Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

З. В. ЗВОНКОВА, В. В. САМОДУРОВА и Л. Г. ВОРОНЦОВА

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 18 II 1955)

Для кристаллохимических обобщений по молекулярным соединениям, образуемым элементами с незаполненными *sp* электронными оболочками, необходимы точные рентгенографические данные по межатомным расстояниям. По литературным данным, среди комплексных соединений ртути имеются существенные различия в величинах межатомных расстояний ртуть — галоид. Например, ближайшие расстояния Hg — Cl равны в структурах ClHgSCN 2,29 Å ([1]), $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ 2,42 Å ([2]) и $CsHgCl_3$ 2,72 Å ([3]). По теории направленных валентностей атомы ртути образуют линейные *sp*-связи в молекулах. Экспериментально в структуре $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ найдены молекулы $HgCl_2$ со связями Hg — Cl растянутыми по сравнению с молекулой ClHgSCN на 0,13 Å, а в структуре $CsHgCl_3$ молекулы $HgCl_2$ совсем не обнаружены и ионы ртути равномерно окружены 6 ионами хлора по типу структуры перовскита. Подобный разброс межатомных расстояний может быть объяснен неточностью экспериментальных данных по структуре $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$, выполненной по методу проб и ошибок, и принципиально неправильной расшифровкой структуры $CsHgCl_3$. Уэллс в монографии ([4]) отмечает, что в структуре $CsHgCl_3$ правильная октаэдрическая координация ионов хлора вокруг ионов ртути весьма неожиданна, но, к сожалению, точная локализация сравнительно легких атомов хлора трудна. Однако ионные связи $Hg^{++} — Cl^-$ в структуре $CsHgCl_3$ не совместимы с наличием молекул с направленными ковалентными связями в структурах $NH_4Cl \cdot HgCl_2$, $KSCN \cdot Hg(SCN)_2$, $NH_4SCN \cdot Hg(SCN)_2$ ([5]), HgCl·Q (где Q — кумарин ([6])) и др.

Для выяснения вопроса о строении $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ и $CsHgCl_3$ было произведено новое определение структур этих соединений.

Определение кристаллической структуры $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$. По данным Макгиллаври, Вилде и Бейфута оси ромбической элементарной ячейки кристаллов равны: $a = 8{,}27$ Å, $b = 11{,}63$ Å и $c = 8{,}89$ Å. Из рентгенограмм колебания, снятых в камере РКУ конструкции М. М. Уманского, найдено: $a = 8{,}22 \pm 0{,}01$ Å, $b = 11{,}51 \pm 0{,}01$ Å и $c = 8{,}90 \pm 0{,}01$ Å. Отсюда рентгенографическая плотность $\sigma_x = 3{,}38$ г/см³ при числе весовых частиц на ячейку $z = 4$. Пикнометрическая плотность $\sigma_п = 3{,}35$ г/см³. Индицирование рентгенограмм подтвердило пространственную группу $D_{2h}^9 — Pbam$.

Структура $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ расшифрована по методу двумерных F^2- и F-рядов. Проекции электронной плотности $\rho(xy)$ и $\rho(yz)$ приведены на рис. 1 и 2. Атомы занимают следующие правильные системы точек: $4Hg : 4(e) : 00z$; $4K_{II}$, $4Cl_{II} : 4(h) : xy^1/_2$; $4K_I$, $4Cl_I : 4(g) : xy0$; $8Cl_{III} : 8(i) : xyz$. Параметры атомов равны: Hg (0,0: 0,229); Cl_I (0,768;

0,073; 0); Cl_{II} (0,768; 0,046; 0,500); Cl_{III} (0,115; 0,181; 0,244); K_I (0,399; 0,161; 0); K_{II} (0,399; 0,201; 0,500).

Ближайшие расстояния в структуре равны: $2Hg - Cl_{III}$ 2,29 Å; $2Hg - Cl_I^-$ 2,92 Å; $2Hg - Cl_{II}^-$ 3,13 Å; $3K_I^+ - Cl_I^-$ 3,05 — 3,25 Å; $3K_{II}^+ - Cl_{II}^-$ 3,11 — 3,52 Å; $K_I^+ - Cl_{III}$ 3,21 Å; $K_{II} - Cl_{III}$ 3,27 Å.

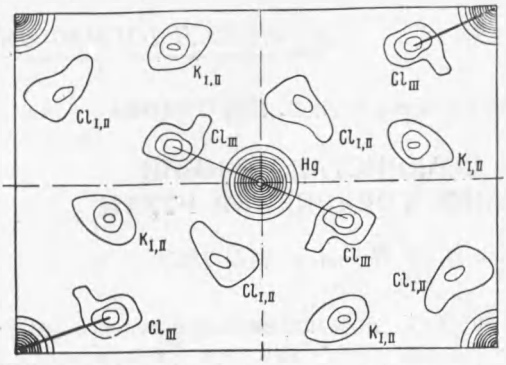


Рис. 1

Молекулы $HgCl_2$ проектируются без перекрывания атомов на плоскости (001) и (100). На проекции $\rho(xy)$ ионы $K_{I,II}^+$, а также ионы $Cl_{I,II}^-$ в отдельности не разрешились и дали общие максимумы. Положение атомов водорода молекулы воды в кристалле ранее найдено по методу ядерного магнитного резонанса ([7]).

Атомы хлора Cl_{III} ковалентно связаны с атомом ртути в молекуле $HgCl_2$. Ионы хлора Cl_I^- и Cl_{II}^- дополняют окружение атома ртути до октаэдрического. Общая координата y атома Cl_{III} совпала по данным двух проекций $\rho(xy)$ и $\rho(yz)$ с точностью до $0{,}181 \pm 0{,}001$ параметра. Длина связи Hg — Cl в молекуле $HgCl_2$ в структуре $KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ равна $2{,}29 + 0{,}01$ Å, т. е. точно равна длине связи Hg — Cl в молекуле ClHgSCN ([1]). Валентный угол $Cl_{III} - Hg - Cl_{III}$ равен 173°. По данным микроволновой спектроскопии ([8]) расстояние Hg — Cl в молекуле $ClHgCH_3$ равно $2{,}282 \pm \pm 0{,}005$ Å и, следовательно, хорошо согласуется с рентгенографическими определениями. Отсюда можно сделать вывод, что поле кристалла не оказывает заметного влияния на длину связи в молекуле $HgCl_2$. Атомная структура $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$, полученная в нашей работе, подтверждает модель, данную ранее ([2]). Однако ряд параметров атомов значительно расходится. Поэтому расстояние Hg — Cl в молекуле $HgCl_2$ надо исправить на 2,29 Å вместо 2,42 Å и структурную формулу этого соединения следует писать в виде $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$.

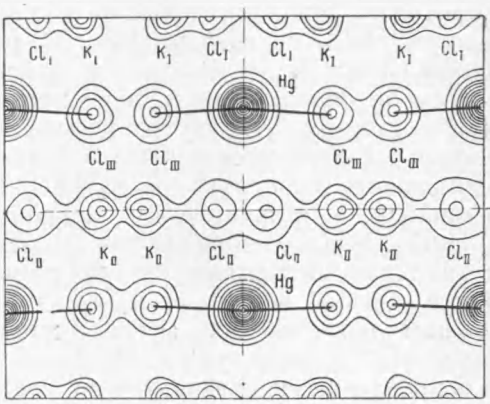


Рис. 2

Определение кристаллической структуры $CsCl \cdot HgCl_2$. По кристаллографическим данным это соединение имеет три модификации: кубическую, ромбическую и моноклинную. Из рентгенографического исследования Натта по методу порошков установлены кубическая элементарная ячейка $a = 5{,}44$ Å, число весовых частиц в ячейке $z = 1$, плотность $\sigma_x = 4{,}53$ и $\sigma_п = 4{,}266$. По методу проб и ошибок им была принята модель структуры типа перовскита для $CsHgCl_3$.

Рентгеносъемки монокристаллов различного габитуса позволили установить только кубическую сингонию. Уточнение периода идентичности по методу порошков в камере РКУ дало $a = 5{,}41 \pm 0{,}01$ Å. При рентгениометрической развертке по оси [100] было обнаружено несколько слабых рефлексов, индицирование которых привело к утроению периода ячейки, а не к удвоению, как это приводится в литературе. Для кристаллов $CsHgBr_3$ вместо указанной в литературе

кубической ячейки $a_к = 5{,}77$ Å получена ячейка с ортогональными осями $a = \sqrt{2}\ a_к$, $b = \sqrt{3}\ a_к$, $c = \sqrt{6}\ a_к$. Следовательно, при исследовании соединений $CsHgCl_3$ и $CsHgBr_3$ выяснилось, что им присуща политипия. Подробное исследование переменных структур не производилось. Целью нашей работы являлось экспериментальное обнаружение молекул $HgCl_2$ в структуре $CsHgCl_3$ для подтверждения ковалентного характера связей Hg — Cl. Кубическая симметрия кристалла $CsHgCl_3$ может возникнуть при статистическом распределении молекул $HgCl_2$ вдоль ребер куба. Для проверки молекулярной модели были

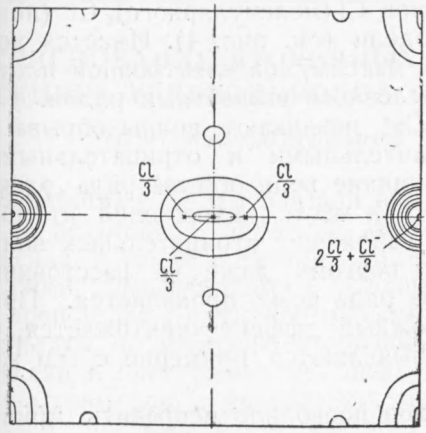


Рис. 3

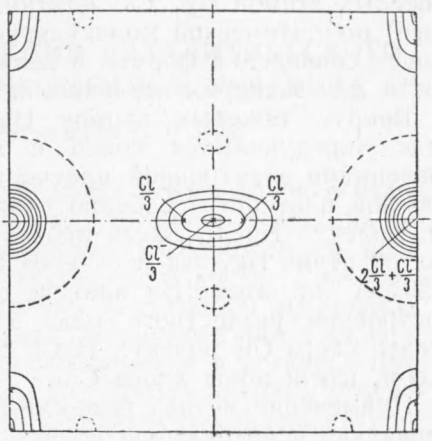


Рис. 4

построены $F^2(hk)$- и $F(hk)$-ряды. Для этого интенсивности отражений измерялись по 3 рентгенограммам, снятым с разными экспозициями с отношениями 9 : 3 : 1. Знаки $F(hk)$ определялись по координатам атомов Hg и Cs. Проекции функции межатомных векторов и электронной плотности подтвердили положение тяжелых атомов металлов по модели перовскита, а именно: ионы Cs^+ занимают положение в вершинах куба (000), атом Hg располагается в центре куба ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$,). Однако максимумов, соответствующих положениям атомов хлора и подтверждающих модель перовскита или статическую молекулярную модель, на проекции электронной плотности не обнаружено. Высоты пиков, появившиеся на проекциях, в местах, ожидаемых для ионов Cl по модели перовскита (0, $^1/_2$) и ($^1/_2$, 0), соответствуют порядку ложных максимумов, вызываемых волнами обрыва ряда, и равны примерно $^1/_3$ веса Cl^-; в местах, предполагаемых для молекулярного хлора Cl (на расстоянии 2,29 Å от атома Hg), высоты пиков даже значительно ниже высот ложных максимумов.

Для нахождения молекул $HgCl_2$ был использован метод разностных рядов. Этот метод в последнее время с успехом применяется для рентгенографической локализации атомов водорода. В данном случае, из экспериментального ряда электронной плотности $\rho_э(xy)$ был вычтен ряд электронной плотности $\rho_в(xy)$, вычисленный для тяжелых атомов Hg и ионов Cs^+. Результат расчета разностного ряда дан на рис. 3 в виде изолиний электронной плотности. Как видно из рисунка, наибольшие максимумы круглой формы с координатами ($^1/_2$, $^1/_2$) соответствуют проектированию вдоль оси a с наложением 2 атомов Cl_I (из молекулы $HgCl_2$) и 1 иона Cl_{II}^- (из Cs^+Cl^-), взятых с $^1/_3$ весом каждый в согласии со статистическим распределением молекул. Меньшие по высотам максимумы вытянутой формы, расположенные вдоль двух ребер куба, соответствуют проектированию атомов $\frac{Cl_I}{3}$,

$\frac{Cl_{II}^-}{3}$ и $\frac{Cl_I}{3}$, находящихся на расстояниях 0,42 Å друг от друга $\left(\frac{5,41}{2} - 2,29 = 0,42 \text{ Å}\right)$, т. е. с координатами Cl_I (0,078; 1/2), Cl_{II}^- (0, 1/2), Cl_I (0,922; 1/2), а также Cl_I (1/2; 0,078), Cl_{II}^- (1/2; 0) и Cl_I (1/2; 0,922). Ближайшие расстояния в структуре равны: $2Hg - Cl_I$ 2,29 Å; $4Hg - Cl_{II}$ 2,70 Å; $4Cs^+ - Cl_{II}^-$ 3,82 Å; $8Cs^+ - Cl_I$ 3,84 Å.

В разностном ряду электронной плотности веса ложных максимумов значительно ниже, чем веса атомных максимумов. Для сравнения приведены изолинии электронной плотности, вычисленные отдельно для тяжелых атомов Hg, Cs^+ и легких атомов Cl (молекулярного), Cl^- (ионного) по статической молекулярной модели (см. рис. 4). Имеется хорошее совпадение формы и величины максимумов электронной плотности для экспериментального и вычисленного разностных рядов.

Вокруг тяжелых атомов Hg и Cs^+ возникают волны обрыва в виде чередующихся колец с положительными и отрицательными значениями электронной плотности. Влияние волн обрыва ряда электронной плотности особенно проявилось в месте нахождения атомов Cl_I молекул $HgCl_2$. Здесь происходит наложение отрицательных волн как от атома Hg, так и от иона Cs^+, и поэтому даже на расстоянии 2,29 Å от атома Hg влияние обрыва ряда резко проявляется. При построении разностного ряда этот ложный эффект уничтожается, и атомы хлора Cl_I молекул $HgCl_2$ ярко выявляются примерно с тем же весом, как и ионы хлора Cl_{II}^-.

Применение метода разностных рядов позволило исправить принципиально неправильную ионную модель типа перовскита для структуры $CsCl \cdot HgCl_2$ ([3]) и сделать вывод о наличии линейных молекул $HgCl_2$ с направленными ковалентными связями Hg — Cl.

Расчет интенсивностей структуры $CsCl \cdot HgCl_2$ для двух моделей: 1) типа перовскита и 2) статистической молекулярной модели также показывает лучшую сходимость с экспериментальными данными для молекулярной модели. Коэффициенты достоверности $= R \frac{\Sigma \| F_э | - | F_в \|}{\Sigma | F_э |}$ (где F — структурные амплитуды) равны, соответственно, для первой модели 0,20 и для второй модели 0,13. Следовательно, структурная формула исследуемого соединения должна быть написана в виде $CsCl \cdot HgCl_2$. Интересно отметить, что для $Cs_2^+ [AuCl_2]^- [AuCl_4]^-$ ([9]) имеются две модификации: кубическая (со статическим распределением комплексных ионов $a = 5,28$ Å) и тетрагональная ($a = 7,49$ Å; $c = 10,87$ Å), построенные, подобно $CsCl \cdot HgCl_2$, на основе, близкой к типу перовскита, но с направленными ковалентными связями.

Прецизионный рентгеноструктурный анализ кристаллов ClHgSCN, $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ и $CsCl \cdot HgCl_2$ позволил сделать заключение о природе химической связи в комплексных галоидных соединениях двухвалентной ртути.

Выражаем глубокую благодарность Г. С. Жданову за обсуждение работы и В. П. Глушковой за синтез кристаллов.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило 2 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, ЖФХ, **26**, 856 (1952). [2] C. H. Mac Gillavry, J. H. de Wilde, J. M. Bijovoet, Zs. Kristallogr., (A), **100**, 212 (1939). [3] G. Natta, Rend. Ass. Naz. Lincer, **5**, 1003 (1927). [4] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 1950. [5] Г. С. Жданов, В. В. Санадзе, ЖФХ, **26**, 469 (1952). [6] Ю. Т. Стручков, А. И. Китайгородский, Г. Л. Хоцянова, ДАН, **98**, 675 (1953). [7] I. I. Kusaka, Y. Yamaguta, R. Kiriyama, H. Ibamto, J. Chem. Phys., **21**, 190 (1953). [8] W. Gordy, J. Cheridan, J. Chem. Phys., **22**, 92 (1954). [9] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1846 (1938).