

ОБЗОРЫ

УДК 548.000

Н.В. ПЕРВУХИНА, Г.В. РОМАНЕНКО, С.В. БОРИСОВ, С.А. МАГАРИЛЛ, Н.А. ПАЛЬЧИК

КРИСТАЛЛОХИМИЯ РТУТЬ(I)- И РТУТЬ(I, II)-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

Рассмотрены кристаллические структуры шестнадцати ртуть(I)- и ртуть(I, II)-содержащих минералов, имеющих в своем составе $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -группы. Проанализированы длины связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{X}$ и углы HgHgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}, \text{S}$), проведен сравнительный кристаллохимический анализ окружения атомов Hg . Расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{X}$ изменяются в пределах 2,43 — 2,60 и 1,93 — 2,43 Å соответственно, а углы, характеризующие отклонение групп $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$ от линейности, лежат в пределах 146 — 177°. В большинстве случаев координационное окружение атомов ртути составляют атом металла гантели $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ и атом X , но в ряде соединений координационное число атомов ртути увеличивается за счет дополнительных атомов на расстояниях 2,5—3,5 Å. Довольно необычным является Hg_3 -треугольник в минералах терлингуаите и кузнецовите, в котором наблюдается увеличение длин связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ до 2,64 — 2,70 Å. В обзор включены данные о структурах минералов, опубликованные до мая 1997 г.

Одним из интересных моментов в кристаллохимии ртути следует считать существование иона $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$, т.е. формально Hg^{1+} , в виде гантели. Эти гантели присутствуют как в неорганических, так и в органических соединениях [1], найдены они и в ртуть-содержащих минералах. В настоящее время известно более двух десятков минералов, имеющих в своем составе гантели $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$. Это галогениды Hg_2X_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) — каломель, кузьминит, мошелит; оксохлориды — эглестонит $[(\text{Hg}_2)]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$, ханавалтит $\text{Hg}_7[\text{Cl},(\text{OH})]_2\text{O}_3$, поярковит Hg_3OCl , терлингуаит $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$; гидроксикарбонаты — шиманскийит $\text{Hg}_{16}(\text{Ni},\text{Mg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и петербейлиссит $\text{Hg}_3(\text{CO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие минералы. В настоящем обзоре рассмотрено строение 16 минералов, для которых определены кристаллические структуры. В табл. 1 приведены основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики минералов.

Исследования строения галогенидов диртути состава Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были начаты в 1925 г. с определения параметров элементарных ячеек соединений и координат атомов по порошковым данным [2—5]. В 1933 г. в работе [6] была описана структура Hg_2F_2 и подтверждена изоструктурность исследованного соединения другим галогенидам диртути (рис. 1). На основании полученных длин связей $\text{Hg}-\text{X}$ (2,43; 2,53; 2,58 и 2,69 Å для $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I соответственно) был сделан вывод об уменьшении степени ионности связи от фторида к иодиду в зависимости от электроотрицательности X . Повторное уточнение структуры Hg_2F_2 было предпринято в 1956 г. [7]. Оно подтвердило существование в этом соединении гантелей $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ и F^- ионов, в то время как в Hg_2I_2 найдены димерные HgI -радикалы. По утверждению этих же авторов, структуры Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 имеют промежуточный характер. Полученное значение длины связи $\text{Hg}-\text{F}$ (2,31 Å)

Т а б л и ц а 1

Кристаллохимические характеристики минералов, содержащих Hg(I) и Hg(II)

Формула Название Тип Hg-группы	Пр.гр. <i>Z</i>	Параметры эл. ячейки		<i>V</i> , Å ³ <i>d</i> _{выч.} , <i>d</i> _{изм.} , г/см ³	Расстояния (Å) и углы (град)				Литера -тура
		<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	α , β , γ , град		Hg—Hg	Угол HgHgO	Hg—O	Hg—X	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hg ₂ F ₂ Гантель	<i>I4/mmm</i> 2	3,66 10,90		146,01 9,989	2,43	HgHgF 180		2,31	[6, 7]
Hg ₂ F ₂ Гантель	<i>I4/mmm</i> 2	3,673(1) 10,884(2)		146,83(6) 9,993	2,51	HgHgF 180		2,14 2,715	[8]
Hg ₂ F ₂ Гантель	<i>I4/mmm</i> 2	3,6700(4) 10,901(2)		9,93	2,51	HgHgF 180		2,133	[9]
Hg ₂ Cl ₂ Каломель синт. Гантель	<i>I4/mmm</i> 2	4,482(5) 10,910(3)		218,83(8) 7,162	2,53	HgHgCl 180		2,43 3,209	[8]
Hg ₂ Cl ₂ Каломель Гантель	<i>I4/mmm</i> 2	4,4795(5) 10,9054(9)		218,83(8) 7,162	2,5955	HgHgCl 180		2,3622 3,2059	[10]
Hg ₂ Br ₂ Кузьминит синт. Гантель	<i>I4/mmm</i> 2	4,663(1) 11,133(2)		242,1(2) 7,696	2,49	HgHgBr 180		2,71 3,32	[8]

Hg ₂ I ₂ Мошелит природный Гантель	<i>I4/mmm</i> 2	4,920(3) 11,600(9)		280,8(3) 7,75					[11]
Hg ₄ Sb(OH) ₃ O ₃ Шаховит природный Гантель	<i>Im</i> 2	4,871(1) 15,098(3) 5,433(1)	98,86(2)	394,8 8,60	2,543	155,0 166,3	2,135, 2,160 2,514–2,913		[12]
Hg ₄ SbO ₆ Шаховит природный Гантель	<i>P1</i> 1	4,855(1) 5,415(2) 8,249(2)	106,42(2) 92,20(4) 98,75(2)	195,9 8,64 8,34–8,51	2,545 2,544	153,21 167,14	2,036–2,277 2,397–2,900		[13]
Hg ₃ OCl Поярковит природный Гантель	<i>C2/c</i> 24	19,009(5) 9,018(4) 16,848(9)	110,81(3)	2696(4) 9,643	2,503–2,565	137,8–173,2	1,96–2,30 2,39 2,60	2,818–3,043	[16]
(Hg ₂) ₃ O ₂ Cl ₃ H Эглестонит природный Гантель	<i>Ia3d</i> 16	16,036(3)		4123,7 8,652	2,516	162,7	2,165	3,010–3,095	[17]
(Hg ₂) ₃ O ₂ Cl ₃ H Эглестонит синт. Гантель	<i>Ia3d</i> 16	16,036(3)		4123,7 8,652	2,512	164,2	2,182	3,025–3,076	[18]
(Hg ₂) ₃ O ₂ Cl ₃ H Эглестонит синт. Гантель	<i>Ia3d</i> 16	16,036(3)		4123,7 8,652	2,509	163,9	2,182	3,015–3,090	[18]
Hg ₂ TeO ₃ Магнолит природный Гантель	<i>Pbm2</i> 2	5,958(1) 10,576(2) 3,749(1)		236,2 8,108	2,532	167,0	2,06 2,69–3,00		[20]

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hg ₆ Si ₂ O ₇ Эдгарбейлиит природный Гантель	<i>C2/m</i> 2	11,755(3) 7,678(2) 5,991(2)	111,73(3)	502,3(3) 9,1	2,522 2,524	177,2 164,9	2,12–2,21 2,41–2,86		[21]
(Hg ₂) ₈ (Ni,Mg) ₆ (CO ₃) ₁₂ (OH) ₁₂ (H ₃ O) ₈ (H ₂ O) _x (x≈3) Шиманскиит природный Гантель	<i>P6₃</i> 1	17,3984(7) 17,3984(7) 6,0078(4)	120	1574,9 4,86	2,494 2,513	175,2 175,4 136,3 138,4	2,099–2,144 2,34–2,44		[22]
Hg ₃ (CO ₃)(OH)·2H ₂ O Петербейлиссит природный Гантель	<i>Pca6</i> 8	11,130(2) 11,139(3) 10,725(3)		1330(1) 7,14					[23]
(Hg ₂) ₃ (AsO ₄) ₂ Синтетич. аналог чурсинита Гантель	<i>P2₁/c</i> 2	8,73(2) 5,08(1) 15,64(3)	128,4(3)	543,6 9,05	2,535	146–157	2,16–2,23 2,42–2,71		[25]
Hg ₅ CrO ₅ S ₂ Динсмитит природный Гантель	<i>P1</i> 2	8,1287(8) 9,4916(7) 6,8940(4)	100,34(1) 110,16(1) 82,98(1)	490,13(7) 8,14	2,536	171,3 HgHgS 167,6	2,11 2,66–3,23	Hg–S 2,442 3,067	[26,27]
Hg ₅ CrO ₆ Уоттерсит природный Гантель	<i>C2/c</i> 4	11,274(2) 11,669(2) 6,603(1)	98,19(2)	859,8(3) 8,891	2,526	153,3 169,5	2,06–2,16 2,53–2,83		[28,29]
Hg ₇ [Cl(OH)] ₂ O ₃ Ханавалтит природный Гантель	<i>Pbma</i> 4	11,777(2) 13,891(3) 6,460(1)		1056,9(4) 9,51	2,526 2,56	175,4 177,0	1,93–2,09 2,30–2,53	2,994–3,36	[30]

(HgO) ₂ Hg ₂ O ₂ Cl ₂	<i>C2/c</i>	19,530		644,2	2,66	114	2,46	Hg-Cl	[31]
Терлингаит синт.	4	5,920	144,0	9,31	2,70	HgHgCl		2,57	
Треугольник Hg ₃		9,480		9,27	2,70	161			
2HgO·Hg ₂ Cl ₂	<i>C2/c</i>	19,515(20)		646,0(6)	2,704	133,8	2,55	Hg-Cl	[32]
	4	5,915(1)	143,81(4)	9,305	2,709	HgHgCl		2,59	
Треугольник Hg ₃		9,478(10)		9,22	2,709	158			
Hg ₄ O ₂ Cl ₂	<i>C2/c</i>	19,515(20)		646,0(6)	2,708	159,6	2,26 2,49	2,60	[33]
Терлингаит природный	4	5,915(1)	143,81(4)	9,35	2,708	HgHgCl		2,84	
Треугольник Hg ₃		9,478(10)		9,22	2,708	158,7			
Hg ₄ O ₂ Cl ₂	<i>C2/c</i>	11,953(4)		643	2,703	157,3	2,234	Hg-Cl	[34]
Терлингаит синт.	4	5,904(3)	105,59(6)	9,35	2,703	HgHgCl	2,462	2,587	
Треугольник Hg ₃		9,466(4)		9,4	2,703	158,63			
Hg ₃ Cl(AsO ₄)	<i>P2₁3</i>	8,4013(2)		592,9	2,640	156,5	2,24	2,84	[35]
Кузнецовит природный	2			8,694			2,49		
Гантель							2,67		

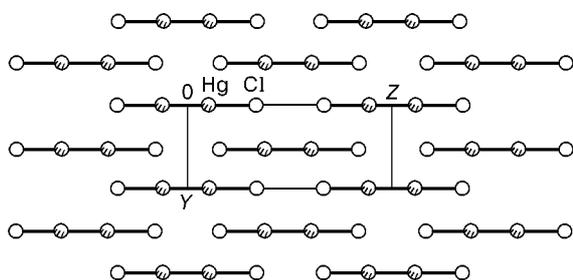


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры каломели Hg_2Cl_2 на плоскость (100)

меньше суммы ионных (Hg^+ 1,10, F^- 1,36 Å) и больше суммы ковалентных радиусов (Hg 1,48, F 0,72 Å). Отмечено отсутствие близких контактов

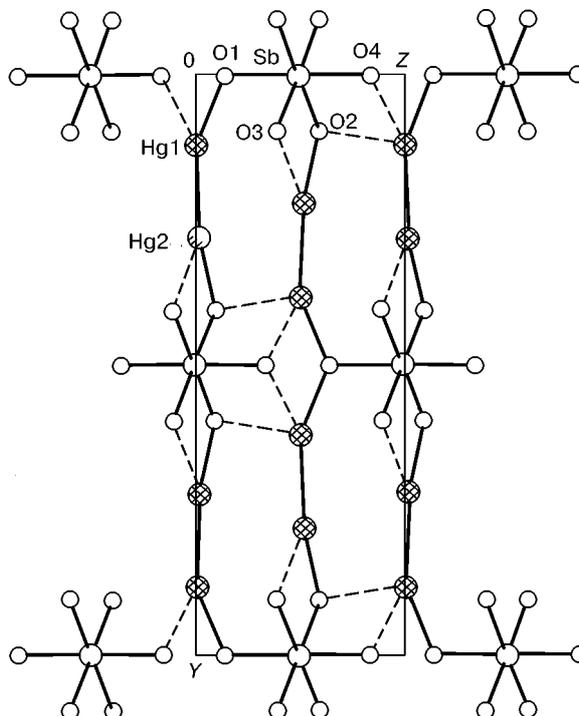
$\text{F} \dots \text{F}$ в направлении $[001]$, тогда как в структурах других галогенидов ртути найдены расстояния $\text{X} \dots \text{X}$, равные 3,338—3,397 Å. В 1971 г. структуры Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) были переопределены по монокристалльным данным [8]. Полученные расстояния $\text{Hg}-\text{X}$ значительно отличались от найденных ранее в работах [6, 7] и, кроме того, не было установлено корреляции между длинами связей $\text{Hg}-\text{X}$ и электроотрицательностями X . При следующем уточнении кристаллической структуры Hg_2F_2 [9] были подтверждены параметры элементарной ячейки и значения координат атомов, полученные в [8]. В 1989 г. проведено определение кристаллической структуры каломели Hg_2Cl_2 с помощью порошковой нейтрографии [10] и сравнение с данными предыдущих рентгеноструктурных исследований. Расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{Cl}$ в структуре равны 2,5955 и 2,3622 Å соответственно. Найдены и более длинные контакты $\text{Hg} \dots \text{Cl}$, равные 3,2059 Å. Расстояния $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ между линейными фрагментами $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$ в направлении $[001]$ равны 3,586 и 3,677 Å.

В том же году был открыт новый ртутный минерал мошелит Hg_2I_2 [11] — йодный аналог каломели. Однако вследствие очень малых размеров монокристаллов его структуру не удалось определить.

Исследование строения минерала шаховита было предпринято дважды. В результате первого определения кристаллической структуры формула шаховита была записана как $\text{Hg}_4\text{Sb}(\text{OH})_3$ [12]. На рис. 2 показана проекция кристаллической структуры минерала на плоскость (100). Структура содержит гантели $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ с длиной связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2,543 Å, расстояния между атомами ртути соседних гантелей лежат в интервале 3,433—4,049 Å. Атомы Hg образуют связи с двумя атомами O на расстояниях 2,160 и 2,135 Å, углы HgHgO равны 155,0 и 166,3°. Кроме того, один из атомов ртути имеет дополнительные контакты с двумя атомами кислорода на расстояниях 2,543 и 2,540 Å, при прочих $\text{Hg}-\text{O}$ больше 2,9 Å. Второй атом ртути имеет в окружении атом O на расстоянии 2,514 Å, при остальных $\text{Hg}-\text{O}$ больше 3,667 Å. Октаэдры $\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$ слегка искажены, расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ изменяются в интервале 1,978—2,040 Å. Хотя позиции атомов водорода не определены, расстояния $\text{O}-\text{O}$ между Sb -октаэдрами (2,859 и 2,635 Å) свидетельствуют о возможных водородных связях, объединяющих Sb -октаэдры одного уровня. Разные же уровни связаны ртутными гантелями через фрагменты $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$. Наличие OH -групп подтверждено данными ИК спектроскопии.

Во второй работе исследован монокристалл шаховита из другого месторождения и состав его представлен как Hg_4SbO_6 [13]. OH -группы в составе минерала по данным ИК спектров отсутствуют [14]. Как и в структуре, описанной в [12], атомы Hg координированы по-разному. Атомы ртути ($\text{Hg}(1)$ и $\text{Hg}(4)$) имеют по две связи с атомами O ($\text{Hg}(1)-\text{O}(4)$ 2,193 Å, $\text{Hg}(1)-\text{O}(1)$ 2,607 Å, $\text{Hg}(4)-\text{O}(5)$ 2,048 Å, $\text{Hg}(4)-\text{O}(3)$ 2,497 Å, $\angle \text{HgHgO}$ 166,21 и 167,14°) в плоских треугольниках, у кото-

Рис. 2. Проекция структуры шаховита $\text{Hg}_4\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$ [12] на плоскость (100). Штриховой линией показаны расстояния $\text{Hg}-\text{O} > 2,5 \text{ \AA}$



рых одна вершина занята Hg. Координационное окружение атомов Hg(2) и Hg(3) авторы [13] описывают как тригонально-пирамидальное ($\text{Hg}-\text{O}$ 2,036—2,539 Å и $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2,544 и 2,545 Å) соответственно с атомами Hg(3) и Hg(2) в вершинах. Отмечены слабые взаимодействия атомов Hg(2) и Hg(3) с атомом O на расстояниях 2,845 и 2,900 Å. Полиэдр атома Sb представляет собой искаженный октаэдр с расстояниями $\text{Sb}-\text{O}$ 1,947—2,062 Å. Проведенный нами анализ кристаллической структуры показал, что между атомами кислорода соседних Sb-октаэдров существуют контакты $\text{O}-\text{O}$ (2,618—2,932 Å), объединяющие их в слои, параллельные плоскости (001) (рис. 3, а), которые в свою очередь связываются в каркас $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -гантелями. На рис. 3, б показаны контакты $\text{O}-\text{O}$ внутри слоя Sb-октаэдров.

Сравнение двух структурных определений шаховита проведено в работе [15]. Рассмотрен переход от триклинной ячейки [13] к моноклинной *I*-ячейке [12]. Однако при переводе координат атомов и расчете длин связей отмечены расхождения, что позволило предположить различие двух структур по абсолютной конфигурации. Но, несмотря на разные пространственные группы и параметры элементарных ячеек кристаллов шаховита, исследованных в [12] и [13], упаковки атомов в структурах практически совпадают (см. рис. 2 и 3, а). Кроме того, остался открытым вопрос о наличии в составе минерала OH-групп, так как в кристаллической структуре шаховита, описанного в работе [13], как и в работе [12], также есть контакты $\text{O}-\text{O}$ (2,62—2,93 Å), характерные для водородных $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ -связей. В обеих структурах координационное окружение атома Sb представляет собой слегка искаженный октаэдр, характерный для сурьмы в степени окисления 5+ [1], что подтверждается рассчитанным нами для Sb балансом валентных усилий. Поэтому нам кажется более правдоподобным состав шаховита $\text{Hg}_4\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$ [12], как соответствующий принципу электронейтральности $(\text{Hg}_2^{2+})_2\text{Sb}^{5+}[(\text{OH})^1]_3(\text{O}^{2-})_3$, тогда как при записи состава как Hg_4SbO_6 этот принцип нарушается.

В кристаллической структуре поярковита Hg_3OCl также найдены $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -группы с расстояниями 2,503—2,565 Å [16]. Девять кристаллографически независимых атомов ртути образуют гантели с различным окружением. Гантели Hg(1)—Hg(2) и Hg(3)—Hg(4) имеют в качестве ближайших соседей по атому O на расстояниях $\text{Hg}-\text{O}$ 1,96—2,30 Å и по атому Cl ($\text{Hg}-\text{Cl}$ 2,845 и 3,046 Å).

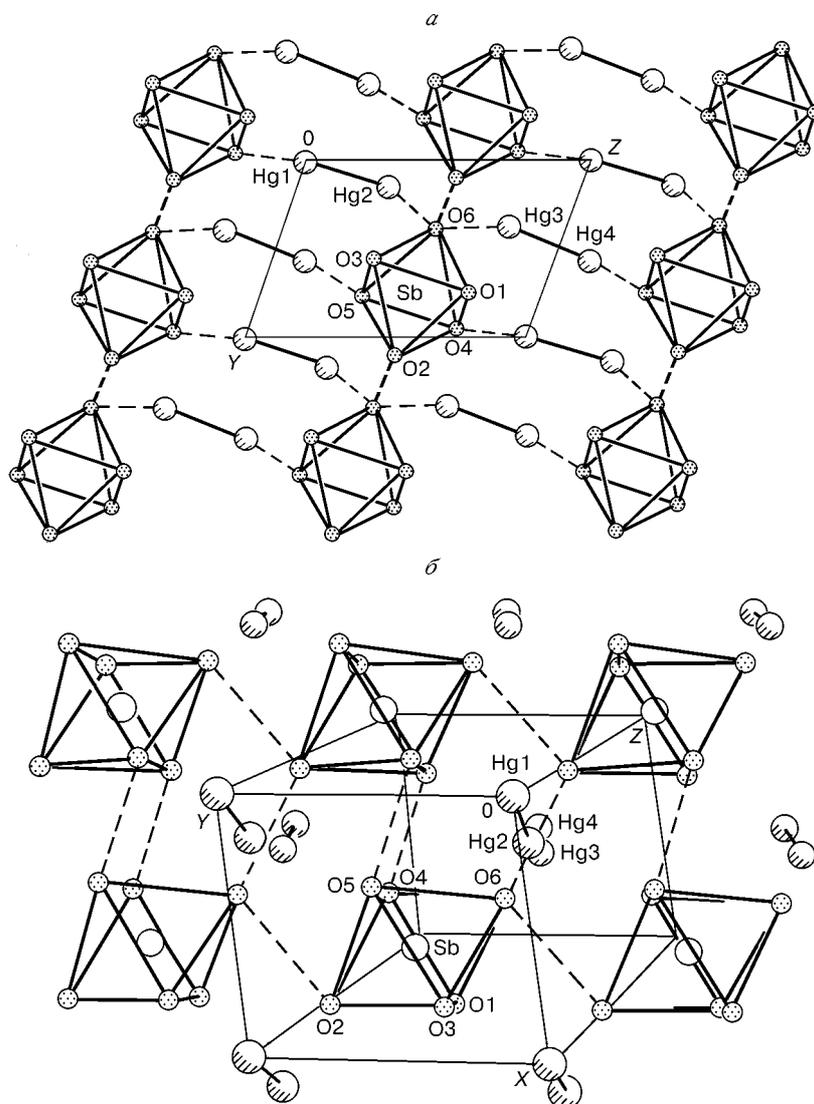


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры шаховита Hg_4SbO_6 на плоскость (100) (а) и возможные водородные связи в структуре шаховита [13] (б)

Аналогичное окружение имеют и пары $\text{Hg}(7)\text{—Hg}(7')$ с локальной симметрией C_i (Hg—O 2,167 Å, Hg—Cl 2,818 Å, $\angle\text{HgHgO}$ 157,9°) и $\text{Hg}(9)\text{—Hg}(9')$ с локальной симметрией C_2 (Hg—O 2,084 Å, Hg—Cl 2,958 Å, $\angle\text{HgHgO}$ 170,1°). Атомы Cl, дополняющие окружение атомов Hg, располагаются под углами HgHgCl 97,5—113,3°. Гантели $\text{Hg}(5)\text{—Hg}(6)$ и симметричная (C_2) $\text{Hg}(8)\text{—Hg}(8')$ координированы четырьмя атомами O с двумя короткими и двумя более длинными расстояниями Hg—O 2,06—2,24 и 2,39—2,60 Å соответственно. Однако углы HgHgO в окружении пары $\text{Hg}(5)\text{—Hg}(6)$ с коротко связанными атомами составляют 160,0 и 161,8°, а с дальними атомами O — 116,8 и 120,2°, тогда как у пары $\text{Hg}(8)\text{—Hg}(8')$ они близки между собой (137,8 и 143,0°). В структуре гантели Hg—Hg располагаются в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Атомы O, каждый из которых образует четыре тетраэдрически направленные связи Hg—O 1,94—2,51 Å,

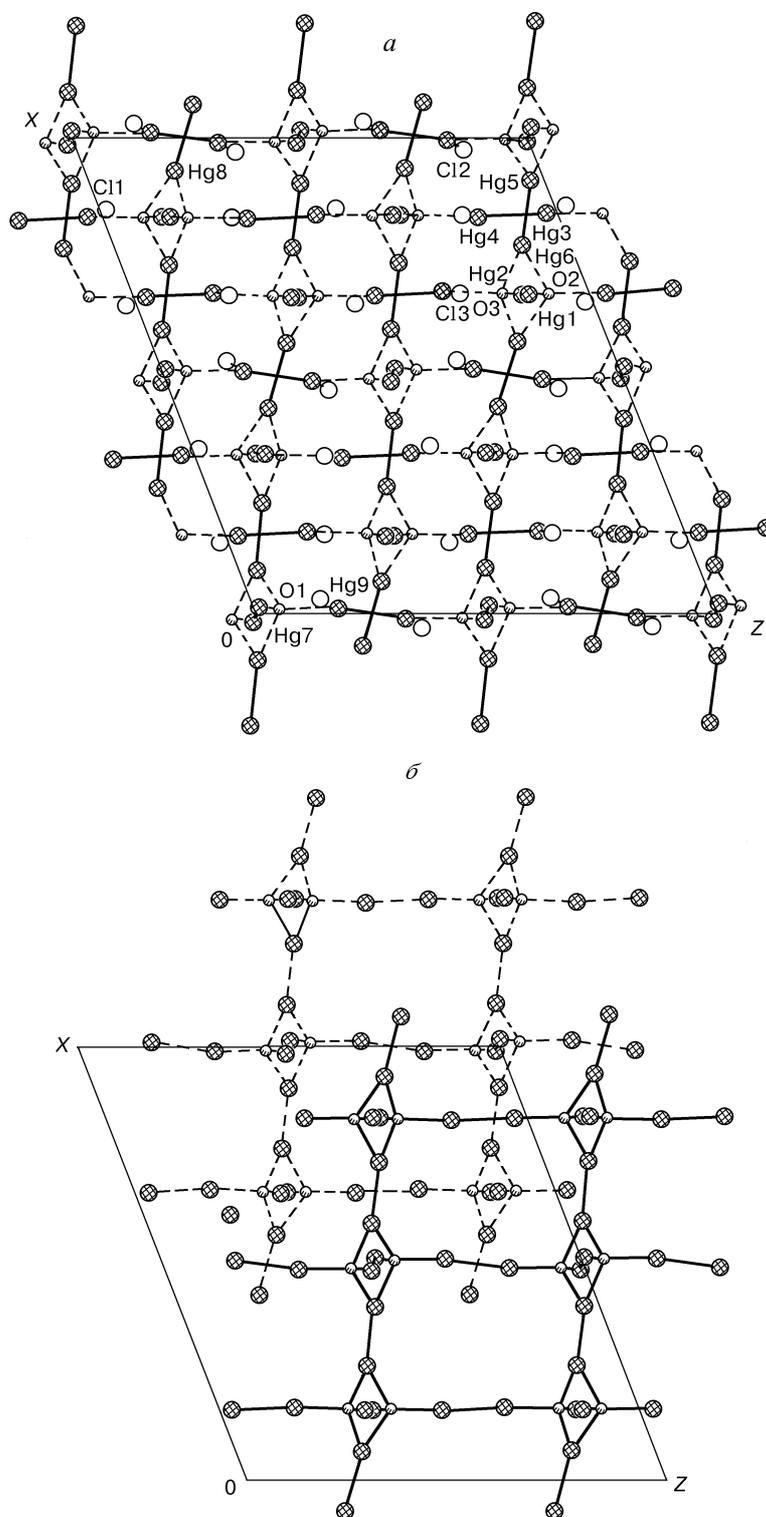


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры поярковита Hg_3OCl на плоскость (010) (а) и взаимное расположение каркасов в структуре поярковита (б)

соединяют ртутные гантели в каркас (рис. 4, *a*). В целом структуру пояркопита можно представить в виде двух взаимопроникающих ртутькислородных каркасов (см. рис. 4, *b*), кристаллографически связанных между собой трансляцией C -ячейки $(1/2\ 1/2\ 0)$ (пр. гр. $C2/c$). Атомы Cl располагаются между каркасами.

В результате комплексных исследований (рентгеноструктурный анализ, порошковая нейтронография и ИК спектроскопия) уточнена формула синтетического эглестонита $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$ [17]. Координационный полиэдр атома ртути образован атомом Hg (Hg—Hg 2,516 Å), тремя атомами Cl (Hg—Cl 3,010—3,095 Å) и атомом O (2,165 Å). Окружение атомов Cl составляют 6 атомов Hg в форме искаженного октаэдра. Согласно [1] структура эглестонита содержит четыре взаимопроникающие кубические $3D$ -сетки состава $(\text{Hg}_2)_3\text{O}_2$ (рис. 5), в которых атомы O образуют по три связи Hg—O и связывают (Hg—Hg)-гантели, расположенные вдоль каждой связи сетки. Между собой сетки связаны короткими водородными O—H...O связями (O...O 2,59 Å) и атомами Cl. Необходимо отметить хорошее соответствие структурных данных для синтетического и природного эглестонита [18], причем в синтетическом эглестоните расстояния O...O короче, чем в природном, и равны 2,48 Å, что соответствует симметричным H-связям [19]. Это значение практически совпадает с расстоянием O...O (2,494 Å), полученным при нейтронографическом исследовании синтетического образца.

Магнолит — первый природный оксителлурид ртути [20]. В структуре минерала можно выделить практически линейные фрагменты ...O—Hg—Hg—O... (Hg—Hg 2,533 Å, Hg—O 2,059 Å, $\angle\text{HgHgO}$ 167,0°), соединенные атомами Te (Te—O 1,93 Å) в зигзагообразные цепи, тянущиеся вдоль $[010]$. Между ними наблюдаются контакты Hg—O 2,692—2,998 Å (рис. 6, *a*). Кроме того, между цепями имеются короткие расстояния O...O 2,817 Å (вдоль оси z) и 2,750 Å (вдоль y) (рис. 6, *b*). В координационное окружение атомов Te^{4+} входят 5 атомов O, которые вместе с неподеленной e -парой образуют искаженный октаэдр (Te—O

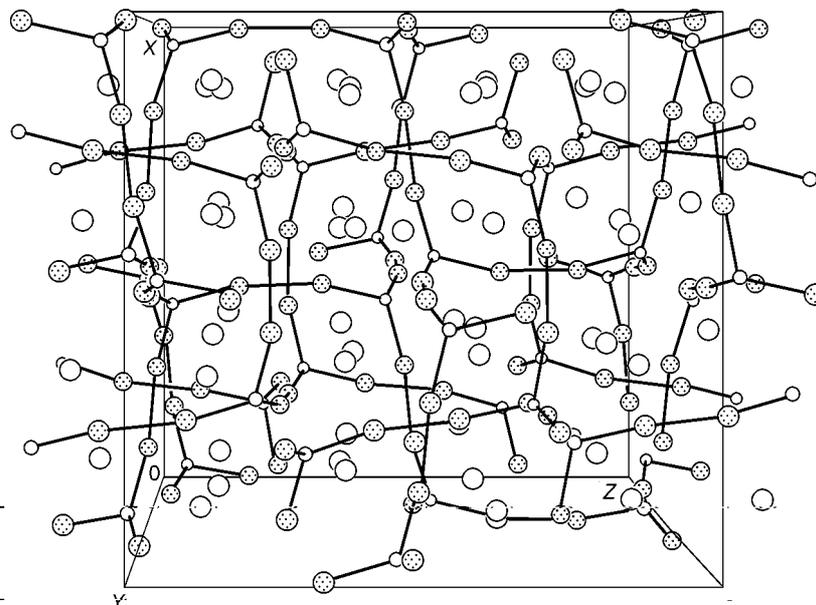


Рис. 5. Кристаллическая структура эглестонита $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{Cl}_3\text{H}$

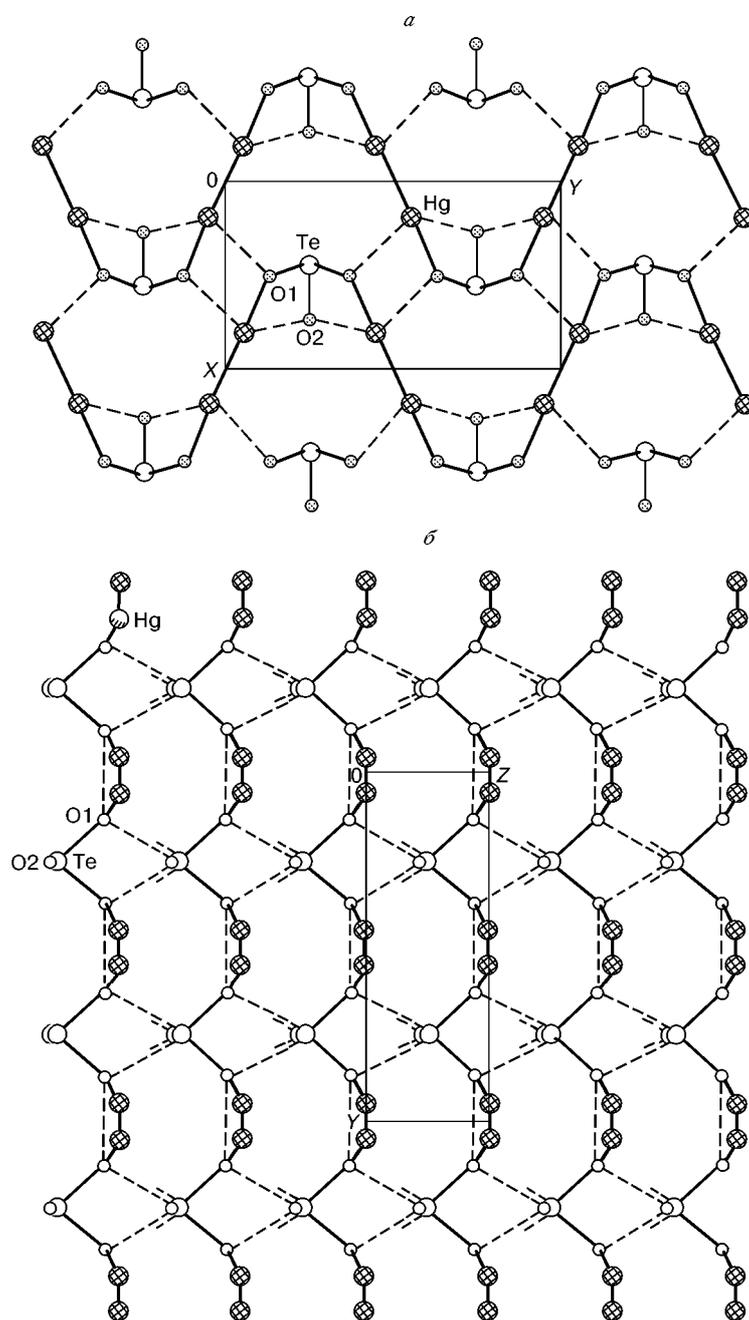


Рис. 6. Проекция кристаллической структуры магнолита Hg_2TeO_3 на плоскость (001) (а) (по коротким расстояниям М—О выделены зигзагообразные цепочки) и проекция кристаллической структуры магнолита на плоскость (100) (б) (штриховой линией показаны короткие контакты O...O)

1,74 — 2,68 Å). Обнаруженные низкие степени окисления атомов Hg и Te соответствуют кристаллохимической формуле Hg_2TeO_3 .

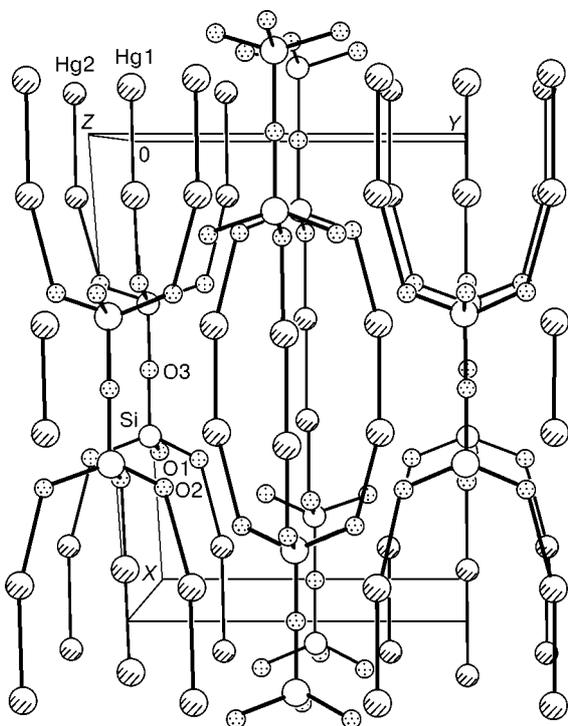


Рис. 7. Кристаллическая структура эдгарбейлиита $\text{Hg}_6\text{Si}_2\text{O}_7$

Эдгарбейлиит $\text{Hg}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ – первый структурно охарактеризованный силикат ртути [21]. Пары Hg—Hg (Hg—Hg 2,522 и 2,524 Å) расположены в структуре параллельно друг другу, фрагменты ...O—Hg—Hg—O... практически линейны (Hg—O 2,12 и 2,21 Å, $\angle\text{HgHgO}$ 177,2 и 164,9°). Кроме того, каждый атом ртути координирован двумя атомами O на расстояниях 2,41—2,86 Å. Эти же атомы O составляют тетраэдрическое окружение атомов Si (Si—O 1,59—1,63 Å). SiO_4 -тетраэдры связаны в диорто-группы Si_2O_7 , расположенные между ртутными гантелями. Расстоя-

ния от мостикового атома O(3) диорто-группы до атомов Hg превышают 3,7 Å. Ртутные гантели и Si_2O_7 -группы за счет связей Hg—O (2,21 и 2,63 Å) объединены в каркас (рис. 7).

В структуре шиманскиита $(\text{Hg}_{16}(\text{Ni},\text{Mg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_3\text{O})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ [22] можно выделить упорядоченную и неупорядоченную части. Первая состоит из октаэдров MO_6 ($\text{M}=(\text{Ni},\text{Mg})$, M—O 1,99—2,16 Å), связанных общими ребрами в ленты, тянущиеся вдоль оси z. Ленты октаэдров связаны между собой мостиковыми CO_3 -группами (C—O 1,24—1,34 Å). Не входящие в состав MO_6 -октаэдров атомы O CO_3 -групп связывают $[\text{Hg}(1)\text{—Hg}(2)]^{2+}$ -гантели в необычные цепочки (две гантели разделены тройками атомов O $\text{Hg}(1)\text{—Hg}(2)$ 2,494 Å, $\text{Hg}(1,2)\text{—O}$ 2,34—2,44 Å). Координационные полиэдры атомов Hg(1) и Hg(2) — искаженные тетраэдры (Hg+3O) с углами HgHgO 136,3—138,4°. Фрагменты, образованные атомами O(2)—Hg(3)—Hg(4)—O(4), практически линейные (Hg(3)—Hg(4) 2,513 Å, Hg—O 2,10, 2,14 Å, $\angle\text{HgHgO}$ 175,2 и 175,4°) и, судя по коротким контактам, вместе с M—O-связями создают прочный пространственный каркас с большими полостями, в которых расположены относительно слабо связанные друг с другом остальные элементы структуры (рис. 8). Оставшуюся разупорядоченную часть структуры составляют CO_3 -группы и молекулы воды, локализованные в крупных туннелях ($d=13,6$ Å). На основании этого минерал шиманскиит можно считать несиликатным цеолитом.

Минерал петербейлиссит с идеализированной формулой $\text{Hg}_3(\text{CO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23], по предположению авторов, первый из известных минералов-гидроксоослей имеет в своем составе изолированный ион Hg^{1+} . Однако данный вывод сделан на основе рентгенографических данных и пока не подтвержден монокристалльными исследованиями.

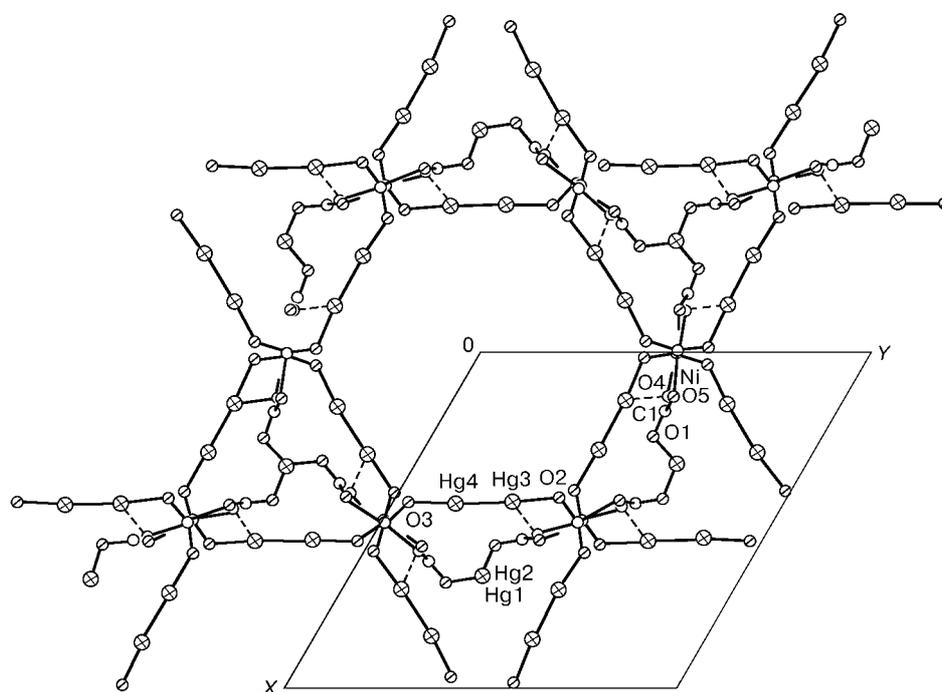


Рис. 8. Упорядоченная часть структуры шиманскита $\text{Hg}_{16}(\text{NiMg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (проекция на плоскость (001))

Минерал чурсинит $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ [24], структура которого не определена, имеет искусственный аналог, известный с конца прошлого столетия. Его структура [25] построена из $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -катионов и AsO_4^{3-} -анионов, расположенных таким образом, что три из четырех атомов O AsO_4^{3-} -ионов связаны с разными ртутными парами с образованием гофрированных слоев, параллельных (010), а четвертый атом O связан одновременно с тремя $(\text{Hg}-\text{Hg})$ -парами соседнего слоя, что приводит к образованию каркаса (рис. 9). Координационное окружение атомов Hg можно

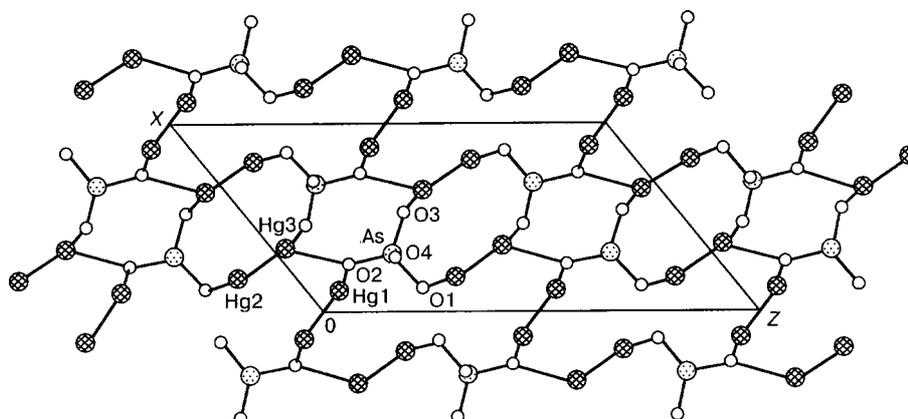


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры синтетического аналога чурсинита $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ на плоскость (010)

считать искаженно-тетраэдрическим, образованным двумя ближайшими соседями Hg и O (Hg—Hg 2,535 Å, Hg—O 2,16—2,23 Å) и двумя дополнительными атомами O (Hg—O 2,42—2,72 Å). Хорошее совпадение порошкограмм чурсинита и его искусственного аналога $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ указывают на тождественность соединений.

В отличие от рассмотренных выше минералов динсмитит содержит в своем составе ртуть в разной степени окисления. Идеализированная формула динсмитита $\text{Hg}_2^+ \text{Hg}_3^{2+} \text{CrO}_5 \text{S}_2$ [26, 27]. В структуре минерала можно выделить бесконечные цепи $\dots \text{Hg}_2^{2+} - \text{O} - \text{Hg}^{2+} - \text{O} - \text{Hg}_2^{2+} - [(\text{Hg}^{2+} - \text{S})_6] - \text{Hg}_2^{2+} \dots$, в состав которых входит 12-членное кольцо $(\text{Hg}^{2+} - \text{S})_6$ (рис. 10). Атомы ртути в гантели $[\text{Hg}(1) - \text{Hg}(2)]$ имеют в качестве ближайших соседей атомы O (Hg(1)—O(4) 2,11 Å) и S (Hg(2)—S(1) 2,442 Å). Атомы O на расстояниях 2,66 и 2,82 Å дополняют координацию Hg(1) до искаженно-тетраэдрической. Атом Hg(2), помимо связи с атомом S(1), координирован атомом O(3) (2,77 Å) и атомами S и O на расстояниях 3,06—3,23 Å. Группы O—Hg—Hg—S практически линейные ($\angle \text{HgHgO}$ 171,3°, $\angle \text{HgHgS}$ 167,6°). Остальные атомы ртути в структуре имеют степень окисления 2+. Атом Hg(3) имеет искаженно-квадратное окружение с двумя короткими связями Hg—O (2,01 Å) и двумя длинными (2,84 Å). Кроме того, на расстоянии 3,464 Å от Hg(3) находится атом S(1). Два атома S и четыре атома O образуют сплюснутый октаэдр вокруг атома Hg(4), причем связи Hg—O (2,77 и 2,82 Å) значительно длиннее связей Hg—S

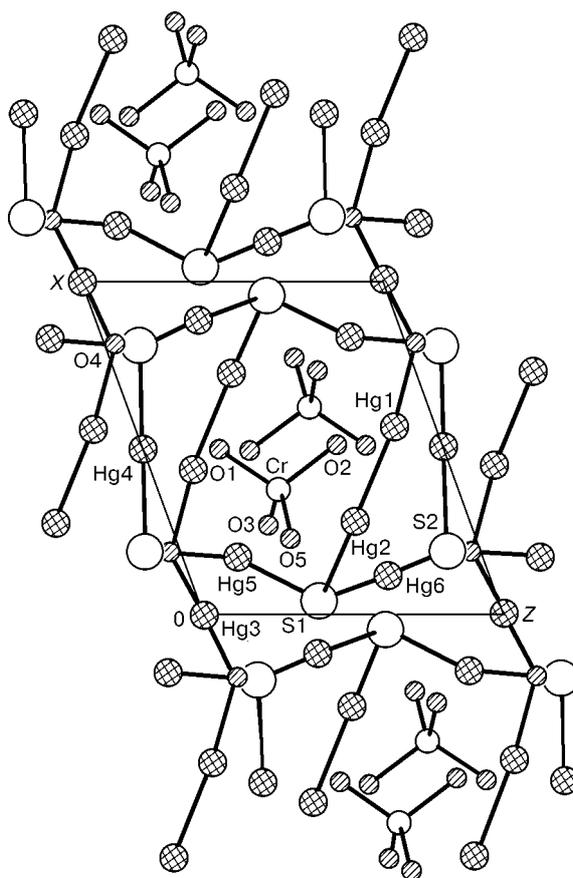


Рис. 10. Проекция кристаллической структуры динсмитита $\text{Hg}_5\text{CrO}_5\text{S}_2$ на плоскость (010)

(2,352 Å). Атомы O из экваториальной плоскости Hg(4)-октаэдра принимают участие в образовании $[\text{CrO}_4]^{2-}$ -анионов. Координационный полиэдр в форме искаженного октаэдра найден и для атомов Hg(5) и Hg(6) (Hg(5)—O 2,50—2,58 Å, Hg—S 2,393—3,234 Å, Hg(6)—O 2,45—3,05 Å, Hg(6)—S 2,359 и 2,364 Å). Расстояния S—O (3,36—3,80 Å) свидетельствуют об отсутствии в структуре групп с ковалентными связями S—O.

В уоттерсите $\text{Hg}_4^{1+} \text{Hg}^{2+} \text{CrO}_6$ [28, 29] также присутствуют атомы ртути с разной степенью окисления. Атом двухвалентной Hg(1) координирован шестью атомами O, образующими искаженный центросимметричный октаэдр с двумя короткими (2,06 Å) и двумя длинными (2,70 Å) экваториальными Hg—O-связями, апикальные расстояния Hg—O равны 2,74 Å. Соседние Hg(1)-октаэдры связаны O—O-ребрами с образованием лент, тянущихся вдоль [001]. Вследствие различной длины экваториальных Hg(1)—O-связей ленты слегка скручены. Апикальные атомы O(2) двух соседних Hg(1)-октаэдров образуют O—O-ребра CrO_4 -тетраэдров, связывая их с лентами $[\text{HgO}_6]^{4-}$ в широкие ленты состава $[\text{HgCrO}_6]^{6-}$, параллельные [001]. Атомы Hg(2) и Hg(3) образуют гантель с расстоянием 2,526 Å, ближайшие к ним атомы O находятся на расстояниях 2,16 и 2,10 Å, остальные контакты лежат в интервале 2,53—2,83 Å. Фрагменты O—(Hg—Hg) $^{2+}$ —O нелинейны, углы HgHgO равны 153,3—169,5°. $[\text{Hg}^{2+} \text{CrO}_6]^{6-}$ -ленты, связанные с ртутными гантелями связями Hg—O, образуют слегка искаженные слои, параллельные (100) (рис. 11).

Важной особенностью структуры ханавалтита $\text{Hg}^{2+} \text{Hg}_6^{1+} [\text{Cl}(\text{OH})_2\text{O}_3]$ [30] является различный тип координации ионов ртути. Одна из двух кристаллографически независимых пар Hg(1)—Hg(2) образует волнообразные цепочки ...O(2)—Hg(1)—Hg(2)—O(1)—Hg(2)—Hg(1)—O(2)—Hg(5) $^{2+}$ —O(2)—Hg(1)—Hg(2)—O(1)... (Hg(1)—Hg(2) 2,526 Å, Hg(1)—O(2) 2,09 и 2,66 Å, Hg(2)—O(2) 2,53 Å), приблизительно параллельные (100), в состав которых входит и ион Hg(5) $^{2+}$, связанный с двумя атомами O (1,94 Å) и двумя атомами Cl (2,994 Å). Для пары Hg(3)—Hg(4) (2,56 Å) найдено короткое расстояние Hg(4)—O(2) 1,93 Å, атом Hg(3)

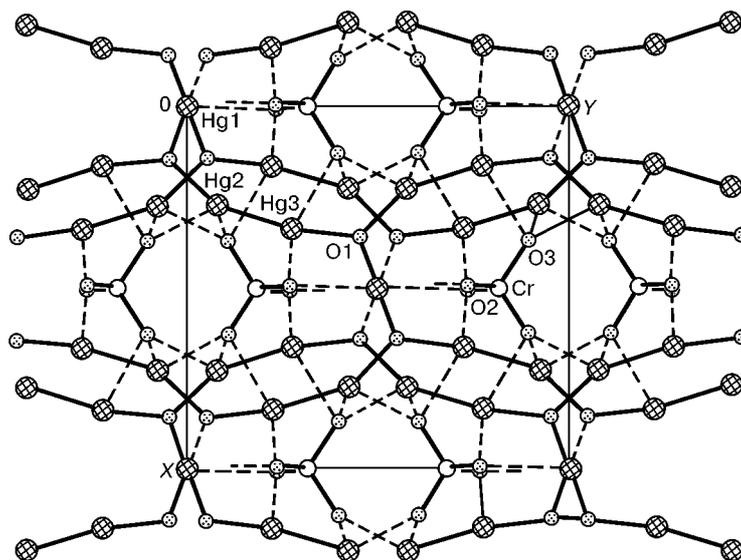


Рис. 11. Проекция кристаллической структуры уоттерита Hg_4CrO_6 на плоскость (001). Сплошными линиями показаны короткие расстояния M—O, штриховой линией — более длинные

связан с атомом O(2) на расстоянии 2,299 Å, кроме того, есть контакт между атомами Hg(4) и O (2,47 Å). Гантели Hg(3)—Hg(4), соединяясь через атом O(1), образуют цепочки, тянущиеся вдоль [010]. Атом O(1), образующий связи с атомами Hg(3), Hg(4), Hg(2) и Hg(2)', связывает ленты и цепочки в трехмерный каркас (рис. 12). Кроме того, в структуре ханавалтита отмечены контакты Hg—O и Hg—Cl, равные 2,64—3,36 Å.

Для описанных выше минералов характерной структурной особенностью является гантель (Hg—Hg)²⁺ с расстояниями 2,43—2,60 Å. Однако известны два минерала — терлингуаит и кузнецовит, в структурах которых присутствуют треугольники из атомов ртути.

Первоначально кристаллическая структура терлингуаита 2HgO·Hg₂Cl₂ [31] рассматривалась как построенная из зигзагообразных цепей ...Hg²⁺—O—Hg²⁺—O... (Hg—O 2,03 Å), проходящих через весь кристалл, и молекул Hg₂Cl₂ (Hg—Hg 2,66 Å, Hg—Cl 2,57 Å, ∠HgHgCl 161°), располагающихся между ними. Эти фрагменты объединены связями Hg—Hg с образованием Hg₃-треугольника, основание которого принадлежит молекуле Hg₂Cl₂, а вершина — цепи O—Hg²⁺—O с расстоянием от атома ртути в цепи до атома Hg в молекуле Hg₂Cl₂, равным 2,70 Å. Учет поглощения позволил уточнить расстояния Hg—Hg в ртутном треугольнике (Hg—Hg 2,704 и 2,709 Å) [32]. Новое определение кристаллической структуры природного терлингуаита [33] подтвердило наличие Hg₃-треугольника с расстояниями Hg—Hg 2,708 Å. Структура состоит из бесконечных слоев состава (Hg₄O₂Cl₂)_n, объединенных в решетку за счет контактов Hg—Cl 2,84 Å (рис. 13). Внутри слоев межатомные расстояния Hg—Cl 2,60 Å и Hg—O 2,26 Å для атомов ртути в Hg₃-треугольнике. Для атомов Hg вне треугольника расстояния Hg—O 2,02 Å и Hg—Cl > 3,17 Å. Атомы ртути имеют разную степень окисления: для атомов в Hg₃-треугольнике она формально составляет +4/3, а для атомов Hg вне треугольника — +2. При исследовании строения синтетического аналога терлингуаита [34] установлено соответствие кристаллической структуры его и минерала.

В структуре природного минерала кузнецовита [35], определенной по порошковым данным, также найдены кластеры из трех атомов ртути с межатомными расстояниями Hg—Hg 2,64 Å (рис. 14). Авторы представляют структурную формулу минерала в виде Hg₃Cl(AsO₄). Ртутный треугольник расположен внутри

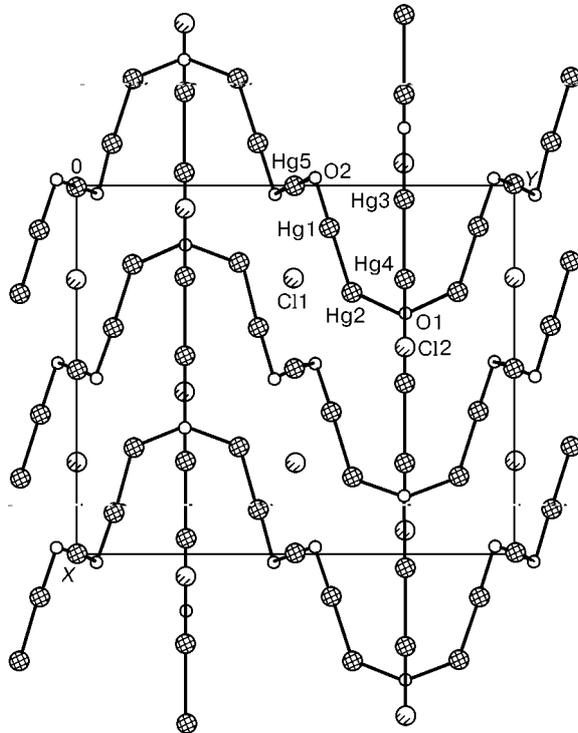


Рис. 12. Проекция кристаллической структуры ханавалтита Hg₇[Cl(OH)]₂O₃ на плоскость (100)

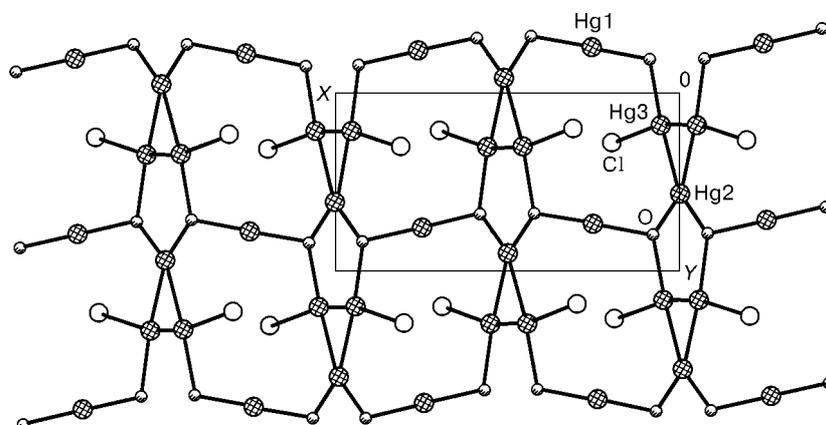


Рис. 13. Структура слоя в структуре терлингаита $Hg_4O_2Cl_2$ (проекция на плоскость (001))

полиэдра с 16 вершинами и 28 треугольными гранями (многогранник Фриауфа), образованного 12 атомами O и 4 атомами Cl. При этом атомы O расположены по

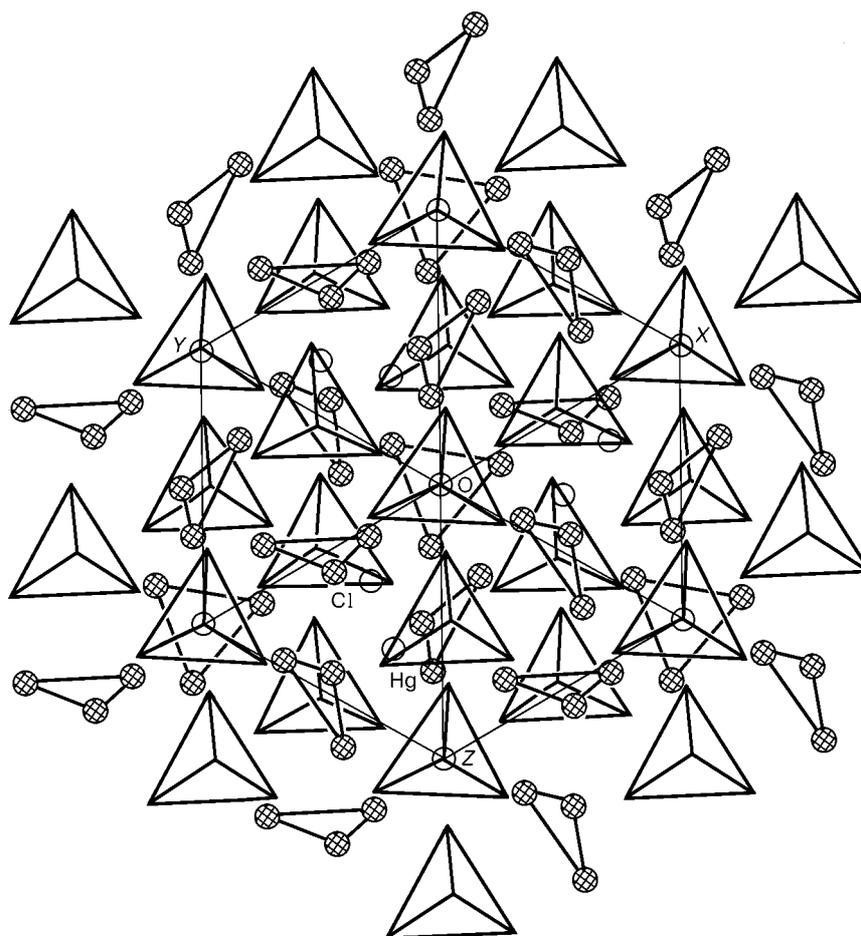


Рис. 14. Взаимное расположение AsO_4 -тетраэдров и Hg_3 -треугольников в структуре кузнецовита $Hg_3Cl(AsO_4)$

вершинам усеченного тетраэдра, а атомы Cl лежат над центрами его гексагональных граней, длины ребер полиэдра 2,69 — 3,36 Å.

Хотя Hg₃-треугольники найдены в структурах лишь двух минералов и недавно синтезированного арсената Hg₉As₄O₁₆ [36], известны еще несколько соединений ртути с органическими лигандами и гетерометаллические ртутьсодержащие кластеры [37—41], имеющие такие треугольники с расстояниями Hg—Hg 2,605 — 3,435 Å.

Анализ кристаллических структур ртутных минералов и их синтетических аналогов позволил выделить ряд соединений с практически линейной группировкой X—Hg—Hg—X (X = F, Cl, Br, I, O, S), имеющей в своем составе гантели (Hg—Hg)²⁺. Расстояния Hg—Hg и Hg—X изменяются в пределах 2,43—2,60 и 1,93—2,43 Å соответственно, а углы HgHgX, характеризующие отклонение групп X—Hg—Hg—X от линейности, лежат в пределах 146—177°. В большинстве случаев координационное окружение атомов ртути составляют атом металла гантели Hg—Hg и атом X [6—11], но в ряде соединений координационное число атомов ртути увеличивается за счет дополнительных атомов на расстояниях 2,5—3,5 Å [12, 13, 16, 17, 21, 22, 25, 26—30].

В минерале поярковите [16] для части атомов ртути из Hg—Hg-гантелей найдена треугольная координация атомов металла, в то же время встречается и искаженно-тетраэдрическое окружение атомов ртути [21, 22, 25—27]. Кроме того, есть и более сложный координационный полиэдр ртути — октаэдр [26, 27] и тригональная бипирамида [13, 17], но расстояния до дополняющих атомов достаточно велики (больше 3 Å).

Довольно необычным является Hg₃-треугольник в минералах терлингуайте и кузнецовите [31—35], в котором наблюдается увеличение длин связей Hg—Hg до 2,64—2,70 Å. Окружение атомов ртути в этих соединениях чаще всего треугольник или тетраэдр.

В табл. 2 приведены рассчитанные нами по координатам атомов длины связей Hg—X и углы HgHgX для описанных минералов. Анализ длин связей Hg—X в структурах минералов показал, что авторы часто учитывают при рассмотрении координационного окружения ртути удаленные атомы X на расстояниях, гораздо превышающих 3 Å. Однако максимальные значения длин связей Hg—X для X=F, Br, I, O, Cl и S не должны существенно превышать суммы соответствующих ковалентных (для Hg(I⁺) 1,29 или 1,37 Å; O 0,73, Cl 0,99 и S 1,03 Å [42]) или ионных радиусов (Hg(I⁺) 0,97 Å, O 1,40, Cl 1,81 и S 1,84 Å и т.д. [42]). Поэтому мы пришли к выводу, что координационное число для атома ртути часто завышено, а фактически не превышает 4. Кроме того, следует отметить, что в случае любого окружения углы HgHgX с коротко связанными атомами X в случае гантельной (КЧ = 2) и T-образной (КЧ = 3) координаций лежат в интервале 153,2—180,0°, причем значение угла HgHgX с дополняющим координацию атомом X тем ближе к 90°, чем больше расстояние Hg—X. При треугольной координации углы HgHgX становятся близкими. Четко тетраэдрическая (КЧ = 4) координация ртути может быть выделена только в динсмитите [27]. В остальных случаях ее можно рассматривать как тригональную пирамиду, в которой атом Hg практически лежит в ее основании, или как искаженный тетраэдр с одним из углов ~150°.

Присутствие сильной металлической связи Hg—Hg делает весьма условным описание координационных полиэдров Hg¹⁺, поскольку они сильно искажены. Более логичным было бы рассматривать окружение Hg₂-гантели в целом. Например, окружение гантелей в синтетическом аналоге чурсинита (Hg₂)₃(AsO₄)₂ [25] представляет собой тригональную антипризму, образованную атомами O AsO₄-

Т а б л и ц а 2

Значения длин связей Hg—X (Å) в структурах минералов

Hg—Hg	Hg—O	HgHgO	Hg—X	HgHgX	Hg—X	HgHgX	Минерал
1	2	3	4	5	6	7	8
КЧ = 2							
2,503	2,057	161,8					Поярковит [16]
2,532	2,059	167,0					Магнолит [20]
2,526	2,097	169,6					Уоттерсит [29]
2,526	2,097	175,4					Ханавалтит [30]
2,513	2,098	175,4					Шиманскиит [22]
2,522	2,110	177,2					Эдгарбейлиит [21]
2,536	2,111	171,3					Динсмтит [27]
2,513	2,144	175,2					Шиманскиит [22]
2,512	2,181	164,1					Эглестонит [18]
2,545	2,193	167,1					Шаховит [13]
2,523	2,239	172,5					Поярковит [16]
2,563	2,293	177,0					Ханавалтит [30]
2,505	2,133 F	180,0					Hg ₂ F ₂ [9]
2,5955	2,362 Cl	180,0					Каломель [10]
2,489	2,71 Br	180,0					Кузьминит [8]
2,536	2,442 S	167,5					Динсмтит [27]
КЧ = 3 (Т-образная)							
2,563	1,929	120,4	2,471 Cl	154,7			Ханавалтит [30]
2,555	2,167	157,9	2,817 Cl	107,2			Поярковит [16]
2,531	2,296	173,2	2,845 Cl	113,3			Поярковит [16]
2,523	2,091	167,0	2,863 Cl	105,0			Поярковит [16]
2,531	1,961	168,3	2,950 Cl	110,2			Поярковит [16]
2,565	2,084	170,1	2,958 Cl	102,2			Поярковит [16]
2,503	2,241	160,0	2,385 O	116,8			Поярковит [16]
2,525	2,209	164,8	2,403 O	110,8			Эдгарбейлиит [21]
2,534	2,159	153,2	2,421 O	112,2			Чурсинит [25]
2,544	2,050	166,2	2,495 O	120,4			Шаховит [13]
2,543	2,134	166,3	2,514 O	122,6			Шаховит [12]
2,526	2,155	153,3	2,525 O	125,1			Уоттерсит [29]

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8
КЧ = 3							
2,516	2,129	137,8	2,502 O	143,0			Поярковит [16] Ханавалтит [30]
2,526	2,299	137,3	2,531 O	130,9			
2,534	2,233	146,2	2,469 O	124,3			Чурсинит [25]
КЧ = 4							
2,494	2,341	136,3	2,341 O	136,3	2,341 O	136,3	Шиманскиит [22]
2,494	2,435	138,4	2,435 O	138,4	2,435 O	138,4	Шиманскиит [22]
2,545	2,035	153,2	2,394 O	122,6	2,540 O	105,6	Шаховит [13]
2,534	2,218	156,6	2,468 O	114,5	2,471 O	104,6	Чурсинит [25]
2,544	2,277	156,9	2,495 O	124,9	2,536 O	109,4	Шаховит [13]
2,543	2,280	152,6	2,531 O	121,7	2,540 O	107,1	Шаховит [12]

тетраэдров. Аналогично в поярковите [16] координационный полиэдр вокруг одной из гантелей можно описать как искаженную слегка скрученную квадратную призму. Еще более условным становится описание координационного окружения отдельного атома ртути, если в структуре присутствует кластерная группировка Hg_3 (терлингуаит $Hg_4O_2Cl_2$ [31—34], кузнецовит Hg_3ClAsO_4 [35] и $Hg_9As_4O_{16}$ [36]). В связи с этим следует отметить попытку выделить координационный полиэдр для этой группировки как для единого целого. При описании структуры кузнецовита треугольник ртути оказался в центре регулярного выпуклого 16-вершинника, образованного 12 атомами O и четырьмя атомами Cl.

Авторы выражают благодарность А.Н. Соболеву и Я.Т. Шиманскому за помощь в сборе литературных данных, Л.М. Волковой за полезные советы при обсуждении результатов работы.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 98-05-652230).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wells A.F. // Struct. Inorg. Chemistry. – Oxford Clarendon Press, 1984. – P. 1156 – 1158.
2. Mauguin Ch. // Compt Rend. – 1925. – **178**. – P. 15 – 28.
3. Havighurst R.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1926. – **48**. – P. 2113 – 2125.
4. Huggins M.L., Magill P.L. // Ibid. – 1927. – **49**. – P. 2357 – 2367.
5. Hylleraas E. // Z. Physik. – 1926. – **36**. – P. 859 – 896.
6. Ebert F., Woitinek H. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1933. – **210**. – S. 269 – 272.
7. Grdenic D., Djordjevic C. // J. Chem. Soc. – 1956. – P. 1316 – 1319.
8. Dorm E. // Chem. Comm. – 1971. – N 9. – P. 466 – 467.
9. Schrotter P., Muller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1992. – **618**. – P. 53 – 58.
10. Calos N.J., Kennard C.H.L., Davis R.L. // Z. Kristallogr. – 1989. – **187**. – S. 305 – 307.
11. Krupp E.R., Nottes G., Heidtke U. // N. J. Miner. Mh. – 1989. – **11**. – P. 524 – 526.
12. Tillmanns E., Krupp R., Abraham K. // Tschernaks Miner. Petr. Mitt. – 1982. – **30**. – P. 227 – 235.
13. Пальчик Н.А., Антипин М.Ю., Васильев В.И. и др. // Докл. АН СССР. – 1984. – **278**, № 1. – С. 108 – 112.
14. Ковалева Л.Т., Васильев В.И. // Геология и геофизика. – 1987. – № 2. – С. 113 – 115.
15. Baur W.H., Tillmanns E. // Acta Crystallogr. – 1986. – **B42**. – P. 95 – 111.

16. *Первухина Н.В., Романенко Г.В., Магарилл С.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 1. – С. 187 – 191.
17. *Mereiter K., Zemann J.* // *Tschermarks Miner. Petr. Mitt.* – 1976. – **23**. – P. 105 – 115.
18. *Mereiter K., Zemann J., Hewat A.W.* // *Amer. Miner.* – 1991. – **77**. – P. 839 – 842.
19. *Ferraris G., Jones D.W., Jerkess J.* // *Acta Crystallogr.* – 1972. – **B28**. – P. 2430.
20. *Grice J.D.* // *Canad. Miner.* – 1989. – **27**. – P. 133 – 136.
21. *Angel R.J., Cressey G., Criddle A.* // *Amer. Miner.* – 1990. – **75**. – P. 1192 – 1196.
22. *Szymanski J.T., Roberts A.C.* // *Canad. Miner.* – 1990. – **28**. – P. 709 – 718.
23. *Roberts A.C., Ercit T.S., Groat L.A. et al.* // *Ibid.* – 1995. – **33**. – P. 47 – 53.
24. *Васильев В.И.* // Труды Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР. – 1984. – Вып. 587. – С. 5 – 21.
25. *Kamenar B., Kaitner B.* // *Acta Crystallogr.* – 1973. – **B29**. – P. 1666 – 1669.
26. *Roberts A.C., Szymanski J.T., Erd R.C. et al.* // *Canad. Miner.* – 1993. – **31**. – P. 787 – 793.
27. *Szymanski J.T., Groat L.A.* // *Ibid.* – 1997. – **35**. – P. 765 – 772.
28. *Roberts A.C., Bonardi M., Erd R.C. et al.* // *Miner. Record.* – 1991. – **22**. – P. 269 – 272.
29. *Groat L.A., Roberts A.C., Le Page Y.* // *Canad. Miner.* – 1995. – **33**, N 1. – P. 41 – 46.
30. *Roberts A.C., Grice J.D., Gault R.A. et al.* // *Powder Diffract.* – 1996. – **11**, N 1. – P. 45 – 50.
31. *Scavnicar S.* // *Acta Crystallogr.* – 1956. – **9**. – P. 956 – 959.
32. *Aurivillius K.* // *Arkiv for Kemi.* – 1964. – **23**, N 19. – S. 205 – 211.
33. *Aurivillius K., Folkmarson L.* // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – **22**, N 8. – P. 2529 – 2540.
34. *Brodersen K., Gobel G., Liehr G.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1989. – **575**. – S. 145 – 153.
35. *Соловьева Л.П., Цыбуля С.В., Заболотный В.А., Пальчик Н.А.* // Кристаллография. – 1991. – **36**, № 5. – С. 1292 – 1294.
36. *Wessels A.L., Jeitschko W., Moller M.H.* // *Z. Naturforsch.* – 1997. – **52b**. – S. 469 – 473.
37. *Hammerle B., Muller E.P., Wilkinson D.L. et al.* // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* – 1989. – P. 1527 – 1528.
38. *Stender K., Hinrichs W., Kopf J., Klar G.* // *Cryst. Struct. Comm.* – 1981. – **10**. – P. 613 – 621.
39. *Pajardo M., Holden H.D., Johnson B.F.G. et al.* // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* – 1984. – P. 24 – 25.
40. *Bailey P.J., Johnson B.F.G., Lewis J. et al.* // *Ibid.* – 1989. – N 20. – P. 1517 – 1519.
41. *Gade L.H., Johnson B.F.G., Lewis J. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**. – P. 8698 – 8699.
42. *Бацанов С.С.* // Журн. неорганич. химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.

*Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090
Объединенный институт геологии,
геофизики и минералогии СО РАН
E-mail: pervukh@che.nsk.su*

*Статья поступила
11 июля 1997 г.*