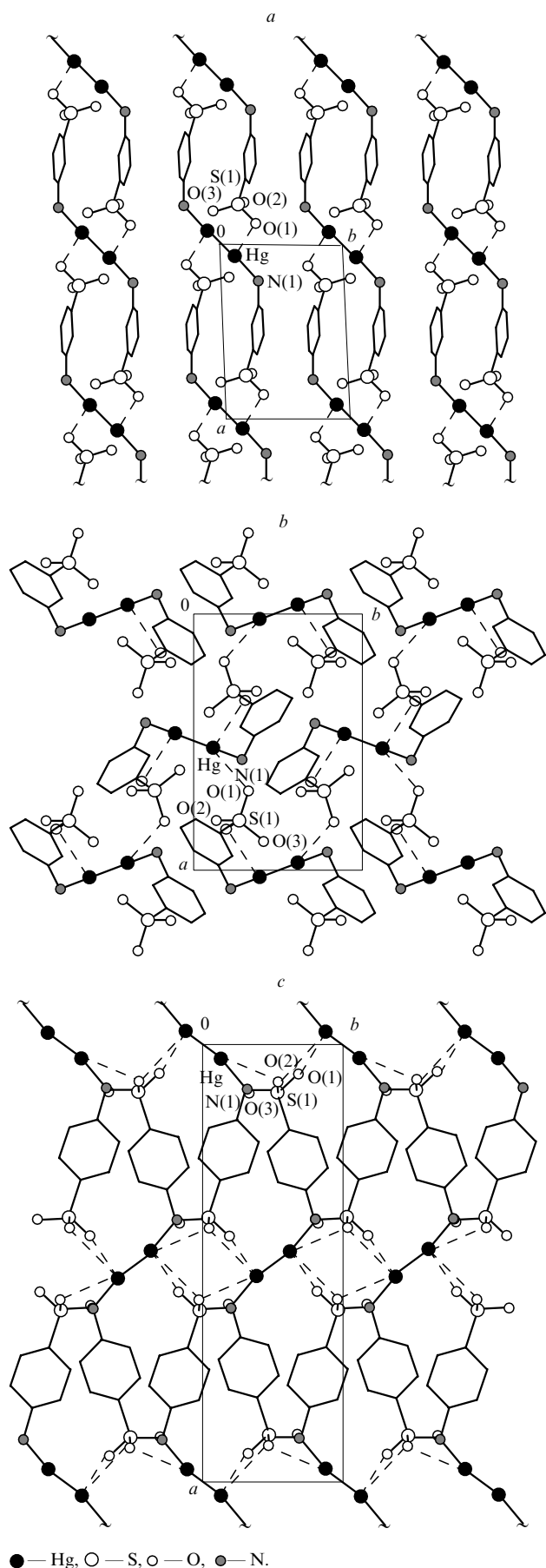


Рис. 26. Упаковка молекул в структурах комплексов: *a* — $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2$, *b* — $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, *c* — $\text{Hg}_2(\text{L}^{16})_2$.

диняющей димеры $(\text{Hg}_2)^{2+}$ в цепочки, тянущиеся вдоль направления (100). С учетом этой связи координация атома ртути близка к Т-образной.

Кристаллическая структура $\text{Hg}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ построена из дискретных молекул Hg_2L_2 , фрагменты $[-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}-]$ практически линейны ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.505 Å, $\text{Hg}-\text{O}$ 2.14 Å).¹⁰² Дополнительные расстояния $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.81 и 2.88 Å) не имеют значительного влияния на характерную координацию атома ртути. Молекулы $\text{Hg}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ связаны межмолекулярными связями $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.64 Å) и образуют складчатые ленты, тянущиеся вдоль направления (001) (рис. 27). С учетом этого контакта координация ртути Т-образная. В структуре найдены контакты $\text{F}\cdots\text{F}$ (2.78–3.12 Å), связывающие ленты в слои.

В комплексе $\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_3]_2$ ¹⁰³ ионы $(\text{Hg}_2)^{2+}$ наряду со связью $\text{Hg}-\text{Hg}$ (2.506 Å) образуют три удлинненные связи с атомами азота групп CN^- ($\text{Hg}-\text{N}$ 2.287–2.508 Å) аналогично координации атомов ртути пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ атомами кислорода, отмеченной в работах^{32, 40, 87, 90}. Центры пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ совпадают с центрами инверсии, лиганды являются мостиковыми и тридентатными. Все атомы азота одного лиганда участвуют в координации различных атомов ртути, образуя трехмерный каркас (рис. 28).

В центросимметричном катионе комплекса $\text{Hg}_2(\text{C}_7\text{HN}_4)_2$ атомы ртути имеют искаженное тригональное окружение, которое образовано соседним атомом ртути и атомами азота двух карбанионов лиганда ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.503 Å, $\text{Hg}-\text{N}$ 2.207 и 2.560 Å, углы $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}$ 162.2 и 116.5°).¹⁰⁴ Лиганды связывают катионы в цепочки, вытянутые вдоль оси *a*. Атомы ртути имеют слабые контакты $\text{Hg}\cdots\text{N}$ 2.753 и 2.935 Å, благодаря которым цепочки связаны в слои (рис. 29).

Довольно необычный комплекс с гексаметиленбензолом состава $[\text{Hg}_2(\text{L}^{20})_6](\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ описан в работе¹⁰⁵. Гексаметиленбензолные лиганды L^{20} координированы к димеру $(\text{Hg}_2)^{2+}$ асимметрично по η^2 -типу, расстояние от атомов ртути до плоскостей лигандов 2.356 и 2.367 Å. Комплексы со связью $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.515 Å располагаются в структуре парал-

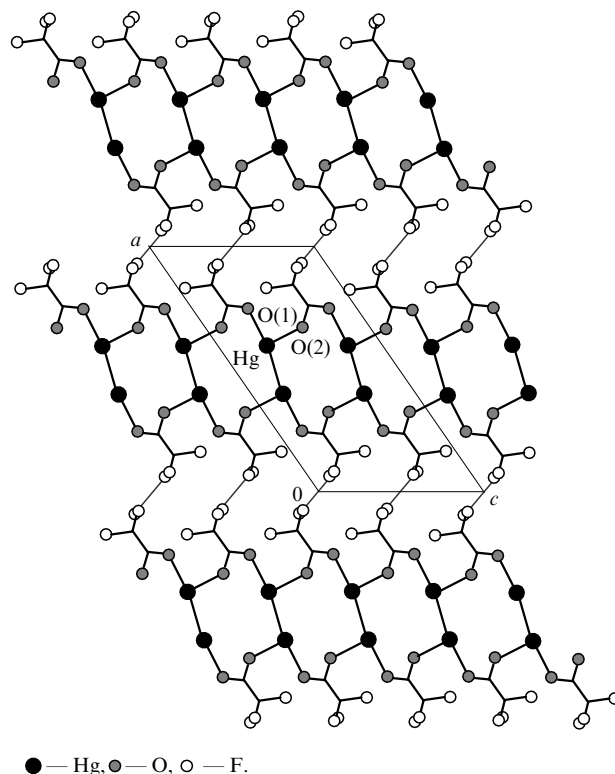


Рис. 27. Кристаллическая структура $\text{Hg}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$. Пунктир — контакты $\text{F}\cdots\text{F}$.

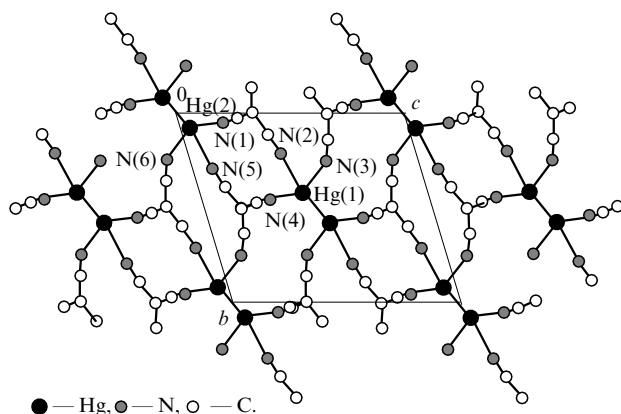


Рис. 28. Проекция кристаллической структуры $\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_3]_2$ на плоскость (100).

лельно оси b . В структуре также присутствуют искаженные тетраэдры AlCl_4 , наиболее короткие расстояния $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ 3.10 и 3.12 Å.

Анализ связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{L}$ в комплексах одновалентной ртути с органическими лигандами показывает, что между ними нет строгой корреляции, так же как и в неорганических соединениях, содержащих ртуть в низких состояниях окисления. Расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ изменяются в пределах от 2.487 до 2.558 Å, что хорошо согласуется с расстояниями, найденными в кристаллических структурах неорганических соединений. В комплексах типа $\text{Hg}_2\text{L}_n\text{X}_2$ ($n = 2, 4, 6$) при $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ (см. ⁷⁹⁻⁹⁰) анионы не оказывают существенного влияния на длину связи $\text{Hg}-\text{Hg}$, они участвуют лишь в невалентных взаимодействиях с атомами металла, в то время как в комплексах с $\text{X} = \text{NO}_3^-$ (см. ⁹¹⁻⁹⁷) атомы кисло-

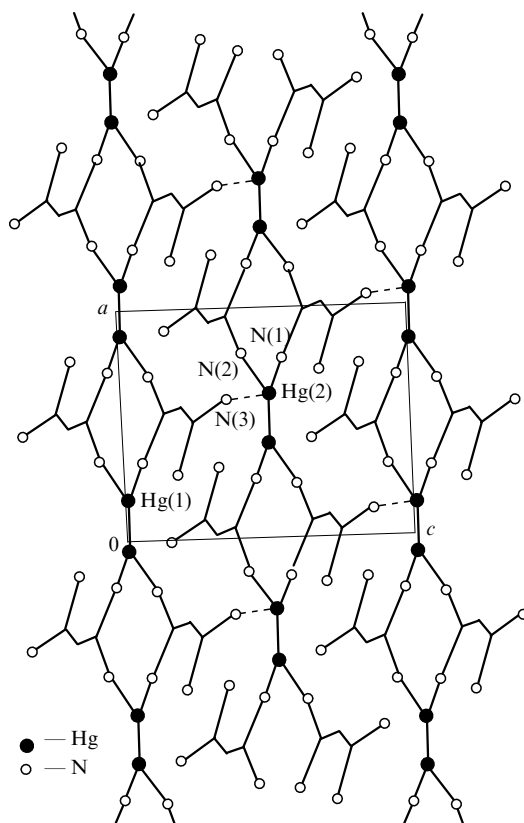


Рис. 29. Слоистая структура комплекса $\text{Hg}_2(\text{C}_7\text{HN}_4)_2$.

рода анионов дополняют координацию атомов ртути пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ ($\text{Hg}\cdots\text{O}$ 2.516–2.769 Å). В комплексах $\text{Hg}_2(\text{L}^{15})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (см. ⁹⁸) и $\text{Hg}_2(\text{L}^{17})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (см. ⁹⁹) молекулы воды участвуют лишь в образовании дополнительных связей с атомами ртути пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ или водородных связей с атомами лигандов, в то время как неорганические аква-комплексы содержат в своем составе аква-катионы $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$. В молекулярных комплексах типа Hg_2L_2 связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ изменяются в пределах от 2.500 до 2.519 Å. ⁹⁹⁻¹⁰⁴ Комплексы связываются в цепочки и слои за счет дополнительных контактов $\text{Hg}\cdots\text{L}$, как в неорганических соединениях одновалентной ртути. Координационное окружение атомов ртути образовано в основном атомами органических лигандов, в большинстве соединений анионы не координируют атомы металла (к.ч. ртути 2). ⁷⁹⁻⁸³ При увеличении к.ч. Hg до 3 или 4 с учетом контактов с анионами структуры соединений можно описать как цепочечные, слоистые и каркасные. ^{94-102, 104, 105}

VI. Ртутьсодержащие кластеры переходных металлов

В настоящее время известен ряд ртутьсодержащих кластеров переходных металлов, в которых присутствуют как пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$, так и более сложные кластерные группировки Hg_n . Основные кристаллографические и кристаллохимические данные для некоторых ртутьсодержащих кластеров приведены в табл. 1. В данной главе рассмотрены ртутьсодержащие кластеры со связью $\text{Hg}-\text{Hg}$, изменяющейся в интервале 2.65–3.27 Å.

Структура кластера $\text{Hg}_2\text{Co}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]_2(\text{THF})$ содержит дискретные молекулы $\{[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{Co}(\text{Hg}-\text{Hg})\text{Co}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\}$ с молекулами тетрагидрофурана между ними. Ион $(\text{Hg}_2)^{2+}$ линейно связывает два $\text{Co}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ -мотива (рис. 30), так что четыре атома металла фрагмента $-\text{Co}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Co}-$ копланарны (углы $\text{Co}-\text{Hg}-\text{Hg}$ 179.7 и 178.4°). ¹⁰⁶ Двухкоординированные атомы ртути экранированы от дополнительного связывания Ph-кольцами лигандов $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$. Расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.651 Å несколько больше, чем в комплексах дисртути с органическими лигандами, самый короткий контакт между атомами углерода Ph-колец и ртути равен 3.48 Å.

При исследовании $\{\text{Hg}_2\text{Pt}_6[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2]_3(\text{C}_8\text{H}_9\text{NC})_6\} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ найдено, что пара $(\text{Hg}_2)^{2+}$ внедряется в тригональную антипризматическую клетку из атомов платины. ¹⁰⁷ Два треугольника Pt_3 стягиваются тремя лигандами $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2]$, шесть изоцианидных молекул выступают как мостиковые лиганды в каждой треугольной единице. Расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ (2.872 Å) больше аналогичного расстояния в соединениях одновалентной ртути с органическими лигандами, но несколько короче расстояния между атомами в металлической ртути. ⁶⁹

Структурные исследования ртутьсодержащих металл-карбонильных соединений показывают, что, так же как и в соединениях с линейными Hg_n -цепочками ($n = 3, 4$), расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ попадают в интервал 2.5–2.8 Å. Это свидетельствует о сильной ковалентной связи, возникающей от перекрывания линейных sp -гибридных орбиталей. В случаях, когда в связь $\text{Hg}-\text{Hg}$ вовлекаются другие атомы, например переходных металлов (М), в кластерах расстояния увеличиваются до 3.2 Å.

В кластере $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Os}_{18}(\text{CO})_{42}\text{C}_2]$ атомы ртути связывают вершины Os-треугольников в $\text{Os}_9\text{C}(\text{CO})_{21}$ -единицах. ¹⁰⁸ Молекула центросимметрична относительно середины связи $\text{Hg}-\text{Hg}$. Расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ равно 2.744 Å, в то время как в кластере $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_4[\text{Hg}_2(\text{Os}_{18}(\text{CO})_{42}\text{C}_2)]-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, ¹⁰⁹ имеющем близкое строение каркаса из атомов металла, связь $\text{Hg}-\text{Hg}$ несколько длиннее (2.820 Å).

В соединении $\{\text{Hg}_3[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]_3\}(\text{SO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ найден ¹¹⁰ треугольный $(\text{Hg}_3)^{4+}$ -кластер, который содержит ртуть в

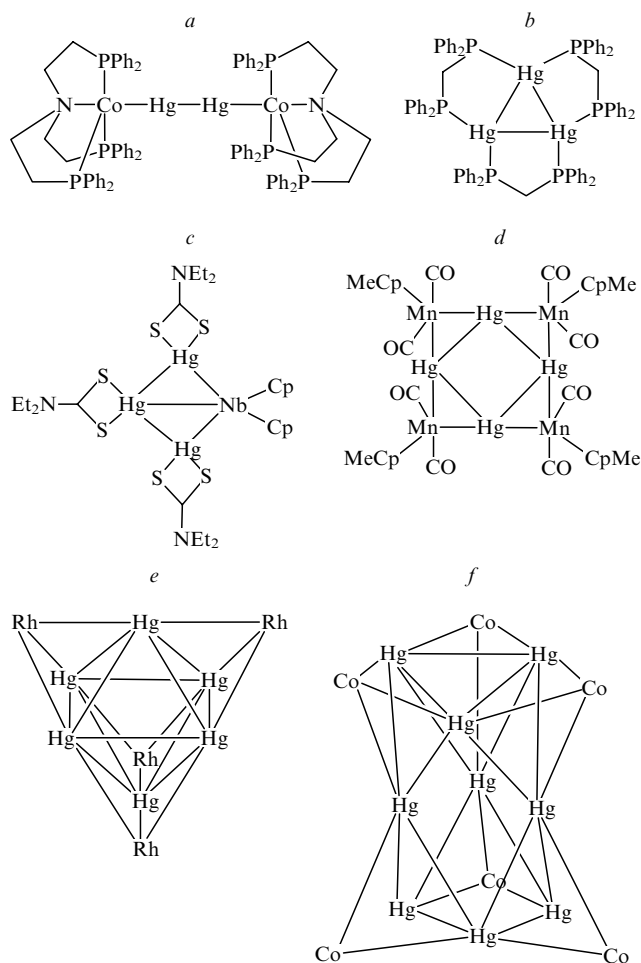


Рис. 30. Схемы строения ртутьсодержащих кластеров переходных металлов:

a — $\text{Hg}_2\text{Co}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]_2(\text{THF})$; *b* — $\{\text{Hg}_3[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]_3\}(\text{SO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; *c* — $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{HgS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$; *d* — $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$; *e* — $[(\text{C}_{12}\text{H}_{36})_3\text{Rh}]_4\text{Hg}_6$; *f* — $[\text{Hg}_9\text{Co}_6(\text{CO})_{18}] \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$.

состоянии окисления +4/3. Каждый атом ртути связан с мостиковыми лигандами $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$; кроме того, два аниона SO_4^{2-} имеют слабые контакты с атомами ртути. Расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ равны 2.763, 2.764 и 2.802 Å, что сравнимо с аналогичными расстояниями в треугольных группировках, найденных в терлингуите,⁴⁴ кузнецовите⁶⁰ и $\text{Hg}_9\text{As}_4\text{O}_{16}$.⁶²

В кластере $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ru}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ртутный треугольник объединяет два трехшапочных октаэдрических фрагмента $[\text{Ru}_9(\text{CO})_{21}\text{C}]$ ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.919 и 2.922 Å, $\text{Hg}-\text{Ru}$ 2.640–2.734 Å).¹¹¹ Необходимо отметить, что расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ фактически равны соответствующим расстояниям в металлической ртути.⁶⁹ В твердом состоянии дианион $[\text{Ru}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$ имеет симметрию C_3 , а средний угол разворота между центральным треугольником Hg_3 и двумя соседними треугольниками Ru_3 равен 30°. Существуют короткие контакты $\text{Hg} \cdots \text{C}_{\text{Co}}$ (среднее расстояние 2.64 Å).

Аналогичная единица Hg_3 связывает два фрагмента $[\text{Os}(\text{CO})_{11}\text{C}]$ в кластере $(\text{C}_3\text{H}_3\text{NP}_2)_2[\text{Hg}_3\text{Os}_9(\text{CO})_{21}\text{C}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, причем ртутный треугольник ($\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.919–2.931 Å) разупорядочен.¹¹² Заметим, что треугольник Cd_3 со средними значениями связей $\text{Cd}-\text{Cd}$ 2.980 Å найден в структурно родственном кластере $[\mu_3\text{-Co}(\text{CO})_3] - \text{Cd}_3\{\mu\text{-}[(\text{CO})_9\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCO}_2)]_3\}(\text{THF})_3$.¹¹³

Изучен ряд Hg -содержащих кластеров металлов, в которых найден гетероядерный треугольный фрагмент MHg_2 . В кластере $\text{Hg}_2\text{Ag}[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ существует треугольник Hg_2Ag , каждая вершина которого связана с мостиковыми лигандами $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]$.¹¹⁴ Расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.660 Å и $\text{Hg}-\text{Ag}$ 2.805 и 2.853 Å близки найденным в AgHg_2PO_4 .³² Атомы ртути и серебра имеют приблизительно плоскоквадратную координацию из двух атомов металлов и двух атомов фосфора.

В рассмотренных ниже примерах ртутьсодержащих кластеров переходных металлов наблюдается приближение связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ (2.883–3.274 Å) к расстояниям в металлической ртути. Таким образом, связи ртуть–переходный металл в этих кластерах становятся преобладающими.

Довольно необычная почти планарная единица Hg_3Nb , расположенная в экваториальной плоскости клиновидного «сэндвича» Cr_2Nb , найдена в металлоорганическом кластере $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HgS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$.¹¹⁵ Двугранный угол между треугольниками $\text{NbHg}(1)\text{Hg}(2)$ и $\text{NbHg}(2)\text{Hg}(3)$ в этом комплексе составляет $\sim 5^\circ$. Связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.883 и 2.901 Å свидетельствуют о достаточно сильном взаимодействии между соседними атомами ртути. Расстояния $\text{Hg}-\text{Nb}$ изменяются от 2.777 до 2.808 Å. Молекулы кластера связаны слабыми связями $\text{Hg} \cdots \text{S}$ в димерные единицы ($\text{Hg}(2)-\text{S}(11)$ 3.39 Å).

В другом металлоорганическом соединении $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$ обнаружен¹¹⁶ восьмиугольный металлоцикл Mn_4Hg_4 , в котором четыре атома ртути образуют плоский квадрат с расстояниями $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.888 Å. Четырехчленное практически плоское Hg_4 -кольцо (валентный угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}$ 90°) обнаружено и в кластере $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Re}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$ аналогичного строения.¹¹⁷ Атомы рения поочередно располагаются выше и ниже плоскости ртутного квадрата, при этом среднее значение отгиба угловых фрагментов HgReHg составляет 19.0° . Небольшое сокращение связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ (2.92 Å) по сравнению с расстояниями в металлической ртути (2.99 Å) указывает на взаимодействие металл–металл в Hg_4 -кольце кластера. Искажение линейной координации атомов ртути (угол $\text{Re}-\text{Hg}-\text{Re}$ 158.8°), по мнению авторов, также подтверждает взаимодействие $\text{Hg}-\text{Hg}$. Найденная восьмиугольная кольцевая система подобна обнаруженной ранее в $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$.¹¹⁶ Необходимо отметить, что связи $\text{Hg}-\text{M}$ значительно меньше расстояний $\text{Hg}-\text{Hg}$ в описанных соединениях (2.64 Å (Mn), 2.74 Å (Re)).

Октаэдры из шести атомов ртути найдены в двух кластерах $[(\text{C}_{12}\text{H}_{36})_3\text{Rh}]_4\text{Hg}_6$ (см.¹¹⁸) и $[(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{P})_2\text{Pt}]_4\text{Hg}_6$ (см.¹¹⁹). В молекулярных структурах обоих соединений атомы Rh и Pt являются «шапками», надстраивающими грани октаэдра Hg_6 до гетероатомного тетраэдра Hg_6M_4 . Длины связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ в практически правильных октаэдрах ртути лежат в интервале 3.129–3.149 (см.¹¹⁸) и 3.081–3.274 Å (см.¹¹⁹), а расстояния $\text{Hg}-\text{Rh}$ и $\text{Hg}-\text{Pt}$ равны 2.690–2.724 и 2.671–2.876 Å соответственно.

В кластере $[\text{Hg}_9\text{Co}_6(\text{CO})_{18}] \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ ¹²⁰ обнаружена структурная единица, содержащая девять атомов ртути. Решетка из атомов металла может быть описана как искаженная тригональная призма Co_6Hg_9 с атомами кобальта в каждой вершине и атомами ртути в серединах ребер. Расстояния между атомами ртути, расположенными в центрах сторон треугольных оснований призмы, изменяются от 3.065 до 3.138 Å, в то время как расстояния от этих атомов до атомов ртути в середине ребер призмы, соединяющих два основания, немного длиннее (3.086–3.198 Å). По мнению авторов работы¹²⁰, определяющим фактором в образовании решетки из атомов металла в соединении является взаимодействие $\text{Hg}-\text{Co}$ (расстояния 2.521–2.609 Å).

Природа взаимодействий $\text{Hg}-\text{Hg}$ в кластерах подобного типа не установлена. В обзоре¹²¹ рассмотрено строение кластеров переходных металлов с атомами ртути и предпринята попытка объяснить природу связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{M}$.

Таблица 1. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики низковалентных соединений ртути.

Соединение	Простр. группа	Z	Параметры элементарной ячейки			$V, \text{\AA}^3$	$d_{\text{расчет}}$ $\text{\AA} \cdot \text{см}^{-3}$	Длина связи, $\text{\AA}$	Угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}^a$	Ссыл-ки
			a	b	c					
Неорганические соединения одновалентной ртути										
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Imma</i>	4	7.59	20.59	7.55					
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	2	8.64	7.52	6.30	103.8	3.839 4.683	2.50 2.54	2.14 2.15 2.40, 2.42	6 7
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	2	8.633(3)	7.506(4)	6.256(3)	103.8(1)	4.733	2.508	2.13 2.68–3.03	8
$\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	2	5.642(1)	8.601(2)	8.922(2)	123.8(2)	5.41	2.495	2.20 2.713–2.894	9
$\text{Hg}_2\text{AlF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>I4cm</i>	4	9.353(5)	9.353(5)	7.241(6)		5.86	2.511	2.144 2.827–2.894	10
Hg_2Br_2 (кузьминит)	$I4/mmm$	2	4.663(1)	4.663(1)	11.133(2)		7.696	2.49	2.71, 3.32	11
Hg_2F_2	$I4/mmm$	2	3.6700(4)	3.6700(4)	10.901(2)		9.93	2.51	2.133	12
Hg_2Cl_2 (каломель)	$I4/mmm$	2	4.4795(5)	4.4795(5)	10.9054(9)		7.162	2.5955	2.3622 3.2059	13
$\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$	$C2/c$	4	18.806(7)	4.470(1)	8.595(2)	107.19(3)	6.32	2.507	2.16 2.69, 2.66	14
HgReO_4	$P2_1/c$	4	5.663(1)	5.070(1)	15.204(2)	110.17(1)	7.31	2.506	2.24–2.62	15
$\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$	$P2_1/c$	2	4.4145(9)	10.333(2)	6.277(1)	108.83(1)	6.04	2.516	2.244	16
$\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$	$P2_1/c$	2	4.435(1)	10.344(2)	6.301(2)	108.74(2)	5.99	2.520	2.224 2.577–2.955	17
$\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$P2_1/n$	2	6.0754(5)	14.5034(7)	4.7280(4)	92.172(7)	4.75	2.499	2.142 2.514	18
HgVO_3	$P\bar{1}$	2	3.592(1)	4.752(1)	8.588(1)	88.32(1)	6.901	2.543	2.112	19
$\text{Hg}_2\text{Mo}_5\text{O}_7$	$P\bar{1}$	1	7.097(2)	7.144(2)	8.038(2)	65.89(1)	7.22	2.522	2.708–2.946 2.079, 2.139 2.735–3.112	20
$\text{Hg}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	$P2_1/c$	2	9.139(1)	5.513(1)	14.289(2)	110.65(1)	5.604	2.474	2.208 2.553–3.113	21
$(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$	$P2_1/c$	2	8.73(2)	5.08(1)	15.64(3)	128.4(3)	9.06	2.535	2.16–2.23 2.42–2.71	23
Hg_2O_4	$P2_1/c$	2	6.2802(9)	4.4273(5)	8.367(2)	91.76	7.10	2.500	2.24 2.49–2.93	24
Hg_2SeO_4	$P2_1/c$	2	6.3507(8)	4.5870(7)	8.499(2)	90.98	7.27	2.51	2.21 2.50–2.90	24
$[(\text{Hg}_2)_2\text{O}(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{HNO}_3$	<i>Abc2</i>	8	11.222(8)	20.178(2)	9.354(2)		6.306	2.502–2.513	2.12–2.31 2.46–2.96	27
$[(\text{Hg}_2)_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_4$	$P\bar{1}$	1	9.990(3)	9.091(4)	7.657(3)	94.05(3)	6.398	2.495–2.511	2.09–2.22 2.61–2.87	27
$\text{Hg}_2\text{OH}(\text{NO}_3)\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	<i>Cc2a</i>	8	20.171(5)	9.358(3)	11.217(3)		6.31	2.499–2.505	2.142–2.364 2.488–2.733	29
$\text{Hg}_{10}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6$	$P\bar{1}$	1	9.994(5)	9.099(5)	7.659(2)	85.98(4)	6.39	2.488–2.505	2.052–2.266 2.602–2.966	30

Таблица 1 (продолжение).

Соединение	Простр. группа	Z	Параметры элементарной ячейки				$V, \text{\AA}^3$	$d_{\text{расчет}}$	Длина связи, \AA		Угол Hg—Hg—X ^a	Ссыл-ки
			a	b	c	α			Hg—Hg	Hg—X ^a		
Hg ₄ (PO ₃)(NO ₃)·H ₂ O	P2 ₁ /n	4	18.38(9)	8.258(3)	5.952(8)	91.2(1)	903.2	7.19	7.10	2.508–2.532	2.11–2.21	31
AgHg ₂ PO ₄	Pbam	4	9.256(2)	8.614(2)	6.152(2)		—	—	—	2.608	2.45–2.85	32
											2.224–2.348	101.2 140.1 142.9
Hg ₄ OPb ₂ (NO ₃) ₆ K ₅ Cs ₅ [(Hg ₂) ₂ WO(H ₂ O)· (AsW ₉ O ₅₃) ₂]	F $\bar{4}3m$	8	15.412	15.412	15.412		3660.8	5.823	—	2.458	2.108	33
											2.16, 2.34	34
Hg ₄ SbO ₃ (OH) ₃ (шаховит)	Im	2	4.871(1)	15.098(3)	5.433(1)	98.86(2)	394.8	8.60	—	2.543	2.135, 2.160, 2.514–2.193	35
Hg ₃ OCl (полярковит)	C2/c	24	19.009(5)	9.018(4)	16.848(9)	110.81(3)	2696	9.643	—	2.503–2.565	1.96–2.30, 2.60	36
(Hg ₂) ₃ O ₂ Cl ₂ N (эглестонит)	Ia $\bar{3}d$	16	16.036(3)	16.036(3)	16.036(3)		4123.7	8.652	—	2.516	2.818–3.043 (Cl)	37
Hg ₂ TeO ₃ (магнолит)	Pbm2	2	5.958(1)	10.576(2)	3.749(1)		236.2	8.108	—	2.532	2.165 3.010–3.095 (Cl)	38
Hg ₆ Si ₂ O ₇ (эдгарбейлит)	C2/m	2	11.755(3)	7.678(2)	5.991(2)	111.73(3)	502.3	9.10	—	2.522, 2.524	2.69–3.00 2.12, 2.21 2.41–2.86	39
(Hg ₂) ₈ (Ni,Mg) ₆ (CO ₃) ₁₂ (OH) ₁₂ — (H ₃ O) ₈ (H ₂ O) _x (x ~ 3) (шиманскит)	P6 ₃	1	17.3984(7)	17.3984(7)	6.0078(4)		1574.9	4.86	—	2.494, 2.513	2.099–2.144 2.34–2.44	40
Смешанновалентные соединения ртути												
Hg ₂ OI [Hg ₂ (OHg ₂) ₂](NO ₃) ₂ Hg ₄ O ₂ (NO ₃) ₂ Hg ₈ O ₄ Br ₃ Hg ₂ ReO ₅ Hg ₃ Re ₂ O ₁₀ (I) Hg ₃ Re ₂ O ₁₀ (II) Hg ₂ VO ₄ Hg ₉ P ₃ I ₆	C2/c	8	17.603(8)	6.981(5)	6.701(5)	101.61(2)	807	8.96	—	2.534	2.141	46
	P2 ₁ /c	2	5.532(3)	6.659(2)	11.578(5)	98.84(3)	421.4	7.552	7.52	2.510	2.16	27
	P2 ₁ /a	2	11.580(2)	6.664(1)	5.533(1)	98.82(1)	422	7.54	7.5	2.510	2.136	48
	P2 ₁ /n	4	6.8554(9)	6.3033(9)	31.093(3)	96.09(1)	1336	9.49	—	2.517–2.557	2.10–2.24	49
	P $\bar{1}$	4	7.952(2)	8.948(2)	9.015(2)	114.11(1)	101.64(2)	569.7	7.78	2.521	2.135, 2.143	15
	P2 ₁ /b	2	6.401(5)	7.981(5)	11.538(7)	98.87(19)	582.4	8.755	—	2.546	2.14, 2.19	52
	P2 ₁ /c	4	8.615(1)	12.009(2)	12.039(2)	97.15(1)	1235.8	8.25	—	2.520, 2.508	2.102–2.258	53
	P2 ₁ /n	8	3.673(1)	16.503(1)	14.255(1)	89.99(1)	864.1	7.934	—	2.536	2.20	19
	P2 ₁ /c	4	13.112(5)	12.486(2)	17.031(3)	119.90(2)	2419.0	7.472	—	2.541	2.452 (Hg—P) 3.568–3.675 (Hg—I)	55
	P $\bar{1}$	2	8.1287(8)	9.4916(7)	6.8940(4)	100.36(1)	490.13	8.14	—	2.536	2.11 2.352–2.442 (Hg—S)	57
	C2/c	4	11.274(2)	11.669(2)	6.603(1)	98.19(2)	859.8	8.891	—	2.526	2.10–2.16	58
	Pbma	4	11.777(2)	13.891(3)	6.460(1)		1056.9	9.51	—	2.526, 2.56	1.93–2.30	59
Hg ₄ O ₂ Cl ₂ (терлингвайт)	C2/c	4	11.953(4)	5.904(3)	9.466(4)	105.59(6)	643	9.35	9.40	2.703 2.587 (Cl)	2.234, 2.462, 60 (Hg—Hg—Hg)	44

Таблица 1 (продолжение).

Соединение	Простр. группа	Z	Параметры элементарной ячейки				$V, \text{\AA}^3$	$d_{\text{расчет}}$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Длина связи, $\text{\AA}$		Угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}^a$	Ссыл-ки
			a	b	c	α	β	γ	$\text{Hg}-\text{Hg}$	$\text{Hg}-\text{X}^a$		
$\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_4$ (кузнецовит)	$P2_1/c$	4	8.379(3)	—	—	—	—	588.3	8.763	—	2.17–2.28	60
$\text{Hg}_9(\text{AsO}_4)_4$	$R3c$	6	16.603(1)	—	10.830(2)	—	—	2585.4	9.038	—	2.142–2.343 ($\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}$)	60
Соединения, содержащие группы $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и цепочки Hg_n												
$\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$, (Hg_3) $^{2+}$ -группа	$P2_1/c$	2	5.981(5)	8.551(6)	11.282(10)	—	91.16(7)	577.1	5.67	—	2.38	63
$\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$, (Hg_3) $^{2+}$ -группа	$P2_1/c$	4	7.1321(2)	15.0468(3)	14.1771(4)	—	99.05(3)	1502.5	4.16	3.95	2.83–2.96 2.517, 2.562 (Cl)	66
$\text{Hg}_3(\text{NbF}_5)_2(\text{SO}_4)$, (Hg_3) $^{2+}$ -группа	$Fdd2$	8	18.068(6)	15.734(5)	9.176(4)	—	—	2608.6	5.49	5.467	2.276 (O) 2.809–2.990 (F)	67
$\text{Hg}_3(\text{TaF}_5)_2(\text{SO}_4)$, (Hg_3) $^{2+}$ -группа	$Fdd2$	8	18.078(7)	15.705(4)	9.153(2)	—	—	2599	6.388	6.387	2.27 (O) 2.76–3.00 (F)	67
$\text{Hg}_4(\text{Ta}_2\text{F}_{11})_2$, (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I2/c$	4	18.556(8)	7.528(3)	14.714(8)	—	91.72(4)	2054	—	6.285	2.593, 2.630 3.033 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$)	67
$\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$, (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$P2_1/c$	2	5.489(2)	11.633(4)	9.85(6)	—	92.20(4)	628.5	6.24	—	2.71–2.95 3.06–3.34 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$)	68
$\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$, (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I4_1/amd$	4	7.538(4)	7.538(4)	12.339(5)	—	—	701.1	7.224	—	2.64	70
$\text{Hg}_{2.86}(\text{AsF}_6)_{0.953}$, (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I4_1/amd$	4	7.549(5)	7.549(5)	12.390(9)	—	—	706.1	7.04	7.06	3.24 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$) 2.87 2.98	71
$\text{Hg}_{3-\delta}\text{SbF}_6$ ($\delta = 0.10(2)$), (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I4_1/amd$	4	7.711(2)	7.711(2)	12.641(2)	—	—	751.6	7.22	—	2.66 3.22 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$)	72
$\text{Hg}_{3-\delta}\text{TaF}_6$ ($\delta = 0.116(4)$), (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I4_1/amd$	4	7.711(1)	7.711(1)	12.714(2)	—	—	756.0	7.68	—	2.67 3.239 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$)	73
$\text{Hg}_{3-\delta}\text{NbF}_6$ ($\delta = 0.119(2)$), (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I4_1/amd$	4	7.692(1)	7.692(1)	12.679(2)	—	—	750.2	6.95	—	2.67 3.222 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$)	73
$\text{Hg}_{3-\delta}\text{SbF}_6$ ($\delta = 0.134(1)$), (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I4_1/amd$	4	7.655(1)	7.655(1)	12.558(1)	—	—	735.9	7.314	—	2.67 3.210 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$)	74
$\text{Hg}_{3-\delta}\text{TaF}_6$ ($\delta = 0.142(2)$), (Hg_n) $^{2+}$ -цепочка	$I4_1/amd$	4	7.634(1)	7.634(1)	12.610(1)	—	—	734.9	7.844	—	2.67 2.937 ($\text{Hg}\cdots\text{Hg}$)	74
Hg_3NbF_6 , слой (Hg_n)	$\overline{P}3\ 1m$	1	5.02(1)	5.021(1)	7.68(7)	—	120	167.6	8.0	—	2.90 3.2	75
Соединения одновалентной ртуты с органическими лигандами												
$\text{Hg}_2(\text{L}^1)_2(\text{ClO}_4)_2$	$P2_1/c$	2	5.509(5)	15.110(10)	11.630(10)	—	98.1(1)	958	2.80	—	2.498	79
$\text{Hg}_2(\text{L}^2)_2(\text{ClO}_4)_2$	$C2/m$	8	16.49(2)	22.92(4)	5.04(1)	—	92.4(1)	1904	2.89	2.81	2.487	80
$\text{Hg}_2(\text{L}^3)_2(\text{ClO}_4)_2$	$P2_1/n$	2	18.639(3)	5.164(1)	11.224(1)	—	105.95(1)	1038.6	2.75	2.65	2.511	81
$\text{Hg}_2(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2$	$I2/m$	2	10.629(1)	16.841(1)	7.142(1)	—	99.06(2)	1262.5	2.52	2.51	2.5177	82
$\text{Hg}_2(\text{L}^5)_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	4	15.913	25.794	5.979	—	95.42	2443.2	2.738	—	2.501	83

Таблица 1 (продолжение).

Соединение	Простр. группа	Z	Параметры элементарной ячейки				V, Å ³	d _{расчет} г·см ⁻³	Длина связи, Å		Угол Hg—Hg—X ^a	Ссыл-ки		
			a	b	c	α			β	γ			Hg—Hg	Hg—X ^a
Hg ₂ (L ⁶)(ClO ₄) ₂	P $\bar{1}$	2	10.206(2)	12.006(8)	14.411(6)	69.60(5)	83.04(13)	66.53(4)	1518.02	2.294	2.31	2.506	170.3, 172.9	84
												2.20 (N); 2.63, 2.69 (O)		
Hg ₂ (L ⁷) ₄ (ClO ₄) ₂	P2 ₁ /c	2	11.729(1)	10.896(1)	18.392(2)		96.20(1)		2336.7	1.78	1.77	2.5084	153.9, 118.4	85
												2.476 (N)	87.5 (N—Hg—N)	
Hg ₂ (L ⁸) ₄ (ClO ₄) ₂	P $\bar{1}$	2	8.68(1)	12.76(2)	14.00(2)	115.2(1)	85.8(1)	97.5(1)	1390	2.34	2.35	2.523	105.9–159.9	87
												2.34–2.56		
Hg ₂ (Ph ₂ Se) ₄ (ClO ₄) ₂ (желтая форма)	P2 ₁ /n	2	13.910(8)	14.575(9)	12.109(6)		92.60		2452	2.08	2.27	2.5579	116.4, 141.1 (Hg—Hg—Se) 103.3 (Hg—Hg—O)	88
												2.705 (O)		
Hg ₂ (Ph ₂ Se) ₄ (ClO ₄) ₂ (красная форма)	P2 ₁ /n	2	11.609	14.462	14.391		98.20		2392	2.13	2.27	2.553	100.56 (Se—Hg—Se) 104.4, 152.0 (Hg—Hg—Se) 109.6 (Hg—Hg—O)	89
												2.626 (O)		
Hg ₂ (Ph ₃ PO) ₆ (ClO ₄) ₂	P $\bar{1}$	1	12.55(1)	14.47(2)	16.05(2)	120.0(1)	82.3(1)	95.2(1)	2499	1.51	1.50	2.522	102.7 (Se—Hg—Se) 116.0–140.0 79.4–86.4 (O—Hg—O)	90
												2.29–2.43 (O)		
Hg ₂ Phen(NO ₃) ₂	P $\bar{1}$	2	6.83(2)	10.55(3)	10.58(3)	98.6(1)	93.0(1)	97.6(1)	744	3.15	3.04	2.516	2.30–2.48 (N) 2.227–2.590 (O)	91
												2.168 (N)	164.4	92
Hg ₂ (L ⁹) ₂ (NO ₃) ₂	C2/c	4	10.628(9)	10.219(8)	18.236(15)		100.35(6)		1948.34	2.67	2.61	2.551	160.5	93
Hg ₂ (L ¹⁰) ₂ (NO ₃) ₂	C2/c	4	26.969(4)	5.273(1)	16.956(4)		100.89(1)		2368.0	2.56	—	2.517	2.233 (N), 2.658 (O)	94
Hg ₂ (L ¹¹) ₂ (NO ₃) ₂	P2/c	2	8.6819(5)	5.3696(6)	19.7645(8)		95.138(12)		917.74	2.70	2.75	2.518	169.5	95
Hg ₂ (L ¹²) ₂ (NO ₃) ₂	P $\bar{1}$	2	5.4878(1)	8.4085(1)	9.6062(1)	92.599(3)	94.763(3)	89.614(3)	441.283	2.865	—	2.524	2.496, 2.584 (S) 2.516 (O)	96
Hg ₂ (L ¹³) ₂ (NO ₃) ₂	P2/c	4	6.970(5)	15.205(8)	11.185(8)		96.0(6)		1178.9	3.67	3.55	2.541	173.5, 138.7	96
												2.469, 2.489 (S) 2.636, 2.652 (O)		97
[Hg ₂ (L ¹⁴) ₂](NO ₃) ₂	P2/n	2	11.755(9)	10.798(8)	8.760(8)		110.74(4)		1039.86	1.972	—	2.549	162.0, 163.3 101.3, 113.0	97
												2.203 (N), 2.621 (O)	165.7	98
Hg ₂ (L ¹⁵) ₂ (H ₂ O) ₂	C2/c	4	9.989(9)	11.788(9)	13.527(13)		94.350(9)		1588.22	3.151	—	2.494	170.7	99
Hg ₂ (L ¹⁶) ₂	C2/c	4	23.624(4)	6.057(9)	14.857(3)		126.23(7)		1714.86	2.89	2.80	2.500	169.6, 107.3	99
Hg ₂ (L ¹⁷) ₂	P $\bar{1}$	1	9.311(9)	7.347(3)	6.985(3)	114.80(15)	92.69(4)	86.41(7)	432.80	2.86	2.80	2.515	172.8	99
Hg ₂ (L ¹⁷) ₂ (H ₂ O) ₂	P2/n	2	11.944(3)	7.588(2)	10.345(4)		105.44(6)		903.74	2.87	2.80	2.522	2.201 (N) 2.711, 2.715 (O)	99
												2.08, 2.16 (O)	89.7, 107.1	
Hg ₂ (L ¹⁸) ₂	C2/c	8	26.330(20)	6.254(2)	12.90(10)		116.94(3)		1893.4	3.96	4.03	2.519	171.175	100
Hg ₂ (L ¹⁹) ₂	P $\bar{1}$	1	5.038(1)	5.970(1)	15.774(6)	80.77(2)	86.42(2)	84.38(2)	465.5	3.151	3.12	2.514	173.9	101
Hg ₂ (CF ₃ CO ₂) ₂	C2/c	4	14.866(5)	9.337(5)	8.230(5)		124.4(2)		943.8	4.412	4.391	2.505	166.6	102
Hg ₂ [C(CN) ₃] ₂	P $\bar{1}$	2	5.2794(1)	9.9297(1)	11.3376(2)	71.004(4)	76.459(2)	74.601(4)	534.647	3.611	—	2.506	123.9, 121.3 123.0–140.0	103
												2.287, 2.508 (N)		
Hg ₂ (C ₇ NH ₄) ₂	P2 ₁ /n	2	9.9193(1)	5.6912(2)	13.3806(1)		92.544(2)		754.63	3.007	—	2.503	2.207–2.560 (N) 162.2, 116.5	104
Hg ₂ (L ²⁰) ₂ (AlCl ₄) ₂ ·C ₇ H ₈	P2 ₁ /c	4	21.160(10)	10.951(7)	18.80(10)		104.9(1)		4209.9	1.823	—	2.515	2.416, 2.672 (C) —	105

Таблица 1 (окончание).

Соединение	Простр. группа	Z	Параметры элементарной ячейки			$V, \text{\AA}^3$			$d_{\text{расчет}}$ $\text{\AA}$	Длина связи, $\text{\AA}$		Угол $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}^a$	Ссыл-ки	
			a	b	c	α	β	γ		Hg-Hg	Hg-X ^a			
Ртутьсодержащие кластеры переходных металлов														
$\text{Hg}_2\text{Co}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)]_3 \cdot \text{THF}$	$P\bar{1}$	2	25.69(9)	13.387(5)	13.471(4)	119.56(8)	97.51(8)	87.25(7)	3994.48	1.578	—	2.651	2.429, 2.444	106
$\{\text{Hg}_2\text{Pt}_6[(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{CH}_2)_6]_3 - (\text{C}_8\text{H}_6\text{NC})_6\} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$	$C2/c$	4	56.86(8)	15.120(8)	31.01(3)		141.29(6)		16673	1.545	—	2.872 (Pt-Pt)	2.878–2.993	107
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Os}_{18}(\text{CO})_{20}\text{C}_2]$	$P\bar{1}$	1	18.71(4)	16.379(3)	11.724(2)	111.242(2)	84.284(1)	105.994(2)	3220.08	3.147	—	2.744 (Os-Os)	2.636–2.907	108
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_4[\text{Hg}_2\text{Os}_{18}(\text{CO})_{42}\text{C}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$P\bar{1}$	1	19.12(2)	16.638(4)	17.676(4)	89.23(2)	117.24(2)	94.03(2)	5053.91	2.326	—	2.820 (Os-Os)	2.474–2.898	109
$\{\text{Hg}_3[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]_3\}(\text{SO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	4	15.069(2)	24.025(2)	22.405(2)		93.88(1)		8092.8	1.620	—	2.764–2.802	—	110
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Hg}_3\text{Ru}_{18}\text{C}_2(\text{CO})_{42}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$P\bar{1}$	1	19.042(4)	15.729(3)	15.197(3)	115.59(2)	68.51(2)	115.46(2)	2983.18	2.66	—	2.919–2.934	2.640–2.734	111
$(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2)_2[\text{Hg}_3\text{Os}_9(\text{CO})_{21}\text{C}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$P\bar{1}$	1	19.022(4)	15.737(3)	15.205(3)	115.66(2)	68.32(2)	115.45(3)	3609.39	2.910	—	2.919, 2.931 (Ru-Ru)	2.678–2.762	112
$\text{Hg}_2\text{Ag}[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	$P2_1/n$	4	15.256(3)	28.028(8)	21.863(3)		92.14(1)		9342	1.500	—	2.660	2.805, 2.853	114
$[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\{\text{HgS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	$P2_1/n$	4	12.302(10)	18.385(11)	16.077(5)		108.18(5)		3454.66	2.441	—	2.901, 2.883	2.777–2.808	115
$[\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$	$I\bar{4}$	2	15.959(2)	15.959(2)	7.683(1)		—		1956.8	2.64	—	2.888	2.640	116
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$	$C2/c$	8	20.036(14)	16.143(8)	22.111(13)		78.66(5)		—	3.85	—	2.92	2.74	117
$[\text{C}_{12}\text{H}_{36}_3\text{Rh}]_4\text{Hg}_6$	Cmm	4	12.909(2)	25.274(4)	25.176(4)		—		8213.9	2.05	—	3.131–3.149	2.690–2.724	118
$[(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{P})_2\text{Pt}]_4\text{Hg}_6$	$C2/c$	4	12.738(3)	48.692(6)	16.602(3)		95.16(2)		10255.47	2.037	—	3.081–3.274	2.671–2.876	119
$[\text{Hg}_9\text{Co}_6(\text{CO})_{18}] \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$	$P2_1/c$	4	14.341(6)	21.024(6)	18.543(9)		94.50(4)		5574	3.11	—	3.066–3.216	2.521–2.609	120

Примечания. Изучены образцы природных и синтетических (выделены курсивом) минералов; параметры элементарных ячеек a, b, c приведены в $\text{\AA}$, углы α, β, γ и $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$ — в град.

^a Для неорганических соединений одновалентной ртути, смешановалентных соединений ртути, а также для соединений, содержащих группы $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и цепочки Hg_n , $\text{X} = \text{O}$, NaI , для соединений одновалентной ртути с органическими лигандами $\text{X} = \text{N}$, O , Se , S ; для ртутьсодержащих кластеров переходных металлов $\text{X} = \text{Hg}$, Pt , Os , Ru .

Структурные исследования кластеров переходных металлов показывают существование линейных единиц $M-Hg-M$, содержащих двукоординированные атомы ртути. Кластеры могут быть разделены на два типа: двумерные кластеры, в которых атомы ртути образуют многоугольники (например, треугольник в $(C_{36}H_{30}NP_2)_2[Hg_3Os_9(CO)_{21}C_2] \cdot CH_2Cl_2$ (см.¹¹²) или квадрат в $[(\eta^5-C_5H_5)_4Mn(CO)_2Hg]_4$ (см.¹¹⁶)) и трехмерные кластеры, в которых атомы ртути образуют полиэдры (например, октаэдр в $[(C_{12}H_3)_3Rh]_4Hg_6$ (см.¹¹⁸) и $[(C_8H_{18}P)_2Pt]_4Hg_6$ (см.¹¹⁹) или трехшпичную тригональную призму в $[Hg_9Co_6(CO)_{18}] \cdot 2(C_3H_6O)$ (см.¹²⁰)). Атомы ртути в этих кластерах характеризуются линейной *sp*-конфигурацией связей металл—металл и участием во вторичных взаимодействиях $Hg \cdots Hg$ (2.89–3.15 Å). Заметим, что в соединениях, рассмотренных в работах^{115–120}, связи между атомами ртути и атомами переходных металлов становятся, по-видимому, определяющими. Длины связей $Hg-Hg$ (2.65–3.27 Å) являются промежуточными между укороченной связью, найденной в неорганических и комплексных соединениях одновалентной ртути (2.46–2.59 Å) и ван-дер-ваальсовыми контактами $Hg^{2+} \cdots Hg^{2+}$ (3.41 Å), существующими, например, в полимеркурированных органических производных $R(HgX)_n$.^{122–124}

VII. Заключение

В данном обзоре обобщены сведения о кристаллических структурах неорганических и комплексных соединений ртути в низких состояниях окисления и некоторых ртуть-содержащих кластеров переходных металлов, имеющих в своем составе пары $(Hg_2)^{2+}$ и группировки Hg_n . Проведен анализ длин связей $Hg-Hg$ и $Hg-X$ ($X = O, N, S, Se$), рассмотрены типы координации атомов ртути в ртутных парах и кластерных группах.

Кристаллохимия соединений одновалентной ртути похожа на кристаллохимию соединений двухвалентной ртути. Способность атома ртути образовывать линейные фрагменты $X-Hg-X$ сохраняется и в данном случае, однако в группировках $X-Hg-Hg-X$ *sp*-связи не всегда строго коллинеарны. Интересно, что связи атомов ртути пары $(Hg_2)^{2+}$ с атомами X (среднее 2.14 Å) длиннее, чем расстояния $Hg-X$ (среднее 2.06 Å) в соединениях двухвалентной ртути. Окружение атомов в парах $(Hg_2)^{2+}$ обычно составляют два атома X , но координация пары может быть дополнена атомами, находящимися на более далеких расстояниях. Отмечены случаи нелинейной координации атомов металлов $(Hg_2)^{2+}$ тремя атомами X ($X = O, N$) с более длинными связями $Hg-X$. Длины связей $Hg-Hg$ в неорганических и комплексных соединениях формально одновалентной ртути изменяются от 2.46 до 2.59 Å. Увеличение длины связей $Hg-Hg$ отмечено в линейных группах $(Hg_4)^{2+}$ (2.59–2.63 Å), бесконечных цепях Hg_n (2.64–2.67 Å), треугольниках $(Hg_3)^{4+}$ (2.60–2.70 Å) и в кластерах переходных металлов, в которых участвуют пары $(Hg_2)^{2+}$, треугольники $(Hg_3)^{4+}$ и группировки Hg_n .

В смешанновалентных соединениях сохраняется присущая атомам двухвалентной ртути тенденция к полимеризации ртутькислородных групп. Пары формально одновалентной ртути образуют линейные группы $O-(Hg_2)^{2+}-O$, которые в комбинации друг с другом и с линейными элементами $O-Hg^{2+}-O$ образуют 10-, 12-, 14-, 16- и 22-членные кольца. Кольца объединяются различными способами с образованием двумерных плоских или гофрированных сеток, слоев или каркасов. Часто встречающейся комбинацией является 14-членное кольцо $\{[(Hg_2)^{2+}]_2(Hg^{2+})_4O_6\}$.

В соединениях, содержащих полиатомные группировки из атомов ртути, присутствие сильной связи $Hg-Hg$ делает очень условным описание координационных полиэдров вокруг отдельных атомов ртути, поскольку они сильно искажены. В подобных случаях с точки зрения кристалло-

химика целесообразно рассматривать этот ряд структур как содержащий единые комплексные катионы Hg_n ($n = 2, 3$) с координатами геометрических центров комплексов, и описывать координационное окружение Hg_n^{x+} -катиона в целом.

В структурах соединений ртути со фтором и анионами MF_6^- прослеживается связь между величиной усредненного формального заряда на атоме ртути, ближайшими расстояниями $Hg-F$, строением катиона Hg_n^{x+} и расстоянием $Hg-Hg$ в нем. С уменьшением заряда на атоме ртути от +1 до +0.33 расстояния $Hg-F$ увеличиваются от 2.13 Å в Hg_2F_2 до 3.2 Å в Hg_3NbF_6 , а размеры катионов Hg_n^{x+} увеличиваются в ряду от конечных приблизительно линейных групп до бесконечных цепочек Hg_n и плоских плотноупакованных слоев из атомов ртути. Расстояния $Hg-Hg$ в этих катионах изменяются от 2.51 до 2.90 Å.

При рассмотрении структур неорганических соединений одновалентной ртути не отмечено существенного влияния атомов ртути пары $(Hg_2)^{2+}$ на длины связей в таких анионах, как ClO_4^- , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , в то время как в соединениях с AsO_4^{3-} и BrO_3^- замечено удлинение одной из связей атома кислорода, связанного с атомом ртути пары $(Hg_2)^{2+}$. Анион NO_3^- достаточно часто дополняет координацию ртути за счет контактов 2.45–2.88 Å и может выступать как мостиковый лиганд. В комплексах одновалентной ртути с органическими лигандами анионы ClO_4^- участвуют только в невалентных взаимодействиях с атомами ртути пары $(Hg_2)^{2+}$, функция же анионов NO_3^- аналогична функции в неорганических соединениях одновалентной ртути.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-05-65223 и № 96-07-89187).

Литература

1. A.F.Wells. In *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1984. P. 1156
2. Н.В.Первухина, Г.В.Романенко, С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Н.А.Пальчик. *Журн. структ. химии*, **40**, 561 (1999)
3. R.Faggiani, R.J.Gillespie, J.E.Vekris. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 517 (1986)
4. M.Kaup, H.G.von Schnering. *Inorg. Chem.*, **33**, 4179 (1994)
5. Л.М.Волкова, С.А.Магарилл. *Журн. структ. химии*, **40**, 314 (1999)
6. G.Johansson. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 553 (1966)
7. D.Grdenic. *J. Chem. Soc.*, 1312 (1956)
8. D.Grdenic, M.Sikirica, I.Vickovic. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 2174 (1975)
9. E.Dorm. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1655 (1971)
10. J.L.Fourquet, F.Plet, R.De Pape. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37**, 2136 (1981)
11. E.Dorm. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 466 (1971)
12. F.Schrötter, B.G.Müller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **618**, 53 (1992)
13. N.J.Calos, C.H.L.Kennard, R.L.Davis. *Z. Kristallogr.*, **187**, 305 (1989)
14. E.Dorm. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2834 (1967)
15. M.S.Schriewer-Pöttgen, W.Jeitschko. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1855 (1994)
16. R.B.English, D.Röhm, C.J.H.Schutte. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **41**, 997 (1985)
17. S.Ohba, F.Matsumoto, M.Ishihara, Y.Saito. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 1 (1986)
18. B.A.Nilsson. *Z. Kristallogr.*, **141**, 321 (1975)
19. A.L.Wessels, W.Jeitschko. *J. Solid State Chem.*, **125**, 140 (1996)
20. A.L.Wessels, W.Jeitschko. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **51**, 37 (1996)
21. A.L.Wessels, W.Jeitschko. *J. Solid State Chem.*, **128**, 205 (1997)
22. B.M.Gatehouse, B.R.Miskin. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 1293 (1975)
23. B.Kamenar, B.Kaitner. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1666 (1973)
24. E.Dorm. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1607 (1969)
25. H.G.Denham, C.V.Fife. *J. Chem. Soc.*, 1416 (1933)
26. K.-H.Tan, M.J.Taylor. *Aust. J. Chem.*, **31**, 2601 (1978)

27. B.Kamenar, D.Matkovic-Calogovic, A.Nagl. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 385 (1986)
28. K.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **22**, 517 (1964)
29. K.Brodersen, G.Liehr, D.Prochaska, G.Schottner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **521**, 215 (1985)
30. K.Brodersen, G.Liehr, G.Schottner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **529**, 15 (1985)
31. A.Durif, I.Tordjman, R.Masse, J.-C.Guitel. *J. Solid State Chem.*, **24**, 101 (1978)
32. R.Masse, J.-C.Guitel, A.Durif. *J. Solid State Chem.*, **23**, 369 (1978)
33. C.Stålhandske, C.Svensson. In *The XIIth European Crystallographic Meeting. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1989. P. 161
34. J.Martin-Frère, Y.Jeannin. *Inorg. Chem.*, **23**, 3394 (1984)
35. E.Tillmanns, R.Krupp, K.Abraham. *Tschermaks Mineral. Petr. Mitt.*, **30**, 227 (1982)
36. Н.В.Первухина, Г.В.Романенко, С.А.Магарилл, В.И.Васильев, С.В.Борисов. *Журн. структ. химии*, **40**, 187 (1999)
37. K.Mereiter, J.Zemann. *Tschermaks Mineral. Petr. Mitt.*, **23**, 105 (1976)
38. J.D.Grice. *Can. Mineral.*, **27**, 133 (1989)
39. R.J.Angel, G.Cressey, A.Criddle. *Am. Mineral.*, **75**, 1192 (1990)
40. J.T.Szymanski, A.C.Roberts. *Can. Mineral.*, **28**, 709 (1990)
41. S.Ščavnicar. *Acta Crystallogr.* **9**, 956 (1956)
42. K.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **23** (19), 205 (1964)
43. K.Aurivillius, L.Folkmarson. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2529 (1968)
44. K.Brodersen, G.Gobel, G.Liehr. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **575**, 145 (1989)
45. C.Stålhandske. In *The 8th European Crystallographic Meeting. (Abstracts of Reports)*. Liege, 1983. P. 71
46. C.Stålhandske, K.Aurivillius, G.-I.Bertinsson. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **41**, 167 (1985)
47. K.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **24**, 151 (1965)
48. K.Brodersen, G.Liehr, G.Schottner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **531**, 158 (1985)
49. C.Stålhandske. *Acta Chem. Scand.*, *Sect. A*, **41**, 576 (1987)
50. K.Aurivillius. *Acta Chem. Scand.*, **8**, 523 (1954)
51. K.Aurivillius, I.B.Carlsson. *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1297 (1958)
52. J.-P.Picard, G.Baud, J.-P.Besse, R.Chevalier. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 2242 (1982)
53. M.S.Schriewer-Pöttgen, W.Jeitschko. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **50**, 1335 (1995)
54. Th.Hansen, Hk.Müller-Buschbaum, L.Walz. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **50**, 47 (1995)
55. M.Ledesert, A.Rebbah, Ph.Labbe. *Z. Kristallogr.*, **192**, 223 (1990)
56. R.C.Erd, A.C.Roberts, M.Bonardi, A.J.Criddle, Y.Le Page, E.J.Gabe. *Mineral. Record*, **24**, 471 (1993)
57. J.T.Szymanski, L.A.Groat. *Can. Mineral.*, **35**, 765 (1997)
58. L.A.Groat, A.C.Roberts, Y.Le Page. *Can. Mineral.*, **33**, 41 (1995)
59. A.C.Roberts, J.D.Grice, R.A.Gault, A.J.Criddle, R.C.Erd. *Powder Diffract.*, **11**, 45 (1996)
60. Г.В.Романенко, Н.В.Первухина, С.В.Борисов, С.А.Магарилл, В.И.Васильев. *Журн. структ. химии*, **40**, 324 (1999)
61. Л.П.Соловьева, С.В.Цыбуля, В.А.Заболотный, Н.А.Пальчик. *Кристаллография*, **36**, 1292 (1991)
62. A.L.Wessels, M.H.Möller, W.Jeitschko. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **52**, 469 (1997)
63. B.D.Cutforth, C.G.Davies, P.A.W.Dean, R.J.Gillespie, P.L.Ireland, P.K.Ummat. *Inorg. Chem.*, **12**, 1343 (1973)
64. I.D.Brown, W.R.Datars, R.J.Gillespie, K.R.Morgan, Z.Tun, P.K.Ummat. *J. Solid State Chem.*, **57**, 34 (1985)
65. G.Torsi, K.W.Fung, G.M.Begun, G.Mamantov. *Inorg. Chem.*, **10**, 2285 (1971)
66. R.D.Ellison, H.A.Levy, K.W.Fung. *Inorg. Chem.*, **11**, 833 (1972)
67. I.D.Brown, R.J.Gillespie, K.R.Morgan, J.F.Sawyer, K.J.Schmidt, Z.Tun, P.K.Ummat, J.E.Verkiš. *Inorg. Chem.*, **26**, 689 (1987)
68. B.D.Cutforth, R.J.Gillespie, P.R.Ireland, J.F.Sawyer, P.K.Ummat. *Inorg. Chem.*, **22**, 1344 (1983)
69. C.S.Barret. *Acta Crystallogr.*, **10**, 58 (1957)
70. I.D.Brown, B.D.Cutforth, C.G.Davies, R.J.Gillespie, P.R.Ireland, J.E.Vekris. *Can. J. Chem.*, **52**, 791 (1974)
71. A.J.Schultz, J.M.Williams, N.D.Miro, A.G.MacDiarmid, A.J.Heeger. *Inorg. Chem.*, **17**, 646 (1978)
72. Z.Tun, I.D.Brown. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 2321 (1982)
73. Z.Tun, I.D.Brown, P.K.Ummat. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40**, 1301 (1984)
74. Z.Tun, I.D.Brown. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **42**, 209 (1986)
75. I.D.Brown, R.J.Gillespie, K.R.Morgan, Z.Tun, P.K.Ummat. *Inorg. Chem.*, **23**, 4506 (1984)
76. P.Lagrange, M.El Makrini, A.Herold. *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 229 (1983)
77. J.Limmer, N.Hacke, K.Brodersen. *Chem. Ber.*, **106**, 2185 (1973)
78. D.L.Kepert, D.Taylor. *Aust. J. Chem.*, **27**, 1199 (1974)
79. D.L.Kepert, D.Taylor, A.H.White. *Inorg. Chem.*, **11**, 1639 (1972)
80. D.L.Kepert, D.Taylor, A.H.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 893 (1973)
81. J.C.Dewan, D.L.Kepert, A.H.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 490 (1975)
82. D.Taylor. *Aust. J. Chem.*, **29**, 723 (1976)
83. K.Brodersen, R.Dolling, G.Liehr. *Chem. Ber.*, **111**, 3354 (1978)
84. K.Brodersen, J.Zimmerhackl. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **46**, 1 (1991)
85. D.Taylor. *Aust. J. Chem.*, **30**, 2647 (1977)
86. Л.Г.Кузьмина, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **15**, 185 (1989)
87. D.L.Kepert, D.Taylor, A.H.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 392 (1973)
88. K.Brodersen, G.Liehr, M.Rosenthal. *Chem. Ber.*, **110**, 3291 (1977)
89. K.Brodersen, G.Liehr, M.Rosenthal, G.Thiele. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **33**, 1227 (1978)
90. D.L.Kepert, D.Taylor, A.H.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1658 (1973)
91. R.C.Elder, J.Halpern, J.S.Pond. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6877 (1967)
92. K.Brodersen, N.Hacke, G.Liehr. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **414**, 1 (1975)
93. M.A.Romero-Molina, E.Colacio-Rodriguez, J.Ruiz-Sánchez, J.M.Salas-Peregrin, F.Niet. *Inorg. Chim. Acta*, **123**, 133 (1986)
94. K.Brodersen, J.Hofmann. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **46**, 1684 (1991)
95. K.Brodersen, J.Hofmann. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **47**, 460 (1992)
96. K.Brodersen, G.Liehr, W.Rolz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**, 166 (1977)
97. K.Brodersen, A.Knorr. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **45**, 1193 (1990)
98. K.Brodersen, R.Dolling, G.Liehr. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **464**, 17 (1980)
99. K.Brodersen, R.Beck. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 35 (1987)
100. B.Lindh. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2743 (1967)
101. T.C.W.Mak, Wai-Hing Yip, C.H.L.Kennard, G.Smith, E.J.O'Reilly. *Aust. J. Chem.*, **41**, 683 (1988)
102. M.Sikirica, D.Grdenić. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 144 (1974)
103. K.Brodersen, J.Hofmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **609**, 29 (1992)
104. K.Brodersen, J.Hofmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **610**, 46 (1992)
105. W.Frank, B.Dincher. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **42**, 828 (1987)
106. F.Cecconi, C.A.Ghilardi, S.Midollini, S.Moneti. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 349 (1983)
107. T.Tanase, T.Horiuchi, Y.Yamamoto, K.Kobayashi. *J. Organomet. Chem.*, **440**, 1 (1992)
108. E.Charalambous, L.H.Gade, B.F.G.Johnson, T.Kotch, A.J.Lees, J.Lewis, M.McPartlin. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1137 (1990)
109. L.H.Gade, B.F.G.Johnson, J.Lewis, G.Conole, M.McPartlin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3249 (1992)
110. B.Hammerle, E.P.Muller, D.L.Wilkinson, G.Muller, P.Peringer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1527 (1989)
111. P.J.Bailey, B.F.G.Johnson, J.Lewis, M.McPartlin, H.R.Powell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1513 (1989)
112. L.H.Gade, B.F.G.Johnson, J.Lewis, M.McPartlin, T.Kotch, A.J.Lees. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8698 (1991)
113. Wei Cen, K.J.Haller, T.P.Fehlner. *Organometallics*, **11**, 3499 (1992)
114. A.Knoepfler, K.Wurst, P.Peringer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 131 (1995)
115. R.Kergoat, M.M.Kubicki, J.E.Guerchais, N.C.Norman, A.G.Orpen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 633 (1982)
116. W.Gäde, E.Weiss. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 803 (1981)
117. Н.Е.Колобова, З.П.Валуева, Е.И.Казимирчук, В.Г.Андрюханов, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 920 (1984)

118. R.A.Jones, F.M.Real, G.Wilkinson, A.M.R.Galas, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 126 (1981)
119. K.Wurst, J.Strahle. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **595**, 239 (1991)
120. J.M.Ragosta, J.M.Burlitch. *Organometallics*, **7**, 1469 (1988)
121. R.B.King. *Polyhedron*, **7**, 1813 (1988)
122. C.Glidewell. *Inorg. Chim. Acta*, **36**, 135 (1979)
123. D.Grdenic, M.Sikirica, B.Korpar-Colig. *J. Organomet. Chem.*, **153**, 1 (1978)
124. D.Grdenic, M.Sikirica. *Z. Kristallogr.*, **150**, 107 (1979)

CRYSTAL CHEMISTRY OF COMPOUNDS CONTAINING MERCURY IN LOW OXIDATION STATES

N.V.Pervukhina, S.A.Magarill, S.V.Borisov, G.V.Romanenko, N.A.Pal'chik

Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234-4489

United Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy, Siberian Branch

of the Russian Academy of Sciences

3, Prosp. Koptuga, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)233-2792

Published data are surveyed and a comparative crystal-chemical analysis is given for the structures of compounds containing mercury in low oxidation states as cluster Hg_n groups with covalent Hg—Hg bonds. The geometry of compounds with Hg—Hg and Hg—X bonds (X = O, S, Se, N, Hal) is analysed and the types of coordination of mercury ions, the packing modes and the relationship between structural units are described. Crystallographic and crystal-chemical data for compounds are given.

Bibliography — 124 references.

Received 14th January 1999