

Л. Н. КАПЛУННИК, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГАЛХАИТА HgAsS_2

Кристаллы нового сульфида — галхайта, получившего название по месту находки (Галхай, Якутия), обнаружены и переданы нам для структурного исследования В. С. Груздевым.

Химические анализы этого сложного минерала Hg, Cu, As, Zn, Tl приводят к эмпирической формуле $(\text{Hg}_{0,74}\text{Cu}_{0,17}\text{Zn}_{0,14}\text{Tl}_{0,01})_{1,06} (\text{As}_{0,98}\text{Sb}_{0,02})_{1,00} \cdot \text{S}_{2,01}$ (аналитик Н. Г. Шумкова), или, округляя, HgAsS_2 .

Кристаллы темно-оранжевого цвета с небольшим изменением оттенков. Для рентгеноструктурного анализа отобран образец размером 0,3–0,5 мм. Рентгенометрически установлена кубическая симметрия галхита. В ячейке с параметром, уточненным на автодифрактометре P1 «Синтекс», $a = 10,422 \pm 0,003$ Å, содержится 12 единиц HgAsS_2 при $\rho_s = 5,4$ г/см³, $\rho_x = 5,45$ г/см³.

Анализ 0, 1, 2 слоевых линий указывал на принадлежность галхита к одной из трех объемноцентрированных федоровских групп: $T_d^3 = I43m$, $O_h^9 = Im3m$, $O_5 = I432$; сильный пьезоэлектрический эффект у минерала, габитус кристаллов и характер штриховки на его гранях исключали центр симметрии, и заставляли отнести галхайт к (гекса) тетраэдрической группе $I43m$.

Экспериментальный материал для структурной расшифровки галхайта — интенсивности 122 независимых ненулевых отражений — зарегистрированы $(2\theta - \theta)$ -методом с переменной скоростью сканирования 6–24° в 1 мин. на том же автодифрактометре P1 (Мо-излучение, графитовый монохроматор, $h \leq k \leq l$;

$$\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,87 \text{ \AA}^{-1}.$$

Анализ трехмерной функции Патерсона выявил три базисных атома: Hg — 0,25; 0,5; 0, ($\text{Hg}_{0,74}\text{Cu}_{0,17}\text{Zn}_{0,14}$); As — 000; S — 0,12; 0,34; 0,12. Первоначальный фактор расходимости по этим трем комплексам составил 29%. В серии последовательных приближений локализованы еще две позиции As со статистическим заполнением одной из них.

Скомпанованная модель структуры галхайта уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении в Вычислительном центре Московского университета на ЭВМ БЭСМ-4М по комплексу программ «Кристалл» [1] до $R = 9,8\%$ по 122 отражениям (5,2% по 98 отражениям). Заключительные координаты базисных атомов с температурными поправками приведены в табл. 1.

Уже первые данные показали близость структуры галхайта к структурному типу блеклых руд, но с рядом особенностей за счет значительно меньшего числа атомов в ячейке.

Архитектура блеклых руд сугубо «тетраэдрическая» и может быть выведена из структуры сфалерита, если ребро ее элементарного куба удвоить, и далее $4 \times 2^3 = 32$ тетраэдра, все одинаковой ориентации, распадаются на $12 + 12 + 8$. Первая группа создает бесконечную трехмерную вязь-каркас (рис. 1) с крупными полостями — «фонарями», в которые заключены гнезда второй группы, каждое из 6 тетраэдров вокруг центрального тетраэдра другой (не из 32) ориентации (два фонаря в объемноцентрированной кубической ячейке). Остальные 8 тетраэдров находятся в окнах фонарей, по

четыре вокруг каждого гнезда. Впервые точно такая конструкция была установлена для содалита (2), но там вязь была из кислородных тетраэдров вокруг Si и Al.

Структурный тип блеклых руд (3) характерен для ряда сульфидов: самих блеклых руд: As-теннантита ($a_c=10,2 \text{ \AA}$) и Sb-тетраэдрита ($a_c=10,3 \text{ \AA}$), далее талнахита (4) ($a_c=10,6 \text{ \AA}$) и, наконец, для галхаита.

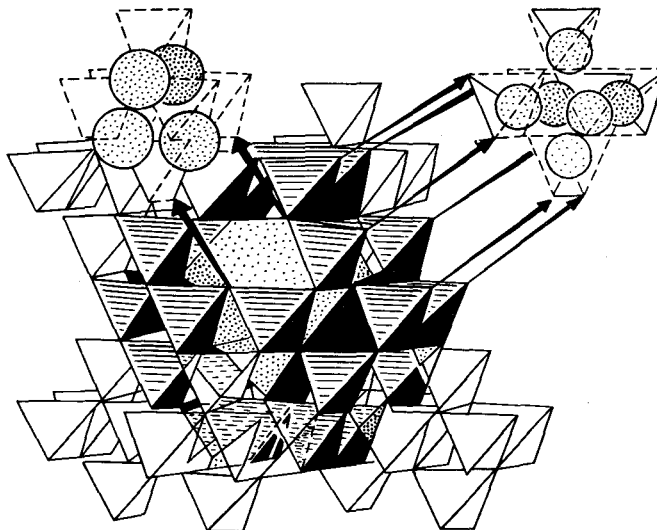


Рис. 1. Структурный тип блеклых руд — галхаита. Си-тетраэдры (блеклые руды), Hg-тетраэдры (галхаит) сцеплены в ажурную вязь-каркас с полостями — «фонарями» (центральный в элементарном кубе выделен), в которых заключены гнезда: в блеклых рудах (показано сверху справа) это кластер из 6 атомов Си, в галхаите (сверху слева) «молекула» As_4

В этих трех структурах 12 тетраэдров первой группы заселены металлическими атомами в четверной координации: Си в блеклых рудах, Си, Fe в талнахите и Hg в галхаите ($Hg-S=2,50 \text{ \AA}$). В 8 (2×4) окнах в первой структуре и третьей по атому As (Sb), в талнахите — Си, Fe. Число гнезд с $6+1$ тетраэдрами, то в талнахите они целиком заполнены $6+1$ атомами Си(Fe), в блеклых рудах центральный тетраэдр (отличной ориен-

Таблица 1

Галхаит $HgAsS_2$. Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Hg	0,25	0,5	0,0	2,276
As_1	0,2564	0,2564	0,2564	3,945
As_2	0,0	0,0	0,0	1,602
As_3	0,07	0,07	0,07	3,631
S	0,1127	0,3382	0,1127	1,412

тации) не только сам пустует, но отсутствуют и четыре его S-вершины. Они не нужны атомам As в окнах, предпочитающим зонтичную тройную координацию. Но тем самым ампутируются по две вершины у шести тетраэдров каждого гнезда и заключенные в них атомы Си снижают свою ко-

ординацию до двух, как то характерно для ряда Cu, Ag-соединений. В галхаите центральный тетраэдр налицо в статистически выделяющейся трети гнезд по 6 тетраэдров (нормальной ориентации), но он пустует, а его 4 вершины — это атомы As, соединяющиеся в молекулу As_4 , характерную для легко возгоняющегося (чесночный запах) мышьяка, у которого при нормальном давлении жидкой фазы нет*. В остальных $\sim 2/3$ гнезд молекул As_4 нет и вместо них лишь крупный атом As^{3-} в центре пустых полостей, т. е. перед нами аналогия содалитового фонаря с пустующими в нем тетраэдрами и с крупным атомом хлора в центре, либо с группой SO_4 в позеане-гаюине.

В галхаите эти 6 «внутренних» тетраэдров также пустуют и если формула блеклых руд включает 12 металлических атомов: $Cu_{12}As_4S_{12}$, то в формуле галхаита только 6 атомов ртути: $Hg_6As_{4+n}S_{12}$.

Таким образом развернутой формулой галхаита, сравниваемой с указанной нормальной для блеклых руд ($Cu_{6+n}As_4S_{12}$), будет $Hg_{6+n}As_4S_{12} \cdot mAs_4 \cdot nAs$ при $m \approx 1/3$, $n \approx 2/3$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 VIII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Товбис, В. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ² L. Pauling, Zs. Kristallogr., В. 74, 213 (1930). ³ L. Pauling, E. W. Neuman, Zs. Kristallogr., В88, 54 (1934). ⁴ S. R. Hall, E. J. Gabe, Am. Mineral., v. 57, 368 (1972).

* Ребро этого тетраэдра, т. е. расстояние As — As внутри молекулы, 2,1 А. Это укорочение, вероятно, только рентгенографическое за счет концентрации ковалентных электронных пар внутри тетраэдра As_4 .