

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ ИЗОМОРФИЗМ (S,Tl) В СТРУКТУРЕ $\text{TlHg}_6\text{S}_4\text{Br}_5$

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

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: borisov@che.nsk.su

Статья поступила 20 октября 2014 г.

Кристаллографический анализ известной структуры $\text{TlHg}_6\text{S}_4\text{Br}_5$ установил, что катион Tl^+ занимает позицию S^{2-} , центрируя кубические Br -подъязычки в четырех из двадцати, приходящихся на элементарную ячейку. Показано, что Tl входит в одну подрешетку с анионами Br и S , а катионная подрешетка Hg , имея относительно малые размеры и большую долю вакантных узлов, за счет выборочного заполнения в ней позиций согласована с анионной. Рассмотрен алгоритм расчета составов с заданной долей замещения S на крупный одновалентный катион.

DOI: 10.15372/JSC20150626

Ключевые слова: кристаллографический анализ, халькогениды ртути, изоморфизм (S,Tl), анионная позиция Tl^+ .

В ходе исследований роли крупных катионов в организации структур природных и синтетических сульфидов [1–3] наше внимание привлекла тетрагональная структура $\text{TlHg}_6\text{S}_4\text{Br}_5$ ($I4/m$, $Z = 4$, $a = 14,145$, $c = 8,803 \text{ \AA}$ [4]). По химическому составу и по ее описанию в [4] она принадлежит к известному семейству халькогалогенидов ртути $\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{X}_2$, для которого был нами ранее предложен "модульный" принцип организации [5]. Модуль представляет собой примитивный куб из наиболее крупных анионов галогенов X , центрированный по объему анионом халькогена Q , а по трем, сходящимся в общей вершине граням, катионами ртути (рис. 1, *a*). В каждом смежном по Hg -центрированной грани кубе X_8 его анион Q дополняет координацию Hg до линейной Q—Hg—Q с сильной ковалентной связью (длиной $\sim 4,5 \text{ \AA}$, сравнимой с диаметром аниона галогена, что, по-видимому, дополнительно стабилизирует их примитивную кубическую упаковку [6, 7]). Оставшиеся две связи Q—Hg—Q этого смежного куба могут быть ориентированы четырьмя разными способами, чем и объясняется многообразная топология вариантов структур, собранных из данных модулей: от изолированных, содержащих скрепляющий галогенные кубы "радикал" $[\text{Q}_8\text{Hg}_{12}]$ [8–10], до ленточных, слоистых и каркасных с общей формулой радикала $[\text{Q}_2\text{Hg}_3]_\infty$ [11–14] (см. рис. 1, *b—d*). В соответствии со строением соотношение числа атомов галогенов X и атомов Q должно быть 1:1. Оно выдерживается довольно строго в известных структурах. В составе соединения $\text{TlHg}_6\text{S}_4\text{Br}_5$ оно нарушено, и эта причина, а также выяснение роли крупного и тяжелого катиона Tl^+ привели нас к необходимости кристаллографического анализа [15] структуры.

Кристаллографический анализ. Для выяснения регулярности расположения анионов Br были рассчитаны рентгеновские интенсивности отражений только по координатам этих атомов, представленных в структуре четырьмя разными сортами [4]. Опираясь на то, что наиболее интенсивные отражения соответствуют максимальному упорядочению атомов системами соот-

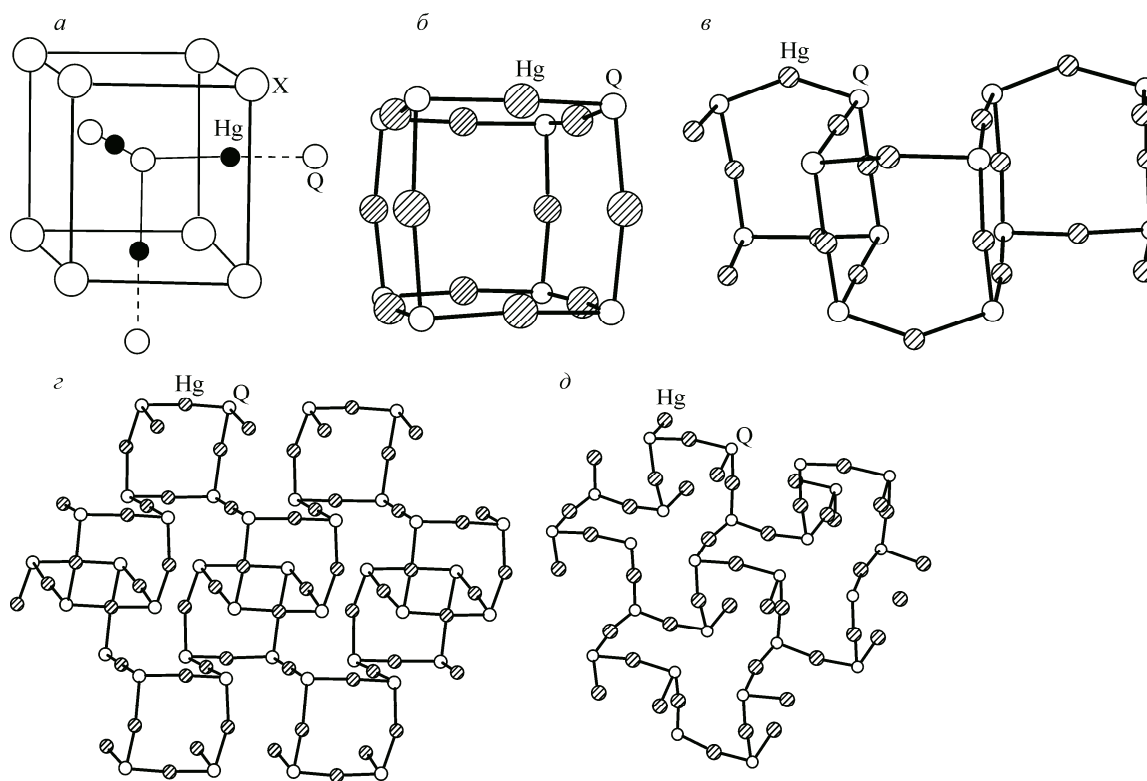


Рис. 1. Псевдокубический блок-модуль подрешетки атомов галогенов X в структурах $\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{X}_2$ [5] (a); топология связей Q—Hg—Q: изолированный радикал $[\text{Hg}_{12}\text{Q}_8]$ в структуре кубического $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{1,5}\text{Br}_{0,5}$ [10] (б); колечная лента состава $[\text{Hg}_3\text{Q}_2]_{\infty}^{2+}$ в структуре синтетического аналога гречишевита $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_{1,00}\text{Cl}_{0,50}\text{I}_{0,50}$ [11] (в); слоистая форма радикала $[\text{Hg}_3\text{Q}_2]_{\infty}$ в структуре минерала радткеита $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}$ [12] (г); каркасная форма радикала $[\text{Hg}_3\text{S}_2]_{\infty}$ в кордероите $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [14] (д) (во всех случаях Q = S)

ветствующих кристаллографических плоскостей, плоскость $(\bar{1}30)$, связанная с ней осью 4 плоскость (310) и плоскость (002) были взяты для расчета подъячейки (табл. 1). Число ее узлов в объеме элементарной ячейки структуры — $\det\{310/\bar{1}30/002\} = 20$ — совпадает с количеством в ней атомов Br, а вычисленные по [16] параметры подъячейки: $a_{\text{Br}} = 0,3a + 0,1b = 4,47 \text{ \AA}$, $b_{\text{Br}} = -0,1a + 0,3b = 4,47 \text{ \AA}$, $c_{\text{Br}} = 1/2c = 4,40 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{Br}} = \beta_{\text{Br}} = \gamma_{\text{Br}} = 90^\circ$ свидетельствуют о ее близости к примитивной кубической, характерной для халькогалогенидов ртути (рис. 2, a).

Анализ упорядочения всех анионов ($16\text{S} + 20\text{Br}$), а также атомов S, Br и Tl, спровоцированный предположением, что 4 катиона Tl могут играть роль недостающих атомов серы для центрирования всех 20 кубических ячеек Br, показал (см. рис. 2, a), что подрешетка, образован-

Т а б л и ц а 1

Наиболее интенсивные рентгеновские отражения, рассчитанные для трех вариантов наборов атомов (прочерк означает, что F_{hkl} меньше указанного для них значения)

hkl	d_{hkl}	$F_{\text{Br}} (>200)$	$F_{\text{S+Br}} (>200)$	$F_{\text{S+Br+Tl}} (>300)$	hkl	d_{hkl}	$F_{\text{Br}} (>200)$	$F_{\text{S+Br}} (>200)$	$F_{\text{S+Br+Tl}} (>300)$
$\bar{1}30$	4,43	578	377	—	$\bar{2}60$	2,24	337	451	719
002	4,40	642	429	—	004	2,20	530	679	945
240	3,16	477	640	929	$\bar{1}34$	1,97	457	329	—
$\bar{1}32$	3,14	533	707	996	244	1,81	395	505	756
242	2,57	448	303	—					

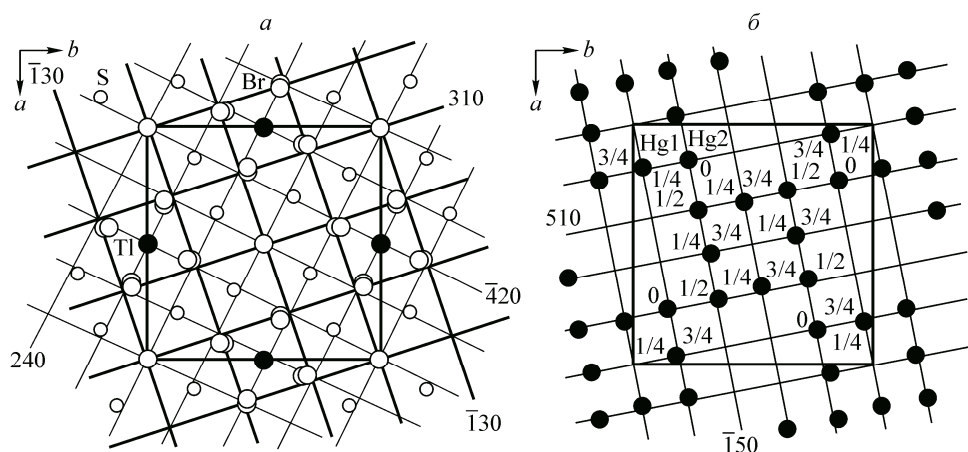


Рис. 2. Проекция позиций атомов Br (большие пустые кружки, $z = 0, 1/2$), Tl (большие черные кружки, $z = 1/4, 3/4$) и S (малые кружки, $z = 1/4, 3/4$) на плоскость xy и сечения проекции плоскостями (310), ($\bar{1}30$) — жирные линии, точки пересечения которых образуют подрешетку Br, и плоскостями (240), ($\bar{4}20$) — тонкие линии, соответственно подрешетка Br+S+Tl (а); проекции позиций катионов Hg на плоскость xy ; кружки в центрах ребер квадратов — Hg(1) с z -координатами $1/4; 3/4$, в углах — Hg(2) с z либо 0, либо $1/2$ (б)

ная кристаллографическими плоскостями (240), симметрично с ней связанными ($\bar{4}20$), и плоскостями (004) — $\det\{240/\bar{4}20/004\} = 80$ — представляет собой одну из подрешеток для I -кубической решетки, а именно образованную "диагональными" плоскостями $(110)_I$, $(\bar{1}10)_I$ и $(002)_I$ с половинным заполнением в ней узлов. Действительно, индексы (240) и ($\bar{4}20$) суть "векторные" суммы и разности индексов ($\bar{1}30$) и (310) — координатных плоскостей Br-подрешетки.

Рис. 2, а показывает, что все доступные к заполнению узлы подрешетки на плоскостях (240), ($\bar{4}20$) и (004) с параметрами $a_a = b_a = 3,16 \text{ \AA}$, $c_a = 2,20 \text{ \AA}$, $\alpha_a = \beta_a = \gamma_a = 90^\circ$ заняты центрами атомов Br, S и Tl (вдоль короткой c_a -трансляции занятые узлы чередуются с вакантными).

Предположение, что катион Tl^+ выполняет роль аниона S^{2-} в четырех из 20 кубических подъячеек брома полностью подтвердилось. Конечно, с кристаллохимических позиций это даже более естественно, чем анион S^{2-} в окружении восьми Br^- . Но известно, что в подобных структурах "скрепляющая" роль принадлежит катионам ртути, чья гантельная координация серы дополняется до октаэдра анионами галогена той грани куба, которую Hg^{2+} центрирует (см. рис. 1, а). Те же подъячейки Br, что центрирует Tl, стабилизируются катион-анионным взаимодействием, и их размер, как это видно на рис. 2, а, даже несколько меньше остальных.

Регулярность расположения тяжелых и многочисленных катионов ртути определялась из расчетов интенсивностей рентгеновских отражений только для этих атомов. Наиболее сильные приведены в табл. 2 вместе с расчетными интенсивностями для всех атомов структуры. Веду-

Т а б л и ц а 2

Наиболее интенсивные рентгеновские отражения, рассчитанные для всех атомов (F_Σ), Tl+Hg и только Hg

hkl	d_{hkl}	$F_\Sigma (>400)$	$F_{Hg} (>400)$	hkl	d_{hkl}	$F_\Sigma (>400)$	$F_{Hg} (>400)$	hkl	d_{hkl}	$F_\Sigma (>400)$	$F_{Hg} (>400)$
130	4,47	696	499	$\bar{1}50$	2,77	1666	1587	004	2,20	2464	1519
002	4,40	450	576	332	2,66	1374	990	062	2,08	777	578
022	3,74	592	511	242	2,57	1216	1190	$\bar{2}62$	1,99	616	577
330	3,33	603	666	060	2,36	965	546	460	1,96	1630	1375
132	3,14	1270	934	$\bar{2}60$	2,24	1546	827	$\bar{1}54$	1,72	1376	—

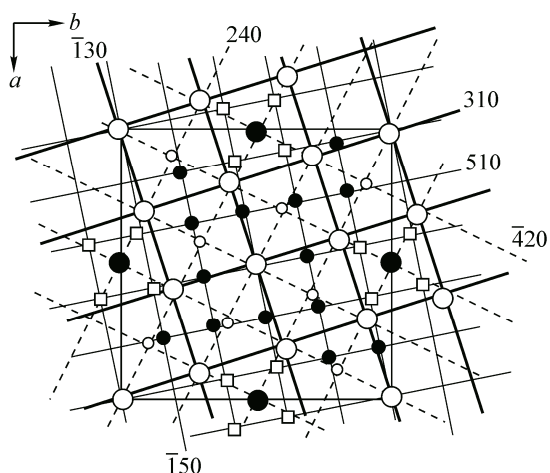


Рис. 3. Сопряжение подрешетки Br (жирные линии, большие пустые кружки, плоскости (310) и $(\bar{1}30)$), подрешетки Br+S+Tl (штриховые линии, S — малые пустые и Tl — большие черные кружки, плоскости (240), $(\bar{4}20)$) и подрешетки Hg (тонкие линии, малые черные кружки, плоскости (510) и $(\bar{1}50)$); вакантные узлы Hg-подрешетки — пустые квадраты

ной ячейки содержится 104 узла, причем короткая трансляция $2,20 \text{ \AA}$ означает, что вдоль нее по меньшей мере половина узлов должны быть вакантными. Реальное соответствие позиций атомов Hg и узлов подрешетки показано на рис. 2, б.

Представляет интерес рассмотреть геометрическое соответствие подрешеток ртути с подрешетками анионов и Tl и специфику заполнения узлов ртутной подрешетки. Как видно на рис. 3, ртуть ожидаемо отсутствует внутри центрированных Tl подъячеек брома и именно там узлы ее подъячеек оказываются наиболее удаленными от центров граней этих подъячеек. В отличие от остальных, где катионы ртути через боковые или базисные (в xy -проекции) грани соединяют сильной ковалентной связью S—Hg—S соседние Br-ячейки в блоки по 8. Следствием такого выборочного заполнения стало достаточно регулярное упорядочение всех атомов структуры подрешеткой на плоскостях (620), $(\bar{2}60)$, (004) (см. табл. 2), имеющей вдвое сокращенные размеры подрешетки Br: $a' = b' = 2,235 \text{ \AA}$, $c' = 2,20 \text{ \AA}$, все углы 90° (рис. 4, а).

Закключение. Как уже отмечалось нами ранее [5—7, 17, 18], крупные одновалентные анионы галогенов в структурах халькогалогенидов ртути приоритетно образуют упаковку с подрешеткой, близкой к кубической примитивной с периодами $\approx 4,5 \text{ \AA}$, занимая обычно частные позиции в пространственных группах симметрии. Позиции центрирующих эти ячейки

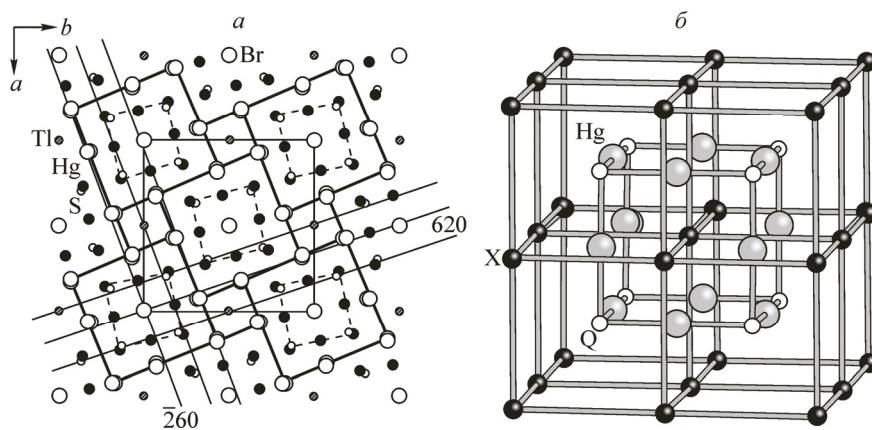


Рис. 4. Проекция позиций всех атомов на плоскость xy ; жирными линиями огранены блоки из восьми кубических Br-ячеек (см. рис. 4, б), штриховыми линиями показаны линейные группировки S—Hg—S, тонкими — подрешетка на плоскостях (620), $(\bar{2}60)$, упорядочивающих все атомы структуры (обозначена только часть плоскостей) (а); идеализированный строительный блок структуры $TlHg_6S_4Br_5$ — куб из восьми кубических ячеек Br (малые темные шарики), центрированных по объему атомами (S, Tl) (малые светлые шарики) и по трем граням атомами Hg (большие шарики) [18] (б)

халькогенов уже заметно отклоняются от узлов соответствующей подрешетки из-за направленных связей халькогенов с ртутью [5], и в этом плане структура $\text{TlHg}_6\text{S}_4\text{Br}_5$ оказывается исключением: подрешетка анионов серы, усиленная на одну пятую часть тяжелыми катионами Tl, становится тоже весьма регулярной, а катион Tl фиксируется так же, как анионы Br, в ключевой частной позиции группы симметрии. В этих условиях катионы Hg вынуждены упорядочиваться подрешеткой с относительно малыми трансляциями, но зато с большим количеством узлов и, соответственно, с возможностью удовлетворять кристаллохимические требования за счет заполнения только части их, оставляя "неудобные" узлы вакантными (см. рис. 3).

В отношении механизма кристаллизации можно полагать, что началом может служить образование симметричного (с точечной симметрией $4/m$ или выше) блока из восьми кубических ячеек анионов Br, скрепленных ковалентно связанной группой $[\text{S}_8\text{Hg}_{12}]$ (см. рис. 4, б). Внешние грани блок частично разделяет с соседними блоками и таким образом обеспечивается когерентная сборка структуры, т.е. согласование упорядочений атомов разных блоков в единые для всего кристалла подрешетки (катионные, анионные, совместные — см. рис. 4, а [19]).

Установленная в том числе и с помощью кристаллографического анализа приоритетная роль упорядочения анионов галогенов в структурах халькогалогенидов ртути (при их значительном количестве в формуле) позволяет сделать некоторые прогнозы составов этих соединений, заменяя эти халькогены на крупные одновалентные катионы А. Из общей формулы $\text{A}_m^+ \text{Hg}_p^{2+} \text{Q}_{n-m}^{2-} \text{X}_n^{1-}$ следует, что введение этих катионов уменьшает относительное количество катионов ртути. Например, формально структуру $\text{TlHg}_6\text{S}_4\text{Br}_5$ с 20 галогенами в ячейке можно рассматривать как результат замены в стандартной структуре состава $\text{Hg}_{30}\text{S}_{20}\text{Br}_{20}$ фрагмента $(\text{Hg}_6\text{S}_4)^{4+}$ на 4Tl^+ , т.е. как результат сложного "изоморфного" замещения, при котором Tl становится на место ушедшей S и образуются вакансии ртути в окрестности Tl.

Баланс зарядов общей формулы для таких составов дает зависимость $3n - 3m = 2p$ или $p = 3/2(n - m)$. Так, при $n = 4$, $m = 2$ получим формулу $\text{A}_2\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{X}_4$, где уже половина подъячеек галогена была бы центрирована одновалентными катионами. Ограничением здесь может стать условие — катионы Hg не могут центрировать грани этих подъячеек, для них должно быть достаточно мест в ячейках с Q-анионами. В предложенном составе (а он может быть уже предельным по доле А) еще просматривается возможность существования структуры из двойных слоев подъячеек, центрированных Q-анионами, чередующихся с двойными слоями ячеек, центрированных А-катионами.

В заключение остается добавить, что и последнее из трех условий кристаллизации по [3]: компактность, когерентность, симметрия, т.е. достижение максимальной симметрии в структуре $\text{TlHg}_6\text{S}_4\text{Br}_5$ — тоже выполнено и, возможно, благодаря присутствию Tl.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 13-05-0030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 926 – 930.
2. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 6. – С. 1039 – 1045.
3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2014. – **59**, № 6. – С. 913 – 916.
4. Wibowo A.C., Malliakas C.D., Duck Young Chung et al. // Inorg. Chem. – 2013. – **52**, N 20. – P. 11875 – 11880.
5. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 3. – С. 516 – 522.
6. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V., Peresyphkina E.V. // Crystallogr. Rev. – 2005. – **11**. – P. 87 – 123.
7. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Пальчик Н.А. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 2. – С. 115 – 146.

8. Ворошилов Ю.В., Худолый В.А., Панько В.В., Минец Ю.В. // Неорг. матер. – 1996. – **32**, № 12. – С. 1466 – 1472.
9. Ворошилов Ю.В., Худолый В.А., Панько В.В. // Журн. неорг. химии. – 1996. – **41**, № 2. – С. 287 – 293.
10. Pervukhina N.V., Vasil'ev V.I., Magarill S.A. et al. // Canad. Mineralog. – 2006. – **44**, N 5. – P. 1433 – 1440.
11. Pervukhina N.V., Vasil'ev V.I., Magarill S.A. et al. // Canad. Mineralog. – 2003. – **41**. – P. 1445 – 1453.
12. Pervukhina N.V., Vasil'ev V.I., Magarill S.A. et al. // Canad. Mineralog. – 2004. – **42**. – P. 87 – 94.
13. Pervukhina N.V., Vasil'ev V.I., Magarill S.A. et al. // Canad. Mineralog. – 2006. – **44**, N 5. – P. 1415 – 1422.
14. Frueh A.J., Gray N. // Acta Crystallogr. – 1968. – **B24**. – P. 156 – 157.
15. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
16. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С. 1013 – 1018.
17. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Z. Kristallogr. – 2005. – **220**. – P. 946 – 953.
18. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Пальчик Н.А. Кристаллохимия и особенности структурообразования оксо- и халькогалогенидов ртути. – М.: Янус-К, 2007.
19. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 500 – 504.