

УДК 548.3+546.49

Л.М. ВОЛКОВА, С.А. МАГАРИЛЛ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ МНОГОАТОМНЫХ КАТИОНОВ РТУТИ

Проанализировано влияние увеличения числа электронов на $6s$ -орбиталях ионов Hg на образование многоатомных Hg_n -катионов, их структуру и величины расстояний Hg — Hg. Показано, что определяющую роль в образовании Hg_n -катионов и их структурных характеристиках играет величина расширения $5d$ -атомных орбиталей Hg, рост которой под действием увеличения числа $6s$ -электронов усиливается релятивистскими эффектами. На основании теоремы вириала предложено объяснение образования Hg_n -катионов и наблюдаемых закономерностей.

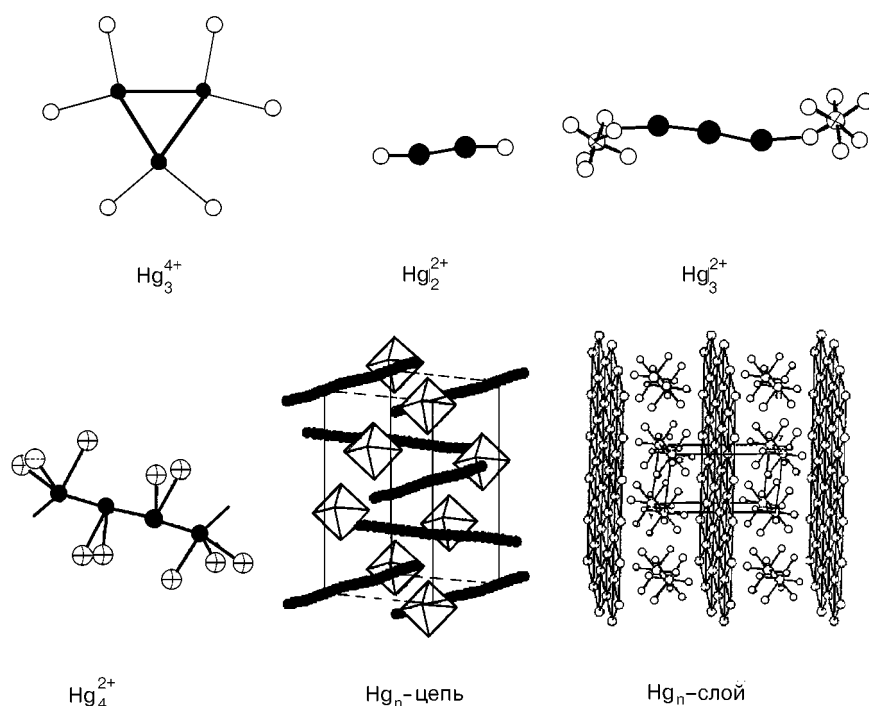
ВВЕДЕНИЕ

Известно, что кристаллохимия соединений ртути резко отличается от кристаллохимии соединений ее более легких гомологов Zn и Cd. Главное отличие выражается в появлении у ртути способности к образованию многоатомных катионов Hg_n . К настоящему времени проведены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования кристаллической и электронной структуры соединений, содержащих Hg_n -катионы, природы связи в них, а также свойств, обусловленных этими катионами. Однако не удалось до конца установить все факторы, вносящие вклад в формирование Hg_n -катионов, и понять причины варьирования их размера, геометрической формы и расстояний Hg — Hg. Решению этих вопросов посвящена данная работа. В ней представлены анализ и обсуждение экспериментальных структурных данных с привлечением расчетных данных об исследовании электронного строения, рассмотрена роль релятивистских эффектов и для объяснения образования Hg_n -катионов использована концепция образования химических соединений на основе теоремы вириала.

Кристаллоструктурная информация о соединениях ртути была взята из [1].

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ Hg_n -КАТИОНОВ

Из данных предыдущих исследований [2 — 18] следует, что уменьшение усредненного формального заряда атома ртути от 1 до 0 приводит к следующим эффектам в строении Hg_n -катионов: (1) увеличению числа звеньев в цепях Hg_n вплоть до бесконечности, т.е. увеличению размера полиатомных катионов ртути, (2) увеличению n -мерности Hg_n от одномерных линейных группировок и цепей до двумерных плотноупакованных слоев и трехмерной упаковки; (3) увеличению расстояний Hg — Hg в Hg_n (однако при одинаковых значениях формального заряда эти расстояния могут варьироваться); (4) приближению свойств соединений ртути к металлическим. Например, соединения, содержащие цепочки Hg_n , при $n = 2-4$ являются диэлектриками, а при увеличении n до бесконечности в $Hg_{3-y}MF_6$ ($M=As$,

Рис. 1. Строение Hg_n -катионов

Sb, Nb и Ta) становятся проводниками. Однако температурная зависимость сопротивления у этих соединений не линейна, тогда как у соединений с плотноупакованными слоями атомов ртути (Hg_3NbF_6 и Hg_3TaF_6) эта зависимость такая же, как в металлах.

В работах [3—6] показано, что несвязанные анионы с большой электроотрицательностью, способные сильно оттягивать электронную плотность, разрушают крупные полиатомные катионы ртути.

Строгую взаимосвязь между величиной усредненного формального заряда на атоме ртути, ближайшими расстояниями $Hg—X$, строением Hg_n -катиона и расстояниями $Hg—Hg$ в нем хорошо иллюстрируют структуры соединений ртути со фтором и фторидными анионами AF_6^- [2—18]. В табл. 1 и на рис. 1 показано, что с уменьшением значения заряда на атоме ртути от 1 до 0,33 ближайшие расстояния $Hg—F$ увеличиваются от 2,14 (в Hg_2F_2 [18]) до 3,2 Å (в Hg_3NbF_6 [6]), размер и размерность Hg_n -катиона увеличиваются, переходя стадии от Hg_2^{2+} , Hg_3^{2+} , Hg_4^{2+} приблизительно линейных групп до Hg_n бесконечной цепочки и плоскости плотноупакованных атомов ртути. Расстояния $Hg—Hg$ в этих катионах увеличиваются от 2,51 до 2,90 Å.

Однако анализ структур соединений Hg_2X_2 [1] с другими лигандами показывает, что при одном значении усредненного формального заряда на атоме ртути расстояния $Hg—Hg$ варьируются в пределах 2,495—2,557 Å (рассматривались структуры, определенные с точностью $R = 0,09$, табл. 2). Поиск корреляций между расстояниями $Hg—Hg$ в группировках $X—Hg—Hg—X$ и характеристикой лигандов X позволил обнаружить следующую тенденцию: расстояния $Hg—Hg$ увеличиваются с уменьшением возможности перетекания валентной электронной

Т а б л и ц а 1

Кристаллохимические характеристики Hg_n-катионов

Заряд Hg	Hg _n	Расстояние, Å		Постоянная Маделунга	Соединение	Источник
		d(Hg—Hg)	min d(Hg—X)			
1,33	Hg ₃ ⁴⁺ Треугольник	2,703 2,763—2,764	2,23(O); 2,59(Cl) 2,51(P); 2,54(O)	2	Hg ₄ O ₂ Cl ₂ [(Ph ₂ P) ₂ CH ₂] ₃ Hg ₃ (SO ₄) ₂ ·1,5H ₂ O	[19] [20]
1	Hg ₂ ²⁺ Лин. группа	2,507	2,14	1	Hg ₂ F ₂	[18]
0,67	Hg ₃ ²⁺ Лин. группа	2,552	2,38	Hg _{центр} : 2 Hg _{конц} : 1+1/2=1,5	Hg ₃ (AsF ₆) ₂	[13]
0,5	Hg ₄ ²⁺ Лин. группа	2,588—2,630	2,71	Hg _{центр} : 2+1/2=2,5 Hg _{конц} : 1+1/2+1/3=1,83	Hg ₄ (AsF ₆) ₂ Hg ₄ (Ta ₂ F ₁₁) ₂	[7] [2]
0,34—0,35	Hg _n -лин. цепь	2,640—2,674	2,81—2,99	2(1+1/2+1/3+1/4+1/5+1/6+1/7...)>5,19	Hg _{2,9} MF ₆ (M=As, Sb, Nb, Ta)	[5, 8 — 10, 12]
0,33	Hg _n -плоскость	2,90	3,2	6(1+1/√3 +1/2+2/√7 +1/3+1/2√3 + +2/√13 +...)>24,06	Hg ₃ NF ₆ (M=Nb, Ta)	[6]

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в группировках X—Hg—Hg—X

X	$d(\text{Hg—Hg}), \text{Å}$	$d(\text{Hg—X}), \text{Å}$
OH ⁻	2,495—2,505	2,13—2,25
NO ₃ ⁻	2,499	2,21, 2,32
Br ⁻	2,49	2,71
H ₂ O	2,495—2,511	2,13—2,20
PO ₄ ³⁻	2,499—2,508	2,11—2,14
O ²⁻ (O—Hg ²⁺ , O—(Hg ₂) ²⁺)	2,502—2,557	2,10—2,24
OH ⁻ , NO ₃ ⁻	2,505—2,511	2,15—2,26
ReO ₄ ⁻	2,506	2,243
F ⁻	2,507	2,14
BrO ₃ ⁻	2,507	2,16
NO ₂ ⁻	2,520	2,244
Mo ₂ O ₇ ²⁻	2,522	2,08, 2,14
Si ₂ O ₇ ⁶⁻	2,522—2,524	2,12—2,221
Cl ⁻	2,526	2,43
TeO ₃ ²⁻	2,532	2,06
AsO ₄ ³⁻	2,535	2,16, 2,23
S ²⁻ , O ²⁻	2,536	2,44(S), 2,11(O)
VO ₃ ⁻	2,543	2,11
S ²⁻ (S—R)	2,55	2,47, 2,49
Se ²⁻ (Se—Ph)	2,55—2,56	2,65—2,70

плотности от Hg к лиганду. Уменьшить возможность такого перетекания и тем самым увеличить расстояние Hg — Hg можно различными способами. Например, уменьшением электроотрицательности лиганда, увеличением эффективного отрицательного заряда X в случае комплексных лигандов AX_n^{m-} (путем уменьшения электроотрицательности A) или увеличением отрицательного электростатического заряда m всего аниона AX_n^{m-}.

Так, самые длинные расстояния Hg — Hg (2,55—2,56 Å) среди известных в линейных группировках X — Hg — Hg — X наблюдаются, когда атомы ртути связываются с атомами S или Se, электроотрицательность которых самая низкая (табл. 2). В ряду комплексных лигандов AO₃ⁿ⁻: NO₃⁻, BrO₃⁻, TeO₃²⁻ и VO₃⁻ электроотрицательность A уменьшается от 3,07 до 1,45, и соответственно, увеличивается расстояние Hg — Hg от 2,50 до 2,54 Å в соединениях ртути с этими лигандами. В ряду лигандов ReO₄⁻, PO₄³⁻ и AsO₄³⁻ самое короткое расстояние Hg — Hg у соединения, когда X = ReO₄. Это можно объяснить меньшим значением отрицательного заряда всего комплекса ReO₄⁻ и эффективного отрицательного заряда атома кислорода из-за более высокоокисленного состояния Re по сравнению с P и As. Увеличение расстояния Hg — Hg от 2,50 Å в нитрате ртути до 2,52 Å в нитриате можно также объяснить меньшей степенью окисления атома N в NO₂⁻-группе по сравнению с NO₃⁻-группой. Аналогичный эффект наблюдается и в соединении Hg₈O₄Br₃ [21]. Самое длинное расстояние Hg — Hg (2,56 Å) в трехмерных Hg — O сетках наблюдается в том случае, когда координирующие атомы кислоро-

да связывают только группы Hg_2^{2+} и не входят в координацию Hg^{2+} . Если атомы кислорода, образующие линейную группировку $\text{O} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{O}$, связывают дополнительно к двум Hg_2^{2+} группам еще и два катиона Hg^{2+} , то расстояния $\text{Hg} - \text{Hg}$ уменьшаются до 2,52 или 2,54 Å. Увеличение расстояний $\text{Hg} - \text{Hg}$ может происходить, по-видимому, так же и из-за увеличения доли ковалентности связи $\text{Hg} - \text{X}$ и, соответственно, большего приближения максимума плотности s -электронов валентной оболочки к остову атома Hg по сравнению с ионной связью. Так, в ряду Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) по данным работы [18] расстояние $\text{Hg} - \text{Hg}$ в хлориде самое длинное, а разница между длиной связи $\text{Hg} - \text{X}$ и радиусом X самая маленькая.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ Hg_n -КАТИОНОВ

Во взглядах на электронное строение не только Hg_n -катионов, но даже простых соединений HgX_2 и Hg_2X_2 нет единства. Атомы этого тяжелого элемента, имеющие замкнутую электронную конфигурацию $5d^{10}6s^2$, как бы сконцентрировали в себе все трудности, стоящие перед квантовой химией при исследовании электронного строения соединений, такие как: большой атомный номер, отсутствие в атоме неспаренных электронов, заполненные валентные $5d$ - и $6s$ -орбитали, наличие высоколежащих внешних вакантных $6p$ -орбиталей и значительное влияние релятивистских эффектов как на остовные, так и на валентные орбитали. До сих пор не решены принципиально следующие вопросы: (1) участвуют ли в образовании молекулярных орбиталей (МО) $5d^{10}$ -орбитали атома ртути или они остаются квазиатомными; (2) какова роль в образовании химических связей $6p$ -орбиталей; (3) какова роль релятивистских эффектов в образовании Hg_n -катионов. В такой ситуации рискованно делать какие-либо выводы о связи электронного строения Hg_n -катионов с их структурными характеристиками. Однако мы попытаемся представить хотя бы качественно причины образования Hg_n -катионов, извлекая информацию из немногих имеющихся работ по исследованию электронного строения атомарной ртути и ее соединений с учетом релятивистских поправок и соотнося ее с хорошо изученными закономерностями геометрического строения Hg_n -катионов, рассмотренными выше.

Исходя из того, что химическое поведение элементов сильно зависит от электронного строения их атомов, кажется вполне закономерным предположение, сделанное в [22, 23], согласно которому внезапно возникшая способность к образованию Hg_n -катионов у ртути может быть обусловлена сильным увеличением релятивистских эффектов по сравнению с релятивистскими эффектами Zn и Cd . Рассмотрим влияние релятивистских эффектов на электронное строение атома ртути и ионов ртути. Согласно [22, 23] эти релятивистские эффекты пропорциональны квадрату заряда ядра, который сильнее притягивает к ядрам электроны в сферически-симметричных орбиталях (s и $p_{1/2}$). Это в свою очередь означает, что ядерный заряд более эффективно экранируется, вследствие чего допускает расширение несферических (внешних) d - и всех f -орбиталей. Таким образом, у атома ртути релятивистские эффекты вызовут релятивистское радиальное сжатие и энергетическую стабилизацию $6s$ -атомных орбиталей (АО) и релятивистское расширение и дестабилизацию $5d$ -АО. В результате у атома ртути малая величина энергетической щели $5d-6s$ и большая $6s-6p$.

В [24] проведено сравнение нерелятивистских и скалярно-релятивистских результатов, полученных при исследовании электронного строения и зонной структуры атома ртути, которое ясно показало, что введение релятивистских поправок

приводит к углублению $6s$ -уровня, повышению и значительному расширению $5d$ -уровня. Вследствие этого $s-d$ -слоевое разделение у атомарной ртути уменьшается в 2,2 раза, тогда как $s-p$ -слоевое разделение увеличивается в 1,5 раза. На этом основании в [25] предлагается трактовать $5d$ -электроны как валентные, допуская их при образовании химических связей к гибридизации с $6s$ - и $6p$ -орбиталями.

Результаты исследований электронной структуры молекул HgX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$) [26] и Hg_2F_2 [27] показали, что в связывании участвуют в основном $6s$ -орбитали, $5d$ - и $6p$ -орбитали ртути играют роль поляризующих функций, поскольку максимальное уменьшение заселенности $5d$ -АО ртути в этих соединениях составляет 0,2 электрона, а максимальная заселенность $6p$ -АО составляет 0,1 электрона. При образовании атомами ртути химических связей релятивистское сжатие и стабилизация $6s$ -орбиталей затрудняет перенос заряда от атомов ртути к электроотрицательным лигандам [22]. В результате релятивистские эффекты значительно усиливают тенденцию к уменьшению разделения заряда с уменьшением электроотрицательности лигандов от F к I. Для HgX_2 наблюдается релятивистское уменьшение разделения заряда на 0,21 — 0,32 электрона в результате релятивистского увеличения заселенности $6s$ -АО орбиталей на 0,33 — 0,35 электрона при уменьшении заселенности $5d$ -АО всего на 0,04 — 0,12 электрона и незначительного увеличения заселенности $6p$ -АО на 0,004 — 0,005 электрона (рис. 2).

Замещение электроотрицательного лиганда в $X-\text{Hg}-X$ (HgF_2) на атом Hg приводит в $X-\text{Hg}-\text{Hg}-X$ (Hg_2F_2) к еще большей заселенности $6s$ -орбиталей Hg [27], т.е. уменьшению числа s -электронов, участвующих в связывании. Эта тенденция усиливается, когда Hg координируется только атомами ртути в Hg_n -катионе. Так, по данным ^{199}Hg ЯМР спектроскопии [28] величина химического сдвига центрального атома ртути в Hg_3^{2+} в два раза превышает величину химического сдвига концевых атомов ртути. Это объясняется более сильным экранированием $6s$ -электронами центрального атома по сравнению с концевыми, которые более разэкранированы из-за образования связей с AsFg_6^- . Заселенность $6s$ -АО в ряду HgX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Hg_2F_2 и Hg — твердое тело согласно скалярно-релятивистским расчетам равна 0,558 — 0,900 [26], 1,104 [27] и 1,327 [24] электрона соответственно.

Следовательно, в соединениях ртути с уменьшением усредненного формального заряда на атоме ртути и уменьшением электроотрицательности лигандов уменьшается число s -электронов, отдаваемых каждым атомом ртути для образования связи (МО), т.е. увеличивается заселенность $6s$ -АО. Релятивистские эффекты

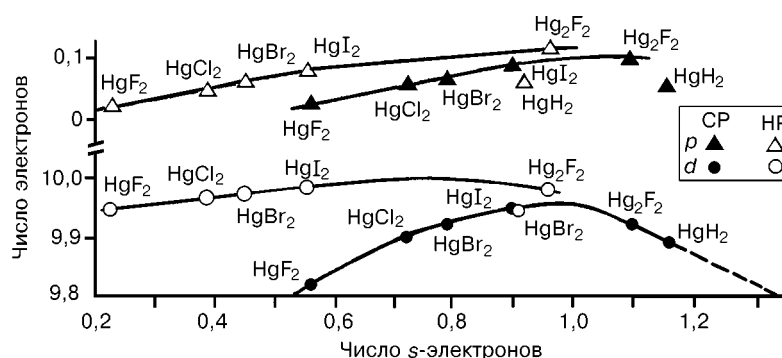


Рис. 2. Заселенность $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -орбиталей Hg в HgX_2 и Hg_2F_2 по данным нерелятивистских и скалярно-релятивистских расчетов [26, 27]

усиливают эту тенденцию. Отметим, что все это происходит (по крайней мере для HgX_2 и Hg_2F_2) на фоне предельно малого участия в связях $5d$ - и $6p$ -АО. Вместе с тем первый из известных многоатомных катионов ртути Hg_3^{4+} [19,20] появляется, когда усредненный формальный заряд ртути уменьшается до 1,333, а заселенность $6s$ -АО ртути становится равной примерно единице. Исходя из принципа изоэлектронности можно полагать, что при нахождении на $6s$ -АО ртути одного электрона релятивистские эффекты достигнут так называемого "золотого максимума" релятивистских эффектов (как у атома золота) [22].

Рассмотрим, какие изменения в состоянии $5d$ - и $6p$ -уровней иона ртути могут произойти при увеличении заселенности $6s$ -орбиталей от одного электрона и выше, приводящей к образованию Hg_n -катионов. Отметим, что роль внешних $6s$ -электронов в экранировании $5d$ -электронов велика из-за узкой $5d$ — $6s$ -щели, большой связи s -электронов с ядром и наличия на радиальной кривой помимо внешнего максимума s -электронной плотности еще нескольких более низких максимумов, лежащих близко к ядру. Постепенное увеличение электронной плотности на $6s$ -АО ртути (что аналогично уменьшению валентной электронной плотности на дестабилизированных МО при образовании химической связи) будет повышать все энергетические атомные уровни из-за увеличения их внутреннего экранирования и взаимного отталкивания. Однако из-за противоположного действия релятивистских эффектов на s -, $p_{1/2}$ - и d -орбитали тенденция поднятия и расширения $6s$ - и $6p_{1/2}$ -уровней будет сдерживаться, тогда как поднятие и расширение $5d$ -уровня, наоборот, будут усиливаться. В результате $5d$ — $6s$ -щель будет уменьшаться, приводя к переносу электронов от d к s ($d \rightarrow s$ -переносу). Кроме того, некоторое увеличение расширения $6s$ -орбиталей с увеличением их заселенности может привести к $s \rightarrow p$ -переносу электронов. На рис. 2 мы показали изменение заселенности $5d$ - и $6p$ -АО в зависимости от увеличения заселенности $6s$ -АО (расчетные данные с учетом и без учета релятивистских поправок взяты из работ [26, 27]).

Увеличение расстояний $\text{Hg} - \text{Hg}$ (табл. 1) с расширением $5d$ -орбиталей в ответ на рост заселенности $6s$ -орбиталей ясно указывает на стерическую роль $5d$ -орбиталей. Единственное исключение, которое будет объяснено ниже, слишком длинные расстояния в Hg_3^{4+} .

КОНЦЕПЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Hg_n -КАТИОНОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕМЫ ВИРИАЛА

Чтобы понять причины образования атомами ртути многоатомных Hg_n -катионов, воспользуемся теоремой вириала [29] применительно к образованию химических связей [30]. Согласно этой теореме для равновесной системы должно выполняться следующее соотношение:

$$2\bar{T} = -\bar{V}, \quad (1)$$

где \bar{T} и \bar{V} — средние значения кинетической и потенциальной энергий системы.

Для интерпретации экспериментальных данных возьмем приближенные значения энергий системы из N электронов и M ядер, предполагая, что вклады кинетической энергии ядер и потенциала межэлектронного отталкивания малы [31]. Тогда уравнение (1) примет вид

$$2T_e = -(V_{Ne} + V_N). \quad (2)$$

Здесь T_e — кинетическая энергия электронов; V_{Ne} — потенциальная энергия притяжения электронов к ядрам; V_N — потенциальная энергия межъядерного отталкивания.

Поскольку теорема вириала выполняется для стационарной системы в целом, допустим, что она будет выполняться и для отдельных членов системы с учетом их

взаимодействий (т.е. для каждого иона в молекуле). Тогда для отдельного иона ртути в рассматриваемых соединениях уравнение (2) примет вид

$$2T_e = -(V_{Ne} + V_{Hg-X} + V_{Hg-Hg}). \quad (3)$$

Здесь T_e и V_{Ne} — кинетическая и потенциальная энергии электронов только АО Hg. Кинетическая и потенциальная энергии электронов МО не принимаются в расчет из-за малого вклада в изменение энергии системы (согласно [30]).

Потенциальная энергия притяжения электронов к ядру в ионе ртути может быть записана в виде

$$V_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \frac{z_{Hg}}{r_{iHg}}, \quad (4)$$

где n — число электронов в ионе Hg; z_{Hg} — заряд ядра; r_{iHg} — расстояние i -го электрона от ядра.

За значение V_{Hg-Hg} и V_{Hg-X} примем энергию кулоновского взаимодействия между ионами ртути и ионами ртути и X соответственно, которая принимает положительное значение при взаимодействии одноименно заряженных ионов и отрицательное при взаимодействии разноименно заряженных ионов:

$$V_{Hg-Hg} = \frac{\alpha_{Hg-Hg} z_{Hg} z_{iHg} e^2}{R}, \quad V_{Hg-X} = -\frac{\alpha_{Hg-X} z_{Hg} z_X e^2}{R}. \quad (5)$$

Здесь α — постоянная Маделунга; R — расстояние между ближайшими соседями; z_{Hg} и z_X — заряды ионов.

Если $2T_e < |V_{Ne} + V_{Hg-X}|$, то для сохранения устойчивости системы необходимо уменьшить по модулю величины V_{Ne} и V_{Hg-X} . (Отметим, что V_{Ne} и V_{Hg-X} — отрицательные величины.) В рассматриваемых системах при уменьшении заряда катиона Hg с увеличением числа $6s$ -электронов происходит соответствующее уменьшение числа связей Hg — X и/или увеличение их длины (см. табл. 1). Это согласно (5) уменьшает величину $|V_{Hg-X}|$. Модуль V_{Ne} также уменьшается по мере отдаления электронов от ядра (согласно (4)) с ростом числа $6s$ -электронов. Однако уменьшение значения модуля потенциальной энергии системы за счет уменьшения значений $|V_{Ne}|$ и $|V_{Hg-X}|$, по-видимому, недостаточно для выполнения условий устойчивости системы (3). Дополнительное понижение значения модуля потенциальной энергии системы достигается в результате введения V_{Hg-Hg} , величина которой положительна, т.е. введения в систему соответствующего числа катионов ртути. Причем чем больше величина разности $\Delta = |V_{Ne} + V_{Hg-X}| - 2T_e$, тем больше должна быть величина V_{Hg-Hg} . В данной ситуации, когда с ростом числа $6s$ -электронов уменьшается заряд Hg и увеличиваются расстояния Hg — Hg из-за повышения расширения $5d$ -оболочки, увеличить значение V_{Hg-Hg} можно только за счет роста α_{Hg-Hg} . В табл. 1 приведены значения α_{Hg-Hg} , ограниченные в случае линейной цепочки и плоскости 7 членами ряда. Действительно, во всех рассматриваемых нами многоатомных катионах ртути (кроме Hg_3^{4+}) с увеличением числа $6s$ -электронов растет значение α_{Hg-Hg} .

Отсюда следует, что образование многоатомных Hg_n -катионов, закономерные изменения числа атомов Hg и строения этих катионов с ростом числа электронов на $6s$ -АО Hg могут быть вызваны тем, что с увеличением числа $6s$ -электронов свыше единицы на АО Hg удвоенное уменьшение кинетической энергии электронов Hg будет, по-видимому, все больше опережать рост потенциальной энергии притяжения электронов к ядру т.е. $2T_e < -V_{Ne}$. Опережающее уменьшение T_e , вероятно, обусловлено значительным расширением $5d$ -АО, содержащих 1/8 часть всех электронов ртути, поскольку и увеличение числа $6s$ -электронов, и релятивистские эффекты

действуют на них в одном направлении. Тогда как повышение $5d$ -АО, а следовательно, и увеличение V_{Ne} не так уж велико из-за релятивистских эффектов, сжимающих и стабилизирующих s - и $p_{1/2}$ -АО Hg, как могло бы быть в случае их отсутствия.

Рассмотрим на основе теоремы вириала образование катиона Hg_3^{4+} [19, 20] и трансформацию слоев Hg_n в цепочки при нагревании [4]. Структура Hg_3^{4+} , на первый взгляд, отклоняется от общей закономерности. Это отклонение можно объяснить тем, что при самом высоком заряде ртути в этом катионе среди известных Hg_n , по-видимому, невозможно достичь необходимого значения V_{Hg-Hg} для компенсации большой по модулю величины V_{Hg-X} за счет сокращения расстояний Hg — Hg до величины, меньшей, чем $2,5 \text{ \AA}$, которая наблюдается в Hg_2X_2 из-за возрастающей величины межъядерного отталкивания. В этом случае при увеличенных расстояниях Hg — Hg ($2,70 — 2,76 \text{ \AA}$) значение V_{Hg-Hg} повышается за счет увеличения α_{Hg-Hg} до 2 в результате увеличения числа атомов ртути в Hg_n до трех и расположения их по углам треугольника.

Трансформация слоев Hg_n в линейные цепочки описана в [4]. При нагревании до $120 \text{ }^\circ\text{C}$ кристаллов серебристого цвета Hg_3MF_6 ($M = Nb, Ta$), содержащих слои ртути, происходит (в отсутствие жидкого SO_2) необратимый переход в кристаллы золотистого цвета, содержащие цепочки ртути. Увеличение расстояний Hg — Hg при нагревании вызовет уменьшение V_{Hg-Hg} (изменением V_{Ne-X} можно пренебречь из-за малого значения α_{Hg-X}) и расширение $5d$ -оболочки из-за уменьшения ее сжатия соседними остовами Hg. Вклад в уменьшение T_e вследствие расширения $5d$ -оболочки будет, по-видимому, значительнее вклада в увеличение V_{Ne} . В результате произойдет нарушение условий стабильности системы ($2T_e < -(V_{Ne} + V_{Hg-X} + V_{Hg-Hg})$) и, как следствие, ее перестройка в такие Hg_n -системы, которые устойчивы при меньших значениях V_{Hg-Hg} , например цепочки. Этот переход должен сопровождаться увеличением T_e за счет передачи части $6s$ -электронов Hg на образование МО с атомами фтора. Обратный переход из цепочки в слой неосуществим при понижении температуры, поскольку он потребует увеличения числа электронов на $6s$ -оболочке, но при данном составе (F обладает большой электроотрицательностью) это невозможно. Устойчивость Hg_n -систем в виде цепочек и плоскостей при понижении температуры, как показали эксперименты [3, 4], достигается за счет потери части атомов ртути при охлаждении и тем самым сохранении неизменными расстояний Hg — Hg.

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно считать, что определяющую роль в образовании многоатомных Hg_n -катионов и возникновении закономерных изменений числа атомов Hg в них, величин расстояний Hg — Hg и строения этих катионов играет величина расширения $5d$ -АО Hg, рост которой под действием увеличения числа $6s$ -электронов усиливается релятивистскими эффектами.

На основании рассмотрения выполнения теоремы вириала в соединениях, содержащих Hg_n -катионы, можно предположить, что с ростом числа электронов свыше единицы на $6s$ -АО ионов Hg удвоенное уменьшение кинетической энергии электронов из-за релятивистского увеличения расширения $5d$ -АО Hg будет все больше опережать рост потенциальной энергии притяжения электронов к ядру ($2T_e < -V_{Ne}$). Необходимое повышение потенциальной энергии системы (соединения) для выполнения условий равновесности системы согласно теореме вириала может быть достигнуто только за счет образования многоатомных Hg_n -катионов. Величины потенциальной энергии взаимодействия между ионами ртути в Hg_n -катионе зависят от числа ионов Hg, величины расстояний Hg — Hg и геомет-

рического строения многоатомного катиона ртути. На основе теоремы вириала можно объяснить отклонение от общей закономерности строения катиона Hg_3^{4+} и трансформацию плотноупакованных слоев Hg_n в линейные цепочки при нагревании.

Стерическая роль $5d$ -АО Hg выражается в увеличении расстояний Hg — Hg с расширением $5d$ -орбиталей в ответ на рост заселенности $6s$ -орбиталей. При тождественных усредненных формальных зарядах на атоме ртути расстояния Hg — Hg в Hg_n -катионах увеличиваются с уменьшением возможности перетекания $6s$ -электронной плотности от Hg к лиганду.

Работа выполнена при содействии Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-05-65223).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магарилл С.А., Пальчик Н.А., Первухина Н.В. и др. Кристаллоструктурные характеристики неорганических соединений ртути, содержащих Hg_n -группы. Ч. 1. Минералы. Ч. 2. Неорганические соединения. – Рукопись деп. в ВИНТИ РАН, N1857 – B96, N1858 – B96.
2. Brown I.D., Gillespie R.J., Morgan K.R. et al. // *Inorg. Chem.* – 1987. – **26**. – P. 689 – 693.
3. Tun Z., Brown I.D. // *Acta Crystallogr.* – 1986. – **B42**. – P. 209 – 213.
4. Brown I.D., Datars W.R., Gillespie R.J. et al. // *J. Sol. St. Chem.* – 1985. – **57**. – P. 34 – 42.
5. Tun Z., Brown I.D., Ummat P.K. // *Acta Crystallogr.* – 1984. – **C40**. – P. 1301 – 1303.
6. Brown I.D., Gillespie R.J., Morgan K.R. et al. // *Inorg. Chem.* – 1984. – **23**. – P. 4506 – 4508.
7. Cutforth B.D., Gillespie R.J., Ireland P. et al. // *Ibid.* – 1983. – **22**. – P. 1344 – 1347.
8. Tun Z., Brown I.D. // *Acta Crystallogr.* – 1982. – **B38**. – P. 2321 – 2324.
9. Schultz A. J., Williams J.M., Miro N.D. et al. // *Inorg. Chem.* – 1978. – **17**. – P. 647 – 649.
10. Chiang C.K., Spal R., Denenstein A., Helger A.J. // *Sol. St. Com.* – 1977. – **22**. – P. 293 – 298.
11. Hastings J.M., Pouget J.P., Shirane G. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1977. – **39**. – P. 1484 – 1487.
12. Brown I.D., Cutforth B.D., Davies C.G. et al. // *Can. J. Chem.* – 1974. – **52** – P. 791 – 793.
13. Cutforth B.D., Davies C.G., Dean P.A.W. et al. // *Inorg. Chem.* – 1973. – **12**. – P. 1343 – 1347.
14. Cutforth B.D., Gillespie R.J., Ireland P.R. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Com.* – 1973. – P. 723.
15. Ellison R.D., Levy H.A., Fung K.W. // *Inorg. Chem.* – 1972. – **11**. – P. 833 – 836.
16. Kertesz M., Guloy A.M. // *Ibid.* – 1987. – **26**. – P. 2852 – 2857.
17. King R.B. // *Polyhedron.* – 1988. – **7**. – P. 1813 – 1817.
18. Dorm E. // *J. Chem. Soc. Chem. Com.* – 1971. – P. 466 – 467.
19. Brodersen K., Göbel G., Liehr G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1989. – **575**. – P. 145 – 153.
20. Hammerle B., Muller E.P., Wilkinson D.L. et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Com.* – 1989. – P. 1527.
21. Stelhandske C. // *Acta. Chem. Scand.* – 1987. – **A41**. – P. 576 – 578.
22. Pyykkö P. // *Chem. Rev.* – 1988. – **88**. – P. 563 – 594.
23. Pyykkö P., Desclaux J.P. // *Acc. Chem. Res.* – 1979. – **12**. – P. 276 – 281.
24. Singh P.P. // *Phys. Rev.* – 1994. – **B49**. – P. 4954 – 4958.
25. Singh P.P. // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – **72**. – P. 2446 – 2449.
26. Kaupp M., Schnering H.G. // *Inorg. Chem.* – 1994. – **33**. – P. 2555 – 2564.
27. Kaupp M., Schnering H.G. // *Ibid.* – P. 4179 – 4185.
28. Gillespie R.J., Granger P., Morgan K.R., Schrobilgen G.J. // *Ibid.* – 1984. – **23**. – P. 887 – 891.
29. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 1. Механика. – М.: Наука, 1973.
30. Корольков Д.В. Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. – СПб.: Химия, СПб отд-е, 1992.
31. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. – М.: Мир, 1987.

Институт химии ДВО РАН
690022 Владивосток
пр. Столетия Владивостока, 159
E-mail: chemi@online.ru

Институт неорганической химии СО РАН
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 3

Статья поступила
9 февраля 1998 г.