

Кристаллохимия и особенности структурообразования оксо- и халькогалогенидов ртути

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

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (383)330–9489

Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3, факс (383)333–2792

Рассмотрены особенности кристаллического строения оксогалогенидов и халькогалогенидов ртути и ряда близких к ним соединений. Структуры соединений описаны как в традиционном стиле, так и с привлечением современного подхода — выделения стабильных «строительных блоков» и анализа их упаковки. Приведены кристаллографические и кристаллохимические данные для рассматриваемых соединений.

Библиография — 123 ссылки.

Оглавление

I. Введение	115
II. Халькогалогениды ртути	116
III. Оксогалогениды двухвалентной ртути	127
IV. Стабильные атомные группировки (строительные блоки) в соединениях ртути	131
V. Модульный принцип в структурообразовании оксо- и халькогалогенидов ртути	139
VI. Особенности кристаллохимии соединений состава $MHgYX$ ($M = Cu, Ag; Y = S, Se; X = Cl, Br, I$)	142
VII. Заключение	145

I. Введение

Кристаллохимия ртути неординарна и сильно отличается от кристаллохимии ее более легких соседей по 12 группе периодической системы — Zn и Cd . В отличие от последних ионы Hg^{2+} способны наряду с обычными тетраэдрически направленными связями образовывать две линейные короткие прочные связи с последующим объединением таких фрагментов. Сложность и многообразие кристаллохимии ртути проявляется и в том, что в ее соединениях ионные и ковалентные связи с анионами Y (N, O, S, Se, Te) и X (F, Cl, Br, I)

встречаются в различных сочетаниях. Еще одна характерная особенность — образование атомами ртути коротких ковалентных связей друг с другом. При этом получаются полиатомные группировки кластерного типа — гантели $[Hg_2]^{2+}$, треугольники $[Hg_3]^{4+}$ (связи $Hg-Hg$ 2.5–2.7 Å). Известен также ряд структур, где ртуть образует ковалентные связи с кристаллохимически близкими катионами (Ag, Pb, Cu), например в тетраэдрах $[Ag_3Hg]^{3+}$, $[Ag_2Hg_2]^{4+}$ и др. В этих кластерных группировках ртуть находится в степенях окисления ниже 2+. Интересно, что гантели $[Hg_2]^{2+}$ тоже склонны к линейной координации атомами Y , образуя ковалентно связанные группы $Y-[Hg_2]^{2+}-Y$, участвующие как единый фрагмент наравне с группами $Y-Hg^{2+}-Y$ в создании различных, в том числе и протяженных, ансамблей. Аналогичная тенденция проявляется и у треугольных кластеров $[Hg_3]^{4+}$.

Накопившиеся к настоящему времени результаты структурных исследований неорганических соединений, включающих ртуть в двухвалентном (Hg^{2+}) и «низковалентных» ($[Hg_2]^{2+}$ и др.) состояниях, демонстрируют большое разнообразие ковалентно связанных цепочек, слоев и каркасов, которые формируют основной мотив структур. Для компенсации зарядов и заполнения объема в состав соединений входят другие изолированные или конденсированные атомные группировки, занимающие пустоты в основном мотиве и, как можно предполагать, в ряде случаев способствующие его образованию (механизм «темплатного» синтеза структуры).

Дополнительный интерес к кристаллохимии соединений ртути объясняется тем, что это важный в экологическом

С.А.Магарилл. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кристаллохимии ИХХ СО РАН.

Телефон: (383)330–9466, e-mail: svetlana@che.nsk.su

Н.В.Первухина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (383)330–9466, e-mail: pervukh@che.nsk.su

С.В.Борисов. Доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник той же лаборатории.

Телефон: (383)330–9466, e-mail: svetlana@che.nsk.su

Н.А.Пальчик. Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории кайнозоы, палеоклиматологии и минералогических индикаторов ИГМ СО РАН.

Телефон: (383)333–2903, e-mail: nadezhda@uiggm.nsk.su

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

Дата поступления 3 июля 2006 г.

плане элемент, весьма подвижный в земной коре, воде и атмосфере. В настоящее время известно около 100 ртутных и ртутьсодержащих минералов, среди которых можно выделить как наиболее представительные группы ртутных амальгам, сульфосоединений (главным образом оксогалогенидов) и сульфогалогенидов. Около 30 минералов (в основном галогениды, оксогалогениды, оксохроматы) содержат низковалентную ртуть в виде кластерных группировок $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и $[\text{Hg}_3]^{4+}$.

Некоторые особенности кристаллохимии неорганических соединений двухвалентной ртути с анионами Y и X были впервые исследованы Карин Ауривиллиус.¹ На примерах известных к тому времени кристаллических структур было показано, что основным строительным элементом служит линейная группировка $\text{Y}-\text{Hg}-\text{Y}$ (угол $\text{YHgY} \sim 180^\circ$) с короткими расстояниями $\text{Hg}-\text{Y}$: $(\text{Hg}-\text{O})_{\text{ср}} 2.04 \text{ \AA}$, $(\text{Hg}-\text{S})_{\text{ср}} 2.34 \text{ \AA}$. Отмечено, что эти группировки могут комбинироваться в структурах соединений разными способами: 1) существовать как дискретные ионы или молекулы (например, линейные молекулы $\text{X}-\text{Hg}-\text{X}$ в структурах галогенидов двухвалентной ртути, сложный катион $[\text{OHg}_3\text{Cl}_3]^+$ в структуре Hg_3OCl_4); 2) объединяться в бесконечные цепи, характеризующиеся определенной последовательностью углов HgYHg между элементами $\text{Y}-\text{Hg}-\text{Y}$. По конфигурации такие цепи в обзоре¹ подразделяются на спиральные — правые (+) или левые (—), — как в структуре гексагональной модификации HgO , зигзагообразные — тип «+—» (ромбическая форма HgO) и колеччатые — тип «++—» ($\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Br}_2$). Замечено, что величина угла HgYHg зависит от природы аниона Y и определяет геометрию цепи (например, различные формы колеччатых цепей «++—» в оксо- и сульфосоединениях ($\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Br}_2$ и $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$)). Такие цепи, объединяясь далее, могут формировать разнообразные плоские или гофрированные ленты, слои и каркасы.

Изучение соединений двухвалентной, низковалентной и смешанно-валентной ртути проводилось группами исследователей под руководством Бродерсена, Йечко, Бека, Келлера, Мейера и др. (нитраты, молибдаты, вольфраматы, ванадаты, арсенаты и др., содержащие катионы Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и $[\text{Hg}_3]^{4+}$). Большой вклад в изучение строения тройных халькогалогенидов двухвалентной ртути был сделан группой Ворошилова. В последние годы около полусотни неорганических соединений ртути в различных состояниях окисления было синтезировано и описано Вейлом. Кристаллохимическим анализом факторов структурообразования этих соединений в последние годы в России интенсивно занимается группа под руководством Борисова.

Вопросы кристаллохимии природных и синтетических соединений, содержащих ртуть в низких состояниях окисления (в том числе смешанно-валентных соединений, соединений с полиатомными катионами $[\text{Hg}_n]^{n+}$ ($n > 2$), соединений низковалентной ртути с органическими лигандами и ртутьсодержащих кластеров переходных металлов), обсуждались в обзорах^{2,3} и монографии⁴.

Структуры неорганических соединений ртути представляют большой интерес также с точки зрения процесса кристаллообразования, под которым имеются в виду все те изменения взаимодействий атомов при их вхождении в кристаллическую фазу, которые обусловлены требованиями регулярной упаковки, симметрии и дальнего порядка. На основе трактовки кристаллического состояния как результата упорядочения атомов или жестких атомных фрагментов семействами параллельных равноудаленных (кристаллографических) плоскостей^{5,6} проанализирован ряд характерных представителей этих соединений с помощью оригинального комплекса программ КАП-ПЛАТС.⁷ В обзоре⁸ этот подход распространен на более широкий круг структур соединений ртути.

В настоящем обзоре рассмотрены особенности кристаллического строения оксогалогенидов и халькогалогенидов ртути и ряда близких к ним соединений, которые в значительной степени определяются кристаллохимическими свойствами ртути, ее способностью образовывать прочные ковалентные связи, создавая стабильные атомные фрагменты — так называемые «жесткие» атомные группы. Структуры соединений описаны как в традиционном стиле, так и с привлечением современного подхода — выделения стабильных «строительных блоков» и анализа их упаковки.

II. Халькогалогениды ртути

1. Получение, свойства и нахождение в природе

В бинарной системе $\text{Hg}-\text{S}$ обнаружено существование по крайней мере трех сульфидов состава HgS .⁹ Широко известны две стехиометрические модификации: низкотемпературная α -форма — циннабарит (киноварь) — и высокотемпературная β -форма — метациннабарит. Третья фаза, еще более высокотемпературная, впервые упомянута в работе¹⁰ как нестехиометрическая γ - HgS и названа впоследствии гиперциннабаритом.

В природе сульфид ртути находится главным образом в виде ярко-красной киновари, метациннабарит бархатно-черного цвета встречается очень редко.⁹ Есть указания¹⁰ на существование в природе нестехиометрического (с малой примесью железа) гиперциннабарита. Селенид и теллурид ртути встречаются в виде редких минералов:¹¹ черного с фиолетовым оттенком тиманита HgSe и серо-черного колорадоита HgTe .

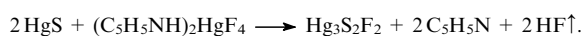
Тройные халькогалогениды ртути (состава 3:2:2) $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) известны давно; особый интерес исследователей связан с возможностью их использования в современных технологиях. Эти соединения обладают фотопроводимостью, высокими значениями показателя преломления, имеют большие величины удельного вращения плоскости поляризации света в видимой области спектра. Так, например, кубические халькогалогениды ртути сочетают оптическую активность и линейный электрооптический эффект. Они могут применяться в оптоэлектронике как оптические и гиротропные материалы.

Всесторонние исследования кристаллического строения тройных халькогалогенидов ртути начались в 1960-х гг. Так, были описаны^{12,13} кристаллические структуры $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$, принадлежащие к группе I_{213} — одной из 9 редких кубических пространственных групп симметрии с непересекающимися тройными осями. Отличительной особенностью этих соединений является полиморфизм. В работе¹⁴ был изучен полиморфизм сульфохлорида и сульфобромида ртути. По данным авторов, низкотемпературная кубическая модификация α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ кристаллизуется из стехиометрической смеси HgS и HgCl_2 при 300°C . Высокотемпературная кубическая модификация β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ образуется при 400°C . Низкотемпературная модификация α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ в гидротермальных условиях может обратимо переходить при $300 \pm 0.5^\circ\text{C}$ в β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ромбическая γ -фаза (γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) образуется при температуре $\sim 750^\circ\text{C}$ и, по-видимому, в изученном интервале температур метастабильна.

Ромбическая низкотемпературная модификация сульфобромида ртути α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ получается из HgS и HgBr_2 при 200°C , высокотемпературная (также ромбическая) фаза β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ — из смеси этих же компонентов при $\sim 420^\circ\text{C}$. Метастабильная фаза γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ возникала при взаимодействии раствора HgBr_2 с избытком KBr и тиосульфатом натрия при 80°C . Монокристаллы этой модификации не

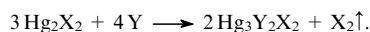
были получены, но авторы утверждали, что она изотипна тетрагональной фазе смешанного состава $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$.¹⁴

Монокристаллы сульфогрида ртути $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ были получены нагреванием смеси HgS и тетрафторомеркурата дипиридина в вакууме до 260°C по реакции



Соединение оказалось изотипно кубическому $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$; аналогичным образом возможно получение изотипного селеногрида ртути $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$.¹⁵

Ранее был разработан¹⁶ окислительный метод получения этих веществ нагреванием реакционных смесей в запаянных ампулах при температурах начала экзотермических эффектов:



Из всех возможных комбинаций таким методом в чистом виде не удалось получить только $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{F}_2$, так как при нагревании смеси Hg_2F_2 и Te в интервале температур $180\text{--}350^\circ\text{C}$ всегда выделялась жидкая ртуть. Окислительным методом были синтезированы селено- и теллуриды ртути. Описано¹⁷ также получение кубического сульфогрида ртути $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$.

С начала 1980-х гг. систематическим исследованием тройных халькогалогенидов ртути занималась группа украинских ученых.^{18–23} Описаны¹⁹ получение, физические и кристаллографические характеристики кубических соединений $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$. Изучены²² фазовые равновесия в тройной системе $\text{HgS}\text{--}\text{HgTe}\text{--}\text{HgCl}_2$. Подтверждено, что в системе $\text{HgS}\text{--}\text{HgCl}_2$ существует одно тройное соединение $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, имеющее три полиморфные модификации: низкотемпературную α -модификацию с кубической структурой, высокотемпературную кубическую β -модификацию с удвоенным параметром решетки и метастабильную γ -модификацию. Оказалось, что структура γ -фазы принадлежит к классу так называемых структур типа порядок – беспорядок. В системе $\text{HgTe}\text{--}\text{HgCl}_2$ кроме тройного соединения $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ найдено соединение состава Hg_3TeCl_4 .

При изучении системы $\text{HgS}\text{--}\text{HgBr}_2$ подтверждено²³ существование двух модификаций сульфобромидов ртути $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ — низкотемпературной (α -модификация) и высокотемпературной (β -модификация). Рентгеноструктурное исследование монокристаллов показало принадлежность обоих соединений к моноклинной сингонии. Существование метастабильной фазы $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ не подтверждено. В системе $\text{HgTe}\text{--}\text{HgBr}_2$ найдены тройной кубический теллурибромид ртути $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ и соединение Hg_3TeBr_4 , оказавшееся изотипным своему аналогу Hg_3TeCl_4 . В системе $\text{HgTe}\text{--}\text{HgI}_2$ найдено тройное соединение $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$.

В монографии¹⁸ впервые указано на образование в системе $\text{HgS}\text{--}\text{HgI}_2$ (при 658 K) тройного соединения $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ с ромбической решеткой, а в системе $\text{HgSe}\text{--}\text{HgI}_2$ (при 693 K) — тройного соединения $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$. Описан²⁴ синтез соединений $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ и $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$ путем нагревания стехиометрических смесей соответствующих халькогенидов ртути и иодида ртути в запаянных стеклянных ампулах при 260°C в течение 2–3 сут.

Изучение диаграмм состояния систем $\text{HgY}\text{--}\text{HgX}_2$ привело авторов работы¹⁸ к выводам, что взаимодействие между халькогенидами и галогенидами двухвалентной ртути усиливается с переходом от серы к теллуру (увеличение степени ионности связей) и от иода к хлору (увеличение степени ковалентности связей).

В природе сульфогалогениды двухвалентной ртути существуют как типичные, но редко встречающиеся экзогенные новообразования зоны окисления ртутных месторождений, часто имеющие непостоянный состав в зависимости от того,

сколько и каких атомов галогенов входят в их кристаллическую структуру. Это минералы кордерит $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$,²⁵ лаврентьевит $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Cl},\text{Br})_2$ и арзакит $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br},\text{Cl})_2$,^{26,27} грецишевит $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br},\text{Cl},\text{I})_2$,²⁸ радткеит $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{ClI}$,²⁹ кеншуаит $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$.³⁰

Из сказанного выше следует, что и природные, и синтезированные халькогалогениды ртути интересны как своим полиморфизмом, так и возможностью изоморфных замещений галогенов в кристаллической структуре.

2. Кристаллические структуры тройных халькогалогенидов ртути

Редкий минерал метациннабарит ($\beta\text{-HgS}$) кристаллизуется в структурном типе сфалерита (расстояние $\text{Hg}\text{--}\text{S}$ $2.54\text{ \AA}$).³¹

Более распространенная тригональная модификация $\alpha\text{-HgS}$ (циннабарит)³¹ обладает структурой, не имеющей аналогов среди моносulfидов, поскольку ее кристалл построен из цепочек, образующих спирали, в которых два ближайших к атому Hg атома S находятся на расстоянии $2.368\text{ \AA}$, два других — на расстоянии $3.10\text{ \AA}$ и еще два — на расстоянии $3.30\text{ \AA}$. Валентные углы $\text{S}\text{--}\text{Hg}\text{--}\text{S}$ составляют 173° , углы $\text{Hg}\text{--}\text{S}\text{--}\text{Hg}$ — 105° (рис. 1). Соединения HgSe (тиманит) и HgTe (колорадоит), как и $\beta\text{-HgS}$, кристалли-

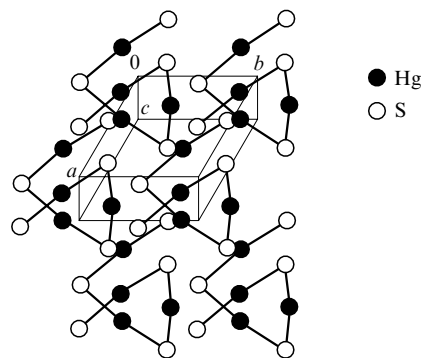


Рис. 1. Структура $\alpha\text{-HgS}$ (циннабарита).

зуются в структурном типе сфалерита ($\text{Hg}\text{--}\text{Se}$ 2.615 , $2.634\text{ \AA}$, $\text{Hg}\text{--}\text{Te}$ $2.797\text{ \AA}$, угол YHgY 109.47°). При давлении $1.5\text{--}2\text{ ГПа}$ HgSe и HgTe приобретают кристаллическую структуру типа $\alpha\text{-HgS}$.³²

а. Халькогалогениды ртути состава 3:2:2

Структура синтетического $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ (в природе минерал кордерит²⁵) определена методом РСА.^{33,34} Анализ межатомных расстояний и углов с учетом склонности атомов ртути образовывать бесконечные цепи¹ ($\text{--S}\text{--}\text{Hg}\text{--}\text{S}\text{--}$) $_\infty$ позволил сделать вывод о существовании в структуре каркаса $[\text{Hg}_3\text{S}_2]^{2n+}$, который можно описать двумя способами. Согласно одному из них, основным строительным элементом структуры являются бесконечные почти плоские цепи ($\text{--S}\text{--}\text{Hg}\text{--}\text{S}\text{--}$) $_\infty$ типа «+ + – –» (табл. 1, рис. 2). Цепи проходят через элементарную ячейку вблизи плоскостей $z = \pm 1/4$ и включают 8 из 12 атомов ртути и все 8 атомов серы элементарной ячейки. Остальные атомы ртути, образуя группировки $\text{S}\text{--}\text{Hg}\text{--}\text{S}$, связывают цепи между собой в трехмерный каркас $[\text{Hg}_3\text{Y}_2]^{2n+}$ с атомами галогена в его пустотах.³³ Кубическая симметрия (группа $I213$) делает три ориентации цепей эквивалентными.

В этой же работе³³ предлагается другой подход к описанию структуры $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, при котором выделяют тригонально-пирамидальные группы SHg_3 . Атомы серы распо-

Таблица 1. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики тройных халькогалогенидов ртути.

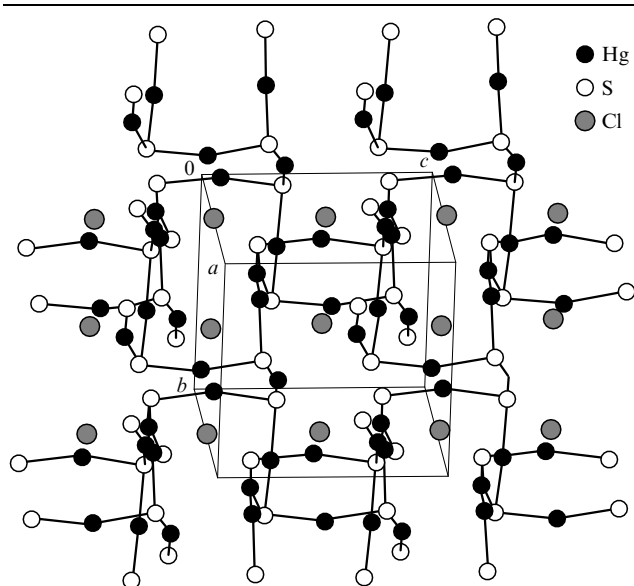
Соединение	Пр. гр. (<i>R</i> -фактор)	Параметры решетки		<i>Z</i>	$d_{изм},$ $d_{выч},$ г·см ^{−3}	Длины связей, Å ^a		Валентные углы, град ^a		Ссылки
		периоды, Å	угол β, град			Hg—Y	Hg—X	YHgY	HgYHg	
<i>Халькогалогениды состава 3:2:2</i>										
α-Hg ₃ S ₂ Cl ₂	<i>I</i> 2 ₁ 3 (0.065)	<i>a</i> = 8.940		4	6.74 6.90	2.42	2.86, 3.39	165.1	94.1	33
	<i>I</i> 2 ₁ 3 (0.08)	<i>a</i> = 8.949		4	6.895 6.827	2.45	2.87, 3.38	166	92	34
β-Hg ₃ S ₂ Cl ₂	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>n</i> (0.035)	<i>a</i> = 17.925		32	— 6.798	2.36–2.40	2.70–3.64	166.9–176.5	94.8–98.0	22
γ-Hg ₃ S ₂ Cl ₂ (политип 1)	<i>Pbmn</i> (0.135)	<i>a</i> = 9.328 <i>b</i> = 8.410 <i>c</i> = 4.541		2	6.83 6.814	2.37–2.44	2.67–3.55	157.8–176.0	94.0–96.0	35
γ-Hg ₃ S ₂ Cl ₂ (политип 2)	<i>A</i> 2 <i>mm</i> (0.213)	<i>a</i> = 4.664 <i>b</i> = 16.820 <i>c</i> = 9.081		4	6.83 6.814	2.37–2.44	2.67–3.55	157.8–176.0	94.0–96.0	35
γ-Hg ₃ S ₂ Cl ₂ (кеншуаит)	См. ^b —	<i>a</i> = 9.332 <i>b</i> = 16.820 <i>c</i> = 9.108		8	6.83 6.87	—	—	—	—	30
α-Hg ₃ S ₂ Br ₂	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.0535)	<i>a</i> = 17.996 <i>b</i> = 9.281 <i>c</i> = 10.289	116.4	8	— 7.110	2.384–2.416	2.848–3.706	162.4–176.5	95.8–98.5	23
β-Hg ₃ S ₂ Br ₂	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.086)	<i>a</i> = 17.273 <i>b</i> = 9.374 <i>c</i> = 9.473	89.78	8	— 7.13	2.24–2.69	2.64–3.39	137.8–180.0	84.4–109.3	23
Hg ₃ S ₂ I ₂	<i>Imma</i> (0.0449)	<i>a</i> = 9.799 <i>b</i> = 18.703 <i>c</i> = 9.462		8	— 7.045	2.399–2.423	—	160.8–169.9	99.11–99.50	24
Hg ₃ Se ₂ Cl ₂	<i>I</i> 2 ₁ 3 —	<i>a</i> = 9.06		4	—	2.51	2.90	167	92	12
Hg ₃ Se ₂ Br ₂	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.0517)	<i>a</i> = 17.529 <i>b</i> = 9.408 <i>c</i> = 9.775	89.51	8	— 7.577	2.496–2.536	2.815–3.305	159.2–180.0	92.9–94.6	36
Hg ₃ Se ₂ I ₂	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.0749)	<i>a</i> = 19.392 <i>b</i> = 9.652 <i>c</i> = 10.918	116.54	8	— 7.37	2.36–2.66	2.79–4.09	150.7–166.4	85.7–108.4	36
	<i>Imma</i> (0.0518)	<i>a</i> = 9.766 <i>b</i> = 19.381 <i>c</i> = 9.633		8	— 7.384	2.501–2.522	3.034–3.304	161.58–171.80	96.53–97.39	24
Hg ₃ Te ₂ Cl ₂	<i>I</i> 2 ₁ 3 —	<i>a</i> = 9.336		4	—	2.65	2.99	167	91	12
Hg ₃ Te ₂ Br ₂	<i>I</i> 2 ₁ 3 —	<i>a</i> = 9.54		4	—	2.64	3.08	167	91	12
Hg ₃ Te ₂ I ₂	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (0.076)	<i>a</i> = 14.22 <i>b</i> = 9.70 <i>c</i> = 14.34	79.9	8	—	2.648–2.702	2.981–3.499	155.23–180.0	89.75–97.60	37
	<i>Cc</i> (0.0483)	<i>a</i> = 14.276 <i>b</i> = 9.722 <i>c</i> = 14.382	100.11	8	— 7.508	2.57–2.77	2.99–3.97	180.0	88.3–100.0	38
Hg ₃ Te ₂ BrI	<i>C</i> 2 (0.1045)	<i>a</i> = 18.376 <i>b</i> = 9.587 <i>c</i> = 10.575	90.12	8	— 7.585	2.526–2.761	2.850–3.711 (Br) 3.270–3.838 (I)	—	88.7–100.2	39
Hg ₃ S ₂ F ₂	<i>I</i> 2 ₁ 3 —	<i>a</i> = 8.14		4	8.64 8.68	—	—	—	—	15
Hg ₃ Se ₂ F ₂	<i>I</i> 2 ₁ 3 —	<i>a</i> = 8.387		4	—	—	—	—	—	15
Hg ₃ S ₂ Br _{1.0} Cl _{0.5} I _{0.5}	<i>Pb</i> <i>nm</i> (0.0363)	<i>a</i> = 13.249 <i>b</i> = 13.259 <i>c</i> = 8.710		8	— 7.396	2.358–2.459	2.768–2.804 (Cl) 3.040–3.078 (Br) 3.259–3.304 (I)	140.9–172.9	95.95–104.91	40

Таблица 1 (окончание).

Соединение	Пр. гр. (<i>R</i> -фактор)	Параметры решетки		<i>Z</i>	$d_{изм.},$ $d_{выч.},$ г·см ^{−3}	Длины связей, Å ^a		Валентные углы, град ^a		Ссылки
		периоды, Å	угол β, град			Hg—Y	Hg—X	YHgY	HgYHg	
Халькогалогениды состава 3:2:2										
Hg ₃ S ₂ Cl _{1.0} I _{1.0}	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.0527)	<i>a</i> = 16.827 <i>b</i> = 9.117 <i>c</i> = 13.165	130.17	8	— 7.130	2.240–2.474	2.783–2.961 (Cl) 3.083–3.216 (I)	146.1–180.0	94.7–102.9	41
Hg ₃ S ₂ Cl _{1.5} Br _{0.5} (I)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.0528)	<i>a</i> = 16.841 <i>b</i> = 9.128 <i>c</i> = 9.435	90.08	8	— 6.952	2.372–2.484	2.703–2.801 (Cl) 3.070–3.099 (Cl, Br) ^c	158.42–180.0	93.06–96.21	42
Hg ₃ S ₂ Cl _{1.54} Br _{0.46} (II)	<i>Pm</i> $\bar{3}n$ (0.0282)	<i>a</i> = 18.0409		32	— 6.851	2.387–2.410	2.715–3.294 (Cl) 3.576 (Br) 2.884–3.448 (Cl, Br) ^c	166.0–176.1	95.4–96.6	42
Hg ₃ S ₂ Br _{1.5} Cl _{0.5} (III)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.0513)	<i>a</i> = 17.824 <i>b</i> = 9.238 <i>c</i> = 10.269	115.69	8	— 7.005	2.366–2.430	2.826–2.854 (Cl) 2.923–3.697 (Br)	163.0–176.3	96.3–97.6	43
Hg ₃ S ₂ Br _{1.5} Cl _{0.5} (IV)	<i>Pm</i> $\bar{3}n$ (0.0380)	<i>a</i> = 18.248		32	— 7.026	2.385–2.414	2.773–3.537 (Cl, Br) ^c 3.318–3.591 (Br)	165.2–175.0	95.7–96.5	43
Халькогалогениды состава 3:1:4										
Hg ₃ TeCl ₄	<i>Pbca</i> (0.0388)	<i>a</i> = 11.522 <i>b</i> = 12.140 <i>c</i> = 12.683		8	— 6.523	2.631–2.637	2.357–3.691	—	89.89–97.61	22
Hg ₃ TeBr ₄	<i>Pbca</i> (0.1181)	<i>a</i> = 12.360 <i>b</i> = 12.523 <i>c</i> = 12.868		8	— 7.00	2.62–2.71	2.64–3.49	—	81.85–99.07	23
Hg ₃ TeI ₄	<i>F</i> $\bar{4}3m$ (0.1181)	<i>a</i> = 6.244		—	7.03 —	—	2.704	—	—	44

^a Y = S, Se, Te; X = Cl, Br, I; ^b кристаллы ромбические, возможна одна из пяти пространственных групп: *Amm*, *A2mm*, *Am2m*, *Amm2*, *A222*; ^c позиция статистически занята атомами Cl и Br.

ложены на пространственной диагонали кубической ячейки, т.е. на оси 3, и координируют по три атома ртути на расстоянии Hg—S 2.42 Å. Эти три атома ртути образуют равно-

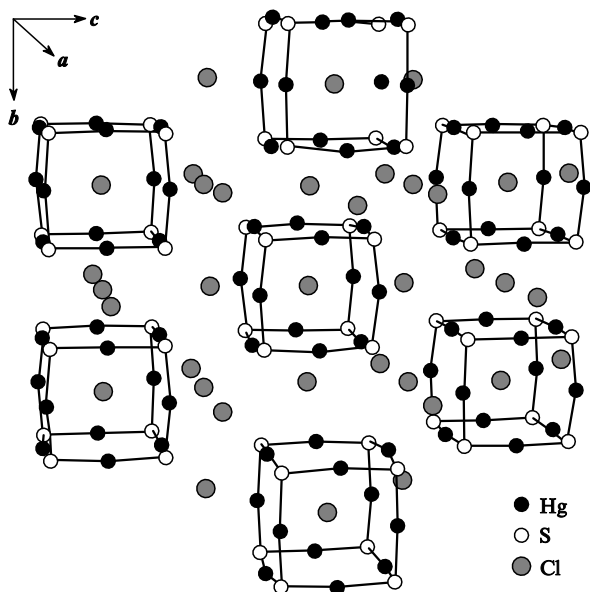
Рис. 2. Структура α-Hg₃S₂Cl₂ (кордериита).

сторонние треугольники с ребром 3.543 Å. Расстояние от центра такого треугольника до атома серы, образующего вершину пирамиды, равно 1.30 Å. Группы SHg₃ связываются общими атомами ртути в каркас. Большие пустоты в каркасе заняты атомами хлора. Величины расстояний Hg—Cl (2.87 Å) указывают на ионный характер связей.

В работе³⁴ дано более традиционное описание этой структуры: каждый атом Hg октаэдрически координирован двумя атомами S и четырьмя атомами Cl. Сильно искаженные октаэдры [HgY₂X₄] связаны друг с другом общими гранями.

Сведения о строении изоструктурных соединений семейства α-Hg₃Y₂X₂ (Y = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I),¹² кристаллизующихся в энантиоморфной федоровской группе *I*2₁3 с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке, приведены в табл. 1.

Для интерпретации межатомного взаимодействия в соединениях Hg₃S₂Cl₂, Hg₃S₂F₂, Hg₃Se₂Cl₂, Hg₃Te₂Cl₂ и Hg₃Te₂Br₂ проведен¹⁸ кристаллохимический анализ их структур. Авторы работы отмечают, что взаимодействие атомов ртути с атомами халькогенов преимущественно ковалентное. Валентные углы Hg—Y—Hg указывают на существенный вклад в химическую связь р-электронов халькогена (тригонально-пирамидальная координация), а углы Y—Hg—Y, близкие к 180°, характеризуют шестерную координацию ртути, атомы которой располагаются в искаженных октаэдрах [HgY₂X₄]. Рассчитав средние удельные объемы атомов по их эффективным радиусам, авторы получили

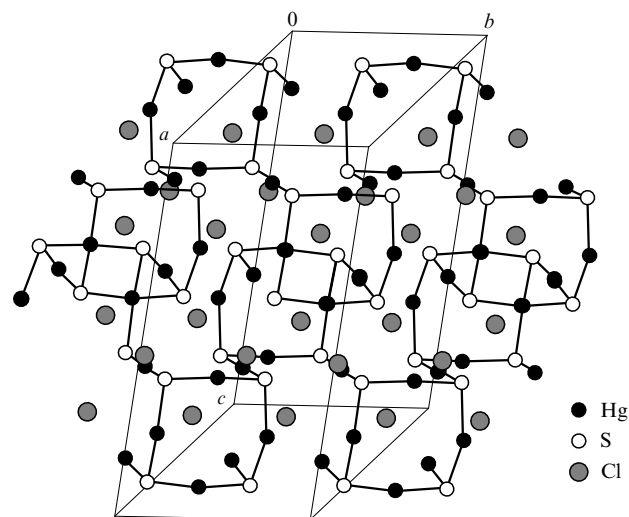
Рис. 3. Фрагмент структуры β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$.

плотность упаковки 65–71%, что свидетельствует в пользу организации структур по типу плотнейших упаковок, характерных для многих халькогенидов и галогенидов.

В кристаллической структуре β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ можно выделить ²² почти линейные группы $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$, которые образуют замкнутые изолированные кубы $[\text{Hg}_{12}\text{S}_8]$ с атомами S в вершинах (табл. 1, рис. 3). Атомы Cl располагаются как в центрах кубов, так и между ними. Анализ межатомных расстояний и углов показывает, что атомы серы координированы (как и в α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) тремя атомами ртути с образованием прочных ковалентно связанных тригонально-пирамидальных групп SHg_3 , которые могут считаться основным строительным элементом структуры. Замкнутые изолированные кубы $[\text{Hg}_{12}\text{S}_8]$ образованы соединением восьми групп SHg_3 . Интересно отметить, что в обеих кубических структурах (α - и β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) каждый атом серы расположен на пространственной диагонали кубической ячейки, т.е. на оси 3, и является точкой пересечения трех приблизительно перпендикулярных линейных групп $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$. Такие изолированные кубы встречаются и в других классах соединений, в частности, они аналогичны найденным ⁴⁵ в октаилесквиоксанах кубам $[\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ (являются их антиподом).

Структура γ -модификации $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ расшифрована ³⁵ как структура типа порядок–беспорядок, состоящая из разных поли типов с преобладанием блоков с симметрией $A2/m$ или $F2/m$. Кристаллы включают двумерные слои, которые построены из групп SHg_3 , связанных вершинами через атомы ртути, с образованием поликатионов состава $[\text{Hg}_3\text{S}_2^{2+}]_{\infty}$. Связи $\text{Hg}-\text{S}$ внутри этих слоев ковалентные, связи $\text{Hg}-\text{Cl}$ — ионные (табл. 1, рис. 4). Сравнивая строение поликатионных мотивов в α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ и γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, можно отметить, что в α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ эти группы имеют симметрию $3m$, и ковалентные связи $\text{Hg}-\text{S}$ образуют трехмерный каркас. В γ -модификации SHg_3 -группы искажены, и сеть ковалентных связей $\text{Hg}-\text{S}$ простирается только в двух направлениях. Каждая пара соседних слоев объединена системой связей $\text{Hg}-\text{S}$. Однако структура в целом объединена лишь за счет более слабых контактов $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$. Этим объясняется совершенная спайность по плоскости (100) кристаллов γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$.

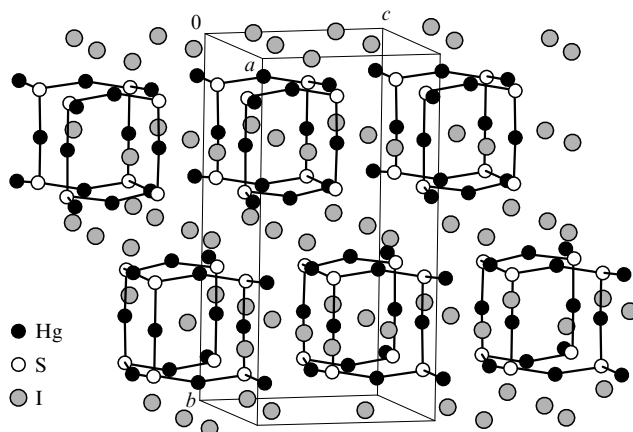
Получены и исследованы ²³ полиморфные модификации α - и β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$. Основным структурным фрагментом α -формы является почти не искаженная группа SHg_3 . Как и в

Рис. 4. Гофрированный слой состава $[\text{Hg}_3\text{S}_2^{2+}]_{\infty}$ с замкнутыми кольцами $[\text{S}_4\text{Hg}_4]$ в структуре γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$.

β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, восемь таких групп, связанных атомами ртути, формируют главный структурный элемент — замкнутый изолированный куб $[\text{Hg}_{12}\text{S}_8]$ с атомами S в вершинах. Атомы Br располагаются как в центрах таких кубов, так между ними.

Моноклинная форма β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ (см. ²³) изоструктурна $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$.³⁶ Дифрактограммы соединений $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$, γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ и β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ очень близки.²³ Кристаллическая структура соединения γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ неизвестна.

Описаны ²⁴ кристаллические структуры изотипных соединений $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ и $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$. Атомы ртути ковалентно связаны с двумя атомами халькогена, среднее расстояние $\text{Hg}-\text{Y}$ составляет 2.411 Å для $\text{Y} = \text{S}$ и 2.512 Å для $\text{Y} = \text{Se}$. Углы $\text{Y}-\text{Hg}-\text{Y}$ находятся в пределах 160.8–163.9° для $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ и 161.48–171.78° для $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$. Атомы ртути и халькогенов образуют цепи $\text{Hg}-\text{Y}$ со средними значениями углов $\text{Hg}-\text{Y}-\text{Hg}$ 99.3° для $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ и 96.9° для $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$. Цепи $\text{Hg}-\text{Y}$ тянутся попарно параллельно друг другу вдоль оси a и связаны друг с другом атомами ртути, образуя ступенчатые ленты (рис. 5). Поскольку степень окисления трехкоординированного атома халькогена в YHg_3 -группе составляет 2–, эти одномерные поликатионные ленты могут быть пред-

Рис. 5. Ступенчатые поликатионные ленты типа $[\text{Hg}_3\text{Y}_2^{2+}]_{\infty}$ из замкнутых колец $[\text{S}_4\text{Hg}_4]$ вдоль направления $[100]$ в структуре $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$.

ставлены формулой $[\text{Hg}_3\text{Y}_2^{2+}]_\infty$. Ионный характер структур подчеркивают расстояния $\text{Hg}-\text{I}$, превышающие 3 Å. Иодид-ионы локализованы как внутри, так и между катионными лентами. Таким образом, в структурах $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ и $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$ обнаружен новый тип расположения тригональных YHg_3 -групп для соединений семейства $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Работа³⁶ посвящена синтезу и исследованию селеногалогенидов $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ и $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$. Первое соединение оказалось изоструктурным $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$. Каждый атом ртути ковалентно связан с двумя атомами селена, а каждый атом селена — с тремя атомами ртути с образованием групп SeHg_3 (см. табл. 1). Эти группы связаны Hg-вершинами так, что формируются гофрированные слои $[\text{Hg}_{12}\text{Se}_8]_\infty$. В каждом слое большая часть (5/6) связей $\text{Hg}-\text{Se}$ образует замкнутые кольца $[\text{Hg}_4\text{Se}_4]$ в двух ориентациях, а остальные связи объединяют эти кольца в слои мостиками $\text{Hg}-\text{Se}-\text{Hg}$. Атомы Br расположены внутри и между слоями $[\text{Hg}_{12}\text{Se}_8]_\infty$. Аналогичные гофрированные слои присутствуют в структуре $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$.³⁵

Структуру $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$ авторы работы³⁶ отнесли к типу $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ с изолированными замкнутыми кубами $[\text{Hg}_{12}\text{Se}_8]$ с атомами Se в вершинах. Атомы I располагаются как в центрах таких кубов, так и между ними. Следует отметить, что эти данные противоречат результатам работы²⁴.

Структура соединения $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$ изучена в работах^{36,37}. В ее элементарной ячейке атомы Hg занимают позиции 1, $\bar{1}$ и 2. При этом координационный полиэдр атома Hg , находящегося в центре симметрии, можно описать как искаженный октаэдр с четырьмя относительно длинными расстояниями $\text{Hg}-\text{I}$ (3.425–3.499 Å) и двумя короткими расстояниями $\text{Hg}-\text{Te}$ (2.648 Å, угол TeHgTe 180°). В то же время атом Hg , расположенный на оси 2, окружен двумя атомами Te на расстояниях $\text{Hg}-\text{Te}$ 2.678 Å и двумя атомами I на более удаленных расстояниях ($(\text{Hg}-\text{I})_{\text{ср}}$ 3.093 Å, углы TeHgTe 157.80°, IHgI 100.99°). Таким образом, этот кристаллографически независимый атом ртути имеет тетраэдрически искаженную координацию «качелей». Самое короткое расстояние $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ равно 3.782 Å. Кристаллохимический анализ показал, что в структуре $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$ реализован весьма сложный каркас из связей $\text{Hg}-\text{Te}$. Он построен из фрагментов $[\text{Te}_3\text{Hg}_{12}]$, которые представляют собой два кольца $[\text{Te}_4\text{Hg}_4]$, связанных осью второго порядка, параллельной плоскости колец, и связью $\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}$. Эти фрагменты образуют коленчатую цепочку, которая отличается от цепочки $[\text{Y}_4\text{Hg}_6]_\infty$ тем, что в ней замкнута только половина колец, а разорванные кольца создают связи с соседними трансляционно равными цепочками. В результате образуется каркас с неравномерным распределением связей: 2/3 связей $\text{Hg}-\text{Te}$ образуют замкнутые кольца $[\text{Te}_4\text{Hg}_4]$ одинаковой ориентации, а 1/3 связей соединяют эти кольца друг с другом мостиками $\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}$ (рис. 6). Принципиальное отличие структуры $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$ от остальных известных структур халькогалогенидов ртути заключается в том, что восьмичленные кольца $[\text{Te}_4\text{Hg}_4]$ в ней не имеют общих ребер с соседними кольцами, как это характерно для ленточных и слоистых $\text{Hg}-\text{Y}$ -мотивов. Все четыре связи $\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}$, отходящие от кольца, мостиковые и соединяют его с четырьмя соседними кольцами на разных уровнях.

В работе³⁹ описана структура $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$, принадлежащая к структурному типу $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ ($\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$). Из-за наличия атомов двух разных галогенов морфотропный переход $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$ сопровождается понижением симметрии структуры (пр. гр. $C2/m \rightarrow C2$) с приблизительно одинаковыми параметрами ячейки и упорядоченным замещением половины ионов брома на иод.

В природе сульфогалогениды ртути встречаются редко. Известно несколько минералов из трехкомпонентной систе-

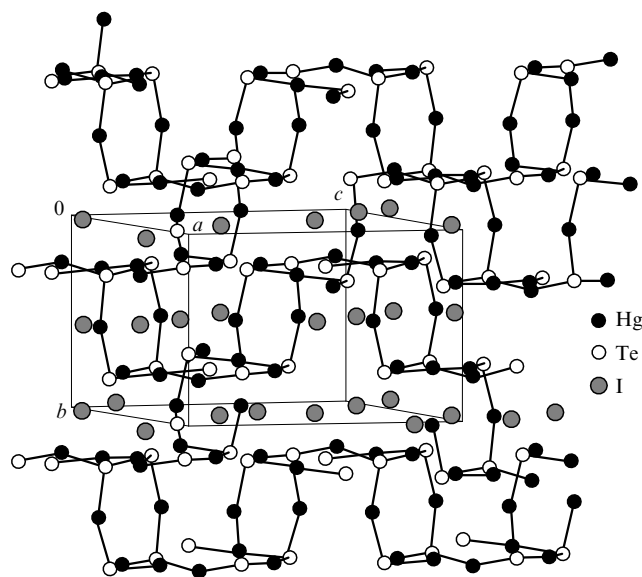


Рис. 6. Сложный каркас из связей $\text{Hg}-\text{Te}$ в структуре $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$.

мы $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2-\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2-\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$, которые имеют связанные между собой структуры. Один из них (кордероит) уже упоминался в начале раздела II.2.a.

Проведено рентгеноструктурное исследование⁴⁰ синтетического аналога природного халькогалогенида ртути — минерала гречищевита $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})_2$.²⁸ В соответствии с уточненной формулой $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_{1.0}\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ каждый из атомов Hg связан с двумя атомами серы. Как и в других структурах халькогалогенидов ртути состава $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$, в этом соединении присутствуют ковалентно связанные группировки $\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$ и SHg_3 -группы, образующие в совокупности структурный мотив. Необходимо отметить значительное отклонение некоторых углов SHgS (141.8 и 140.9°) от линейности, характерной для соединений двухвалентной ртути.¹ Атомы галогенов локализованы между зигзагообразными цепями. Восьмичленные кольца $[\text{Hg}_4\text{S}_4]$, образованные SHg_3 -группами, связаны между собой в бесконечные коленчатые ленты, проходящие вдоль направления $[001]$. Как упоминалось выше, аналогичное строение поликатионного мотива найдено²⁴ в соединениях $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ и $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$, однако в этих структурах все ленты трансляционно эквивалентны, тогда как в $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_{1.0}\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ они связаны центром симметрии и осью 2₁. Это различие позволяет считать структуру аналога гречищевита новым структурным типом (рис. 7).

Природный сульфогалогенид ртути радткеит $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{ClI}$ описан²⁹ как новый минерал в 1991 г. В дальнейшем был синтезирован аналог этого минерала $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{1.00}\text{I}_{1.00}$ и определена его кристаллическая структура.⁴¹ Как и в случае $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_{1.0}\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$,⁴⁰ наблюдается существенное отклонение группы SHgS от линейности (см. табл. 1). Группы SHg_3 образуют гофрированные слои $[\text{Hg}_{12}\text{S}_8]_\infty$, подобные слоям в структурах $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$,³⁵ $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$,²³ $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$.³⁶ Плоскости этих слоев совпадают с плоскостью совершенной слоистости кристаллов.

Из-за отсутствия пригодных монокристаллов изоструктурные минералы $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_m\text{Br}_n$ ($m+n=2$; $m>n$ — лаврентьевит, $m<n$ — арзакит)^{26,27} не изучались методом РСА. Попытки синтезировать эти минералы привели к получению новых сульфогалогенидов ртути составов $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{1.5}\text{Br}_{0.5}$ (I), $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{1.54}\text{Br}_{0.46}$ (II)⁴² и $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$ (III, IV),⁴³ структуры которых изучены методом РСА (см. табл. 1).

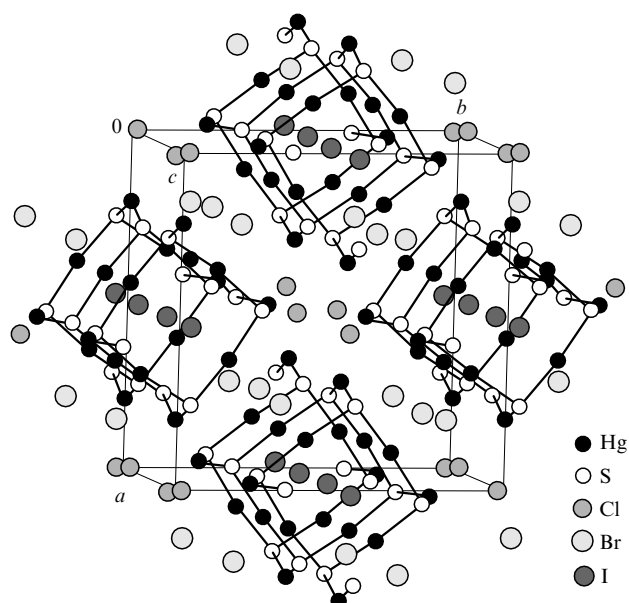


Рис. 7. Колеччатые ленты из замкнутых колец $[S_4Hg_4]$ вдоль направления $[001]$ в структуре синтетического аналога гречишевита $Hg_3S_2Br_{1.0}Cl_{0.5}I_{0.5}$.

Соединение I изоструктурно синтетическим γ - $Hg_3S_2Cl_2$, β - $Hg_3S_2Br_2$, $Hg_3Se_2Br_2$ и аналогу минерала радткеита Hg_3S_2ClI . Часть позиций галогенов в структуре заняты атомами Cl и Br статистически.

Соединение II изоструктурно β - $Hg_3S_2Cl_2$ с увеличенным параметром a , что связано с вхождением в его состав атомов брома. Моноклинная модификация III изоструктурна синтетическому соединению α - $Hg_3S_2Br_2$, а кубическая модификация IV — синтетическому β - $Hg_3S_2Cl_2$. В последней структуре 64 атома Br расположены в узлах подрешетки с параметром $a/4$, а восемь групп $[Hg_4S_8]$ воспроизводят структурный тип β -W: они расположены в вершинах и в центре элементарной ячейки и по две на каждой из граней.

б. Халькогалогениды ртути состава 3:1:4

Соединения состава Hg_3TeCl_4 и Hg_3TeBr_4 , найденные в системах $HgTe-HgCl_2$ (см.²²) и $HgTe-HgBr_2$,²³ изотипны (см. табл. 1). Обе структуры Hg_3TeX_4 ($X = Cl, Br$) слоистые, с укладкой гофрированных слоев приблизительно параллельно плоскости xz элементарной ячейки, благодаря чему кристаллы этих соединений проявляют совершенную спайность по плоскости (010). Сдвоенные слои, перпендикулярные оси y , содержат атомы галогена, теллура и ртути и псевдотригональные пирамиды $TeHg_3$, подобные группам SHg_3 в описанных выше халькогалогенидах $Hg_3Y_2X_2$. Изолированные $TeHg_3$ -группы размещаются таким образом, что два атома ртути находятся в одном слое с атомом теллура, а третий — в соседнем слое (рис. 8), внося ковалентный вклад в преимущественно ионные связи между атомами внутри сдвоенного слоя. Благодаря изменению состава соединений $TeHg_3$ -группы искажены немного сильнее, чем YHg_3 -группы в структурах $Hg_3Y_2X_2$ ($Y = S, Se, Te; X = Cl, Br, I$); разброс значений валентных углов $HgYHg$ увеличивается от 3° (для $Hg_3S_2Cl_2$) до 7° (для Hg_3TeCl_4).

При изучении системы $HgTe-HgI_2$ было получено соединение Hg_3TeI_4 и сделана попытка определить его структуру методом порошковой рентгенографии.⁴⁴ По данным авторов, структура соединения подобна структуре сфалерита (ZnS) со статистическим заполнением позиций всех атомов и может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка

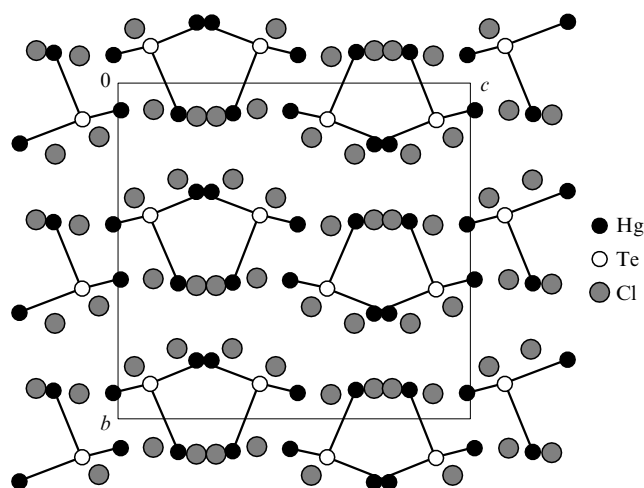


Рис. 8. Проекция структуры Hg_3TeCl_4 на плоскость (100).

анионов со статистическим заполнением тетраэдрических пустот атомами ртути (см. табл. 1). По предположению авторов исследования, упорядоченная модель строения Hg_3TeI_4 содержит фрагменты структуры красного HgI_2 , которые связаны цепями из тетраэдров HgX_4 ($X = Te, I$), построенных по типу структуры SiS_2 .

3. Получение и кристаллическое строение четверных халькогалогенидов ртути

а. Синтез и кристаллические структуры соединений $MHgYX$ ($M = Cu, Ag; Y = S, Se; X = Cl, Br, I$)

Хорошо известно, что галогениды серебра и меди — катионные проводники. В связи с этим в последние годы активно изучались соединения семейства $MHgYX$ ($M = Cu, Ag; Y = S, Se; X = Cl, Br, I$). Основные способы их получения делятся на два типа: а) твердофазные реакции стехиометрических количеств исходных бинарных компонентов MX и HgY в запаянных кварцевых ампулах с нагреванием до требуемых температур в течение определенного времени; б) гидротермальные реакции исходных бинарных компонентов MX и HgY в концентрированных или разбавленных растворах HCl , HBr или HI в качестве растворителя в запаянных стеклянных ампулах при определенных температурах.

Основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики соединений $MHgYX$ приведены в табл. 2.

Соединения $CuHgSCl$ и $CuHgSBr$ изоструктурны. Рентгеноструктурное исследование их ромбических монокристаллов показало,⁴⁶ что структуры обоих соединений содержат плоские колеччатые цепи $-S-Hg-S-$, которые связаны в каркас парами сильно искаженных $[CuS_2X_2]$ -тетраэдров, объединенных общим ребром $X-X$ (рис. 9). Координационный полиэдр атомов ртути дополняется до искаженного октаэдра атомами галогена. Координационный полиэдр атомов меди — сильно искаженный тетраэдр $[CuS_2X_2]$, в котором атом меди занимает удаленную от центра позицию (см. табл. 2). При 323 K соединения $CuHgSBr$ переходит в другую ромбическую фазу с вдвое уменьшенным параметром b . Кристаллические структуры $CuHgSBr$ (при 358 K) и β - $AgHgSI$ (см.⁵⁰) практически совпадают, если у первой поменять местами оси y и z .

Исследование строения соединения состава $CuHgSI$ было проведено независимо двумя группами ученых: методом Ритвельда⁴⁸ и методом монокристалльного PCA.⁴⁷ В структуре выделяются зигзагообразные цепи $-I-Cu-I-$ и $-S-Hg-S-$, расположенные вдоль оси c (рис. 10). Атомы

Таблица 2. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики четверных халькогалогенидов ртути.

Соединение	Пр. гр. (<i>R</i> -фактор)	Параметры решетки, Å	<i>Z</i>	<i>d</i> _{выч.} , г · см ^{−3}	Длины связей, Å ^a				Валентные углы, град ^a						Ссылки
					Hg – Y	M – Y	Hg – X	M – X	YHgY	HgYHg	YMY	XHgX	XXM	XYM	
Халькогалогениды с соотношением катионов и анионов 1 : 1															
CuHgSCl	<i>Pbam</i> (0.049)	<i>a</i> = 9.84 <i>b</i> = 17.75 <i>c</i> = 4.09	8	6.16	2.362 – 2.369	2.258 – 2.281	2.955 – 3.091	2.273 – 2.559	172.4 – 172.5	96.0 – 96.6	—	87.75	—	101.79 – 114.78	46
CuHgSBr (295 K)	<i>Pbam</i> (0.032)	<i>a</i> = 10.03 <i>b</i> = 18.33 <i>c</i> = 4.124	8	6.58	2.369 – 2.371	2.266 – 2.282	3.051 – 3.192	2.412 – 2.787	171.6 – 175.2	97.4 – 97.9	—	85.06	—	98.54 – 114.16	46
CuHgSBr (358 K)	<i>Pmam</i> (0.068)	<i>a</i> = 10.092 <i>b</i> = 9.184 <i>c</i> = 4.138	4	6.57	2.361 – 2.367	2.284	3.061 – 3.265	2.430 – 2.931	171.4 – 180.0	97.9	—	85.07	97.6	—	46
CuHgSI	<i>Pna2</i> ₁ —	<i>a</i> = 7.183 <i>b</i> = 8.343 <i>c</i> = 6.989	4	—	2.359 – 2.369	2.311 – 2.322	3.212 – 3.999	2.633 – 2.743	153.8	98.8	—	—	106.5	103.8 – 116.0	47
	<i>Pna2</i> ₁ (0.0416)	<i>a</i> = 7.1748 <i>b</i> = 8.3356 <i>c</i> = 6.9855	4	—	2.373	2.324	3.213	2.649	153.45	—	114.70	78.78	108.70	—	48
CuHg ₂ S ₂ I	<i>Cmc2</i> ₁ —	<i>a</i> = 12.618 <i>b</i> = 7.224 <i>c</i> = 6.937	4	—	2.374	2.368 – 2.417 ^b	3.214 – 4.034	3.089 ^b	—	—	113.4 – 125.8 ^b	—	—	92.8 – 106.6 ^b	47
CuHgSeCl (см. ^с)	<i>Pbam</i> (0.071)	<i>a</i> = 6.9444 <i>b</i> = 12.7561 <i>c</i> = 4.2526	4	—	2.477 – 2.486	2.379	3.105 – 3.270	2.268 – 2.882	171.31	89.14	126.74	—	—	98.05 – 114.82	49
CuHgSeBr	<i>Pmma</i> (0.0591)	<i>a</i> = 10.201 <i>b</i> = 4.312 <i>c</i> = 9.256	4	—	2.462 – 2.475	2.392	3.073 – 3.358	2.434 – 2.787	173.02 – 180.0	—	128.7	—	—	109.52	50
AgHgSBr	<i>Pmma</i> (0.0547)	<i>a</i> = 9.648 <i>b</i> = 4.661 <i>c</i> = 9.426	4	—	2.354 – 2.363	2.498	3.092 – 3.357	2.679 – 3.109	171.4 – 180.0	—	137.80	—	—	109.23	50
α-AgHgSI	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁ —	<i>a</i> = 7.075 <i>b</i> = 7.732 <i>c</i> = 8.475	4	—	2.351	2.561 – 2.635	3.482 – 3.745	2.748 – 2.982	172.5	98.1	—	—	115.24	94.7 – 130.4	51
β-AgHgSI	<i>Pmma</i> —	<i>a</i> = 10.159 <i>b</i> = 4.648 <i>c</i> = 9.849	4	—	2.376	2.535	3.268 – 3.453	2.802 – 3.209	171.4 – 180.0	—	132.9	—	—	112.4	50
Ag ₂ HgSI ₂	<i>Cmc2</i> ₁ (0.0567)	<i>a</i> = 13.834 <i>b</i> = 7.470 <i>c</i> = 7.103	4	6.35	2.38 – 2.52	2.52	3.375 – 3.590	2.778 – 2.950	175.5	93.1	—	—	103.1 – 110.5	100.0 – 130.7	52

Таблица 2 (окончание).

Соединение	Пр. гр. (<i>R</i> -фактор)	Параметры решетки, Å	<i>Z</i>	<i>d</i> _{выч.} , г·см ^{−3}	Длины связей, Å ^a				Валентные углы, град ^a						Ссылки
					Hg—Y	M—Y	Hg—X	M—X	YHgY	HgYHg	YMY	XHgX	XMx	XMY	
Халькогалогениды с соотношением катионов и анионов 3:4															
Hg ₂ SnS ₂ Br ₂ (см. ^d)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (0.0543)	<i>a</i> = 9.356 <i>b</i> = 8.028 <i>c</i> = 10.630	4	6.352	2.345– 2.369	2.909– 2.921	—	2.840– 2.966	171.5– 173.5	86.8– 105.0	—	—	—	—	53
Hg ₂ PbS ₂ I ₂	<i>P</i> 4/ <i>mbm</i> (0.039)	<i>a</i> = 13.501 <i>c</i> = 4.593	4	7.349	2.382– 2.386	2.989	3.301– 3.441	3.427– 4.385	171.06	98.84	73.71– 100.4	—	—	—	54
Природные халькогалогениды															
Hg _{4.6} Ag _{4.4} S _{4.6} · (Cl ₂ Br _{0.8} I _{1.6}) (перрудит)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (0.100)	<i>a</i> = 17.430 <i>b</i> = 12.240 <i>c</i> = 4.350	2	6.60	2.29– 2.43	2.46– 2.78	3.13– 3.47	2.74– 3.03	173.0– 176.0	96.0– 102.0	92.0 140.0	—	—	—	55
HgAgS(Cl,Br,I) (капгароннит)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (0.170)	<i>a</i> = 6.803 <i>b</i> = 12.870 <i>c</i> = 4.528	4	6.43	2.40– 2.49	2.44– 2.61	2.90– 3.34	2.71– 3.05	—	—	—	—	—	—	56
HgAgS(Cl,Br) (илтисит)	<i>P</i> 6 ₂ —	<i>a</i> = 8.234 <i>c</i> = 19.381	12	6.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57

^a M = Cu, Ag, Sn, Pb; Y = S, Se; X = Cl, Br, I; ^b позиция занята атомами Cu и Hg в соотношении 0.53 : 0.47; ^c расстояние Cl—Cl 3.738 Å; ^d β = 102.68°; углы HgSSn 95.7–113.9°.

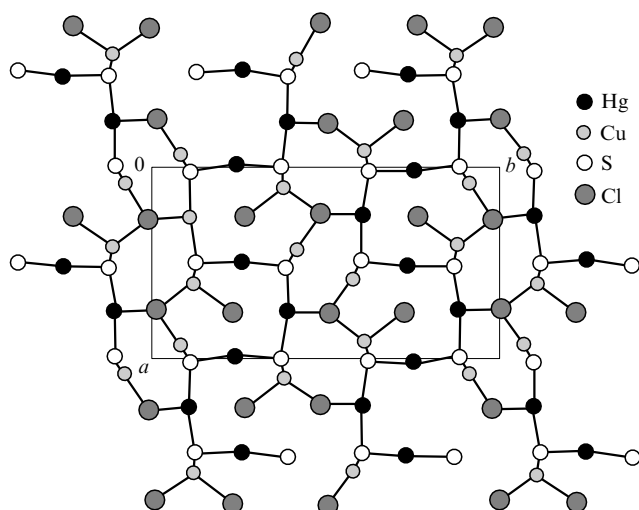


Рис. 9. Проекция структуры CuHgSbCl на плоскость (001).

меди тетраэдрически координированы атомами S и I, тогда как ртуть координирована линейно (см. табл. 2). Структура CuHgSI напоминает структуры CuHgSbCl и CuHgSbBr, но в последних форма цепей $-S-Hg-S-$ искажена по сравнению с таковой в CuHgSI.

При изучении системы CuCl–HgSe было получено и исследовано соединение CuHgSeCl.⁴⁹ Структура его представляет собой каркас, построенный из цепей $-Se-Hg-Se-$ вдоль направления [100]. Две цепи, связанные трансляцией c , объединяются искаженными $[CuSe_2Cl_2]$ -тетраэдрами, которые построены из двух атомов Se, принадлежащих двум различным цепям, и двух атомов Cl. В таком тетраэдре атом меди находится в очень удаленной от центра позиции. Пары тетраэдров, связанных ребром Cl–Cl, объединяют в каркас цепи $-Se-Hg-Se-$, лежащие в плоскости xy . Гео-

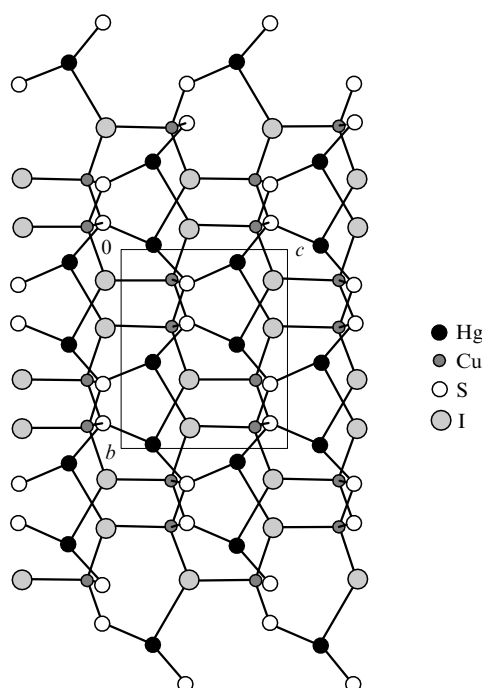


Рис. 10. Проекция структуры CuHgSI на плоскость (100).

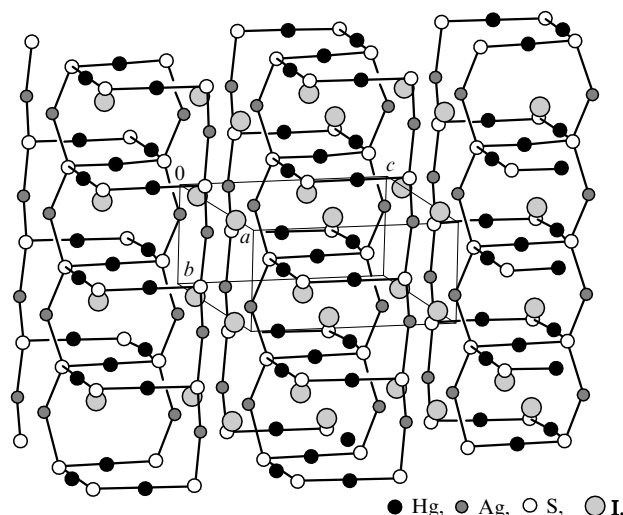


Рис. 11. Гофрированные слои, образованные связями Hg–S и Ag–S, в структуре β -AgHgSI.

метрия цепей $-Se-Hg-Se-$ в CuHgSeCl отличается от геометрии цепей $-S-Hg-S-$ в $MHgSX$ ($M = Cu, Ag$; $X = Cl, Br, I$).⁵⁸ Цепи $-Se-Hg-Se-$ похожи на цепи в HgO, $Hg(OH)_4Br$ и Hg_2O_2NaI , описанные Ауривиллиус¹ как зигзагообразные (тип «+ – + –»), тогда как цепи в CuHgSbCl по этой классификации относятся к типу «+ + – –» (коленчатые).

Синтез и строение изоструктурных халькогалогенидов CuHgSeBr, AgHgSbBr и β -AgHgSI описаны в работе⁵⁰. Структуры этих соединений содержат гофрированные слои из коленчатых цепочек с ковалентными связями Hg–Y. Эти цепочки объединены в каркас парами сильно искаженных $M[Y_2X_2]$ -тетраэдров, связанных ребрами X–X (табл. 2, рис. 11).

Недавно получена⁵¹ новая фаза α -AgHgSI, структура которой основана на искаженной гексагональной плотнейшей упаковке из атомов серы и иода. Четверть тетраэдрических пустот структуры занята атомами серебра, а половина октаэдрических пустот — атомами ртути. Как и в других соединениях двухвалентной ртути, ее атомы связаны с двумя атомами серы. Цепи $-S-Hg-S-$ («+ – + –»), расположенные в направлении [100], объединены в каркас парами искаженных, связанных ребром I–I тетраэдров $[AgS_2I_2]$ (рис. 12). Каждый тетраэдр содержит два атома S, принадле-

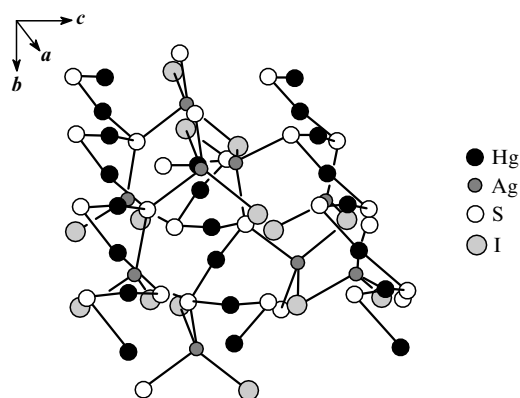
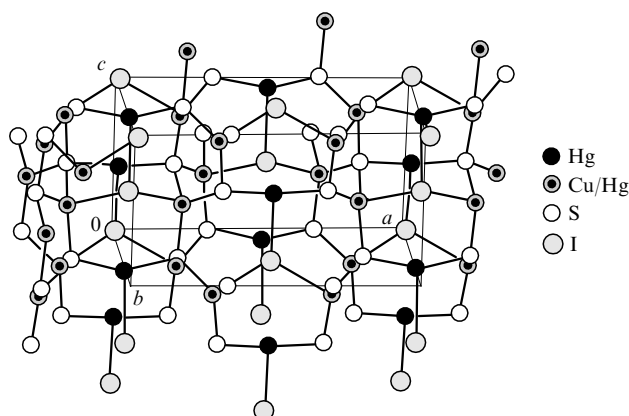


Рис. 12. Фрагмент структуры α -AgHgSI.

Рис. 13. Структура $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$.

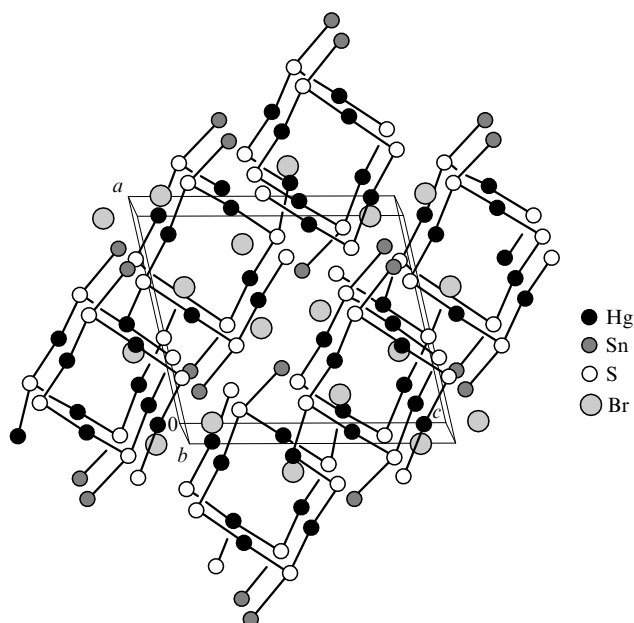
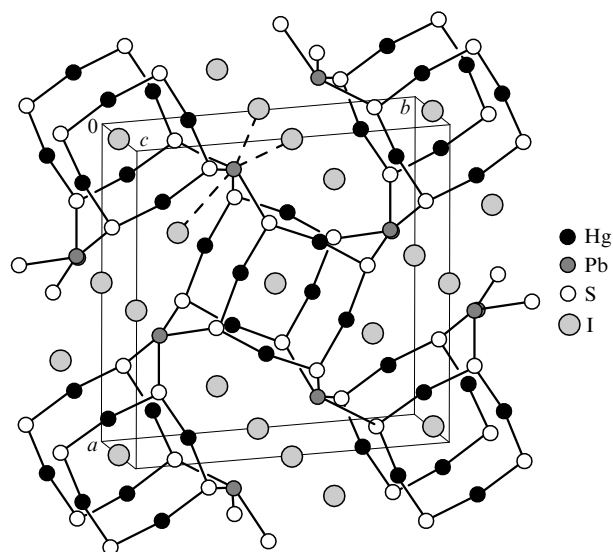
жащих двум различным цепям, и два атома I. Высокотемпературная модификация $\alpha\text{-AgHgSI}$ получена из $\beta\text{-AgHgSI}$ при 273°C .

В заключение этого раздела рассмотрим два соединения, которые формально не входят в семейство MHgYX , однако соотношение катионов и анионов в них также составляет 1 : 1. Кристаллические структуры $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ (см.⁴⁷) и Ag_2HgSI_2 (см.⁵²) подобны. Каждый атом ртути линейно координирован двумя атомами серы (см. табл. 2). В структурах этих соединений плоские (в yz -плоскостях) зигзагообразные цепи $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ тянутся вдоль оси c (рис. 13). Координация атомов Hg дополняется атомами I до искаженного октаэдра. В структуре $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ позиция одного из катионов статистически занята атомами ртути и меди в соотношении 0.47 : 0.53. Катион Hg/Cu имеет искаженно-тетраэдрическое окружение из трех атомов S и атома I. Связанные через общие вершины $[(\text{Hg,Cu})\text{S}_3\text{I}]$ -тетраэдры объединяют цепи $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ в каркас. В структуре $\text{AgHg}_2\text{S}_2\text{I}$ атомы серебра окружены тремя атомами I и одним атомом S: они образуют искаженные тетраэдры, которые своими S-вершинами объединяют цепи $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ в каркас.

б. Четверные халькогалогениды ртути с соотношением катионов и анионов 3 : 4

В работе⁵³ описано строение соединения $\text{Hg}_2\text{SnS}_2\text{Br}_2$, полученного твердофазной реакцией между HgS и SnBr_2 . Спиральные цепи $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ почти квадратного сечения, расположенные в направлении $[010]$, упакованы в тетрагональную структуру с образованием полостей, в которых располагаются Sn_2Br_4 -фрагменты (рис. 14). Координация атомов Hg искаженно-октаэдрическая (два атома S и четыре атома Br, см. табл. 2).

В результате изучения четверных систем, включающих элементы 12, 14, 16 и 17 групп, в системе $\text{HgS}-\text{PbI}_2$ было получено и исследовано⁵⁴ соединение $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ (см. табл. 2). В его структуре атом Hg образует две ковалентные связи с атомами S; четыре более длинные связи $\text{Hg}-\text{I}$ дополняют его координационное окружение до искаженно-октаэдрического. Координационный полиэдр атома Pb можно описать как одношапочную тригональную призму, образованную четырьмя атомами S и тремя атомами I. В свою очередь атомы S тетраэдрически координированы двумя атомами Hg и двумя атомами Pb. Структура построена из плоских колец $[\text{Hg}_4\text{S}_4]$, упакованных в колонки вдоль направления $[001]$. Колонки связаны атомами Pb, координированными четырьмя атомами S из четырех $[\text{Hg}_4\text{S}_4]$ -колец двух соседних

Рис. 14. Спиральные цепи $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ вдоль направления $[010]$ в структуре $\text{Hg}_2\text{SnS}_2\text{Br}_2$.Рис. 15. Колонки $[\text{Hg}_4\text{S}_4]$ -колец, связанных через атомы Pb, в структуре $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$. Пунктиром показаны связи $\text{Pb}-\text{I}$, дополняющие координационное окружение атома Pb до одношапочной тригональной призмы.

колонок, с образованием каркаса, пустоты которого заполнены атомами иода (рис. 15).

По мнению авторов работы⁵⁴, соединение $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ является производным циннабарита ($\alpha\text{-HgS}$) (см. рис. 1), построенного из спиральных цепей $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$.¹ При замещении в циннабарите иона S^{2-} на два иона I^- образуется $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$,²⁴ в котором эти цепи связаны Hg-мостиками. Координационное число атомов серы возрастает до трех. Соединение $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ является производным фазы $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ при замещении одной трети ионов Hg^{2+} на Pb^{2+} , при этом координация атомов серы становится тетраэдрической (2 Pb и 2 Hg).

в. Природные четверные халькогалогениды ртути

В настоящее время известны три редких минерала — перрудит, капгароннит и илтисит, — относящихся к четверным сульфогалогенидам ртути. В состав перрудита и капгароннита входят три галогена (Cl, Br, I); в природных тройных сульфогалогенидах ртути эти три галогена вместе присутствуют только в гречищевите.²⁸

В структуре перрудита $\text{Hg}_5\text{Ag}_4\text{S}_5(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_4$ атомы ртути ковалентно связаны с двумя атомами серы, образуя своеобразные коленчатые цепи, расположенные вдоль оси b .⁵⁵ Координация атомов ртути дополняется до искаженно-октаэдрической атомами галогенов X, причем позиции галогенов заняты статистически атомами Cl, Br и I. Атомы серебра одного сорта тетраэдрически координированы тремя атомами S и одним атомом X ($\text{Ag}-\text{S}$ 2.46–2.78 Å, $\text{Ag}-\text{X}$ 2.99 Å), в то время как атомы другого сорта тетраэдрически координированы тремя атомами X и одним атомом S ($\text{Ag}-\text{S}$ 2.66 Å, $\text{Ag}-\text{X}$ 2.59–3.03 Å). Тетраэдры $[\text{Ag}(\text{S}, \text{X})_4]$ объединяют цепи $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ в каркас (рис. 16). При уточнении структуры обнаружено изоморфное взаимное замещение атомов галогенов, а также части атомов серы на атомы хлора и части атомов ртути на атомы серебра. Окончательная формула минерала — $\text{Hg}_{4.6}\text{Ag}_{4.4}\text{S}_{4.6}\text{Cl}_{2.0}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{1.6}$.

Капгароннит — минерал с формулой $\text{HgAgS}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$. В отличие от каркасной структуры перрудита, в его структуре зигзагообразные цепи $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ (тип «+ – + –») объединены парами связанных ребрами $[\text{AgS}_2\text{X}_2]$ -тетраэдров в слои, параллельные плоскости (010) (рис. 17).⁵⁶ Атомы ртути в цепях линейно связаны с двумя атомами S, координация Hg дополняется атомами X до октаэдрической. Атом Ag тетраэдрически координирован двумя атомами S и двумя атомами X.

Опубликованы⁵⁷ данные о гексагональном полиморфе ромбического капгароннита — илтисите $\text{HgAgS}(\text{Cl}, \text{Br})$, кристаллическая структура которого неизвестна.

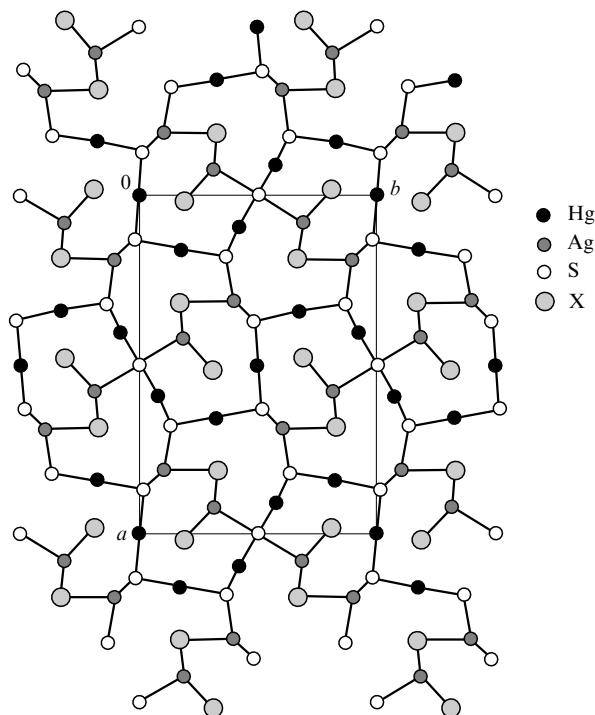


Рис. 16. Проекция структуры перрудита $\text{Hg}_5\text{Ag}_4\text{S}_5\text{X}_4$ (X = Cl, Br, I) на плоскость (001).

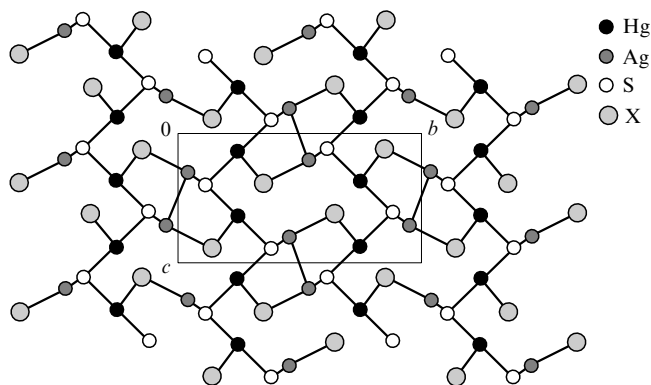


Рис. 17. Проекция структуры капгаронита HgAgSX (X = Cl, Br, I) на плоскость (100).

Основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики природных четверных халькогалогенидов ртути приведены в табл. 2.

III. Оксогалогениды двухвалентной ртути

Среди бинарных оксидов ртути хорошо известны две формы: желтая ромбическая (в природе минерал монтроидит) и красная гексагональная.

При исследовании полиморфизма HgO под давлением обнаружено,⁵⁹ что при 35 ГПа образуются черные поликристаллы тетрагональной симметрии (дифракционная группа $4/mmm$). Авторы работы указывают, что в кристаллической структуре сохраняются цепочки состава $-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-$, т.е. резкой перестройки кристаллической решетки не происходит.

Опубликованы⁶⁰ сведения о новой, триклинной форме оксида ртути, идентифицированной в пленке, которая образуется на поверхности чистой ртути под действием кислорода в присутствии следов влаги. В то же время перемешивание ртути в озонированном кислороде дает смесь ромбической и триклинной форм HgO . Методом рентгеновской дифракции установлено, что пленка является триклинной модификацией HgO с удвоенными параметрами ромбической ячейки. Исследования показали наличие в структуре зигзагообразных цепей $-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-$ с межатомными расстояниями и валентными углами, типичными для структур HgO . Однако расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ между соседними цепями составляет ~ 2.64 Å, что характерно для соединений одновалентной ртути; авторы работы полагают, что это соединение является смешанно-валентным.

Ртуть образует различные оксосоли; в частности, известны оксохлориды двухвалентной ртути состава $n\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ ($n = 0.5, 2, 3, 4$) и оксобромид $\text{Hg}(\text{OHg})_4\text{Br}_2$.

Четверных оксогалогенидов ртути известно мало. Нагреванием до 280°C смеси PbO , PbBr_2 , HgBr_2 и H_2O в соотношении 3 : 1 : 2 : 1 в вакуумированной ампуле синтезировано⁶¹ соединение $\text{HgPb}_2\text{O}(\text{OH})\text{Br}_3$. В системе $\text{PbO}-\text{HgCl}_2$ нагреванием смеси PbO с HgCl_2 (в соотношении 2 : 1) в вакуумированной ампуле при $275-300^\circ\text{C}$ были получены⁶² монокристаллы соединения $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. В рамках изучения высокотемпературных Hg-содержащих сверхпроводников при нагревании до 360°C в течение трех дней смеси BaO_2 и Hg_2Cl_2 в вакуумированной ампуле был также получен⁶³ первый оксохлорид бария и ртути $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. Твердофазной реакцией пероксида стронция SrO_2 и каломели (Hg_2Cl_2) синтезирован⁶⁴ первый оксохлорид ртути и стронция $\text{SrHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ в виде ржаво-коричневого порошка.

Кристаллическая структура ромбического HgO построена из бесконечных плоских зигзагообразных цепей $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-$ (тип $+ - + -$),¹ расположенных вдоль оси a в плоскости ac ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.039–2.067 Å, углы OHgO 179.5°, HgOHg 107.3°). Сравнение структур HgO и гексагональной модификации сульфида ртути (циннабарита) показывает подобие принципов их строения. Плоские зигзагообразные цепи $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-$ в оксиде соответствуют бесконечным спиральным цепям $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-\text{Hg}-$, проходящим вдоль оси c , в сульфиде. В обоих случаях углы $\text{X}-\text{Hg}-\text{X}$ не отличаются существенно от 180°. Уменьшение угла $\text{Hg}-\text{X}-\text{Hg}$ при переходе от кислорода (109°) к сере (105°) аналогично изменению этого параметра в других структурах.

Кристаллическая структура гексагонального красного оксида ртути построена из бесконечных спиральных цепей $(-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-)_{\infty}$, протянувшихся параллельно оси c . Расстояние $\text{Hg}-\text{O}$ (2.03 Å) и углы $\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}$ (108°) и $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ (176°) внутри цепи почти такие же, что и в плоских зигзагообразных цепях ромбической модификации.⁵⁹ Четыре атома O на расстояниях 2.79–2.90 Å дополняют полиэдр вокруг иона Hg до сильно искаженного октаэдра. Для гексагональной модификации тип связи $\text{Hg}-\text{O}$ внутри цепей такой же, что и для ромбической, но связи между цепями гораздо слабее (расстояния $\text{Hg}\cdots\text{O}$ 2.79 и 2.90 Å, $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ 3.30, 3.58 и 3.72 Å, $\text{O}\cdots\text{O}$ 3.41–4.06 Å).

1. Кристаллические структуры тройных оксогалогенидов двухвалентной ртути

Основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики оксогалогенидов ртути приведены в табл. 3.

Структура Hg_3OCl_4 ($n = 0.5$) построена из ионов Cl^- и пирамидальных катионов $[\text{OHg}_3\text{Cl}_3]^+$ (см.⁶⁵). Атомы O в структуре расположены на пространственных диагоналях элементарной кубической ячейки (т.е. на тройных осях), и каждый координирует три атома ртути. От равностороннего треугольника из атомов ртути атом кислорода удален на 0.30 Å. Кроме того, каждый из атомов ртути связан с одним атомом хлора (2.302 Å), так что на центральном атоме кислорода сходятся три линейные группы $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{O}$. Таким образом, треугольник из атомов ртути находится внутри равностороннего треугольника из атомов хлора; их стороны практически параллельны. Остальные атомы хлора расположены на значительно больших расстояниях от атомов ртути. Каждый пирамидальный катион $[\text{OHg}_3\text{Cl}_3]^+$ окружен тремя анионами Cl^- , и каждый анион Cl^- — тремя катионами $[\text{OHg}_3\text{Cl}_3]^+$. Как следует из значений расстояний $\text{Hg}-\text{O}$ и $\text{Hg}-\text{Cl}$ (см. табл. 3), связи внутри пирамидального катиона имеют ковалентный характер. Величина угла $\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}$ (118°) также соответствует ковалентному связыванию между атомами ртути и кислорода.

Аналогичный почти плоский катион $[\text{O}(\text{HgI})_2(\text{HgOH})]^+$ найден⁷¹ в изоструктурных соединениях $[\text{O}(\text{HgI})_2(\text{HgOH})]\cdot\text{ClO}_4$ и $[\text{O}(\text{HgI})_2(\text{HgOH})]\text{BF}_4$ ($\text{Hg}-\text{O}$ 1.99–2.12 Å, углы HgOHg 115.4–128.1°, $\text{Hg}-\text{OH}$ 1.98 Å, $\text{Hg}-\text{I}$ 2.57 Å, углы OHgI 175.0–177.2°, OHgOH 175.9°).

В структуре $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ($n = 2$) два независимых атома ртути имеют разные типы координации: один атом Hg линейно координирован двумя атомами O ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.07 Å), тогда как другой атом Hg координирован тремя атомами O ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.17, 2.32 и 2.33 Å).⁶⁶ Почти плоские треугольники HgO_3 связаны ребрами и вершинами в гофрированные слои, лежащие в плоскости ac . Эти слои объединены линейно координированными атомами Hg в каркас, атомы хлора находятся в его полостях (рис. 18). В обзоре³ приведены примеры менее характерной для катионов Hg^{2+} нелинейной координации третьим атомом O (Т-образная и др.).

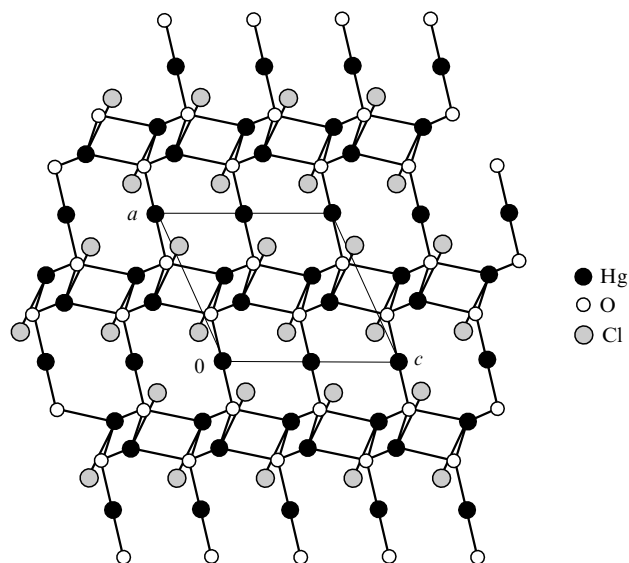


Рис. 18. Проекция структуры $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ на плоскость (010).

Существует и другая модификация этого соединения — $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, формулу которой можно иначе записать как $\text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$.⁶⁷ Структура $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ более сложная, о чем свидетельствует учетверенный объем элементарной ячейки по сравнению с α -фазой. В ячейке содержатся шесть независимых атомов ртути. Один из них линейно координирован двумя атомами кислорода ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.068 и 2.099 Å, угол OHgO 175.1°), четыре атома Hg координированы (как и в структуре $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$) тремя атомами O (2+1) ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.028–2.184 и 2.436–2.781 Å, углы OHgO 154.9–171.4°). Последний независимый атом Hg имеет близкие контакты с двумя атомами O ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.100 и 2.586 Å) и одним ковалентно связанным атомом Cl ($\text{Hg}-\text{Cl}$ 2.364 Å, угол OHgCl 158.9°). Структура построена из бесконечных цепей $\text{Hg}-\text{O}$ (типа $+ + - -$).¹ Четыре таких симметрично связанных цепи проходят через ячейку приблизительно параллельно направлению $[001]$, причем повторяющийся фрагмент одной цепи имеет две связи $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ с ближайшей к ней цепью, т.е. отдельные цепи связываются в двойные, в которых можно выделить 12-членные кольца $(\text{Hg}-\text{O})_6$. Если принимать во внимание следующие по длине контакты, то двойные цепи связываются попарно в бесконечные ленты. Шестой независимый атом Hg связан с атомом кислорода цепи и с атомом Cl , образуя конечную боковую цепь $-\text{Hg}-\text{Cl}$. В результате основным строительным элементом этой структуры являются бесконечные двойные ленты общей формулы $[\text{Hg}_2(\text{OHg})_4\text{Cl}^{3+}]_n$. Эти ленты связаны атомами Hg в каркас сложной формы, в пустотах которого находятся остальные атомы Cl . Расстояния $\text{Hg}-\text{Cl}$ показывают, что связи с этими атомами Cl имеют ионный характер. По мнению авторов исследования, кристаллохимическая формула соединения может быть записана как $[\text{Hg}_2(\text{OHg})_4\text{Cl}]\text{Cl}_3$. Следует отметить, что было проведено⁶⁸ независимое определение структуры данной фазы; в этой работе структура описана как мотив из конденсированных катионных оксотетраэдров (см. раздел IV.1).

Главная особенность структуры оксобромиды ртути $\text{Hg}(\text{OHg})_4\text{Br}_2$ ($n = 4$) — бесконечные почти плоские цепи $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-$, содержащие два из трех независимых атомов Hg и все атомы O .⁶⁹ Это колеччатые цепи типа $++--$ ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.05 и 2.09 Å, углы OHgO 175 и 163°, HgOHg 113°). Между плоскостями, в которых лежат цепи, расположены

Таблица 3. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики оксогалогенидов ртути.

Соединение	Пр. гр. (<i>R</i> -фак- тор)	Параметры решетки		<i>Z</i>	<i>d</i> _{изм} , <i>d</i> _{выч} , г·см ^{−3}	Длины связей, Å ^a				Валентные углы, град ^a					Ссылки
		периоды, Å	угол β, град			Hg—O	Hg—X	M—O	M—X	OHgO	HgOHg	OHgX	MOM	HgOM	
Тройные оксогалогениды															
Hg ₃ OCl ₄	<i>P</i> 2 ₁ 3 (0.108)	<i>a</i> = 9.236		4	6.43 6.45	2.062	2.302, 2.987– 3.085			—	118.0	175.7			65
α-Hg ₃ O ₂ Cl ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (0.059)	<i>a</i> = 6.3100 <i>b</i> = 6.8657 <i>c</i> = 6.8579	114.36	2	8.53 8.59	2.07– 2.23	2.706– 3.259			82, 123, 149, 180	98.3– 114.3	—			66
β-Hg ₃ O ₂ Cl ₂ ≡Hg ₆ O ₄ Cl ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (0.059)	<i>a</i> = 10.838 <i>b</i> = 9.317 <i>c</i> = 11.564	108.90	4	8.44 8.47	2.028– 2.184, 2.436– 2.781	2.364, 2.753– 2.934			154.9– 175.1	104.9– 120.7	158.9			67
β-Hg ₃ O ₂ Cl ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (0.04)	<i>a</i> = 10.826 <i>b</i> = 9.310 <i>c</i> = 11.515	71.04	8	8.53 8.53	2.035– 2.778	2.362– 3.368			154.46– 174.04	85.5– 121.9	156.91			68
Hg ₅ O ₄ Br ₂	<i>Ibam</i> (0.105)	<i>a</i> = 11.888 <i>b</i> = 6.185 <i>c</i> = 11.746		4	9.23 9.43	2.05– 2.09	2.958			86–133, 163, 175	113	—			69
Hg ₅ O ₄ Cl ₂ (пинчит)	<i>Ibam</i> (0.030)	<i>a</i> = 11.619 <i>b</i> = 6.105 <i>c</i> = 11.710		4	— 9.29	2.04– 2.71	2.916– 3.142			67.0– 134.2	113.2	—			70
Четверные оксогалогениды															
HgPb ₂ O(OH)Br ₃	<i>Aba</i> 2 (0.0653)	<i>a</i> = 14.652 <i>b</i> = 14.6491 <i>c</i> = 7.782		8	—	2.07	2.422– 3.347	2.29– 2.42	—	—	—	—	103.27– 108.32	114.61– 116.48	61
HgPb ₂ O ₂ Cl ₂	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (0.047)	<i>a</i> = 11.788 <i>b</i> = 3.910 <i>c</i> = 7.749	122.64	2	—	2.054	2.981	2.340– 2.388	3.291– 3.402	—	—	—	105.99– 109.87	108.26– 113.10	62
BaHg ₂ O ₂ Cl ₂	<i>P</i> 4/ <i>mbm</i> (0.0621)	<i>a</i> = 11.8442 <i>c</i> = 4.2865		4	—	2.03– 2.09, 2.382	3.030– 3.107	2.72	3.119– 3.220	169	101	—	—	—	63
SrHg ₂ O ₂ Cl ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (0.0598)	<i>a</i> = 9.943 <i>b</i> = 7.023 <i>c</i> = 8.288	102.4	4	—	2.046– 2.491	—	2.542– 2.684	—	—	108.42– 108.56	—	107.24– 113.16	103.88– 119.13	64

^a M = Ba, Pb, Sr; X = Cl, Br.

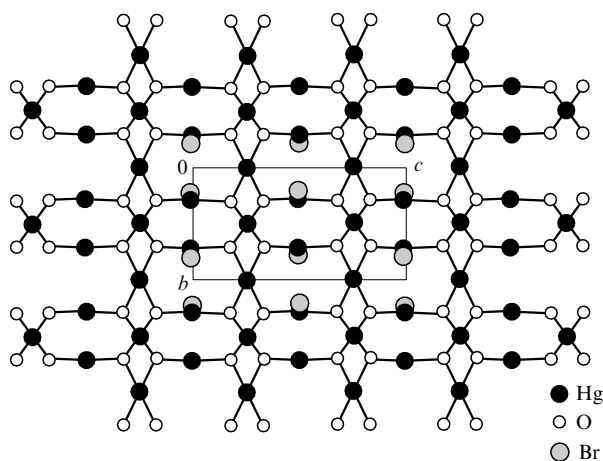
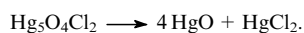
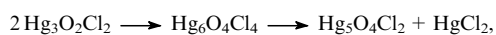


Рис. 19. Проекция структуры $\text{Hg}(\text{OH})_4\text{Br}_2$ на плоскость (100).

остальные атомы Hg, связывающие цепи в каркас; каждый из этих атомов Hg тетраэдрически координирован атомами кислорода ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.24 Å, углы OHgO 86–133°). В полостях каркаса расположены атомы Br (рис. 19). Определена структура природного оксохлорида ртути $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$, или $\text{Hg}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ (пинчита),⁷⁰ оказавшаяся аналогом структуры $\text{Hg}(\text{OH})_4\text{Br}_2$.

В структурах перечисленных оксохлоридов ртути атомы Cl играют различную роль. В соединениях $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$ связь всех атомов Cl с каркасами $[\text{Hg}_3\text{O}_2^{2+}]_n$ и $[\text{Hg}_5\text{O}_4^{2+}]_n$ соответственно ионная. В $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ и Hg_3OCl_4 часть атомов хлора (25 и 75% соответственно) ковалентно связаны с атомами ртути, образуя в первом случае ленты $[\text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_3^{3+}]_n$, а во втором — островные катионы $[\text{OHg}_3\text{Cl}_3]^+$. При нагревании $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ фрагменты $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-$, содержащие концевые ковалентно связанные атомы Cl, теряют их, и соединение превращается в $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$ с выделением HgCl_2 . Подобие структур $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ и $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ не очевидно. Общая их особенность — присутствие плоских групп HgO_3 . При 25°C $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ является более стабильной фазой. При нагревании на воздухе до 200°C в течение 70 ч обе модификации превращаются в соединение $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$, структура которого имеет сходство с $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$. При нагревании соединения $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ в вакууме до 200°C в течение недели происходит его переход в $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$. При дальнейшем нагревании при 230°C в течение трех дней на дифрактограмме образца присутствовали только линии $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$ и HgCl_2 . Таким образом, при температуре около 200°C стабильна β -форма $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, а около 230°C — $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$. В целом при нагревании твердых оксогалогенидов ртути в вакууме в указанном интервале температур происходят следующие превращения:⁶⁷



2. Кристаллические структуры четверных оксогалогенидов двухвалентной ртути

Основной элемент структуры соединения $\text{HgPb}_2\text{O}(\text{OH})\text{Br}_3$ — сложный фрагмент состава $[\text{Hg}_2\text{Pb}_4\text{O}_2(\text{OH})_2]^{6+}$, так называемый «гетерокубановый скелет».⁶¹ Центральный пустой тетраэдр в нем образуют катионы свинца, а четыре смежных по граням тетраэдра содержат в центрах атомы кислорода, а во внешних вершинах — два атома ртути и два атома водорода. Атом ртути в структуре линейно координирован атомами O и Br на расстояниях 2.07 и 2.42 Å соответственно (угол OHgBr

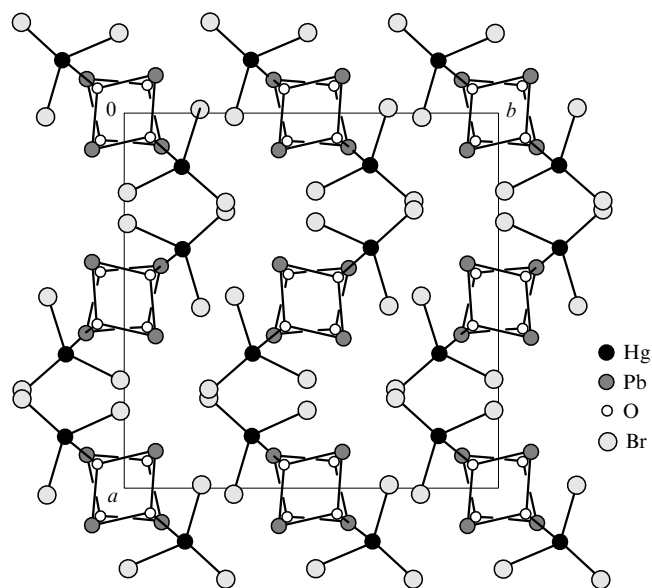


Рис. 20. Проекция структуры $\text{HgPb}_2\text{O}(\text{OH})\text{Br}_3$ на плоскость (001). Группировки $[\text{Hg}_2\text{Pb}_4\text{O}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ расположены в вершинах ячейки и в центрах граней (атомы H не показаны).

166.7°). Координация ртути дополняется до искаженной тригонально-бипирамидальной тремя атомами Br на больших расстояниях. Фрагменты $[\text{Hg}_2\text{Pb}_4\text{O}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ связаны в каркас через общие Br-вершины полиэдров ртути (рис. 20).

Структура оксохлорида ртути и свинца $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ коренным образом отличается от описанной выше.⁶² Основные элементы структуры этого соединения — тетраэдры $[\text{OHgPb}_3]$ и линейные группы $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-$. Тетраэдры $[\text{OHgPb}_3]$, связанные вершинами и ребрами, образуют гофрированные слои $[\text{HgPb}_2\text{O}_2^{2+}]_{\infty}$ в плоскости ab . Анионы Cl находятся между ними (рис. 21).

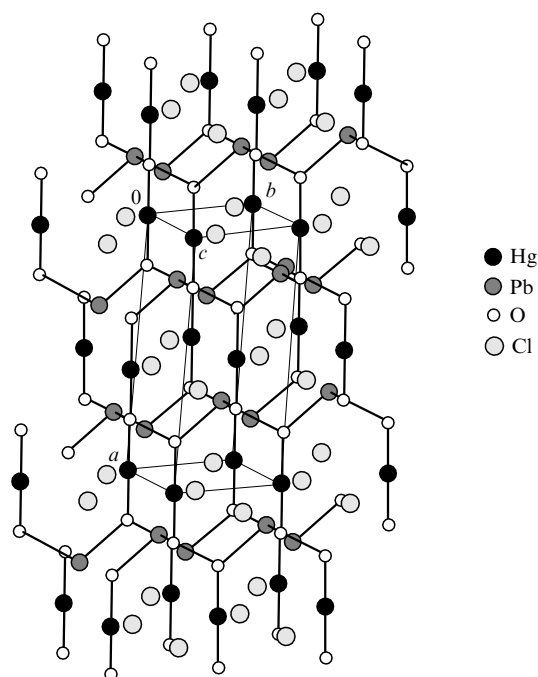


Рис. 21. Структура $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$.

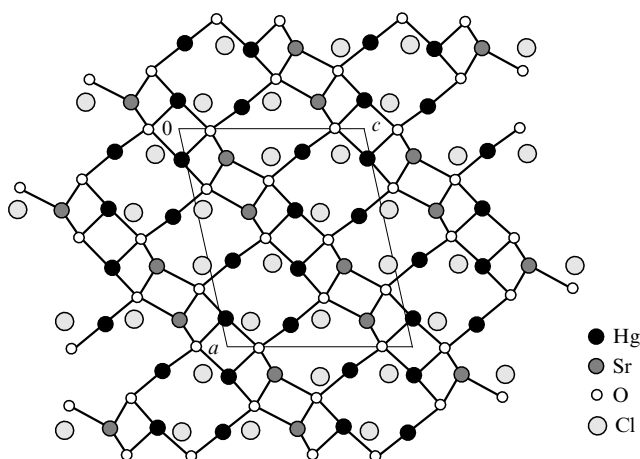


Рис. 22. Проекция структуры $\text{SrHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ на плоскость (010).

Структура $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ определена методом порошковой дифрактометрии.⁶³ Атом Hg в структуре образует две ковалентные связи с атомами O на расстояниях 2.03–2.09 и 2.382 Å. Координационное окружение атома Hg дополняется до искаженно-октаэдрического четырьмя атомами Cl (см. табл. 3). Координационный полиэдр атома Ba можно описать как одношапочную тригональную призму, образованную четырьмя атомами O ($\text{Ba}-\text{O}$ 2.72 Å) и тремя атомами Cl. Структура построена из плоских колец Hg_4O_4 , упакованных в колонки вдоль направления [001]. Эти колонки связаны атомами Ba, которые координированы четырьмя атомами O из четырех Hg_4O_4 -колец двух соседних колонок с образованием каркаса; его пустоты заполнены атомами Cl. Оксохлорид $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ изоструктурен сульфидодиоду $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ (см. рис. 15), в структуре которого присутствуют колонки из изолированных квадратов Hg_4S_4 .

Из-за отсутствия монокристаллов структура соединения $\text{SrHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ определена на основании данных для порошка.⁶⁴ Два независимых атома ртути имеют разную координацию: один линейно связан с двумя атомами O ($\text{Hg}-\text{O}_{\text{cp}}$ 2.07 Å), в то время как другой имеет так называемую Т-образную координацию HgO_3 .^{3,4} Две HgO_3 -группировки формируют четырехчленные кольца, которые связаны линейными фрагментами $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-$ в бесконечные складчатые слои со стехиометрией $[\text{Hg}_2\text{O}_2]_{\infty}$, расположенные перпендикулярно направлению [101]. Координационные полиэдры катионов Sr^{2+} , связывающих слои $[\text{Hg}_2\text{O}_2]_{\infty}$ в трехмерную структуру (рис. 22), образованы тремя анионами кислорода и пятью анионами хлора и имеют неправильную форму. Структуру $\text{SrHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ можно отнести к новому структурному типу. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики четверных оксогалогенидов двухвалентной ртути приведены в табл. 3.

IV. Стабильные атомные группировки (строительные блоки) в соединениях ртути

1. Оксоцентрированные комплексы в соединениях ртути

Наряду с традиционным кристаллохимическим подходом к описанию структур, в котором рассматриваются координационные полиэдры катионов, с 1968 г. стал применяться и альтернативный способ, основанный на выделении в кристаллических структурах соединений анионоцентрированных тетраэдров $[\text{M}_4\text{Y}]$ ($\text{M} = \text{Hg}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Ln}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{N}$).⁷² Эта концепция подробно изложена в работах^{73–77}.

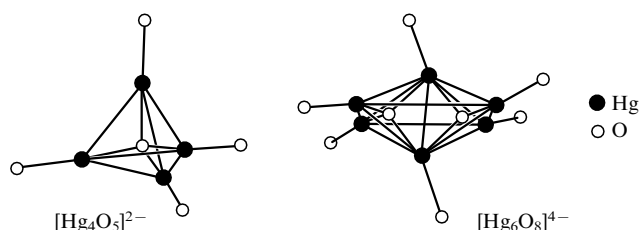
В кристаллических структурах оксосоединений ртути⁷⁸ стабильные по форме и размерам тетраэдры $[\text{Hg}_4\text{O}]$ образуют изолированные группы, цепочки, ленты, слои и трехмерные каркасы. Расстояния $\text{Hg}-\text{O}$ в оксоцентрированных тетраэдрах находятся в пределах 1.90–2.78 Å. Верхний предел существенно превосходит сумму ионных радиусов Hg и O, т.е. между этими атомами не должно быть химической связи. Следует отметить, что расстояния $\text{Hg}-\text{O}$ варьируются в большей степени, чем расстояния $\text{M}-\text{O}$ в тетраэдрах $[\text{M}_4\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Ln}$).⁷⁵ Этот факт объясняется способностью атомов Hg образовывать сильные ковалентные связи с одним или двумя атомами кислорода, так что анион O^{2-} смещается из центра Hg-тетраэдра к одной или двум вершинам.

Теоретическими расчетами было показано, что в группировке $[\text{Hg}_4\text{O}]$ существуют не только ковалентные связи $\text{Hg}-\text{O}$, но и взаимодействия между атомами ртути, несмотря на достаточно большие расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ (~ 3.5 Å).⁷⁹ Этот факт служит дополнительным подтверждением целесообразности выделения в кристаллических структурах таких группировок. Относительный интервал изменений расстояний $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ в оксоцентрированных тетраэдрах меньше, чем расстояний $\text{Hg}-\text{O}$. Таким образом, межатомные взаимодействия в группе $[\text{Hg}_4\text{O}]$ (или $[\text{Hg}_4\text{O}_5]$, если добавить к оксоцентрированному тетраэдру внешние ковалентные связи $\text{Hg}-\text{O}$) нельзя рассматривать как простую сумму парных контактов $\text{Hg}-\text{O}$. Это более сложная система «коллективных» связей, включающая взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$.⁷⁹

Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{Hg}_4\text{O}]$ могут иметь общие вершины, ребра, образовывать сложные в топологическом плане ансамбли, примеры которых содержатся в работе⁷⁸. Главным параметром, определяющим тип этих структур, служит стехиометрическое соотношение $\text{Hg}:\text{O}^*$, где O^* — так называемый свободный кислород, т.е. атомы кислорода, не входящие в состав более прочных группировок (кислотных анионов типа AsO_4 , CrO_4 и т.п.). Далее рассмотрена группа кристаллических структур, в которых все атомы кислорода относятся к «свободным», а дополнительные анионы представлены галогенами.⁸⁰ Эти соединения содержат ртуть в различных степенях окисления. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики некоторых соединений этого типа приведены в табл. 3 и 4.

Структуру минерала пояркопита⁸¹ Hg_3OCl , т.е. $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ определяют как ковалентные связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ в биядерных фрагментах Hg_2 , так и связи $\text{Hg}-\text{O}$, образующие на центральном атоме кислорода валентные углы $87.9-121.6^\circ$ (см.⁷⁸). Учитывая геометрию ковалентных связей, можно выделить группировку из двух связанных общим ребром оксоцентрированных тетраэдров ртути, имеющую состав $[\text{Hg}_6\text{O}_2]$. Выпуклый многогранник, представляющий координационный полиэдр двух центральных атомов кислорода этих тетраэдров, был ранее рассмотрен для структур фторидов РЗЭ и назван *r*-октаэдром, т.е. ромбически искаженным октаэдром.⁹⁰ Он представляет собой фрагмент кубической плотнейшей упаковки катионов, откуда следует, что его длинное ребро равно $a_r\sqrt{2}$, длинная диагональ — $a_r\sqrt{3}$ (a_r — короткое ребро).

Чтобы убедиться в целесообразности выделения этой атомной группировки, были проведены квантово-химические расчеты систем $[\text{Hg}_4\text{O}_5]^{2-}$ и $[\text{Hg}_6\text{O}_8]^{4-}$ с использованием программного комплекса ADF-2002.02⁹¹ и метода ZORA.⁹² В группировках кроме внутренних атомов кислорода были учтены ковалентные связи Hg с «внешними» атомами O. Расчет показал,⁹³ что группировка $[\text{Hg}_6\text{O}_8]^{4-}$ имеет существенные преимущества в энергии перед отдельным оксоцентрированным тетраэдром $[\text{Hg}_4\text{O}_5]^{2-}$.



Следовательно, надо полагать, что при благоприятных условиях (необходимая стехиометрия Hg и O, присутствие подходящих компонентов для компенсации заряда и т.д.) в ходе кристаллизации будут образовываться такие энергетически выгодные группировки. Упорядоченная упаковка шарнирно связанных группировок и остальных компонентов завершает образование кристаллической структуры. Действительно, многие структуры оксогалогенидов ртути подтверждают эту концепцию.

В табл. 5 приведены типы строительных блоков из $[\text{OHg}_4]$ -тетраэдров и r -октаэдров $[\text{Hg}_6\text{O}_2]$ в структурах некоторых природных и синтетических оксогалогенидов ртути.

Анализ показывает, что размеры элементарных ячеек и, в некоторой степени, симметрия кристаллических структур определяются размерами r -октаэдров. Чаще всего они укладываются в слои по паркетному типу. Паркетный слой r -октаэдров представляет собой устойчивое образование, он повторяется в разных структурах.

В структуре поярковита $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ выделяются два независимых r -октаэдра. У одного из них в центре полиэдра находится кристаллографический центр симметрии, другой не содержит элементов симметрии, хотя по геометрии близок к первому. Все катионные вершины r -октаэдров связывают их с соседними r -октаэдрами ковалентными связями Hg—Hg. Если в качестве катиона принять гантель $[\text{Hg}_2]^{2+}$,

то стехиометрия поярковита 3:2:2. Необходимо отметить, что параметры элементарной ячейки структуры поярковита определяются размером и ориентацией катионных r -октаэдров и длинами ковалентных связей Hg—Hg, которые соединяют r -октаэдры друг с другом (так называемые контактные связки). Структуру поярковита составляют два типа слоев r -октаэдров, параллельных плоскости yz .

Структуру $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, рассмотренную выше в разделе III.1, можно считать результатом «изоморфной» замены в структуре поярковита $[\text{Hg}_2]^{2+}$ на Hg^{2+} ; при этом контактные связки между r -октаэдрами сокращаются до нуля, т.е. превращаются в общие Hg-вершины. В элементарной ячейке $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ два r -октаэдра связаны операцией симметрии. Взаимная ориентация соседних r -октаэдров представлена двумя типами: в направлении оси x соседние r -октаэдры трансляционно идентичны, поэтому трансляция a равна длинной диагонали r -октаэдра; в других направлениях трансляционно идентичные r -октаэдры чередуются с r -октаэдрами, развернутыми действием оси 2_1 или плоскости c . В результате практически одинаковые трансляции b и c элементарной ячейки равны векторной сумме двух коротких ребер r -октаэдра.

Между структурами поярковита и $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ можно поставить структуру смешанно-валентного Hg_2OI ,^{83, 84} в которой только две Hg-вершины r -октаэдров остаются гантелями. В плоскости yz расположен слой связанных общими вершинами r -октаэдров, аналогичный слою в $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, что подтверждается близостью параметров b и c этих структур. Две вершины r -октаэдра (на концах длинной диагонали) заняты гантелями $[\text{Hg}_2]^{2+}$, вытянутыми вдоль оси a . Векторная сумма параметра a с длинной диагональю r -октаэдра составляет $a/2 = 8.8 \text{ \AA}$, что близко к параметру b поярковита. Оставшийся свободный объем заполнен крупными анионами I^- .

Таблица 4. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики оксогалогенидов низковалентной и смешанно-валентной ртути.

Соединение	Пр. гр. (R -фактор)	Параметры решетки		Z	$d_{\text{выч.}}$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Длины связей, $\text{\AA}$ ^a			Валентные углы, град ^a		Ссылки
		периоды, $\text{\AA}$	углы, град			Hg—Hg	Hg—O	Hg—X	OHgO	OHgHg	
Hg_3OCl (поярковит)	$C2/c$ (0.0607)	$a = 19.009$ $b = 9.018$ $c = 16.848$	$\beta = 110.84$	24	9.643	2.502– 2.565	1.95– 2.60	2.816– 3.043	77.5–82.1	116.9–173.2	81
$\text{Hg}_6\text{O}_2\text{HCl}_3$ (эглестонит)	$Ia\bar{3}d$ (0.044)	$a = 16.036$		16	—	2.516	2.165	3.010– 3.095	114.6	162.6	82
Hg_2OI (ауривиллиусит)	$C2/c$ (0.036)	$a = 17.603$ $b = 6.981$ $c = 6.701$	$\beta = 101.61$	8	8.96	2.534	2.128– 2.471	3.466– 3.761	—	174.6	83, 84
$\text{Hg}_7\text{O}_3\text{Cl}_2$ (ханавальтит)	$Pmba$ (0.049)	$a = 11.796$ $b = 13.890$ $c = 6.471$		4	9.51	2.536– 2.544	2.10– 2.65	2.992– 3.340	—	175.4–177.0	85
$\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$	$P2_1/n$ 0.068	$a = 6.8554$ $b = 6.3033$ $c = 31.093$	$\beta = 96.09$	4	9.49	2.517– 2.557	2.10– 2.57	≥ 3.02	79.6–176.7	102.0–172.4	86
$\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ (герлинггайт) ^b	$C2/c$ —	$a = 11.953$ $b = 5.904$ $c = 9.466$	$\beta = 105.5$	4	9.35 ^c	2.703	2.234– 2.462	2.587	—	—	87
$\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$ (кузнецовит) ^b	$P2_13$ —	$a = 8.3790$		4	8.763	2.675	—	2.17– 2.28	—	—	88
Васильевит ^d	$P\bar{1}$ —	$a = 9.344$ $b = 10.653$ $c = 18.265$	$\alpha = 93.262$ $\beta = 90.548$ $\gamma = 115.422$	2	9.57	2.533– 2.595	2.00– 2.32	—	—	157.1–176.0	89

^a X = Cl, Br, I; ^b углы HgHgHg 60°; ^c $d_{\text{изм}} = 9.40 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; ^d $\text{Hg}_{20}\text{O}_6\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)$, т.е. $[(\text{Hg}_2^{2+})_{10}\text{O}_6]\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)$.

Таблица 5. Строительные блоки в структурах оксогологенидов ртути и соединений ртути с тетраэдрическими анионами.^a

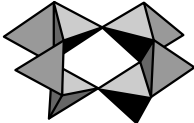
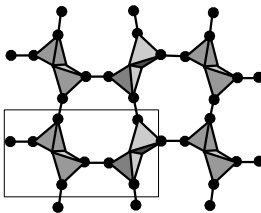
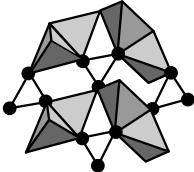
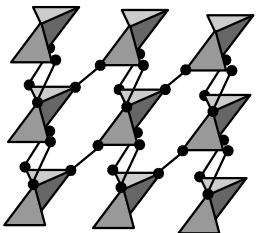
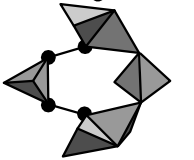
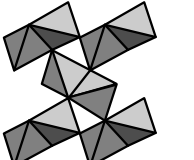
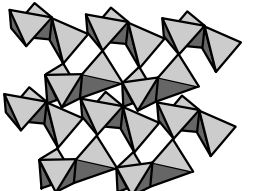
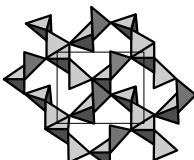
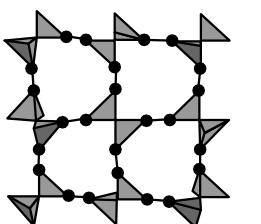
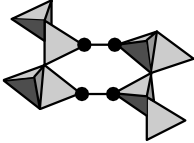
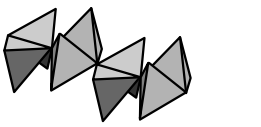
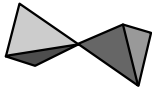
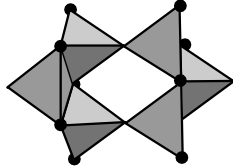
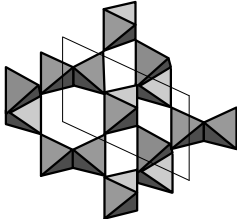
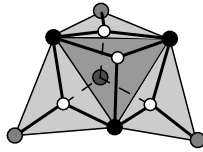
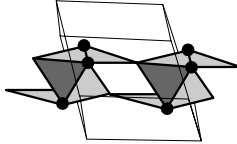
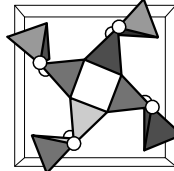
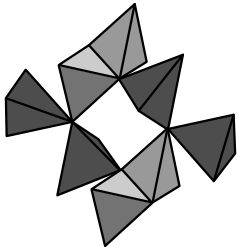
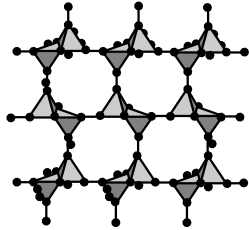
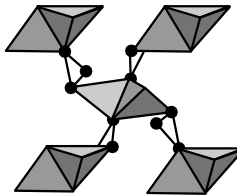
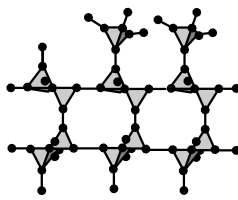
Соединение, соотношение Hg : O*	Геометрические харак- теристики тетраэдра [OM ₄] (M — металл)	Структурообразующий фрагмент	Ссылки	Соединение, соотношение Hg : O*	Геометрические харак- теристики тетраэдра [OM ₄] (M — металл)	Структурообразующий фрагмент	Ссылки
Hg ₅ O ₄ Cl ₂ (пинчит) 5 : 4	Hg—O 2.045–2.707 Å Hg...Hg 3.416–3.945 Å HgOHg 100.4–113.5°		70	Hg ₃ OCl (полярковит) 3 : 1	Hg—O 1.949–2.601 Å Hg...Hg 3.109–3.943 Å HgOHg 87.9–121.6°		81
Hg ₄ O ₂ Cl ₂ (терлингвайт) 4 : 2	Hg—O 2.016–2.486 Å Hg...Hg 3.408–3.963 Å HgOHg 91.6–123.3°		87	Hg ₈ O ₄ Br ₃ 2 : 1	Hg—O 2.041–2.571 Å Hg...Hg 3.225–3.948 Å HgOHg 88.1–118.3°		86
Hg ₇ O ₃ Cl ₂ (ханавальтит) 7 : 3	Hg—O 2.095–2.642 Å Hg...Hg 3.311–3.937 Å HgOHg 81.52–124.8°		85				
α-Hg ₃ O ₂ Cl ₂ 3 : 2	Hg—O 2.063–2.319 Å Hg...Hg 3.511–3.766 Å HgOHg 98.3–112.5°		66	Hg ₆ O ₂ Cl ₃ H (эглестонит) 3 : 1	Hg—O ^b 1.23–2.179 Å Hg...Hg 3.654–3.994 Å HgOHg 105.0–113.6°		82
β-Hg ₃ O ₂ Cl ₂ 3 : 2	Hg—O 1.891–2.588 Å Hg...Hg 3.338–3.989 Å HgOHg 104.9–120.7°		67, 68				
		слой 1					
							
		слой 2					
Hg ₂ OI 2 : 1	Hg—O 2.128–2.471 Å Hg...Hg 3.590–3.775 Å HgOHg 101.3–111.0°		83, 84	Hg ₅ O ₂ CrO ₄ (уотгерсит) 5 : 2	Hg—O 2.064–2.705 Å Hg...Hg 3.217–3.814 Å HgOHg 86.6–121.9°		94

Таблица 5 (окончание).

Соединение, соотношение Hg : O*	Геометрические харак- теристики тетраэдра [OM ₄] (M — металл)	Структурообразующий фрагмент	Ссылки	Соединение, соотношение Hg : O*	Геометрические харак- теристики тетраэдра [OM ₄] (M — металл)	Структурообразующий фрагмент	Ссылки
Hg ₅ OS ₂ CrO ₄ (динсмитит) 5 : 1	Hg—O 2.014–2.585 Å Hg...Hg 3.404–3.987 Å HgOHg 87.3–125.5°		95	HgPb ₂ O ₂ Cl ₂ 3 : 2	Hg—O 2.048 Å Pb—O 2.341–2.388 Å Pb...Pb 3.777–3.980 Å Hg...Pb 3.560–3.706 Å PbOPb 105.99–109.87° HgOPb 108.26–113.10°		62
Hg ₃ O ₂ CrO ₄ 3 : 2	Hg—O 2.161–2.583 Å Hg...Hg 3.552–3.843 Å HgOHg 100.65–112.69°		96	HgPb ₂ O(OH)Br ₃ 3 : 2	Hg—O 2.117 Å Pb—O 2.240–2.456 Å Pb...Pb 3.699–3.781 Å Hg...Pb 3.611–3.763 Å PbOPb 100.27–107.32° HgOPb 114.61–116.48°		61
HgPb ₂ O ₂ CrO ₄ 3 : 2	Hg—O 2.019 Å Pb—O 2.375–2.395 Å Pb...Pb 3.579–4.044 Å Hg...Pb 3.665–3.940 Å PbOPb 97.25–111.76° HgOPb 110.28–116.20°		97	BaHg ₂ O ₂ Cl ₂ 3 : 2	(см. табл. 3)		63
SrHg ₂ O ₂ Cl ₂ 3 : 2	Hg—O 2.046–2.491 Å Hg...Hg 3.194–3.689 Å HgOHg 108.42–108.56°		64	Hg ₂₀ O ₆ I ₃ Br ₂ Cl. (CO ₃) ≡ [(Hg ₅ ²⁺) ₁₀ O ₆]. .I ₃ Br ₂ Cl(CO ₃) (васильевит) 5 : 3	Hg—O 2.00–2.735 Å Hg...Hg 3.041–3.497 Å HgOHg 92.9–121.1°	 слой 1	89
[Hg ₃] ₂ HgO ₂ (PO ₄) ₂ 7 : 2	Hg—O 2.031–2.526 Å Hg...Hg 3.563–3.607 Å HgOHg 101.61–119.83°		98			 слой 2	

^a Некоторые расхождения в геометрических параметрах с данными табл. 3, 4 и 6 объясняются использованием разных программ для расчетов (на основе одних и тех же структурных данных);

^b 1.23 Å — расстояние O—H в тетраэдре [OM₃H].

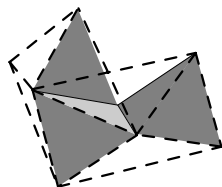
В структуре $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ параметры ортогональной двумерной ячейки паркетного слоя 6.8657 и 6.8759 Å, толщина слоя — ~6 Å. Структура Hg_2OI представляет собой два паркетных слоя вдоль оси x , но слои связаны не общими Hg-вершинами, а через ориентированные вдоль оси x гантели Hg—Hg (~2.5 Å). Таким образом, параметр a структуры Hg_2OI равен удвоенному параметру a (6.310 Å) структуры $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ плюс две длины связи Hg—Hg: $17.603 \text{ Å} \approx 2 \cdot 6.310 + 2 \cdot 2.50 \text{ Å}$.

Центр симметрии r -октаэдра часто совпадает с кристаллографическим центром симметрии структуры, т.е. «жесткая» атомная группировка не только задает размеры элементарной ячейки, но и частично определяет симметрию структуры. Так, отдельный тетраэдр $[\text{Hg}_4\text{O}]$, не имеющий центра симметрии, может обладать дипольным моментом. Связанная же центром симметрии пара тетраэдров компенсирует свои дипольные моменты в минимальном объеме пространства, повышая стабильность такого фрагмента структуры.

Принципиальное отличие структуры β -модификации $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ от $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ заключается в том, что в результате конденсации части r -октаэдров одной из ее строительных единиц становится фрагмент $[\text{Hg}_{10}\text{O}_4]$ с центром симметрии в середине общего ребра двух r -октаэдров. Размеры этого фрагмента определяют параметры b и c элементарной ячейки: сдвоенные r -октаэдры с центром в точке с координатами $1/2, 1/2, 1/2$ образуют слой в плоскости yz , упаковка фрагментов в слое определяется симметрией (плоскость c , ось 2_1). Этот слой вдоль оси a чередуется со слоем из двух типов r -октаэдров с центрами в точках $00\frac{1}{2}$ и $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, образованных вокруг атомов кислорода двух других сортов. Конденсация двух r -октаэдров ведет к изменению стехиометрии Hg и O: если полагать, что каждая вершина сдвоенного r -октаэдра будет поделена с соседними, то это приведет к соотношению Hg : O = 5 : 4. Чтобы компенсировать нарушение стехиометрии, два атома Hg фрагмента $[\text{Hg}_{10}\text{O}_4]$ становятся «висячими»; при этом вместо аниона кислорода в их координационное окружение входит анион Cl^- на расстоянии 2.36 Å (сумма ионных радиусов Hg и Cl 2.50 Å!). С учетом того, что все остальные вершины r -октаэдров в рассматриваемой структуре мостиковые, такая конфигурация восстанавливает стехиометрию 3 : 2.

В структуре смешанно-валентного ханавальтита $[\text{Hg}_2]\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ соотношение катионов и анионов кислорода (с учетом гантельных группировок) 4 : 3, т.е. по сравнению с $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ катионов больше. В результате кроме r -октаэдров присутствуют отдельные тетраэдры $[\text{Hg}_4\text{O}]$. В структуре r -октаэдры группируются возле центров симметрии $1/2, 1/2, 1/2$ и заполняют пространство между зеркальными плоскостями симметрии, на которых располагаются отдельные тетраэдры $[\text{Hg}_4\text{O}]$. Параметр c элементарной ячейки определяется длиной диагональю r -октаэдра. Единственный атом Hg^{2+} расположен в центре симметрии и имеет строго линейную координацию O—Hg—O.

В структуре пинчита $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$, несмотря на относительно малое число катионов, все атомы кислорода окружены ими тетраэдрически. Имеются два сорта r -октаэдров: первый с центром в центре симметрии $1/4, 1/4, 1/4$ (укладка полиэдров этого типа определяет вид структуры в плоскости ab), второй — с центром на двойной оси, параллельной оси x ; их объемы частично пересекаются.



В целом структуру пинчита можно представить как конструкцию из четырех симметрично связанных колонок из r -октаэдров, вытянутых в направлении оси b . Если связь между колонками осуществляется за счет общих Hg-вершин, то внутри колонок она наиболее прочная: каждый r -октаэдр разделяет с соседним один общий $[\text{Hg}_4\text{O}]$ -тетраэдр. Таким образом, в отличие от известных связей общей вершиной, общим ребром и общей гранью в данном случае структурные единицы мотива связаны за счет общей части объема.

Сложная комбинация элементов структур пинчита и поярковита обнаружена в структуре смешанно-валентного $\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$. Все четыре базисные атома кислорода входят в r -октаэдры, но только один из r -октаэдров (образованный атомами ртути, которые входят в димерные группировки $[\text{Hg}_2]$) находится в центре симметрии (координаты $1/2, 0, 0$). r -Октаэдры этого сорта образуют слой в плоскости xy (слой 1), который по строению близок к слоям, присутствующим в поярковите. Большую часть объема структуры занимают r -октаэдры двух других типов (слой 2) с частично перекрывающимися объемами (как в структуре пинчита), которые заполняют пространство между расположенными на расстоянии $c/2$ слоями r -октаэдров первого сорта. Пары взаимно перекрывающихся r -октаэдров связаны друг с другом общими вершинами Hg^{2+} , так что для всех атомов ртути обеспечивается одна из характерных координаций. Следует отметить, что параметр b ячейки равен длиной диагонали r -октаэдра (как параметр b пинчита, параметр c ханавальтита и параметр b ячейки $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$).

В минерале терлингуайте $[\text{Hg}_3]\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ структурообразующими фрагментами служат треугольные кластеры $[\text{Hg}_3]^{4+}$ и (с учетом ковалентных взаимодействий Hg—O) r -октаэдры $[\text{Hg}_6\text{O}_2]$. Их укладка совместно с анионами Cl^- и представляет собой структуру. В ячейке присутствуют r -октаэдры одного вида с центром в центре симметрии с координатами 000. В соответствии с пространственной группой $C2/c$ они располагаются таким образом, что все экваториальные Hg-вершины оказываются мостиковыми, а аксиальные вершины — концевыми, что обеспечивает необходимую стехиометрию Hg : O = 4 : 2. Атомы ртути одного сорта имеют линейную координацию O—Hg—O; атомы Hg второго сорта находятся в плоскости двух атомов кислорода и двух атомов ртути третьего сорта; последние также имеют нетипичную координацию $2\text{O} + 2\text{Hg} + \text{Cl}$. Эти аномалии связаны с наличием кластерной группировки $[\text{Hg}_3]^{4+}$, в которую входят два атома ртути разных сортов.

При дефиците атомов ртути часть вершин r -октаэдра могут занимать другие катионы (Sr, Pb), что не меняет существенно его геометрию ($\text{SrHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, см. табл. 5). Такой подход, основанный на выделении «жестких» атомных группировок в кристаллических структурах, получает все более широкое распространение.^{99–102} В частности, очень близкая геометрия расположения атомов выявлена в кластерах золота $[\text{Au}_6\text{O}_2]$ (см.¹⁰³) и в кластере $[\text{Rh}_2\text{Au}_4\text{O}_2]$ (см.¹⁰⁴). Отмечается высокая устойчивость этих атомных группировок за счет образования связей Au—Au (3.008 Å) и Au—Rh (3.00 Å).

В структуре $\text{SrHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ можно выделить катионный r -октаэдр, обладающий центром симметрии, причем две его вершины занимают атомы стронция. Как и в структуре ханавальтита, r -октаэдры $[\text{Sr}_2\text{Hg}_4\text{O}_2]$ связаны одиночными $[\text{Sr}_2\text{Hg}_2\text{O}]$ -тетраэдрами в трехмерный мотив. Образование стабильной атомной группировки объясняет многие особенности этой структуры, в частности отмеченные авторами работы⁶⁴ неправильные координационные полиэдры отдельных атомов.

Следует отметить, что в рассмотренных соединениях структурообразующая роль атомов галогенов несущественна, поскольку жесткие многоатомные фрагменты (тетраэдры $[\text{Hg}_4\text{O}]$ и r -октаэдры $[\text{Hg}_6\text{O}_2]$) и по массе, и по

размерам превосходят компенсирующие заряд *r*-октаэдров анионы галогенов. В этой группе структур анионы играют явно подчиненную роль, заполняя остающееся пространство.

В проанализированных структурах в большинстве случаев *r*-октаэдр обладает только центром симметрии, его короткие ребра имеют длину 3.40–4.00 Å, длинные — 5.30–5.40 Å, а длинные диагонали — 6.10–6.30 Å. Каждая Hg-вершина полиэдра, кроме ковалентной связи с одним или двумя внутренними атомами кислорода, участвует еще в ковалентных связях с внешними атомами кислорода, которые, в свою очередь, расположены внутри соседних *r*-октаэдров. Поэтому говорить об изолированности этих группировок можно с той же долей условности, как, например, о тетраэдре SiO₄ в каркасных силикатах. Взаимная упаковка таких полиэдров и определяет строение кристаллов. Вершины Hg *r*-октаэдра участвуют и во внешних ковалентных связях, в частности с соседними *r*-октаэдрами, но соответствующие валентные углы варьируются сильнее. Заметим, что современные методы количественного моделирования химических взаимодействий подтверждают интуитивно предполагаемые связи катион–катион в этих группировках.^{79, 105}

2. Стабильные структурные фрагменты в соединениях ртути с тетраэдрическими анионами AO₄ (A = Cr, P, As, V)

Для группы кристаллических структур природных и синтетических сульфидов и оксохроматов ртути можно говорить о дальнейшем усложнении фрагментации структур. В кристаллах соединений ртути с тетраэдрическими анионами AO₄ (A = Cr, P, As, V) к ковалентным связям ртути Hg–S и Hg–O добавляются ковалентные связи A–O в тетраэдрическом комплексе [AO₄], который входит в структуры как «жесткий» атомный фрагмент.¹⁰⁶ Кристаллографические и кристаллохимические характеристики рассмотренных соединений приведены в табл. 6, типы катионных и анионных «жестких» атомных фрагментов — в табл. 7.

С увеличением эффективного размера анионных фрагментов возрастает их роль в структурообразовании. Тетраэдры [AO₄] могут объединяться в пары, связанные центром симметрии, так что обращенные друг к другу грани образуют пустой октаэдр из атомов кислорода. Такие пары присутствуют, например, в структурах эдйелерита и динсмита (см. табл. 7), причем расстояния между центрами тетраэдров составляют соответственно 4.10 и 4.30 Å. Катионная часть в структуре эдйелерита представлена зигзагообразными лентами из колец [Hg₄S₄], отделяющими анионные фрагменты друг от друга. Геометрические центры колец совпадают с центрами симметрии структуры. В динсмитите катионная часть — это трехмерный каркас из ковалентных связей Hg–Hg и Hg–S.

В структурах хроматов ртути (HgCrO₄, Hg₃O₂CrO₄ и HgPb₂O₂CrO₄) тетраэдры [CrO₄] образуют цепочки разной конфигурации, сохраняя тот же тип контакта через пустой октаэдр из атомов кислорода. В катионной части этих структур присутствуют связанные общими ребрами оксоцентрированные тетраэдры, что дает основание выделить *r*-октаэдры [Hg₆O₂] и [Hg₂Pb₄O₂], а также треугольники [HgPb₂O] (в структуре HgPb₂O₂CrO₄). Аналогичные структурные фрагменты существуют в кристаллах [Hg₃][HgO₂(PO₄)₂] (см. табл. 5), где центросимметричные *r*-октаэдры [Hg₆O₂] объединяются в каркас за счет общих вершин и посредством кластерного катиона [Hg₃]⁴⁺, а тетраэдры [PO₄]^{3–} с разделяющими их центросимметричными пустыми кислородными октаэдрами образуют зигзагообраз-

ные колонки, пронизывающие катионный каркас параллельно оси *z*.

В кристаллической структуре минерала уоттерсита [Hg₂²⁺]₂Hg²⁺O₂CrO₄ основным фрагментом служит более сложная атомная группа, которая в идеальном виде известна как четырехконечная звезда (stella quadrangula).¹¹¹ Центральное ядро этой группировки представляет собой пустой тетраэдр [Hg₄] (Hg...Hg 3.30–3.72 Å), на гранях которого надстроены два тетраэдра [Hg₄O] и два тетраэдра [CrHg₃O], причем ось *C*₂ этой группы совпадает с осью *C*₂ структуры. В направлении оси *z* эти группы имеют общие Hg-вершины (данные атомы Hg находятся в центрах симметрии, так что расстояние Hg–Hg равно *c*/2 = 3.30 Å); в других направлениях связь группировок осуществляется через гантели [Hg₂]²⁺. Зигзагообразные колонки тетраэдров [CrO₄] с разделяющими их центросимметричными пустыми кислородными октаэдрами сильно растянуты (расстояние Cr–Cr 5.407 Å), т.е. в компоновке структуры они играют явно второстепенную роль по сравнению с катионной группировкой. Катионную группировку [Hg₆O₂] в структуре уоттерсита по составу и по геометрии можно представить и как деформированный *r*-октаэдр, одно из длинных ребер Hg–Hg которого укорочено до ~3.5 Å. С учетом приблизившихся двух атомов кислорода тетраэдров [CrO₄] и самих атомов хрома эту атомную группировку следует считать переходной между *r*-октаэдром и более симметричной четырехконечной звездой.

Аналогичный по симметрии и близкий по размерам атомный фрагмент под названием «гетерокубановый скелет» найден⁶¹ в структуре HgPb₂O(OH)Br₃ (см. табл. 5). Центральным пустым тетраэдром образуют катионы Pb, четыре смежных (по граням) тетраэдра содержат внутри анионы кислорода, внешними вершинами служат два атома ртути и два атома водорода. Этот пример, а также описанная выше структура HgPb₂O₂CrO₄ свидетельствуют о близости кристаллохимии однотипных по составу соединений Pb²⁺ и Hg²⁺ (см.¹¹²). Однако есть и существенные различия: атом ртути предпочтительно образует линейные фрагменты O–Hg–O и поэтому в *r*-октаэдрах в сочетании со свинцом занимает экваториальные позиции, а атом свинца образует три ковалентные связи с атомами кислорода и может находиться как в экваториальных, так и в апикальных позициях *r*-октаэдров.

Атомные группировки иного типа присутствуют в структуре HgCrO₄ (см. табл. 6, 7): это два треугольника [CrHg₂O] с общим ребром Hg–Hg (~3.5 Å) (в середине которого находится центр симметрии), образующие практически плоский ромб.

Необычную комбинацию катионных и анионных фрагментов представляет структура AgHg₂PO₄ (см. табл. 6).¹⁰⁹ Катионную часть составляют *r*-октаэдры [Ag₂Hg₄] — два тетраэдра [Ag₂Hg₂] с общим ребром Ag–Ag, в середине которого находится центр симметрии структуры. В отличие от ранее описанных структур атомы кислорода в центрах тетраэдров отсутствуют, и размеры тетраэдров существенно меньше. Анионный фрагмент представлен парой тетраэдров [PO₄], разделенных пустым кислородным октаэдром с центром симметрии структуры в центре этого октаэдра. Центры комплексных катионов и анионов упакованы по закону псевдокубической *I*-ячейки с параметрами: *a*' = 1/2 *a* + 1/2 *b* (6.32 Å); *b*' = –1/2 *a* + 1/2 *b* (6.32 Å); *c*' = *c* (6.152 Å); α' = β' = γ' = 94.12°.

В недавно определенной тетрагональной структуре тиллманнита [Ag₃Hg][V(As)O₄] (см. табл. 6, 7)¹¹⁰ также имеется «пустой» катионный тетраэдр [Ag₃Hg] со статистическим распределением трех атомов Ag и одного атома Hg по четырем вершинам. Анионы [V(As)O₄]^{3–}, чередующиеся с пустыми кислородными тетраэдрами и объединенные с ними общими ребрами, образуют ленту вдоль оси *z* струк-

Таблица 6. Кристаллографические и кристаллохимические характеристики соединений ртути с тетраэдрическими анионами AO_4 ($A = \text{Cr, P, As, V}$).

Соединение	Пр. гр. (<i>R</i> -фак- тор)	Параметры решетки		<i>Z</i>	$d_{\text{выч}},$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Межатомные расстояния, Å		Валентные углы, град		Ссыл- ки
		периоды, Å	углы, град							
$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{CrO}_4$ (эдойлерит)	$P2_1/c$ (0.079)	$a = 7.528$ $b = 14.832$ $c = 7.463$	$\beta = 118.8$	4	7.11	Hg—O 2.441–2.580 Hg—S 2.365–2.415	SHgS HgSHg	163.70–173.93 93.52–125.42		107
$\text{Hg}_5\text{S}_2\text{OCrO}_4 \equiv$ $[\text{Hg}_2^{2+}](\text{Hg}^{2+})_3\text{S}_2\text{OCrO}_4$ (динсмитит)	$P\bar{1}$ (0.0292)	$a = 8.129$ $b = 9.492$ $c = 6.894$	$\alpha = 100.4$ $\beta = 110.2$ $\gamma = 83.0$	2	8.14	Hg—Hg 2.536 Hg—O 2.11 Hg—S 2.352–2.442	HgHgS	167.6–171.3		95
HgCrO_4	$P2_1/n$ (0.049)	$a = 7.342$ $b = 8.522$ $c = 5.202$	$\beta = 94.0$	4	6.47	Hg—O 2.000–2.047	—			108
$\text{Hg}_3\text{O}_2\text{CrO}_4$	$P3_221$ (0.0768)	$a = 7.137$ $c = 10.017$		3	8.45	Hg—O 2.161–2.170	OHgO HgOHg	166.27 102.83–122.47		96
$\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{CrO}_4$	$P\bar{1}$ (0.049)	$a = 6.505$ $b = 7.201$ $c = 7.605$	$\alpha = 91.82$ $\beta = 92.17$ $\gamma = 111.33$	2	7.65	Hg—O 1.993–2.019 Pb—O 2.236–2.448	OHgO HgOHg	174.45 112.65		97
$[\text{Hg}_3]_2\text{HgO}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$ (0.028)	$a = 6.2506$ $b = 9.9366$ $c = 9.6663$	$\beta = 95.783$	2	7.65	Hg—Hg 2.652–2.705 Hg—O 2.031–2.600	OHgO HgHgHg	180 58.927–60.880		98
$\text{Hg}_5\text{O}_2\text{CrO}_4 \equiv$ $[\text{Hg}_2^{2+}]_2\text{Hg}^{2+}\text{O}_2\text{CrO}_4$ (уоттерсит)	$C2/c$ (0.055)	$a = 11.274$ $b = 11.669$ $c = 6.603$	$\beta = 98.19$	4	8.891	Hg—Hg 2.526 Hg—O 2.06–2.16	HgHgO	153.3–169.5		94
AgHg_2PO_4	$Pbam$ —	$a = 9.256$ $b = 8.614$ $c = 6.152$		4	8.18	Hg—Hg 2.608 Ag—Ag 2.824 Hg—Ag 2.840, 2.941 Hg—O 2.224–2.348	HgHgO	101.2		109
$[\text{Ag}_3\text{Hg}][(\text{V,As})\text{O}_4]$ (тиллманнит)	$I\bar{4}$ (0.037)	$a = 7.727$ $c = 4.648$		2	7.733	Hg/Ag—Hg/Ag 2.752, 2.738 (см. ^a) Hg/Ag—O 2.395–2.449	—			110
$[\text{Ag}_3\text{Hg}]\text{VO}_4$	$I\bar{4}$ (0.0365)	$a = 7.7095$ $c = 4.6714$		2	7.645	Hg/Ag—Hg/Ag 2.723, 2.739 Hg/Ag—O 2.373–2.444	Hg/Ag—Hg/Ag—Hg/Ag 59.60–60.198			100
$[\text{Ag}_2\text{Hg}_2]_3(\text{VO}_4)_4$	$I\bar{4}2d$ (0.0508)	$a = 12.6295$ $c = 12.566$		4	7.657	Hg/Ag—Hg/Ag 2.684– 2.739	Hg/Ag—Hg/Ag—Hg/Ag 59.31–60.77			100
AgHgVO_4	$C2$ (0.0358)	$a = 9.9407$ $b = 5.5730$ $c = 7.1210$	$\beta = 94.56$	4	7.151	Hg—O 2.084–2.699 Ag—O 2.282–3.133	—			100
$[\text{Ag}_2\text{Hg}_2]_2(\text{HgO}_2)(\text{AsO}_4)_2$	$P3_1c$ (0.0480)	$a = 6.0261$ $c = 21.577$		2	8.537	Hg/Ag—Hg/Ag 2.710– 2.774 Hg/Ag—O 2.214–2.597 Hg—O 2.00–2.24	Hg/Ag—Hg/Ag—Hg/Ag 59.56–62.38			100

^a Hg/Ag обозначает позиции, занятые статистически.

туры, причем позиции $\bar{4}$ центрируют оба вида тетраэдров. Две другие позиции $\bar{4}$ расположены в центре упоминавшегося выше катионного тетраэдра и сочлененного с ним по общим ребрам катион–катион тоже «пустого» тетраэдра $[\text{Ag}_3\text{Hg}]$. Последний характеризуется «тетрагональным» растяжением вдоль оси z (боковые ребра $\text{Ag}(\text{Hg})-\text{Ag}(\text{Hg})$ 3.316 Å). Как и в структуре AgHg_2PO_4 , два соседних, связанных общим ребром катионных тетраэдра можно рассматривать как деформированный «пустой» r -октаэдр. Ленты этих r -октаэдров, уложенные в проекции xy в шахматном порядке с лентами анионных тетраэдров, образуют данную кристаллическую структуру. Отметим, что сами по себе позиции катионов (Ag, Hg) и (V, As) образуют псевдокубическую

F -решетку с объемом подъячейки, равным $2/5$ объема элементарной ячейки и параметрами: $a' = 3/5a + 1/5b = 4.90$ Å; $b' = -1/5a + 3/5b = 4.90$ Å; $c' = c = 4.648$ Å; $\alpha' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$.

В системе $\text{Ag}-\text{Hg}-\text{E}-\text{O}$ ($\text{E} = \text{V}^{5+}, \text{As}^{5+}$) были получены соединения с $[\text{Ag, Hg}]_4$ -кластерами (см. табл. 6). В тетрагональной структуре $[\text{Ag}_3\text{Hg}]\text{VO}_4$ тетраэдрический кластер образован статистически распределенными по позициям атомами Ag и Hg в соотношении 3:1, в тетрагональном $[\text{Ag}_2\text{Hg}_2]_3(\text{VO}_4)_4$ и тригональном $[\text{Ag}_2\text{Hg}_2]_2\text{HgO}_2(\text{AsO}_4)_2$ тетраэдрические кластеры имеют состав $[\text{Ag}_2\text{Hg}_2]$ также со статистическим размещением Ag и Hg (среднее расстояние металл–металл 2.72 Å). Считая атомные группировки

Таблица 7. Анионные и катионные «жесткие» атомные фрагменты в соединениях ртути с тетраэдрическими анионами AO_4 ($A = \text{Cr}, \text{P}, \text{As}, \text{V}$).

Соединение	Типы анионных и катионных фрагментов	Анионные и катионные фрагменты	Ссылки
HgCrO_4	Изолированные цепочки ромбов $[\text{Cr}_2\text{Hg}_2\text{O}_2]$, включающие тетраэдры $[\text{CrO}_4]$		108
$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{CrO}_4$ (эдойлерит)	1 — Изолированная пара тетраэдров $[\text{CrO}_4]_2$; 2 — зигзагообразные ленты из колец $[\text{Hg}_4\text{S}_4]$		107
$\text{Hg}_5\text{S}_2\text{OCrO}_4 \equiv$ $[\text{Hg}_2^{2+}](\text{Hg}^{2+})_3\text{S}_2\text{OCrO}_4$ (динсмитит)	Изолированные пары тетраэдров $[\text{CrO}_4]_2$ в трехмерной сетке из связей $\text{S}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$, $\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$, $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$		95
$\text{Hg}_3\text{O}_2\text{CrO}_4$	1 — Изолированные спиральные цепочки из тетраэдров $[\text{CrO}_4]_\infty$; 2 — трехмерный каркас r -октаэдров $[\text{Hg}_6\text{O}_2]$, связанных общими вершинами		96
$\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{CrO}_4$	Ленты из r -октаэдров $[\text{Hg}_2\text{Pb}_4\text{O}_2]$, связанных треугольниками $[\text{HgPb}_2\text{O}]$		97
$\text{Hg}_5\text{O}_2\text{CrO}_4 \equiv$ $[\text{Hg}_2]_2^{2+}\text{Hg}^{2+}\text{O}_2\text{CrO}_4$ (уоттерсит)	1 — Фрагмент цепочки искаженных r -октаэдров $[\text{Hg}_6\text{O}_2]$; 2 — четырехконечная звезда (stella quadrangula) $[\text{Cr}_2\text{Hg}_6\text{O}_4]$ — фрагмент катионного каркаса		94
$[\text{Ag}_3\text{Hg}][(\text{V},\text{As})\text{O}_4]$ (тилманнит)	Чередующиеся ленты r -октаэдров из «пустых» катионных тетраэдров $[\text{Ag}_3\text{Hg}]$ и ленты из анионов $[(\text{V},\text{As})\text{O}_4]$, объединенные с пустыми О-тетраэдрами общими ребрами		110

[Ag,Hg]₄ и тетраэдры VO₄ или AsO₄ псевдосферическими «строительными блоками», структуру [Ag₃Hg]VO₄ можно описать как кубическую плотнейшую (ABC), а [Ag₂Hg₂]₂HgO₂(AsO₄)₂ — как смешанно-слоистую упаковку типа ABACACAB, где А — слой VO₄ или AsO₄, В и С — слои кластеров [Ag₂Hg₂]. Кристаллическую структуру [Ag₂Hg₂]₃(VO₄)₄ подобным образом описать не удастся. Интересно, что полученное в этой же системе соединение AgHgVO₄ с моноклинной структурой не образует кластерных группировок; катионы имеют обычную координацию: Ag и V находятся в кислородных тетраэдрах, Hg — в искаженном октаэдре.¹⁰⁰

Можно констатировать, что рассмотренные кристаллические структуры являются результатом действия двух структурообразующих факторов: «химического», организуемого стабильные атомные группировки, которые мало изменяются в дальнейшем, и кристаллографического, создающего из данных группировок плотные и симметричные образования посредством фиксирования центров группировок или отдельных атомов из них на семействах кристаллографических плоскостей.

V. Модульный принцип в структурообразовании оксо- и халькогалогенидов ртути

Одной из особенностей структур оксо- и халькогалогенидов ртути принято считать присутствие линейных группировок Y—Hg—Y (Y = O, S, Se, Te). Для структур тройных халькогалогенидов состава 3 : 2 : 2 — Hg₃Y₂X₂ (Y = S, Se, Te; X = Cl, Br, I) — характерно также наличие тригонально-пирамидальных групп [YHg₃], в которых на каждом атоме Y сходятся три линейных группировки с углами Hg—Y—Hg в пределах от тетраэдрического до прямого. Эти группировки совместно образуют разнообразные одномерные, двумерные и трехмерные мотивы.¹ Роль крупных одновалентных галогенов (X = Cl, Br, I) в таких структурах обычно сводится к заполнению пространства между цепочками, лентами, каркасами этих стереохимически активных элементов структуры и к компенсации положительного заряда. Более детальный анализ показал,¹¹³ что для данных структур характерна псевдокубическая примитивная подрешетка атомов галогенов с параметром 4.4–5.4 Å в зависимости от природы X.

С помощью оригинального комплекса программ КАП-ПЛАТС⁷ можно объективно оценить кристаллообразующую роль всех сортов атомов и выделить общие черты строения таких соединений. В качестве исходного постулата принимается, что ключевыми в структурообразовании являются атомы, которые имеют наиболее плотно заполненные атомные плоскости в интервале значений межплоскостных расстояний d_{hkl} , близком к кратчайшим межатомным расстояниям. Важную роль играет и анализ распределения частных позиций, т.е. расположения разных сортов атомов по отношению к элементам симметрии пространственных групп, поскольку частные позиции представляют собой геометрические места пересечений как элементов симметрии, так и плотноупакованных атомных плоскостей и таким образом служат естественными реперами при разбиении структуры на фрагменты.

1. Роль атомов галогенов в структурах тройных халькогалогенидов ртути Hg₃Y₂X₂ (Y = S, Se, Te; X = Cl, Br, I)

В кубической структуре α-Hg₃S₂Cl₂ (кордерита) (см. табл. 1) единственный базисный атом Cl находится в частном положении 8(a) на тройной оси и образует примитивную кубическую подрешетку с трансляцией $a' = a/2 = 4.47$ Å.

Отклонения атомов Cl от идеальных положений узлов подрешетки не превышают 0.15 Å. Атомы серы центрируют все восемь кубов Cl-подрешетки, но отклонения от геометрических центров для них ~0.3 Å. Атомы ртути центрируют три сходящихся в одной вершине грани из шести, отклоняясь от центров на ~0.5 Å. Таким образом, атом хлора, имея возможность (как и другие атомы) смещаться вдоль тройной оси, оказывается наиболее жестко упорядоченным в ячейке, находясь на пересечении плоскостей (200), (020), (002) и их производных, например (222).

Аналогичная картина наблюдается в структуре β-Hg₃S₂Cl₂ (см. табл. 1), где элементарная ячейка составлена из 64 кубических Cl-подъёчек ($a' = a/4 = 4.48$ Å). Атомы Cl расположены преимущественно в частных позициях и наиболее жестко упорядочены системами плоскостей {004}, {044}, {444}, пересекающихся в узлах подъёчек. Почти так же жестко упорядочены в центрах Cl-подъёчек атомы серы, а атомы ртути существенно отклоняются от центров граней Cl-подъёчек.

В моноклинной структуре β-Hg₃S₂Br₂ (см. табл. 1) все атомы Br расположены на зеркальных плоскостях симметрии, определяющих один из параметров Br-подъёчки как $b/2$. Два других определяются как $a/4$ и $c/2$, поскольку точки пересечений наиболее плотно заполненных ионами Br кристаллографических плоскостей (400), (020), (002) образуют псевдокубическую примитивную подрешетку именно с этими трансляциями: $a' = 4.42$, $b' = 4.69$, $c' = 4.72$ Å. Атомы S, центрирующие кубы Br-подрешетки, упорядочены такими же системами кристаллографических плоскостей, но смещенными по фазе на 180°. И в этом случае упорядочение атомов S менее жесткое по сравнению с ионами Br, это коррелирует с тем обстоятельством, что атомы серы занимают общие положения в структуре; размещение атомов Hg еще менее регулярно.

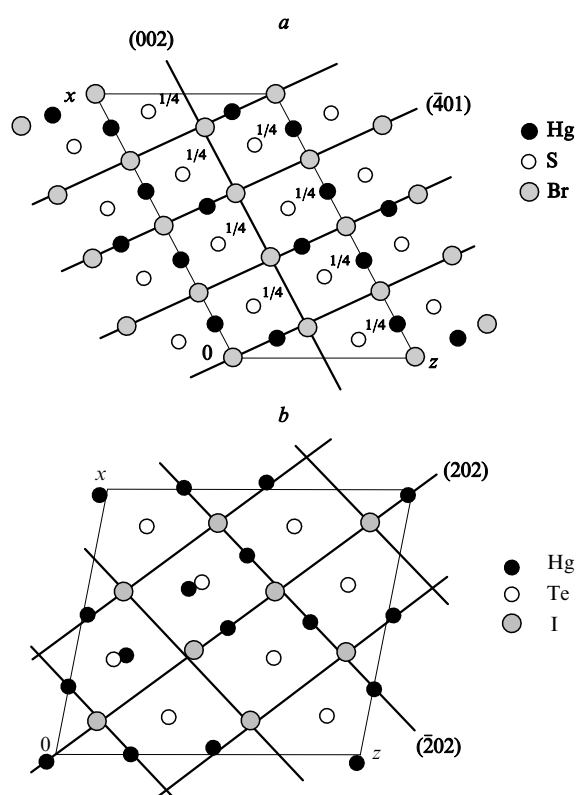
В структуре α-формы того же соединения (α-Hg₃S₂Br₂) (см. табл. 1) элементарная ячейка комплектуется из Br-подъёчек иным образом, чем в β-форме, и поэтому подрешетка узлов, занятых Br, образуется точками пересечения семейств кристаллографических плоскостей (401), (020), (002), высекающих псевдокубические подъёчки с параметрами $a' = a/4 = d_{401} = 4.50$, $b' = b/2 = 4.64$, $c' = d_{002} = 4.62$ Å (рис. 23,а). Практически так же регулярно, как атомы брома, расположены в структуре и атомы серы, а атомы ртути смещены более существенно относительно центров граней Br-кубов.

Еще более сложным образом составлена из подъёчек атомов иода элементарная ячейка Hg₃Te₂I₂ (см. табл. 1). Ее образуют точки пересечения семейств кристаллографических плоскостей (202), (020), (202). Высекаемый ими параллелепипед имеет ребра 5.47, 4.85 и 5.45 Å при углах, близких к 90° (рис. 23,б).

Таким образом, структуры соединений Hg₃Y₂X₂ (Y = S, Se, Te) при всем их формальном разнообразии построены в первом приближении из «кубических» блоков-модулей с атомами галогенов в вершинах, атомами халькогена в центре и атомами ртути в центрах трех сходящихся в общей вершине граней. Такой кубический модуль присоединяется к общему мотиву связями, выходящими из трех граней к центрам соседних модулей, причем каждый из них может быть связан общей гранью в четырех возможных ориентациях, отличающихся поворотами на 90° вокруг связи Y—Hg—Y. При дальнейшей сборке по этому алгоритму можно получить разнообразные гофрированные ленточные, слоистые и трехмерные мотивы (табл. 8). Размеры модуля предопределяют размеры элементарных ячеек и, отчасти, общую симметрию структуры, хотя здесь уже преобладают особенности распределения ковалентных взаимодействий.¹¹³

Таблица 8. Hg—Y-Мотивы в структурах тройных халькогалогенидов ртути состава 3 : 2 : 2.

Соединение	Тип Hg—Y-мотива	Соединения, содержащие изотипные Hg—Y-мотивы	Ссылки
α -Hg ₃ S ₂ Cl ₂ (кордероит)	Однородный каркас без замкнутых циклов из связей —Hg—S—Hg— (см. рис. 2)	α -Hg ₃ Se ₂ Cl ₂ , Hg ₃ Te ₂ Cl ₂ , Hg ₃ Te ₂ Br ₂ , Hg ₃ S ₂ F ₂ , Hg ₃ Se ₂ F ₂	12, 15, 33, 34
β -Hg ₃ S ₂ Cl ₂	Изолированные группы [Hg ₁₂ S ₈] (см. рис. 3)	Hg ₃ S ₂ Cl _{1.54} Br _{0.46} , α -Hg ₃ S ₂ Br ₂ , Hg ₃ Se ₂ I ₂ (моноклинный), Hg ₃ S ₂ Br _{1.5} Cl _{0.5} (моноклинный), Hg ₃ S ₂ Br _{1.5} Cl _{0.5} (кубический)	22, 23, 36, 42, 43
β -Hg ₃ S ₂ Br ₂	Слои [Hg ₃ S ₂] ²⁺ , включающие кольца [Hg ₄ S ₄] в двух различных ориентациях (см. рис. 4)	γ -Hg ₃ S ₂ Cl ₂ , Hg ₃ Se ₂ Br ₂ , Hg ₃ S ₂ Cl _{1.5} Br _{0.5} (моноклинный), Hg ₃ S ₂ ClI (радткеит), Hg ₃ Te ₂ BrI	23, 35, 36, 39, 41, 42
Hg ₃ S ₂ I ₂	Двойные колеччатые ленты состава [Hg ₃ S ₂] ²⁺ (см. рис. 5)	Hg ₆ S ₄ Br ₂ ClI (гречишевит), Hg ₃ Se ₂ I ₂ (ромбический)	24, 40
Hg ₃ Te ₂ I ₂	Трехмерный каркас с замкнутыми кольцами [Hg ₄ Te ₄] одной ориентации (см. рис. 6)	—	37, 38

Рис. 23. Проекция структур Hg₃Y₂X₂.

a — Частичная проекция $0 \leq y \leq 1/2$ структуры α -Hg₃S₂Br₂ на плоскость *xz*; Br-подъячейка образована плоскостями (401), (020), (002); *b* — проекция структуры Hg₃Te₂I₂ на плоскость *xz*; I-подъячейка образована плоскостями (202), (202), (020).

В большей или меньшей степени сохранившиеся реликты модульного строения можно найти в структурах ряда оксогалогенидов ртути и более сложных по составу соединений.

2. Роль атомов галогенов в структурах оксогалогенидов ртути

В структуре ромбического минерала пинчита Hg₅O₄Cl₂ (см. табл. 3) атомы галогена образуют плоские сетки с параметрами Cl-ячейки 4.13 и 4.34 Å, которые центрированы атомами ртути. Кроме этих восьми атомов на ячейку, 12 атомов ртути образуют с атомами кислорода второй слой, в кото-

ром две искаженные квадратные кислородные сетки заключают между собой гексагональную сетку атомов ртути. Соразмерность (Hg₄Cl₄)- и (Hg₆O₈)-сеток осуществляется за счет изменения геометрии последних, при этом атомы ртути гексагональных сеток попадают в нехарактерное для них уплощенно-тетраэдрическое окружение из атомов кислорода, в то время как атомы Hg квадратных сеток имеют линейную координацию O—Hg—O, дополненную до октаэдра квадратом из атомов Cl.

Атомы галогенов играют существенную роль и в структурах некоторых галогенидов низковалентной ртути. Так, в структуре кубического минерала кузнецовита [Hg₃]AsO₄Cl (см. табл. 4) атом Cl занимает частное положение на тройной оси (*xxx*, *x* ≈ 0.23). Координату *x* = 0.25 на тройной оси имеет точка пересечения семейств кристаллографических плоскостей (200), (020), (002) (фазы для всех 180°), пересекающих элементарную ячейку на восемь кубов с ребром *a*' = *a*/2 = 4.19 Å. Половина узлов этой подъячейки в шахматном порядке занята атомами Cl, причем центры подъячеек заполняют, также чередуясь, треугольники [Hg₃]⁴⁺ и тетраэдры [AsO₄]³⁻. В структуре кубического эггестонита [Hg₂]₃O₂HCl₃ (см. табл. 4), параметр которого почти удвоен по сравнению с параметром ячейки кузнецовита, кубическая подрешетка (*a*' = *a*/4 = 4.01 Å) образуется при пересечении семейств кристаллографических плоскостей (400), (040), (004) — 64 узла на элементарную ячейку. В 48 из них находятся атомы Cl, 16 узлов вакантны. Центры подъячеек практически совпадают с центрами гантелей [Hg₂]²⁺, которых также 48 на 64 подъячейки. Два последних примера показывают, что в отсутствие крупных анионов S²⁻ для сохранения кубической подрешетки галогена требуются более крупные, заполняющие пространство структурные единицы, чем атомы кислорода (группировки [Hg₃]⁴⁺, [AsO₄]³⁻, [Hg₂]²⁺). В обоих случаях подрешетка имеет вакантные узлы и уменьшенные размеры по сравнению с подрешетками без вакансий.¹¹³

3. Общие закономерности образования и анализ структурообразующих факторов кристаллических структур оксо- и халькогалогенидов ртути

Строение кристаллических оксогалогенидов и халькогалогенидов ртути подтверждает общие закономерности образования кристаллических структур, изложенные в работах^{5, 6, 114}. Жесткие многоатомные фрагменты [M₄O], [M₆O₂], [M₁₀O₄], [AO₄] и др. образуются в веществе, видимо, еще до кристаллизации. Силы, осуществляющие переход вещества в кристаллическое состояние, значительно слабее межатомных взаимодействий в этих группировках, поэтому при образовании кристалла эти группировки остаются практически неиз-

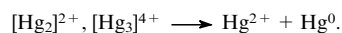
менными. Размеры жестких многоатомных фрагментов и их форма определяют размеры элементарных ячеек и отчасти пространственную группу симметрии, так как присущие этим группировкам элементы симметрии часто становятся элементами симметрии всей кристаллической структуры.

В сложных случаях анализировать структурообразующие факторы можно с помощью программ КАП-ПЛАТС,⁷ которые находят кристаллографические плоскости, наиболее плотно заполненные атомами или центрами масс жестких многоатомных группировок.^{115, 116} Кристаллическая структура трактуется как результат упорядочения в пространстве атомов и центров группировок комплексом таких опорных кристаллографических плоскостей.⁶ Стабильность кристаллической структуры повышается, если эти плоскости связаны друг с другом операциями симметрии (даже если эти операции выполняются не строго^{6, 114}).

Было показано,¹¹⁶ что для взятых отдельно атомов Hg относительные плотности заполнения существенно ниже, чем для центров масс группировок, т.е. эффект упорядочения отдельных атомов ртути выражен слабо, а структура определяется в первую очередь упорядочением центров жестких атомных фрагментов.

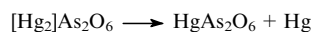
Наблюдаемое в ряде структур пространственное разделение катионов Hg разной валентности по разным слоям¹¹⁶ облегчает твердофазные реакции диспропорционирования ртути, поскольку слои с двухвалентной ртутью сохраняются и стабилизируют структурообразующий мотив, а низковалентная ртуть (из кластеров $[\text{Hg}_3]^{4+}$ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$) частично из него выходит. Следует отметить, что в природе кардинальное отличие состава соединений с «кластерной» ртутью $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и $[\text{Hg}_3]^{4+}$ от состава хорошо изученных порообразующих минералов заключается в относительном содержании катионов и анионов. В изученных ртутных минералах их количества сравнимы, а в поярковите, например, катионов Hg в 1.5 раза больше, чем анионов. Находящиеся в среде с дефицитом анионов, они вынуждены создавать кластерные группировки, насыщая валентные связи посредством контактов $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$. Анионы в силу своего дефицита могут становиться центрами образования полиатомных группировок, которые, видимо, существуют в жидкостях перед началом кристаллизации.

Не имея возможности непосредственно наблюдать в природе всю последовательность твердофазных превращений, приводящих к полному окислению ртути при переходе в среду, богатую кислородом, можно получить информацию о них, анализируя способы синтеза соединений с кластерами $[\text{Hg}_3]^{4+}$ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и этапы их окисления в лабораторных условиях. Как правило, синтез ведется из оксидов Hg^{2+} и других компонентов в откачанных ампулах при температурах $> 400^\circ\text{C}$ или гидротермальным путем также при достаточно высоких температурах. Можно полагать, что минералы с кластерами $[\text{Hg}_3]^{4+}$ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ возникают в природе в подобных условиях. При выходе на поверхность Земли в минералах идут процессы, связанные с диспропорционированием ртути:



В лабораторных условиях процесс диспропорционирования «кластерной» ртути до Hg^{2+} и Hg^0 обычно ведут в открытой системе, и одним из продуктов является газообразная ртуть. Процесс идет с достаточно большой скоростью при температурах $200\text{--}450^\circ\text{C}$, но можно предполагать, что в природе это происходит при более низких температурах, хотя и с малой скоростью. Наиболее яркий пример¹¹⁷ — соединения $[\text{Hg}_2]\text{As}_2\text{O}_6$ и HgAs_2O_6 , основу которых составляют одинаковые слои из связанных друг с другом октаэдров AsO_6 ; слои катионов Hg также подобны, если в

первом считать катионом центр «гантели» $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Таким образом, реакцию



можно трактовать как постепенный выход из катионного слоя структуры $[\text{Hg}_2]\text{As}_2\text{O}_6$ половины атомов ртути, так что на месте «гантели» $[\text{Hg}_2]^{2+}$ остается один катион Hg^{2+} , и при этом уменьшается только параметр c гексагональной элементарной ячейки (рис. 24).

Поскольку во многих кристаллических структурах имеются значительные полости и каналы (например, в структуре минерала шиманскиита¹¹⁸ диаметр каналов $\sim 13.6\text{ \AA}$), переход части атомов ртути из кластерных группировок в двухвалентное состояние с одновременным выходом из структуры свободной металлической ртути вполне может происходить, особенно в приповерхностных слоях кристаллов. Этот процесс может быть одним из источников появления ртути в природных водах и атмосфере.¹¹⁹

Отмеченная в структурах минералов дифференциация разных форм ртути по слоям¹¹⁶ может быть следствием медленно текущих в природе преобразований, в которых фиксируются наиболее устойчивые формы. Именно в слоистых структурах наиболее легко идут твердофазные переходы с изменением состава, но с сохранением значительных по размеру фрагментов. Вариант «послойного» преобразования был предложен⁷⁰ при обсуждении структур моноклинного терлингуйта и ромбического пинчита, которые в природе встречаются в тесной ассоциации.

Важную роль крупных анионов (Cl, Br, I) в формировании кристаллических структур мы отмечали выше при обсуждении халькогалогенидов ртути (см. табл. 1 и 8). Атомы ртути и халькогена связаны прочными ковалентными связями и входят в структуру как протяженный атомный фрагмент с ограниченной возможностью вариаций межатомных рас-

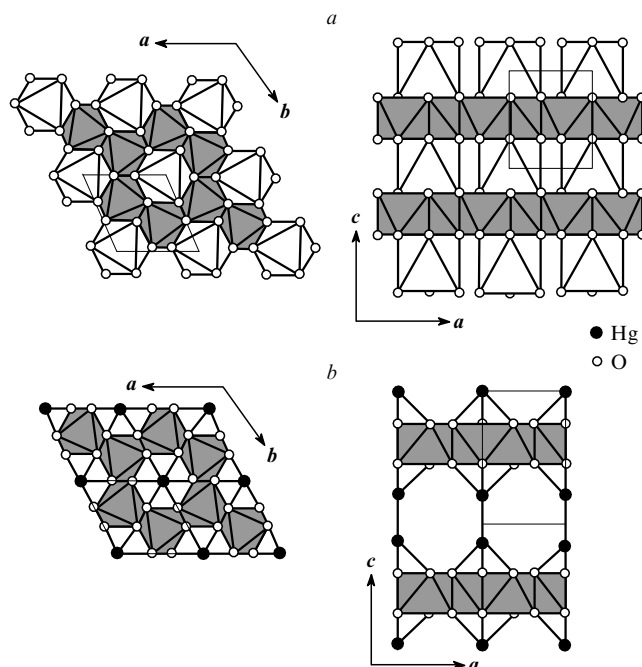


Рис. 24. Проекция структур HgAs_2O_6 (a) и $[\text{Hg}_2]\text{As}_2\text{O}_6$ (b) в одном масштабе.

Белые октаэдры — HgO_6 , серые — AsO_6 ; атомы As не показаны, атомы Hg показаны только на рис. b. При одинаковых проекциях на плоскость ab проекции на плоскость ac отличаются на длину «гантели» $\text{Hg} - \text{Hg}$ ($2.5\text{ \AA}$) вдоль оси c .

стояний и валентных углов. Напротив, достаточно массивные и объемные анионы галогенов, свободные от жестко ориентированных химических взаимодействий, формируют свои более упорядоченные подрешетки.¹¹³

Феномен упорядочения разных групп атомов независимыми системами кристаллографических плоскостей ранее наблюдался для других классов химических соединений, в том числе для сульфидов редкоземельных элементов.¹²⁰ Как правило, разделение на группы идет в соответствии со спектром минимальных межатомных расстояний: катион – катион, анион – анион, катион – анион. При этом оказывается существенной не только химическая природа атома или жесткой атомной группировки, но и их эффективный размер.⁶

Таким образом, процесс образования кристаллов соединений ртути можно трактовать⁶ как упорядочение на первом этапе наиболее объемных и массивных «строительных блоков» базисными семействами плоскостей (т.е. координатными плоскостями, образующими трансляционную подрешетку для этих крупных блоков). Одновременно происходит упорядочение более мелких строительных блоков и отдельных атомов базисными плоскостями независимых подрешеток в области меньших межплоскостных расстояний d_{hkl} . В нем участвуют также и отдельные атомы крупных строительных блоков. Образование кристаллической структуры означает, что исходная совокупность независимых подрешеток, возможных для всех комбинаций атомов и их «жестких» групп, преобразуется в общую для всех решетку, элементарная ячейка которой содержит целое число всех подъячеек, а индексы всех упорядочивающих семейств плоскостей целочисленны, т.е. плоскости кристаллографические.

VI. Особенности кристаллохимии соединений состава $MHgYX$ ($M = Cu, Ag$; $Y = S, Se$; $X = Cl, Br, I$)

1. Анализ особенностей упаковок анионов

Авторы работ^{46–52} утверждают, что в структурах соединений $MHgYX$ ($M = Cu, Ag$; $Y = S, Se$; $X = Cl, Br, I$) реализована двуслойная гексагональная плотнейшая упаковка анионов. По нашим данным, у некоторых представителей она ближе к кубической объемно-центрированной.¹¹³

Детальный анализ всего набора плотнозаполненных анионных плоскостей для типовых структур $MHgYX$ ^{46–52} и близких к ним по составу соединений Ag_2HgSi_2 (см.⁵²) и $CuHg_2S_2I$,⁴⁷ выполненный⁷ с помощью программ КАП-ПЛАТС, позволил установить характер их анионных упаковок. Показано, что идеальная гексагональная плотнейшая (ГПУ) и кубическая объемно-центрированная (ОЦК) упаковки различаются законом наложения плотных гексагональных атомных сеток³⁶ и некоторой деформацией самих сеток, что в реальных структурах часто приводит к еще большему сближению упаковок.⁵⁸

Установлено, что степень упорядочения анионов во всех структурах существенно (на 15–20%) превышает степень упорядочения катионов в одном и том же, определяющем компоновку структуры интервале межплоскостных расстояний d_{hkl} . Результат неожиданный, если сравнивать его с данными для структур фторидов, оксидов и сульфидов тяжелых металлов,^{114,120} где упорядочение катионов более высокое.

В ряду рассмотренных структур упаковка анионов варьируется от идеальной ГПУ (например, в $CuHgSi$ ^{47,48}) до идеальной ОЦК (например, в Ag_2HgSi_2 ⁵²). При достаточно большой разнице в размерах ионов Y^{2-} и X^- (для S^{2-} $r = 1.84 \text{ \AA}$, для I^- $r = 2.20 \text{ \AA}$) этот факт нуждается в дополнительном изучении. Анализ расположения всех атомов в этих

структурах показал,⁵⁸ что относительно малый радиус аниона S^{2-} компенсируется тем, что во всех непосредственных контактах $S-S$, которые должны искажать упаковку (по сравнению с контактами $I-I$ или $I-S$), участвуют катионы, образуя либо линейную группу $S-Hg-S$ (тогда $S \cdots S \sim 4.7 \text{ \AA}$), либо угловую $S-M-S$, где также расстояние $S \cdots S$ оказывается сравнимым с расстояниями $S-I$ и $I-I$. Таким образом, ковалентные взаимодействия $Hg-S$ и, в меньшей мере, $M-S$ приводят к тому, что в плотнейших упаковках анионов атом ртути фактически занимает необычную по классическим представлениям позицию с координационным числом 2, являясь как бы «распоркой» для контакта $S-S$ и увеличивая его до размеров контактов $I-I$ в анионной упаковке. Соразмерность наиболее прочной ковалентной связи $S-Hg-S$ с длиной контактов крупных анионов I^- обеспечивает регулярную геометрию устойчивой совместной упаковки анионов разного размера.

Становится понятной и причина менее упорядоченного расположения катионов: оно определяется более мощным, чем упорядочение, фактором — их ковалентными взаимодействиями как с анионами, так и друг с другом. В разделе IV.4 упоминалось, что в оксоцентрированных тетраэдрах $[Hg_4O]$ слабые связывающие взаимодействия $Hg \cdots Hg$ существуют при расстояниях $Hg-Hg \sim 3.5 \text{ \AA}$.⁷⁹ Имеет смысл более тщательно рассмотреть кристаллические структуры с учетом как хорошо известных взаимодействий $Hg-Y$, так и возможных контактов $Hg \cdots Hg$, $Hg \cdots M$.

2. Структурообразующая роль тетраэдров $[(Hg,M)_4Y]$

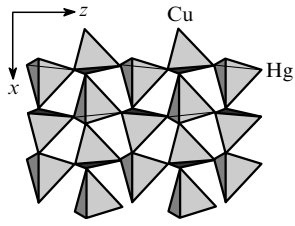
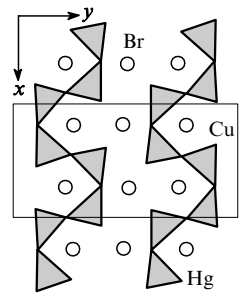
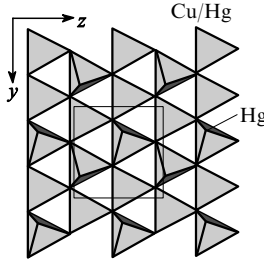
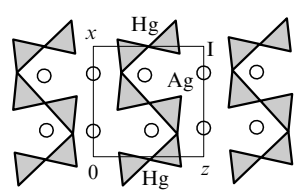
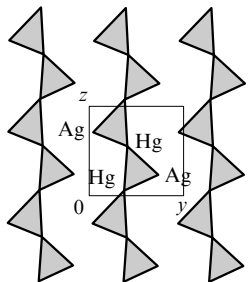
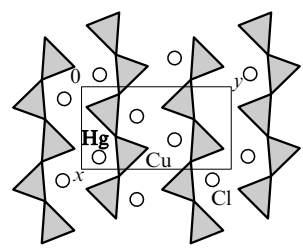
В работах, описывающих структуры четверных халькогалогенидов $MHgYX$ ($M = Ag, Cu$; $Y = S, Se$; $X = Cl, Br, I$), а также родственных им Ag_2HgSi_2 и $CuHg_2S_2I$, отмечено, что характерной особенностью их кристаллического строения следует считать устойчивое тетраэдрическое окружение аниона S^{2-} катионами (в отличие от зонтичного окружения халькогенов в тройных халькогалогенидах ртути). Такое же окружение анионы серы имеют в структуре соединения $Hg_2PbS_2I_2$ (см.⁵⁴) и в структурах минералов перрудита $Hg_{4.6}Ag_{4.4}S_{4.6}(Cl, Br, I)_{4.8}$ (см.⁵⁵) и капгароннита $HgAgS(Cl, Br, I)$,⁵⁶ в которых можно выделить тетраэдры $[M_2Hg_2S]$, аналогичные оксоцентрированным тетраэдрам $[Hg_4O]$, существующим в оксоосолях ртути. Эти тетраэдры можно назвать Y -центрированными и, поскольку сера и селен имеют сходное с кислородом строение валентных электронных оболочек, резонно предполагать, что в связывании с катионами участвуют sp^3 -гибридизованные орбитали атомов халькогенов.⁵⁸

Из данных табл. 9 следует, что катионные тетраэдры вокруг аниона S^{2-} (для Se^{2-} пока известен только один пример) достаточно стабильны по своим характеристикам.

Ребро тетраэдра	Длина, $\text{\AA}$
$Hg-Hg$	3.56–3.60
$Cu-Cu$	4.08–4.14
$Hg-Cu$	3.48–3.90
$Hg-Ag$	3.63–4.08
$Ag-Ag$	4.56–4.83

Учитывая небольшие вариации расстояний катион–анион (см. табл. 2), можно полагать, что тетраэдр $[(M,Hg)_4Y]$ представляет собой «жесткий» атомный фрагмент (строительный блок), входящий в кристаллическую структуру как единое целое. Это обусловлено как хорошо известными ковалентными взаимодействиями $Hg-S$ и $Hg-Hg$, так и менее изученными $M-S$, $M-Hg$, $M-M$.

Таблица 9. Каркасы из тетраэдров $[(M, Hg)_4Y]$ в структурах некоторых четверных халькогалогенидов ртути.

Соединение	Расстояние металл–металл, Å ^a	Мотив из $[(M, Hg)_4Y]$ -тетраэдров	Ссылки	Соединение	Расстояние металл–металл, Å ^a	Мотив из $[(M, Hg)_4Y]$ -тетраэдров	Ссылки
CuHgSI	3.589 (Hg–Hg) 3.617–3.970 (Hg–Cu) 4.078 (Cu–Cu)		47	CuHgSBr (295 K) (см. ^c)	3.568 (Hg–Hg) 3.530–3.831 (Hg–Cu) 4.124 (Cu–Cu) 3.576 (Hg–Hg) 3.481–3.881 (Hg–Cu) 4.124 (Cu–Cu)		46
CuHg ₂ S ₂ I	3.775–4.152 (Hg–Hg/Cu) ^b 3.696–3.832 (Hg/Cu–Hg/Cu)		47	β -AgHgSI	3.598 (Hg–Hg) 3.999 (Hg–Ag) 3.776 (Hg–Ag) 4.648 (Ag–Ag)		50
Ag ₂ HgSI ₂	3.559 (Hg–Hg) 3.629–4.112 (Hg–Ag) 4.555 (Ag–Ag)		52	CuHgSeCl	3.483 (Hg–Hg) 3.592, 4.121 (Hg–Cu) 4.253 (Cu–Cu)		49

^a Расстояния Hg–Y, Cu–Y и Ag–Y см. в табл. 2; ^b Hg/Cu обозначает позицию, статистически занятую атомами Hg и Cu (см. рис. 13);^c приведены данные для независимых тетраэдров $[(M, Hg)_4]$.

В кристаллической структуре CuHgSI «несущим» скелетом структуры, включающим наиболее сильные межатомные взаимодействия Hg–S и Hg...Hg, служит цепочка тетраэдров $[Cu_2Hg_2S]$ вдоль оси 2_1 , параллельной оси z . На элементарную ячейку приходится две таких цепочки: в начале координат и в центре проекции на плоскость xy . Цепочки связаны между собой в каркас за счет общих Cu-вершин, атомы I, заполняя пустоты между цепочками, координированы (как и атомы S) четырьмя катионами ($2Hg + 2Cu$).

В структуре CuHg₂S₂I тетраэдры $[(Cu, Hg)_4S]$, связанные (Hg, Cu)-вершинами, образуют слой в плоскости yz . Слои за счет общих Hg-вершин связаны в каркас. Как видно из табл. 9, некоторые ребра $[(Cu, Hg)_4S]$ -тетраэдров < 3.8 Å, что допускает наличие связывающих взаимодействий.

Сравнивая структуры CuHg₂S₂I и Ag₂HgSI₂, заметим, что атомы Hg и S в них присутствуют в соотношении 1:1. Анионная упаковка в обеих структурах подобна (анионы S и I меняются местами), но ковалентный скелет структуры Ag₂HgSI₂ включает только изолированные цепочки из тетраэдров $[Ag_2Hg_2S]$ вдоль оси z и, соответственно, практически линейный ряд атомов Hg с расстояниями Hg–Hg $\approx c/2 = 3.55$ Å. В проекции xy цепочки проходят через начало и центр элементарной ячейки, образуя в указанном сечении приблизительно гексагональную укладку этих изолированных одномерных фрагментов.

В кристаллических структурах CuHgSBr (295 K)⁴⁶ тетраэдры $[Cu_2Hg_2S]$, связанные общими верши-

нами, образуют гофрированные слои в плоскости xz . Ряды атомов ртути в этих структурах зигзагообразные (в отличие от линейных рядов Hg–Hg, определяющих параметры элементарных ячеек (удвоенное расстояние Hg–Hg ~ 7 Å) в предыдущих структурах). Два фрагмента Hg–Hg–Hg стыкуются под углом, близким к 90° , и, соответственно, $a \approx 7\sqrt{2} = 9.84$ Å. В элементарной ячейке расположены два слоя, связанных плоскостью скользящего отражения со сдвигом $b/2 = 9.17$ Å. В однотипных структурах β -AgHgSI и CuHgSBr (358 K) элементарная ячейка содержит один подобный слой. Для этих структур характерна короткая трансляция (~ 4 Å), перпендикулярная зеркальной плоскости симметрии.

В структуре CuHgSeCl анион Se^{2-} также окружен тетраэдрически (2 Cu и 2 Hg, см. табл. 9). Основу структуры составляют цепочки $[Cu_2Hg_2Se]$ -тетраэдров, сформированные вокруг линейных рядов катионов Hg^{2+} , причем удвоенное расстояние Hg–Hg равно $a = 6.94$ Å. Цепочки, объединяясь через Cu-вершины, образуют слой в плоскости xz . Короткая трансляция c (4.25 Å) вынуждает атомы Cl лежать в той же плоскости, что и атомы Cu, и поэтому слои $[Cu_2Hg_2Se]$ -тетраэдров отделены друг от друга слоями анионов Cl^- . В структуре α -AgHgSI (см.⁵¹) симметрия не препятствует объединению тетраэдров $[Ag_2Hg_2S]$; в результате получается каркас связанных вершинами тетраэдров, в пустотах которого расположены крупные анионы иода.

3. Кристаллообразующие факторы для структур $MHgYX$

Подводя итоги, можно прийти к выводу, что ковалентные взаимодействия $Hg-Y$ и связывающие контакты $Hg \cdots Hg$ представляют собой доминирующий кристаллообразующий фактор для четверных халькогалогенидов ртути.⁵⁸ Линейные или зигзагообразные цепочки $\cdots Hg \cdots Hg \cdots Hg \cdots$ (расстояние $Hg-Hg \sim 3.5 \text{ \AA}$) определяют один из параметров элементарной ячейки, другие ее размеры диктуются необходимостью связи через общие вершины тетраэдров $[(M,Hg)_4Y]$. Соразмерность контактов $Hg \cdots Hg$ с контактами $X \cdots X$ и $X \cdots Y$ обеспечивает возможность плотных упаковок анионов и достаточно высокую симметрию получающихся кристаллических структур. Дополнительным свидетельством стабильности можно считать устойчивость структуры к изоморфным замещениям компонентов. Так, в литературе имеются сведения об изоморфной замене $HgS \rightleftharpoons AgX$ в заметных пределах при сохранении типа кристаллической структуры (минералы перрудит⁵⁵ и капгароннит⁵⁶). При изучении строения искусственных аналогов минералов гречишевита, лаврентьевита, арзакита, радткеита (соединений, имеющих состав $Hg_3Y_2X_2$) была доказана способность анионных упаковок сохраняться при существенных вариациях состава галогенов в системе $Hg_3S_2Cl_2-Hg_3S_2Br_2-Hg_3S_2I_2$.⁴⁰⁻⁴³ При этом атомы галогенов занимали позиции только в узлах примитивной кубической подрешетки, центрирование которой всегда осуществлялось анионами S^{2-} . Присутствие одновалентных атомов Cu и Ag снимает это ограничение в рассмотренных выше структурах, делая анионы X и Y более равноправными.

В рамках описываемого подхода (т.е. поиска стабильных «строительных блоков») интересно сопоставить структуры двух природных модификаций HgS : тригональной α - HgS (киноварь, циннабарит) и кубической β - HgS (метациннабарит). Традиционно структуры этих фаз считаются разными. Наш метод кристаллохимического анализа по выявлению плотнозаполненных кристаллографических плоскостей⁷ (отдельно катионных и анионных) позволил установить, что катионная матрица обеих фаз одна и та же — кубическая трехслойная плотнейшая упаковка (ABC).¹²¹ В кубической фазе и катионы, и анионы упакованы по этому закону, а структуру можно рассматривать и как трехмерную вязь $[S_4Hg]$ -тетраэдров, и как такую же вязь $[Hg_4S]$ -тетраэдров. В тригональной фазе упаковка анионов кардинально меняется. Из катионного тетраэдра, сохраняя связь с двумя атомами Hg , анионы S^{2-} через общую грань переходят в соседний катионный октаэдр, в котором наиболее прочно связаны только с теми же двумя атомами ртути. Тождество F -кубической и R -ромбоэдрической ячеек имеет место при $c_R/a_R = 2.45$.¹²² Для киневари это отношение равно 2.29, и, следовательно, ромбоэдр атомов Hg несколько отличается от куба: $a'_R = 5.74 \text{ \AA}$; $\alpha'_R = 92.5^\circ$ (рис. 25).

Стабильность катионного каркаса α - и β - HgS подтверждается его сохранением при замене 1/4 части катионов Hg на Al , как это обнаружено в кристаллической структуре $Hg_3AlF_6O_2H$ (пространственная группа $R\bar{3}m$, $a = 7.262 \text{ \AA}$, $c = 10.441 \text{ \AA}$, $Z = 3$).¹²³ В отличие от каркаса α - HgS деформация кубической F -ячейки катионов здесь другого знака — куб вытянут вдоль оси третьего порядка: $a'_R = 5.449 \text{ \AA}$, $\alpha'_R = 83.57^\circ$. Эта псевдокубическая катионная подъячейка соответствует гексагональной катионной подъячейке с $a_R = a/2 = 3.631$ и $c_R = c = 10.441 \text{ \AA}$. При этом $c_R/a_R = 2.88$, что существенно превышает идеальную величину 2.45 (рис. 26). Отметим, что атомы F в структуре занимают катионные тетраэдры, а координация атомов O , образующих линейные фрагменты $O-Hg-O$, менее правильная.

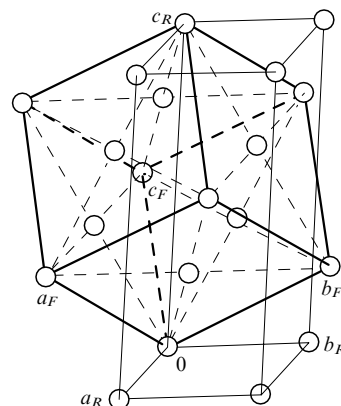


Рис. 25. Связь R - и F -ячеек в структуре циннабарита (α - HgS). Показаны только атомы ртути, которые образуют подъячейку, близкую к F -кубической.

Факт более прочной связи атомов S только с двумя атомами Hg может быть причиной «растворения» киневари в природных процессах с заменой в координационном окружении двух удаленных атомов Hg на 2 Cu или 2 Ag , или 2 Pb и т.п. Эти катионы, сопровождаемые анионами Cl , Br , I , приводят к образованию рассмотренных выше структур состава $MHgXY$, в которых соотношение $HgS:MX = 1:1$.

В более богатых ртутью составах (здесь следует остановиться на стехиометрии $Hg:Y:X = 3:2:2$ как наиболее представленной в изученных соединениях) кристаллические структуры формируются под действием двух факторов: ковалентной связи атомов Hg и S с образованием изолированных, ленточных, слоевых и трехмерных ансамблей и укладки атомов галогенов, близкой к кубической примитивной.^{8,113} Как уже говорилось выше, «кубический» блок-модуль в таких структурах обеспечивает соразмерность геометрических параметров этих двух составляющих, чем объясняется устойчивость кристаллических построек даже при заметных вариациях состава галогенов. Возможность разворотов блоков при стыковке дает большое разнообразие топологий $[HgS]_n$ -ансамблей, т.е. объясняет богатый полиморфизм, присущий этим соединениям.

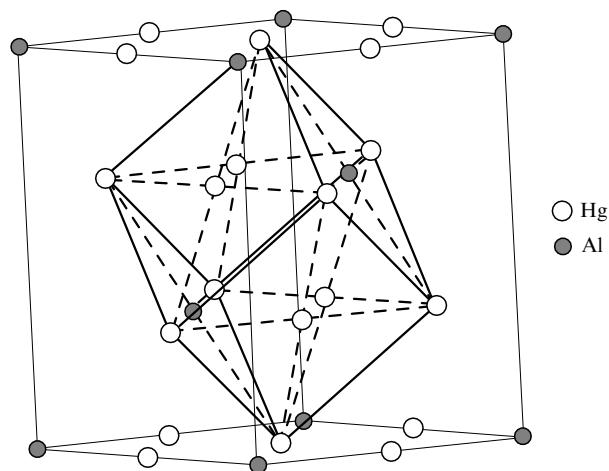


Рис. 26. Катионная F -ячейка в структуре $Hg_3AlF_6O_2H$.

VII. Заключение

Кристаллохимический анализ природных и искусственных неорганических соединений ртути с распространенными в природе анионами (O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, CrO₄, PO₄, AsO₄) и дополнительными, близкими по структурным функциям катионами (Cu, Ag, Pb) показывает большое разнообразие их кристаллических структур. Как было установлено, кристаллизация не деформирует существенно атомные группировки с сильными ковалентными связями Hg—O, Hg—Y (Y = S, Se, Te), A—O (A = Cr, P, As) (в которых обнаружены и более слабые связывающие взаимодействия Hg...Hg): оксоцентрированные [Hg₄O]-тетраэдры, S- и Se-центрированные тетраэдры [(M,Hg)₄Y], r-октаэдры [Hg₆O₂] и др. При вхождении в кристалл центры таких «жестких» группировок упорядочиваются системами параллельных (кристаллографических) плоскостей, образуя подрешетки и истинную трансляционную решетку.

Заслуживает внимания факт более жесткого, чем у катионов, упорядочения одновалентных анионов в структурах со стехиометрией 3:2:2. Объяснить его можно тем, что ковалентно связанной Hg—Y-составляющей структуры сложнее соответствовать законам подрешеток, чем слабо связанным с ней крупным анионам.

Особенности построения ковалентно связанных мотивов и их способность изменять конфигурацию без существенных нарушений топологии связей облегчают полиморфные и другие переходы в структурах. Данное обстоятельство может пролить свет на образование сложных ассоциаций ртутьсодержащих минералов, встречающихся в природе. Понимание механизмов структурных переходов в ассоциациях этих минералов особенно ценно в экологическом плане.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-05-64058).

Литература

1. K.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **24**, 151 (1965)
2. Н.В.Первухина, Г.В.Романенко, С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Н.А.Пальчик. *Журн. структ. химии*, **40**, 561 (1999)
3. Н.В.Первухина, С.А.Магарилл, С.В.Борисов, Г.В.Романенко, Н.А.Пальчик. *Успехи химии*, **68**, 683 (1999)
4. С.А.Магарилл, Н.В.Первухина, С.В.Борисов, Н.А.Пальчик. *Кристаллохимия соединений низковалентной ртути*. Янус-К, Москва, 2001
5. С.В.Борисов. *Журн. структ. химии*, **33** (6), 123 (1992)
6. С.В.Борисов, Р.Ф.Клевцова, С.А.Магарилл, Н.В.Первухина, Н.В.Подберезская. *Журн. структ. химии*, **43**, 664 (2002)
7. Н.А.Близнюк, С.В.Борисов. *Журн. структ. химии*, **33** (2), 145 (1992)
8. S.V.Borisov, S.A.Magarill, N.V.Pervukhina, E.V.Peresypkina. *Crystallogr. Rev.*, **11**, 87 (2005)
9. R.W.Potter II, H.L.Barnes. *Am. Mineral.*, **63**, 1143 (1978)
10. А.Г.Миколайчук, Я.И.Дутчак. *Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та*, **19**, 368 (1965)
11. В.И.Васильев. *Минералогия ртути. Часть 1*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2004
12. H.Puff, J.Küster. *Naturwissenschaften*, **49**, 464 (1962)
13. H.Puff, R.Kohlschmidt. *Naturwissenschaften*, **49**, 299 (1962)
14. H.Puff, A.Harpain, K.-P.Hoop. *Naturwissenschaften*, **53**, 274 (1966)
15. H.Puff, D.Heine, G.Lieck. *Naturwissenschaften*, **55**, 298 (1968)
16. С.С.Бацанов, Л.И.Абаулина. *Изв. СО АН СССР*, (10), 67 (1961)
17. С.С.Бацанов, В.Н.Коломийчук, С.С.Дербенева, Р.С.Эренбург. *Неорг. матер.*, **9**, 1098 (1973)
18. Ю.В.Ворошилов, В.Ю.Сливка. *Аноксидные материалы для электронной техники*. Выща школа, Львов, 1989
19. Ю.В.Ворошилов, З.П.Гадьмаши, В.Ю.Сливка, В.А.Худолый. *Неорг. матер.*, **17**, 2022 (1981)
20. В.А.Худолый, В.В.Панько, М.С.Шелемба, Л.И.Лопит, А.С.Федор, Ю.В.Ворошилов. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1584 (1993)
21. В.В.Панько, Ю.В.Ворошилов, В.А.Худолый, М.С.Шелемба. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1731 (1996)
22. Ю.В.Ворошилов, В.А.Худолый, В.В.Панько. *Журн. неорг. химии*, **41**, 287 (1996)
23. Ю.В.Ворошилов, В.А.Худолый, В.В.Панько, Ю.В.Минец. *Неорг. матер.*, **32**, 1466 (1996)
24. J.Beck, S.Hedderich. *J. Solid State Chem.*, **151**, 73 (2000)
25. E.E.Foord, P.Berendsen, L.O.Storey. *Am. Mineral.*, **59**, 652 (1974)
26. В.И.Васильев, Н.А.Пальчик, О.К.Гречищев. *Геол. геофиз.*, (7), 54 (1984)
27. В.И.Васильев, Ю.Г.Лаврентьев, Н.А.Пальчик. *Докл. АН СССР*, **290**, 948 (1986)
28. В.И.Васильев, Л.В.Усова, Н.А.Пальчик. *Геол. геофиз.*, (7), 61 (1989)
29. J.K.McCormack, F.W.Dickson, M.P.Leshendok. *Am. Mineral.*, **76**, 1715 (1991)
30. J.K.McCormack, F.W.Dickson. *Can. Mineral.*, **36**, 201 (1998)
31. T.Schleid, P.Lauxmann, C.Schneck. *Z. Kristallogr.*, **16** (Suppl.), 95 (1999)
32. A.San-Miguel, N.G.Wright, M.I.McMahon, R.J.Nelmes. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **51**, 8731 (1995)
33. K.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **26**, 497 (1967)
34. A.J.Frueh, N.Gray. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**, 156 (1968)
35. S.Đurovič. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**, 1661 (1968)
36. Yu.V.Minets, Yu.V.Voroshilov, V.V.Pan'ko, V.A.Khudolii. *J. Alloys Compd.*, **365**, 121 (2004)
37. В.А.Ляховицкая, Н.И.Сорокина, А.А.Сафонов, И.А.Верин, В.И.Андрянов. *Кристаллография*, **34**, 835 (1989)
38. Yu.V.Minets, Yu.V.Voroshilov, V.V.Pan'ko. В кн. *IX Науково-технічна конференція «Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів»*. (Тезиси доповідей). Ужгород, 1998. С. 87
39. Ю.В.Ворошилов, Ю.В.Минец. *Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Хімія*, (3), 39 (1998)
40. N.V.Pervukhina, V.I.Vasil'ev, S.V.Borisov, S.A.Magarill, D.Yu.Naumov. *Can. Mineral.*, **41**, 1445 (2003)
41. N.V.Pervukhina, V.I.Vasil'ev, D.Yu.Naumov, S.V.Borisov, S.A.Magarill. *Can. Mineral.*, **42**, 87 (2004)
42. N.V.Pervukhina, V.I.Vasil'ev, S.A.Magarill, S.V.Borisov, D.Yu.Naumov. *Can. Mineral.*, **44**, 1239 (2006)
43. N.V.Pervukhina, V.I.Vasil'ev, S.A.Magarill, S.V.Borisov, D.Yu.Naumov. *Can. Mineral.*, **44**, 1247 (2006)
44. H.Wiedemeier, M.A.Yutchins, Y.Grin, C.Feldmann, H.G.von Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1843 (1997)
45. Н.В.Подберезская, С.А.Магарилл, И.А.Байдина, С.В.Борисов, Л.Э.Горш, А.Н.Канев, Т.Н.Мартынова. *Журн. структ. химии*, **23** (3), 120 (1982)
46. J.Beck, M.Rompel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 421 (2003)
47. H.-L.Keller, L.Wimbert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 331 (2004)
48. M.Moro'oka, H.Ohki, K.Yamada, T.Okuda. *J. Solid State Chem.*, **177**, 1401 (2004)
49. M.Guillo, B.Mercey, P.Labbé, A.Deschanvres. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2520 (1980)
50. J.Beck, H.-L.Keller, M.Rompel, L.Wimbert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 2289 (2001)
51. J.Beck, H.-L.Keller, M.Rompel, L.Wimbert, B.Ewald. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 1031 (2004)
52. H.-L.Keller, L.Wimbert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 2337 (2003)
53. R.Blachnik, K.Lytze, H.Reuter. *J. Solid State Chem.*, **126**, 95 (1996)
54. R.Blachnik, W.Buchmeier, H.A.Dreisbach. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 515 (1986)
55. W.G.Mumme, E.H.Nickel. *Am. Mineral.*, **72**, 1257 (1987)
56. B.Mason, W.G.Mumme, H.Sarp. *Am. Mineral.*, **77**, 197 (1992)
57. H.Sarp, J.Sanz-Gysler, P.Perroud. *Arch. Sci. (Geneve)*, **50**, 1 (1997)
58. S.V.Borisov, S.A.Magarill, N.V.Pervukhina. *Z. Kristallogr.*, **220**, 946 (2005)
59. В.А.Воронин, В.В.Щенников. *Кристаллография*, **34**, 491 (1989)
60. D.J.Benjamin. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 179 (1982)
61. H.-J.Riebe, H.-L.Keller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **574**, 191 (1989)
62. H.-L.Keller, R.Langer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 977 (1994)

63. W.T.A.Harrison, L.Liu, A.J.Jacobson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 625 (1996)
64. W.T.A.Harrison, L.Liu, A.J.Jacobson, T.Vogt. *Inorg. Chem.*, **37**, 834 (1998)
65. K.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **22**, 517 (1964)
66. K.Aurivillius, C.Stålhandske. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1907 (1974)
67. K.Aurivillius, C.Stålhandske. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 79 (1978)
68. M.A.Neuman, D.R.Petersen, G.Y.S.Lo. *J. Cryst. Mol. Struct.*, **6**, 177 (1976)
69. K.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **28**, 279 (1968)
70. F.C.Hawthorne, M.Cooper, P.K.Sen Gupta. *Am. Mineral.*, **79**, 1199 (1994)
71. K.Kohler, G.Thiele, D.Brettinger. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **418**, 79 (1975)
72. G.Bergerhoff, J.Paeschlack. *Z. Kristallogr.*, **126**, 112 (1968)
73. S.V.Krivovichev, S.K.Filatov. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **55**, 664 (1999)
74. S.V.Krivovichev, S.K.Filatov. *Am. Mineral.*, **84**, 1099 (1999)
75. С.В.Кривовичев, С.К.Филатов. *Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров*. Изд-во С.-Петербург. гос. ун-та, С.-Петербург, 2001
76. S.V.Krivovichev, S.K.Filatov, T.F.Semenova. *Z. Kristallogr.*, **212**, 411 (1997)
77. С.В.Кривовичев, С.К.Филатов, Т.Ф.Семенова. *Ученые химии*, **67**, 155 (1998)
78. С.А.Магарилл, Г.В.Романенко, Н.В.Первухина, С.В.Борисов, Н.А.Пальчик. *Журн. структ. химии*, **41**, 116 (2000)
79. E.Le Fur, R.Gautier, E.Furet, J.Y.Pivan. *Inorg. Chem.*, **41**, 4227 (2002)
80. С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Н.В.Первухина, *Журн. структ. химии*, **44**, 1102 (2003)
81. V.I.Vasil'ev, N.V.Pervukhina, G.V.Romanenko, S.A.Magarill, S.V.Borisov. *Can. Mineral.*, **37**, 119 (1999)
82. K.Mereiter, J.Zemann, A.W.Hewat. *Am. Mineral.*, **77**, 839 (1992)
83. C.Stålhandske, K.Aurivillius, G.-I.Bertinsson. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **41**, 167 (1985)
84. A.C.Roberts, J.A.R.Stirling, A.J.Criddle, G.E.Dunning, J.Spratt. *Mineral. Mag.*, **68**, 241 (2004)
85. J.D.Grice. *Can. Mineral.*, **37**, 775 (1999)
86. C.Stålhandske. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **41**, 576 (1987)
87. K.Brodersen, G.Gobel, G.Liehr. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **575**, 145 (1989)
88. Г.В.Романенко, Н.В.Первухина, С.В.Борисов, С.А.Магарилл, В.И.Васильев. *Журн. структ. химии*, **40**, 324 (1999)
89. M.A.Cooper, F.C.Hawthorne. *Can. Mineral.*, **41**, 1173 (2003)
90. С.В.Борисов, Н.В.Подберезская. *Журн. структ. химии*, **22** (6), 18 (1981)
91. Amsterdam Density Functional (ADF) Program, Release 2002.02. Vrije Universiteit, Amsterdam, 2002
92. G.Te Velde, F.M.Bickelhaupt, E.J.Baerends, C.F.Guerra, S.J.A.Van Gisbergen, J.G.Snijders, T.Ziegler. *J. Comput. Chem.*, **22**, 931 (2001)
93. С.В.Борисов, С.В.Козлова, С.П.Габуда. *Журн. структ. химии*, **45**, 162 (2004)
94. L.A.Groat, A.C.Roberts, Y.Le Page. *Can. Mineral.*, **33**, 41 (1995)
95. J.T.Szymański, L.A.Groat. *Can. Mineral.*, **35**, 765 (1997)
96. T.Hansen, H.Müller-Buschbaum, L.Walz. *Z. Naturforsch., B*, **50**, 47 (1995)
97. W.Klein, J.Curda, K.Friese, M.Jansen. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **58**, i23 (2002)
98. M.Weil, R.Glaum. *J. Solid State Chem.*, **157**, 68 (2001)
99. M.Weil. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1346 (2005)
100. M.Weil, E.Tillmanns, D.Yu.Pushcharovsky. *Inorg. Chem.*, **44**, 1443 (2005)
101. G.D.Ilyushin, V.A.Blatov, Yu.A.Zakutkin. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 948 (2002)
102. Г.Д.Илюшин. *Кристаллография*, **50**, 1123 (2005)
103. Y.Yang, V.Ramamoorthy, P.R.Sharp. *Inorg. Chem.*, **32**, 1946 (1993)
104. H.Shan, P.R.Sharp. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 635 (1996)
105. S.G.Wang, Y.X.Qiu, E.Neumann, H.J.Deiseroth, W.H.E.Schwarz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 1718 (2003)
106. С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Н.В.Первухина. *Журн. структ. химии*, **45**, 471 (2004)
107. P.C.Burns. *Can. Mineral.*, **37**, 113 (1999)
108. C.Stålhandske. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 1968 (1978)
109. R.Masse, J.-C.Guitel, A.Durif. *J. Solid State Chem.*, **23**, 369 (1978)
110. H.Sarp, D.Yu.Pushcharovsky, E.J.MacLean, S.J.Teate, N.V.Zubkova. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 177 (2003)
111. H.Nyman, S.Andersson. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **35**, 934 (1979)
112. S.V.Krivovichev, P.C.Burns. *Eur. J. Mineral.*, **13**, 801 (2001)
113. С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Н.В.Первухина, *Журн. структ. химии*, **42**, 516 (2001)
114. С.В.Борисов. *Кристаллография*, **45**, 779 (2000)
115. С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Н.В.Первухина, Н.А.Крючкова. *Журн. структ. химии*, **43**, 317 (2002)
116. С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Н.В.Первухина. *Журн. структ. химии*, **44**, 494 (2003)
117. M.Weil. *Z. Naturforsch., B*, **55**, 699 (2000)
118. J.T.Szymański, A.C.Roberts. *Can. Mineral.*, **28**, 709 (1990)
119. С.В.Борисов, С.А.Магарилл, Г.В.Романенко, Н.В.Первухина. *Химия в интересах устойчив. развития*, **7**, 497 (1999)
120. S.V.Borisov, N.V.Podbereskaya, N.V.Pervukhina, S.A.Magarill. *Z. Kristallogr.*, **213**, 253 (1998)
121. С.А.Магарилл, С.В.Борисов, Н.В.Первухина, В.И.Васильев. *Химия в интересах устойчив. развития*, **15**, 71 (2007)
122. С.А.Громилов, С.В.Борисов. *Журн. структ. химии*, **44**, 724 (2003)
123. M.Weil. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **58**, i37 (2002)

CRYSTAL CHEMISTRY AND FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF MERCURY OXO- AND CHALCOHALIDES

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

*A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330-9489
Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Akad. Koptiyuga, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)333-2792*

Characteristic features of the crystal structure of mercury oxohalides, chalcogenides and related compounds are considered. The structures of compounds are described both in the traditional way and using a modern approach relying on isolation of stable building blocks and analysis of their packing. Crystallographic and crystal chemical data for the title compounds are given.

Bibliography — 123 references.

Received 3rd July 2006