

ПРИРОДА

№ 6, 2000 г.

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

Уникальные структуры неорганических соединений ртути

(с) “Природа”

*Использование или распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции*



Образовательный сетевой выпуск
VIVOS VOCO! - ЗОВУ ЖИВЫХ!

<http://vivovoco.rsl.ru>

<http://www.ibmh.msk.su/vivovoco>

Уникальные структуры неорганических соединений ртути



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

От эры алхимии до современности

Самородная ртуть была известна за 2000 лет до н.э. народам Древней Индии и Китая. Приблизительно за 300 лет до н.э. древние египтяне научились превращать “красный минерал” киноварь (HgS) в загадочную серебристо-белую металлическую жидкость (ртуть). Тяжелая, холодная, юркая, она вызвала великое изумление, а потом, через тысячелетие, приобрела исключительно важное значение в работах алхимиков. Греческий врач Диоскорид (I в. н.э.) нагревал киноварь в железном сосуде с крышкой, получая ртуть в виде конденсированных паров. Этот продукт он называл жидким серебром (лат. *hydrargyrum*), а также живым серебром (*argentum vivum*). Слово “серебро” сохранилось в английском и немецком названиях ртути: quicksilver и Quecksilber.

Под влиянием астрологов в “священное искусство” — получение золота и других ценных веществ — проникло мистическое верование в связь между небесными светилами и металлами. Каждая планета издревле обозначалась особыми значком, им же стали помечать и “родственные” планетам металлы. Название “меркурий” (mercury) для ртути дошло до на-



Светлана Александровна Магарилл, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института неорганической химии Сибирского отделения РАН. Область научных интересов — кристаллохимия неорганических соединений, ртутные минералы.

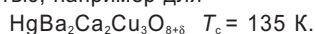
Станислав Васильевич Борисов, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией того же института. Занимается кристаллохимией и кристаллографией.

Наталья Викторовна Первухина, кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Научные интересы связаны с кристаллохимией, комплексными соединениями и ртутными минералами.

Надежда Арсентьевна Пальчик, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Объединенного института геологии, геофизики и минералогии. Область научных интересов — кристаллохимия и генезис ртутных минералов, минеральные ассоциации.

шего времени. Удивительную ртуть, растворяющую все металлы и вновь выделяющую их при нагревании амальгам, считали матерью всех металлов ("металлы рождаются из ртути"), носительницей их металлических свойств. Ртути приписывали совершенно сверхъестественные свойства. Так, некий алхимик утверждал, что после растворения золота в ртути его количество возрастает, ртуть, как говорили, "размножает" золото. Твердую ртуть, ковкую, как свинец, впервые, в 1759 г., получили И.А.Браун и М.В.Ломоносов, заморозив ее в смеси из снега и концентрированной азотной кислоты. Известие о "фиксации" ртути произвело сенсацию, стало одним из наиболее убедительных доказательств, что она — такой же металл, как и все.

Этот уникальный по своим физическим свойствам элемент имеет и весьма необычную кристаллохимию, в корне отличающуюся от таковой цинка и кадмия — его более легких соседей по Периодической системе. Проявляя характерное для элементов этой группы состояние окисления +2, ртуть может существовать и в более низких валентностях, причем не в виде отдельных катионов Hg^+ , а как единственные в своем роде полиатомные кластеры, самые разные группировки, вплоть до уникальнейших линейных систем типа Hg_n ($n = 3, 4, \infty$). В них атомы металла связаны между собой, а сама ртуть имеет дробные степени окисления: +2/3, +1/2, +1/3. Свойства таких линейных соединений приближаются к металлическим по мере увеличения числа атомов ртути¹. Заметим, кстати, что самые высокотемпературные сверхпроводники, открытие которых стало важнейшим достижением уходящего века, получены в сложных системах со ртутью, например для



До сих пор во взглядах физиков-теоретиков на электронное строение не только линейных систем Hg_n^{x+} , но даже простых соединений HgX_2 и Hg_2X_2 нет единства. Этот тяжелый элемент с замкнутой

электронной конфигурацией $5d^{10}6s^2$ как бы сконцентрировал в себе все факторы, которые затрудняют изучение электронного строения его соединений методами квантовой химии: большую атомную массу, отсутствие в атоме неспаренных электронов, заполненные валентные 5d- и 6s-орбитали, наличие высоколежащих внешних вакантных 6p-орбиталей и значительное влияние релятивистских эффектов на электронное строение атома и ионов ртути².

Традиционные методы исследований соединений, содержащих такие тяжелые элементы, как ртуть, — порошковая и монокристаллическая рентгенография и нейтронография. Определение легких атомов водорода, OH-групп, воды в присутствии тяжелых атомов ртути требует иногда привлечения ИК-спектроскопии, а для контроля химического состава природных образцов широко используются методы электронно-зондового анализа.

Многообразие структур при схожести отдельных элементов

Ионы Hg^{2+} в соединениях двухвалентной ртути. В большинстве таких веществ ртуть образует или две линейные (sp), или четыре тетраэдрические (sp^3) ковалентные связи. Известно единственное простое ионное соединение ртути — HgF_2 (со структурой флюорита CaF_2), в котором ион Hg^{2+} окружен восемью равноудаленными ионами фтора. Даже кислород недостаточно электроотрицателен, чтобы ионизовать атом ртути. В большинстве кислородсодержащих соединений двухвалентная ртуть образует с анионами две прочные короткие связи, при этом часто присутствуют и более слабые связи, дополняющие координационное окружение металла до тетраэдрического или, очень ред-

ко, до октаэдрического. Таким образом, группировка O-Hg-O с углом OHgO около 180° и расстоянием Hg-O $\sim 2.04 \text{ \AA}$ — основной линейный строительный элемент в кристаллических структурах соединений Hg(II). Эти элементы могут комбинироваться в них как отдельные ионы или молекулы (моно-, би-, трехъядерные); образовывать бесконечные цепи, зигзагообразные или спиральные (как, например, в ромбической и гексагональной модификациях HgO); цепи могут замыкаться в кольца, объединяться с добавочными атомами Hg, образуя самые разнообразные плоские или гофрированные сетки и двумерные слои либо всевозможные трехмерные каркасы.

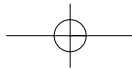
Отметим, что особенности методики определения легких атомов в присутствии тяжелых (Hg), а также кристаллохимические свойства Hg^{2+} описаны еще в 60-х годах К.Ауривиллиусом, изучавшей кристаллические структуры ряда ртутьсодержащих соединений³.

Ртутные гантели в минералах. Многие из упомянутых элементов кристаллической структуры обнаруживаются и в природных ртутных минералах, коих к настоящему времени насчитывается почти восемь десятков. Из них около 20 содержат ртуть в формальной степени окисления меньше двух. Эти очень редкие соединения обнаружены в зонах окисления ртутных месторождений, где образуются за счет гипергенных процессов, т.е. протекающих в поверхностных частях пород. Здесь первичные, преимущественно кинварные, руды подвергаются преобразованиям, в результате которых ртуть сначала переходит в раствор, затем вступает в реакцию с наиболее активными элементами зоны окисления и в таком связанном виде переотлагается. Как правило, в окисленных рудах присутствуют одновременно многие редкие минералы, видимо, из-за того, что они способны к взаимопревращениям, поскольку почти все в той или иной степени неустойчивы.

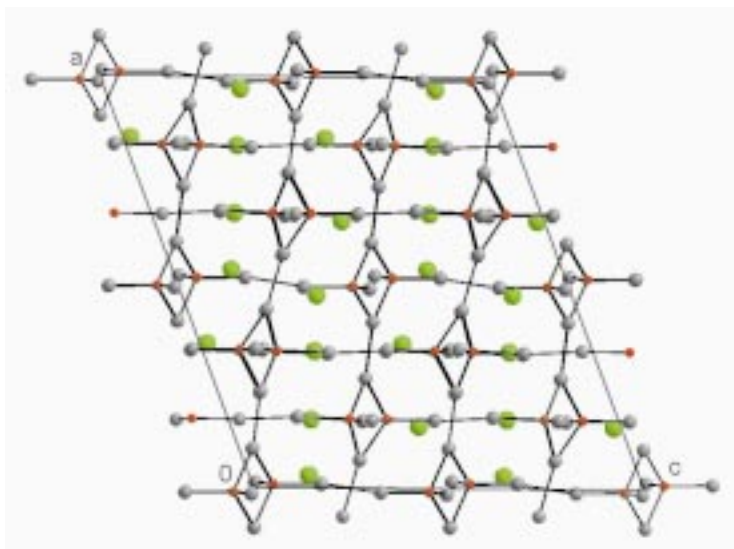
¹ Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford, 1984.

² Волкова В. М., Магарилл С. А. // Журн. структур. химии. 1999. Т.40. С.314—323.

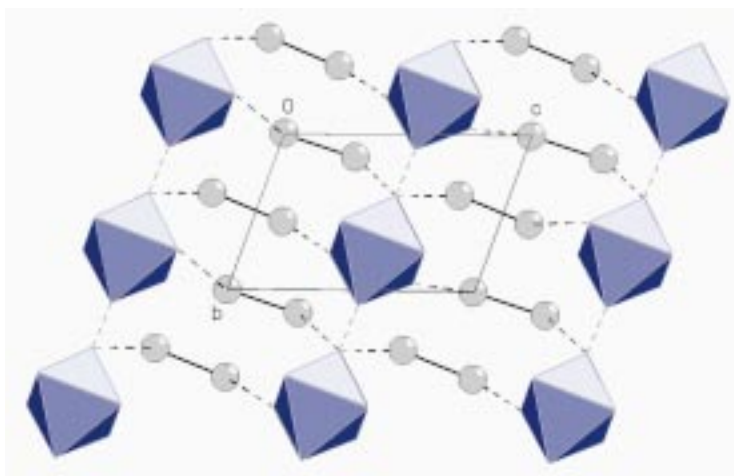
³ Aurivillius K. // Arkiv Kemi. 1965. B.24. S.151—200.



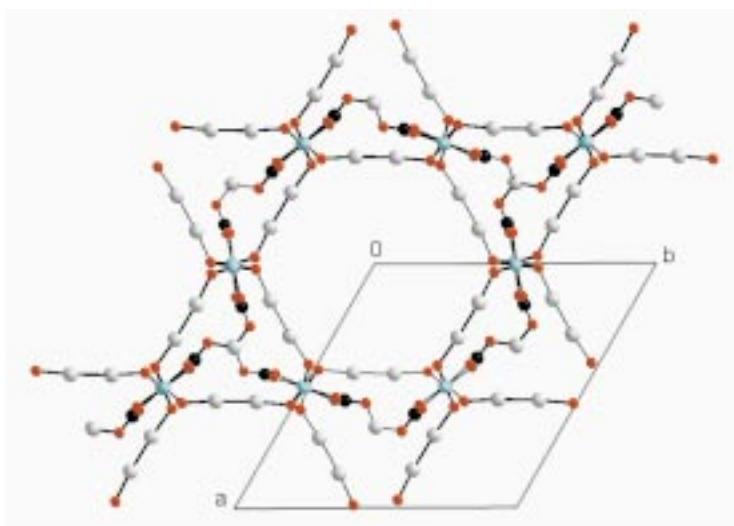
ХИМИЯ



полярковит



шаховит



шиманскиит

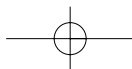
Наибольшее число новых гипергенных ртутных минералов открыто и исследовано специалистами канадской школы (А.С.Робертсом, Я.Т.Шимански и др.) и новосибирскими учеными, в том числе и авторами данной статьи. Этими же группами исследователей определены и кристаллические структуры минералов.

Строение природных и синтезированных галогенидов диртути состава Hg_2X_2 (X: F, Cl, Br) начали изучать еще в 1925 г. Тогда определяли параметры элементарных ячеек соединений и координаты атомов по порошковым данным. Закончились эти работы только в 1989 г., когда была установлена кристаллическая структура каломели Hg_2Cl_2 с помощью порошковой нейтрографии. Именно в этой структуре подтвердилось существование гантели $(Hg-Hg)^{2+}$, в которой расстояние между атомами ртути равно 2.60 Å (для других галогенидов — Hg_2F_2 , Hg_2Br_2 — оно составляет 2.51 и 2.49 Å соответственно). В том же году был открыт новый ртутный минерал мошелит Hg_2I_2 — иодный аналог каломели. Однако его структура не определена из-за очень малых размеров монокристаллов⁴.

Ряд ртутных минералов, содержащих гантели, при учете всех прочных межатомных связей, представляют собой трехмерные ртуть-кислородные каркасы. Такое

Кристаллические структуры минералов с кластерами $(Hg_2)^{2+}$. В полярковите такие пары располагаются перпендикулярно друг другу, в шаховите этими же димерами объединяются слои из сурьмусодержащих октаэдров, а в шиманскиите гантели входят в состав линейных фрагментов O-Hg-Hg-O и, будучи связанными с октаэдрами MO_6 , образуют каркас с внутренними гексагональными туннелями.

Здесь и далее компьютерная графика Н.В.Первухиной



строение, как мы недавно установили, имеет редкий минерал поярковит Hg_3OCl (кстати, он содержит рекордную долю катионов ртути по отношению к анионам кислорода — 3:1): в нем имеется шесть пар $(\text{Hg}_2)^{2+}$ (с расстояниями от 2.50 до 2.57 Å), причем располагаются они в трех взаимно перпендикулярных направлениях⁵. Атомы кислорода, а каждый из них образует четыре тетраэдрически направленные связи Hg-O длиной 1.94–2.51 Å, соединяют ртутные пары в каркас.

В другом минерале — шаховите $\text{Hg}_4\text{SbO}_3(\text{OH})_3$, структуру которого мы определили, — соседние сурьмусодержащие октаэдры объединены в слои за счет контактов между атомами кислорода. Слои в свою очередь связаны в каркас гантелями. Позиции атомов водорода нам не удалось установить, однако расстояния O-O таковы, что позволяют предположить наличие водородных связей между Sb-октаэдрами одного уровня. Но разные уровни структуры связаны ртутными гантелями через фрагменты O-Hg-Hg-O.

Еще одна структурная разновидность обнаружена К.Мерейтером и Я.Циманном. В 1976 г. с помощью порошковой нейтрографии и ИК-спектроскопии они изучили структуру очень редкого гидроксохлорида ртути — минерала эглестонита $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\cdot\text{H}$. Его кубической формы элементы кристаллической решетки построены из сеток состава $(\text{Hg}_2)_3\text{O}_2$, которые взаимно пронизывают друг друга, а атомы кислорода образуют по три связи Hg-O и соединяют гантели (Hg-Hg), расположенные вдоль каждой связи сетки. Последние между собой объединены короткими водородными O-H...O-связями и атомами хлора.

Минерал шиманкиит $\text{Hg}_{16}(\text{Ni}, \text{Mg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, структура которого установ-

⁴ Первухина Н.В., Романенко Г.В., Борисов С.В. и др. // Журн. структур. химии. 1999. Т.40. С.561–581.

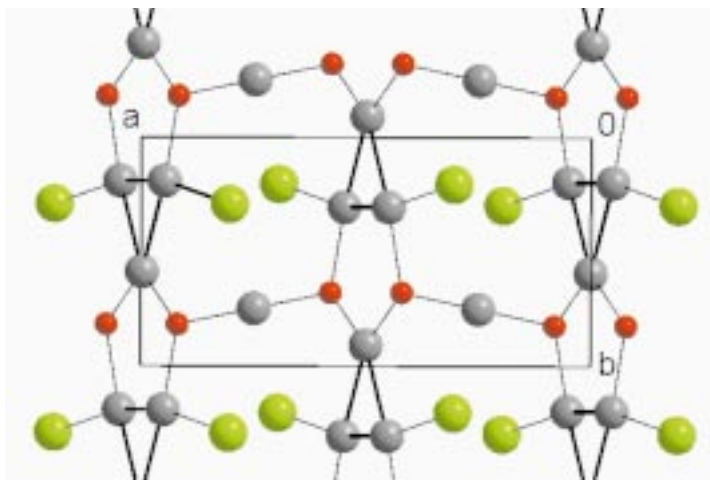
⁵ Vasil'ev V.I., Pervukhina N.V., Romanenko G.V. et al. // Canadian Mineralogist. 1999. V.37. P.119–126.

лена Шимански и Робертсом в 1990 г., стоит особняком. В шиманскиите октаэдры MO_6 (M: Ni, Mg) связаны с линейными фрагментами O-Hg-Hg-O в прочный каркас, внутри которого имеются крупные туннели (диаметром до 13 Å). В них расположены относительно слабо взаимодействующие друг с другом разупорядоченные CO_3 -группы и молекулы воды, на основании чего этот минерал можно считать несиликатным цеолитом. Отметим, что шиманкииту свойственна редкая и нехарактерная для соединений “одновалентной” ртути черта — “зонтичное” окружение атомов ртути одного из сортов гантелей тремя атомами кислорода.

Итак, эта пара имеется во всех соединениях одновалентной ртути — и синтетических, и природных. Минералам же (и не только

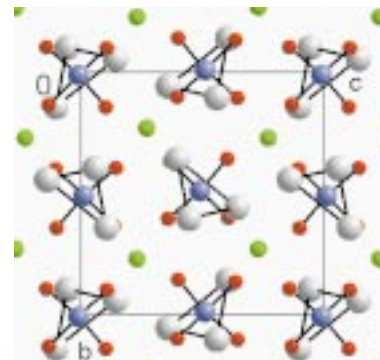
им), содержащим кислород, присуща полимеризация ртуть-кислородных групп. Именно они составляют основной линейный строительный элемент кристаллической структуры.

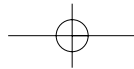
Ионы, димеры и треугольники. Помимо соединений с парами $(\text{Hg}_2)^{2+}$ существует ряд довольно редких веществ, в составе которых присутствуют и ионы двухвалентной ртути, и группы Hg_n ($n = 2, 3$) с более низким состоянием ее окисления. Иными словами, ртуть в таких веществах проявляет разную валентность. Впервые о соединении ртути со смешанной валентностью (+2 и +1) заявил в 1956 г. С.Скавникар, исследовавший искусственный аналог редкого природного оксохлорида ртути — минерал терлингуаит $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. В дальнейшем изучалась структура как самого мине-



Минерал терлингуаит. В его структуре треугольные кластеры $(\text{Hg}_3)^{4+}$ лежат в одной плоскости и образуют два типа слоев — $\{(\text{Hg}_3)^{4+}\text{O}_2\}$ и $[\text{Hg}^{2+}\text{Cl}_2]$, которые перемежаются между собой.

Структура кузнецовита. В его кубической решетке чередуются треугольники $(\text{Hg}_3)^{4+}$ и тетраэдры $(\text{AsO}_4)^{3-}$.



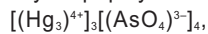


ХИМИЯ

рала, так и его синтетических аналогов. В результате подтвердилось, что атомы ртути в терлингуаите находятся в двух состояниях окисления (+2 и +4/3), а в элементарной ячейке чередуются слои $\{Hg^{2+}Cl_2\}$ и $\{(Hg_3)^{4+}O_2\}$. Примечательно, что последние состоят из треугольных кластеров $(Hg_3)^{4+}$, лежащих в одной плоскости, и вместе с первыми образуют трехмерный ртуть-кислородный каркас. Слои, содержащие сильные связи Hg-Hg, обуславливают анизотропию физических свойств терлингуаита.

Кроме него известны всего два неорганических соединения ртути с треугольниками $(Hg_3)^{4+}$ — редкий гипергенный минерал кузнецовит и синтетическое вещество состава $Hg_3As_4O_{16}$ (формальная степень окисления атомов ртути в них равна +4/3, но по сути они не относятся к веществам со смешанной валентностью). Недавно мы уточнили кристаллическую структуру кузнецовита $Hg_3As_4O_{16}Cl$ и нашли, что в его кубической решетке вдоль каждой из координатных осей треугольники $(Hg_3)^{4+}$ чередуются с тетраэдрами $(AsO_4)^{3-}$. Если принимать во внимание только короткие Hg-O связи, в структуре можно выделить каркас с полостями, в которых располагаются ионы хлора⁶.

В синтетическом соединении, полученном в 1997 г. немецкими учеными А.Вессельс, В.Ейтчко и М.Моллером в виде светло-желтых кристаллов, тоже чередуются треугольники $(Hg_3)^{4+}$ и тетраэдры $(AsO_4)^{3-}$. В этом веществе, которое соответствует формуле



атомы ртути окружены искаженными тетраэдрами из атомов кислорода. Но вернемся к соединениям с разной валентностью ртути.

В 1983 г. Ауривиллиус с сотрудниками попытались синтезировать бромный и иодный аналоги терлингуаита, однако получили кристаллы состава Hg_2OI и $Hg_2O_4Br_3$. Стехиометрия первого соединения была такой же, как у терлингуаита, но рентгеноструктурное исследование выявило совершенно несхожее строение: бесконечные зигзагообразные це-

почки $Hg^{2+}-O-Hg^{2+}$ соединялись димерами $(Hg_2)^{2+}$ в 14-членные кольца, которые образовывали трехмерный каркас за счет слабых Hg-O связей. Атомы иода располагались в полостях слоев.

Структура второго соединения отличалась от структуры и терлингуаита, и Hg_2OI . Асимметричная часть кристаллической ячейки $Hg_6O_4Br_3$ содержала девять атомов ртути, образующих три пары $(Hg_2)^{2+}$ и три изолированных атома Hg^{2+} . Со своими ближайшими соседями — атомами кислорода — пары соединялись в 12-членные кольца из элементов $O-(Hg_2)^{2+}-O$, а те, будучи связанными тоже с димерами $(Hg_2)^{2+}$, — в бесконечные сцепленные цепочки. Атомы Hg^{2+} с ближайшими атомами кислорода выстроены в спиральные цепи, подобные тем, что найдены в ромбической и гексагональной модификациях оксида ртути HgO . Таким образом, атомы кислорода связывают “двухвалентную” и “одновалентную” части структуры в трехмерный каркас, в полостях которого локализованы атомы брома.

В необычном ванадате ртути Hg_2VO_4 пары $(Hg_2)^{2+}$ и ионы Hg^{2+} вместе с частью кислородных атомов соединяются в цепи, образующие правые и левые спирали на поверхности смежных каналов. Вдоль короткого периода спирали структура выглядит, словно 14-членные кольца, как в Hg_2OI .

В настоящее время обнаружено всего несколько природных соединений ртути со смешанной валентностью. Как и редкие минералы, содержащие только димеры $(Hg_2)^{2+}$, они очень неустойчивы, поэтому изучение их структур весьма трудоемко. Тем не менее упомянутый уже Робертс (с коллегами) недавно установил структуру минерала ханавалтита $(Hg^+)_6Hg^{2+}O_3Cl_2$. В нем трехмерный каркас, в полостях которого находятся атомы хлора, образован фрагментами $O-Hg^{2+}-O$ и $O-(Hg_2)^{2+}-O$. Важная особенность этой структуры — распо-

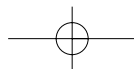
ложение всех гантелей $(Hg_2)^{2+}$ примерно в одной плоскости с образованием волнообразных слоев. Исследователи связывают плоский “габитус” кристаллов минерала с наличием сильных связей между атомами ртути в димерах, а хорошую спайность в перпендикулярном направлении объясняют более слабыми связями слоев через ионы Hg^{2+} .

Отмеченная здесь тенденция к полимеризации ртуть-кислородных групп в соединениях двухвалентной ртути сохраняется и в веществах, в которых атомы этого элемента имеют разную валентность⁷. Пары формально одновалентной ртути образуют линейные фрагменты $O-(Hg_2)^{2+}-O$ и, комбинируясь разными способами с линейными элементами $O-Hg^{2+}-O$, служат единой строительной единицей. В результате образуются поликатионы различного типа — бесконечные цепи, кольца, гофрированные или плоские сетки, слои или каркасы. Аналогичную роль играет и треугольная группа $(Hg_3)^{4+}$. В содержащих ее строительных блоках отклонение от линейности больше, чем в тех, в состав которых входят ионы Hg^{2+} . Обусловлено оно, вероятно, наличием сильной металлической связи. Длина связей в парах Hg-Hg меняется мало и практически не зависит от координационного окружения атомов ртути.

Кластеры $[Hg_n]^{k+}$. Полимеризация атомов ртути (образование кластеров) характерна для всех упомянутых здесь соединений. Пока в качестве кластеров рассматривались в основном гантели и треугольники. Но известны и более протяженные группировки атомов ртути в кристаллической структуре разных веществ.

Такой пример являют собой соединения, полученные в реакции ртути $Hg(II)$ с гексафторидами мышьяка — $Hg_3(AsF_6)_2$ и $Hg_4(AsF_6)_2$ (позже были синтезированы аналогичные вещества, содержащие не мышьяк, а ниобий, тантал или сурьму). В тех и других ртуть образует линейные изолированные группировки: в первом — трехатомные, во втором — четырехатомные.

⁶ Романенко Г.В., Первухина Н.В., Борисов С.В. и др. // Журн. структур. химии. 1999. Т.40. С.324—330.



томные с формальной валентностью $+2/3$ и $+1/2$ соответственно. В катионе $(\text{Hg}_3)^{2+}$ длины связей между атомами ртути практически одинаковы и равны 2.55 \AA , в то время как в ионе $(\text{Hg}_4)^{2+}$ они не только немного длиннее, но и отличаются друг от друга: в концевых парах Hg-Hg их длина составляет $2.62\text{--}2.63 \text{ \AA}$, а в центральных — 2.588 и 2.593 \AA . Расстояния между соседними катионами $(\text{Hg}_4)^{2+}$ (2.985 , 3.033 \AA) близки к кратчайшему расстоянию в металлической ртути (2.99 \AA), так что структура представляет собой бесконечные зигзагообразные цепочки из атомов Hg.

В 1971 г. американские и канадские ученые начали эксперименты по растворению ртути в сильно кислых неводных растворителях⁸. При взаимодействии с раствором AsF_5 в сернистом ангидриде SO_2 жидкая ртуть превращалась в золотистую кристаллическую массу. Проведя химический анализ кристаллов, экспериментаторы выяснили, что этот замечательный материал, названный ими “золотом алхимиков” (“alchemist’s gold”), имеет эмпирическую формулу Hg_3AsF_6 . Он оказался диамагнитен, а его точная формула, по рентгеноструктурным данным, была несколько иной — $\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$. В этом соединении содержались единственные в своем роде металлически связанные бесконечные полимерные катионы, которые составляли часть ионной кристаллической решетки.

Структуру этого уникального анизотропного сверхпроводника ($T_c = 4.14 \text{ K}$) можно описать как решетку из октаэдрических анионов AsF_6 , размещенных в ячейке (по закону кубической плотнейшей упаковки), внутри которой проходят линейные непересекающиеся каналы в двух почти перпендикулярных направлениях. Вдоль осей каналов расположены разупорядоченные цепочки атомов ртути, каждый с формальной степенью окисления $+0.33$ и расстоянием Hg-Hg

2.64 \AA . Отметим, оно значительно короче, чем в металлической ртути (2.99 \AA), но в ней каждый атом имеет 12 соседей, а в золотистых кристаллах — только два. Это объясняет анизотропную проводимость в кристалле, максимальную вдоль цепочек.

Получение и исследование золотистых кристаллов состава Hg_3NbF_6 и $\text{Hg}_{3.3}\text{TaF}_6$ с длинными цепями из атомов ртути привело к неожиданному открытию соединений нового типа. Если из реакционной смеси, содержащей непрореагировавшую ртуть, а также ионы $(\text{Hg}_3)^{2+}$ и $(\text{Hg}_4)^{2+}$, не удалять золотистые кристаллы, они трансформируются в тонкие гибкие серебристые пластинки, напоминающие алюминиевую фольгу. Такие пластинки можно получить и прямо — просто проводя реакцию при охлаждении (-35°C). Состав серебристых кристаллов, в отличие от золотистых, строго стехиометричен — Hg_3MF_6 (M: Nb, Ta), а температура сверхпроводящего перехода более высокая ($T_c = 7 \text{ K}$). В серебристых кристаллах обнаружены плотноупакованные слои MF_6 -октаэдров, разделенные гексагональными слоями атомов ртути. Близкие по размерам атомы ртути и фтора образуют кубическую плотноупакованную решетку, в которой слои Hg переложены двойными слоями F, где атомы металла (ниобия или тантала) занимают треть октаэдрических пустот. Любой атом ртути соседствует с шестью себе подобными в пределах слоя и тремя атомами фтора из рядом лежащего (расстояние 3.2 \AA). В слоях ртути расстояния Hg-Hg длиннее, чем в цепочках, где они связаны только с двумя соседями, но короче, чем в элементарной ртути. Интересно, что в присутствии жидкого SO_2 серебристые кристаллы при температуре 120°C быстро превращаются в золотистые, т.е. наблюдается обратимый структурный переход цепочек в слои.

Подчеркнем, в соединениях ртути со фтором и фторидными анионами $(\text{MF}_6)^-$ существует стро-

гая взаимосвязь между величиной усредненного формального заряда на атоме ртути, ближайшими расстояниями Hg-F, строением катиона Hg_n и расстоянием Hg-Hg в нем. С уменьшением заряда на атоме Hg от $+1$ до $+0.33$ кратчайшие расстояния Hg-F увеличиваются от 2.13 (в Hg_2F_2) до 3.2 \AA (в Hg_3NbF_6), размер и n-кратность катиона Hg_n возрастают, проходя стадии от конечных $(\text{Hg}_2)^{2+}$, $(\text{Hg}_3)^{2+}$, $(\text{Hg}_4)^{2+}$, приблизительно линейных групп до бесконечной цепочки Hg_∞ и плоских слоев из атомов ртути. Расстояния Hg-Hg в этих катионах увеличиваются от 2.51 до 2.90 \AA .

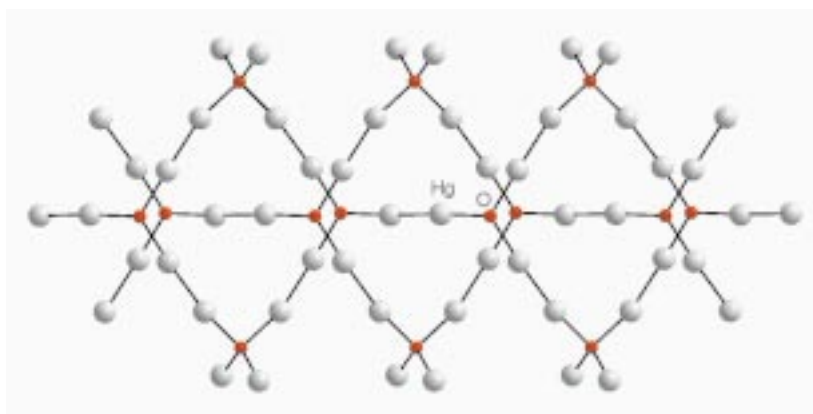
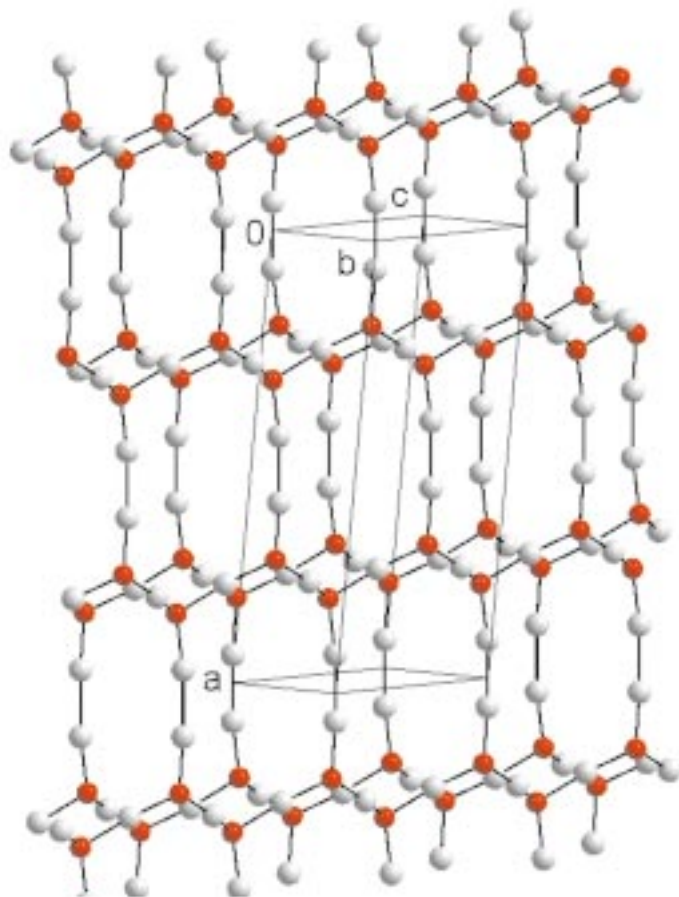
Законы упаковки ртутных кластеров

Анализируя структуры неорганических соединений, содержащих группы $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и $[\text{Hg}_3]^{4+}$, мы поняли, что каждый кластер ртути с позиций классической кристаллохимии целесообразно рассматривать как единый катион с координатами геометрического центра этой группировки⁹. Тогда катионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и $[\text{Hg}_3]^{4+}$ будут эквивалентны по размеру, например, одновалентному катиону цезия. В такой трактовке структуру кубического ($a = 8.38 \text{ \AA}$) кузнецовита $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$ можно представить как кубическую (примитивную) упаковку полиатомных групп $[\text{Hg}_3]^{4+}$ и $[\text{AsO}_4]^{3-}$ с ребром, равным $a/2 = 4.19 \text{ \AA}$. Анионы хлора в этой упаковке располагаются по алмазному закону — в шахматном порядке — и центрируют половину таких кубов.

Взаимная укладка крупных фрагментов структуры — $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Cl^- — свойственна кубическому ($a = 16.04 \text{ \AA}$) минералу эггестониту $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$, но в нем по узлам примитивной кубической решетки с ребром $a/4$ располагаются центры гантелей $[\text{Hg}_2]$, а Cl^- центрирует $3/4$ таких ячеек. Ряды центров гантелей с периодом около 4 \AA выделяются также в структуре поярковита Hg_3OCl . Сопоставив эти высокосимметричные структуры с остальными (терлинггаитом, пинчитом и др.), можно отметить характерную для всех черту — наличие

⁷ Первухина Н.В., Магарилл С.А., Борисов С.В. и др. // Успехи химии. 1999. Т.68(8). С.683—707.

⁸ Brown I.D., Datars W.R., Gillespie R.J. et al. // J. Solid State Chem. 1985. V.57. P.34—49.



Ртуть-кислородные группы в синтетических соединениях Hg_2OI и $Hg_3O_4Br_3$. В структуре первого вещества (вверху) цепочки $Hg^{2+}-O-Hg^{2+}$, соединяясь с парами $(Hg_2)^{2+}$, образуют 14-членные кольца $[-2(Hg_2)^{2+}-6O-4Hg^{2+}-]$, второго — кольца 12-членные и состоят из групп $[-O-(Hg_2)^{2+}-O-]$, которые связаны димерами в бесконечные цепи.

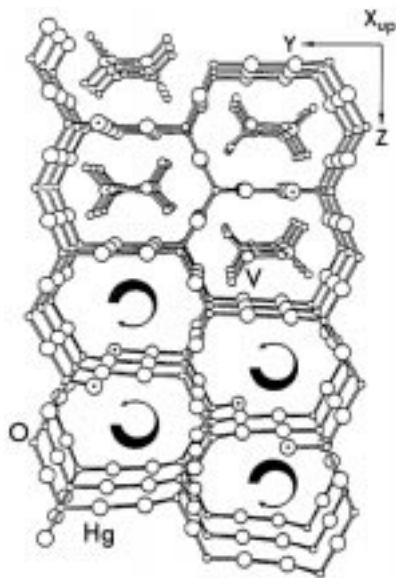
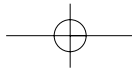
плоскостей, плотно заполненных отдельными атомами ртути или центрами групп ртути и пересекающихся в кристаллах под углом 60° или близким к нему. Линии и точки пересечения плоскостей задают положение и крупных анионов — Cl^- , $(AsO_4)^{3-}$ и других, — создавая симметричные пространственные структуры, относительно устойчивые к изменению атомного состава. Так, например, при сохраняющемся общем строении возможна замена димеров $[Hg_2]^{2+}$ на ионы Hg^{2+} , что весьма важно для понимания природных процессов.

Проанализировав около 20 структур природных и синтезированных неорганических соединений, содержащих пару (Hg-Hg) или треугольник (Hg_3) мы пришли к выводу, что с кристаллохимических позиций целесообразно описывать координационное окружение таких группировок в целом. Во всех случаях координационные полиэдры — это выпуклые многогранники с числом вершин от 8 до 14 и расстояниями от центра до вершин $3.00-3.91 \text{ \AA}$. Критерий выбора окружения вокруг катиона Hg^{x+} — симметричность и выпуклость полиэдра, а также небольшие разбросы длин его ребер и значений расстояний от центра ртутной группировки до его вершин. Такое описание особенно полезно при сопоставлении и классификации, анализе структурообразующих факторов, поскольку позволяет распространить классическую кристаллохимию на соединения с неоднородными химическими связями, в частности с псевдокластерами и кластерами, включенными в ионную структуру.

Оксоцентрированные комплексы

От большинства породообразующих минералов наши объекты отличаются малым содержанием анионов: в пояковите, например, их в полтора раза меньше, чем ка-

⁹ Борисов С.В., Магарилл С.А., Романенко Г.В., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2000. Т.41. С.431—441.



Смежные бесконечные каналы в ванадате ртути.

тионов ртути. Из-за дефицита анионов, вероятно, и возникают кластеры, где насыщаются валентные связи в контактах Hg-Hg. В этих условиях анионы становятся своеобразными центрами образования полиатомных группировок — оксоцентрированных комплексов, которые, видимо, существуют в расплавах перед началом кристаллизации¹⁰. Идея оксоцентрированных комплексов уже плодотворно используется С.К.Филатовым и С.В.Кривовичевым с коллегами для описания обширной ассоциации медьсодержащих минералов, открытых на Камчатке¹¹.

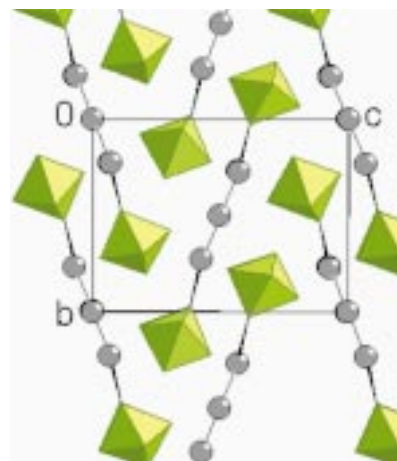
Как же выглядят изученные нами структуры, если для их описания применить этот новый взгляд?

Поярковит можно представить как “молекулу” состава $[Hg_6O_2Cl_2]$, которая образована двумя смежными по общему ребру тетраэдрами из атомов ртути (в центрах тетраэдров — атомы кислорода!) и примыкающими к граням двумя анионами хлора. Но этот крупный анион может быть отнесен к данной “молекуле” в некоторой степени формально, так как его контакты с атомами ртути других “молекул” — того же порядка. Ковалентная же связь образуется между атомами ртути, принадлежащими

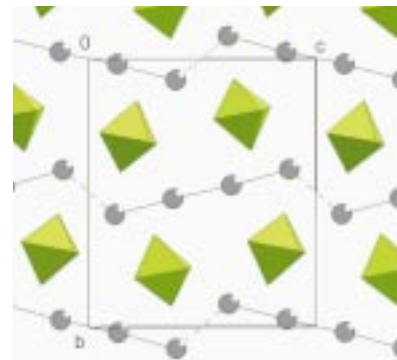
двум соседним кристаллографически неэквивалентным “молекулам”. Легко видеть, что атомы Hg в “молекуле” — двух сортов: четыре имеют по одной укороченной связи Hg-O, у двух других — по два коротких контакта. Сочленяясь друг с другом ковалентными связями Hg-Hg, “молекулы” образуют два вложенных друг в друга пространственных каркаса, связанных между собой двойной винтовой осью и подчиняющихся другим законам симметрии пространственной группы $C2/c$. Поскольку каждый кислородный анион окружен тетраэдром из атомов ртути, это означает, что на нем сходятся концы четырех “линейных” цепочек связей O-Hg—Hg-O, т.е. он служит их точкой пересечения (узлом) в пространстве.

Такой же наглядный пример сложного поликатионного оксоцентрированного комплекса представляет собой и природный гидроксохлорид ртути — эглестонит $[Hg_2]_3O_2HCl_3$. В структуре этого минерала атом кислорода координирован, в отличие от поярковита, лишь тремя атомами ртути и образует плоскую пирамиду высотой $h = 0.51 \text{ \AA}$, четвертая же из тетраэдрических связей кислорода направлена к водороду. Это позволяет рассматривать окружение кис-

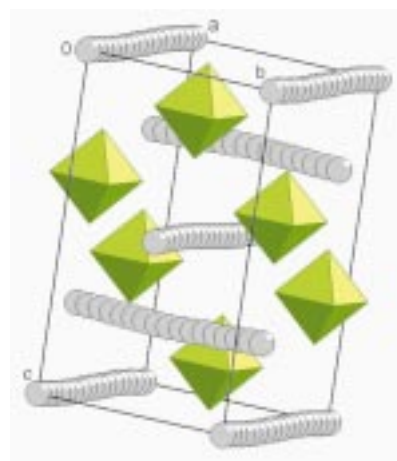
Типы ртутных катионов Hg_n^{2+} . В структуре $Hg_3(AsF_6)_2$ имеются линейные катионы $(Hg_3)^{2+}$, в $Hg_4(AsF_6)_2$ — катионы $(Hg_4)^{2+}$, которые соединяются между собой в бесконечные зигзагообразные цепочки; в “золоте алхимиков” — $Hg_{2.86}AsF_6$ — часть ионной кристаллической решетки составляют бесконечные полимерные катионы Hg_n , а в соединениях Hg_3MF_6 (M: Nb, Ta) — гексагональные слои ртути.



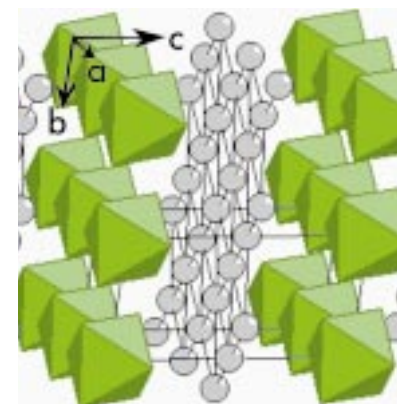
$Hg_3(AsF_6)_2$



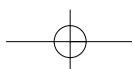
$Hg_4(AsF_6)_2$

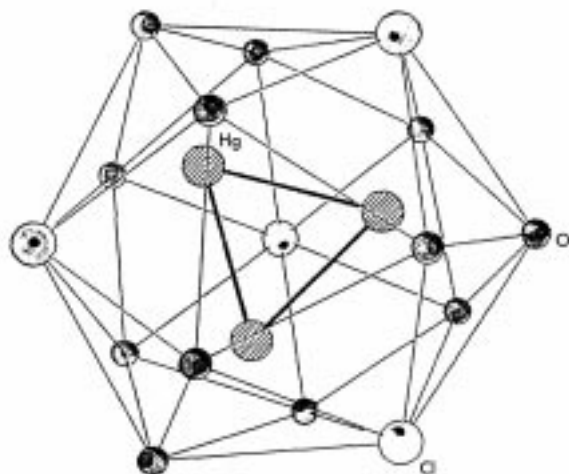
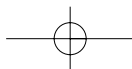


$Hg_{2.86}AsF_6$



Hg_3MF_6





Полиэдры и примитивный куб в кузнецовите. Окружение треугольника $(Hg_3)^{4+}$ — это координационный полиэдр из 12 атомов кислорода и четырех атомов хлора; полиэдры $(Hg_3)^{4+}$ и тетраэдры $(AsO_4)^{3-}$ (сетчатая штриховка) упаковываются по закону кубической примитивной укладки.

лорода как сильно уплощенный тетраэдр $[OHg_3H]$. Атомы водорода гидроксильных групп, расположенные в центрах симметрии, образуют симметричную водородную связь с коротким O...O контактом (2.49 Å). Это редкий случай, когда протон не препятствует полимеризации двух структурных единиц в направлении O-H связи, так как находится на одинаковых расстояниях от донора и акцептора. В результате возникает “единица” $[O_2Hg_6H]$ из двух оксотетраэдров, связанных общей вершиной, которую и занимает протон. Все остальные вершины такой “единицы”, как в поярковите, соединяются ковалентными связями Hg-Hg в каркас, в полостях которого расположены ионы хлора.

Итак, ртутные группировки, если рассматривать каждую из них

¹⁰ Магарилл С.А., Романенко Г.В., Борисов С.В., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2000. Т.41. С.116—126; Борисов С.В., Магарилл С.А., Романенко Г.В., Первухина Н.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. №7. С.497—503.

¹¹ Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф. // Успехи химии. 1998. Т.67(2). С.1—17.

как единый катион, играют главную роль в образовании кристаллической решетки. Привлекая понятие об оксоцентрированных комплексах, можно уточнить детали строения редких ртутных минералов, объяснить и предсказать ряд их физических свойств.

* * *

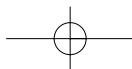
Кристаллохимический подход и современные методы физико-химического анализа позволяют выявить динамику природных процессов, которые приводят к возникновению редких своеобразных ртутных минералов, расширяют представление об их генезисе и способствуют развитию общей теории минералообразования. Исследованиям взаимосвязей между составом, структурой, свойствами и условиями образования минералов уделяется большое внимание во всем мире. И это понятно, поскольку неоспоримо их значение как для решения фундаментальных проблем минералогии и кристаллохимии, так и для защиты окружающей среды.

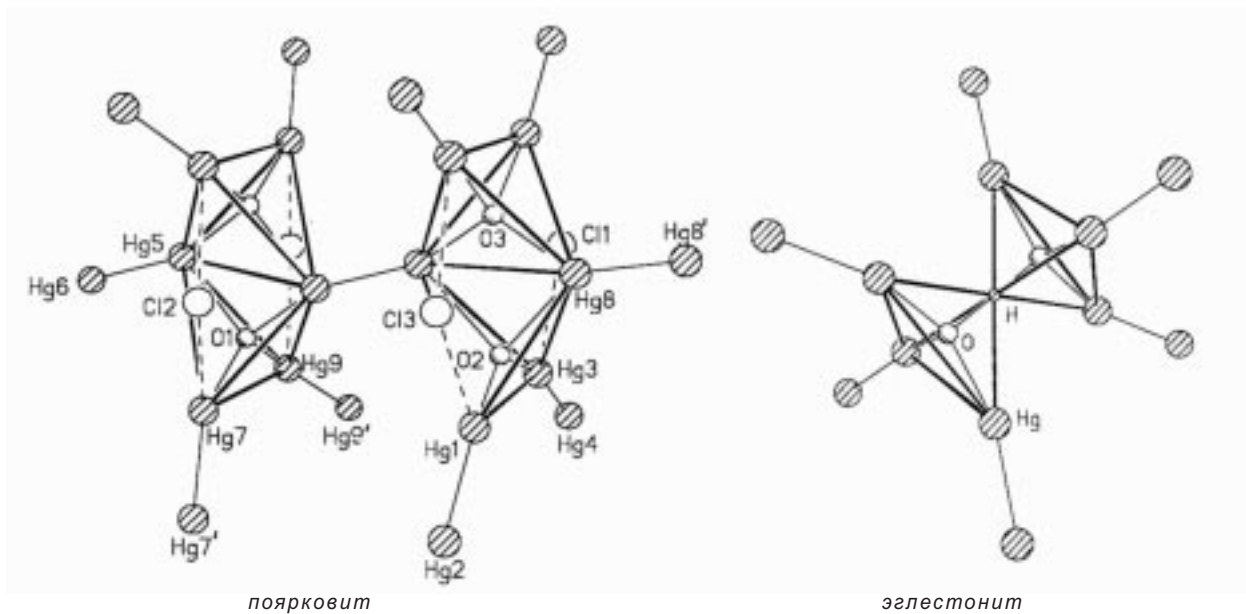
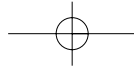
В 50—60-е годы XX в. резко

возросло содержание ртути в атмосфере. Причины этого — увеличение добычи ртути (примерно в четыре раза) и быстрорастущее потребление нефти и природного газа, в которых этот элемент присутствует в заметных количествах¹². Анализ источников поступления ртути из земных глубин на поверхность, изучение ее миграционных свойств начинается с исследования ртутных минералов. Образовавшиеся в среде с дефицитом анионов, они содержат кластерные группировки, которые распадаются при выходе минералов на поверхность, вызывая разрушение или перестройку структур, часто сопровождающуюся выделением чистой ртути — опасного загрязнителя окружающей среды.

Авторы выражают глубокую благодарность С.К.Филатову, С.В.Кривовичеву, Л.М.Волковой за интерес к работе, а также В.И.Васильеву за плодотворное обсуждение и предоставленные образцы минералов.

Работа выполняется при поддержке Российского фонда





Оксоцентрированные комплексы в поярковите и эглестоните. В первом минерале оксоцентрированная "молекула" образована двумя смежными по общему ребру тетраэдрами из атомов ртути, а к граням примыкают два аниона хлора. Во втором — структурная "единица" $[O_2Hg_6H]$ состоит из двух оксотетраэдров.

фундаментальных исследований. Грант 98-05-65223. ■

¹² Оболенский А.А., Озерова Н.А., Васильев В.И. // Там же. 1995. Т.3. С.11—22.

