

*Копия*

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

КАДОШНИКОВА Нина Владимировна  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕДЕНАТОВ ИНДИЯ  
(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1979

Работа выполнена в лаборатории химии редких элементов и неорганических полимеров Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

Научные руководители: академик ТАНАНАЕВ И.В.,  
доктор химических наук ДЭЙЧМАН Э.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
АСЛАНОВ Л.А.,  
старший научный сотрудник, кандидат  
химических наук ВИНОГРАДОВ Б.Е.

Ведущее предприятие - Московский Институт химического машиностроения (кафедра общей и физической химии)

Защита диссертации состоится 13 июня 1979 года в 10 часов на заседании Специализированного Совета по присуждению степени кандидата наук (К 002.37.01) при Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

Автореферат разослан "10" мая 1979 года.

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР, ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Специализированного Совета

кандидат химических наук

*Аленчикова*

И.Ф. Аленчикова

Актуальность проблемы. Исследование селенатов индия стимулировалось их недостаточной изученностью. К началу нашей работы литература по ним исчерпывалась четырьмя статьями.

С другой стороны, в последнее время наметился повышенный интерес к классу селенатов в связи с тем, что некоторые из них проявили интересные физические свойства. Это относится, в частности, к аллюмометиламмониевым квасцам, гексагидратам двойных селенатов алюминия, галлия, хрома с гуанидином, дигидрату двойного селената натрия и аммония, открытие у которых пьезо- и сегнетоэлектрических свойств привлекло внимание ученых. Поэтому можно считать, что синтез, исследование свойств, строения селенатных соединений является одним из актуальных направлений в развитии неорганической химии.

Кроме того, представляло большой научный интерес сравнить свойства селенатов индия и его соответствующих сульфатных аналогов, а также проследить за изменением этих свойств по всему ряду трехвалентных элементов III группы периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Цель работы состояла в систематическом изучении с применением комплекса физико-химических методов состава, условий образования, термической устойчивости средних, двойных, основных селенатов индия. Кроме того, в задачу данного исследования входило получение их монокристаллов и установление корреляции между теми или иными свойствами перечисленных солей и их структурными особенностями.

Научная новизна. Впервые при изучении систем  $M_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3$  -  $H_2O$  при  $20^\circ$  (где  $M = H, Li, Na, K, NH_4, Rb$  и  $Cs$ ) выделены средние селенаты индия  $In_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 5, 8, 9$ ), комплексные кислоты  $nH_2SeO_4 \cdot In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  ( $n = 1, 2$ ), диселе-

натрийсодержащие (III) одновалентных катионов  $MIn(SeO_4)_2 \cdot nH_2O$  (где  $M = Na, K, NH_4, Rb, Cs$ ) и триселенатоиндидат натрия  $Na_3In(SeO_4)_3 \cdot 7H_2O$ . Установлено образование не описанных ранее основных солей - фаз переменного состава  $M_xIn(OH)_{x-1}(SeO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $1 < x < 3$ ) при гидролизе соединений  $MIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (где  $M = K, NH_4, Rb$ ). Впервые изучена термическая устойчивость перечисленных соединений. На основании данных рентгеноструктурного анализа, ИК, ПМР и люминесцентной спектроскопии сделаны выводы об особенностях их строения.

Практическая ценность. Экспериментальные данные по растворимости в системах  $M_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$  носят справочный характер и могут быть положены в основу методики синтеза монокристаллов кристаллогидратов селенатоиндидатов (III) одновалентных катионов. В том же плане представляют интерес кристаллохимические характеристики средних и двойных селенатов индия. На основании изучения оптических характеристик двойных селенатов  $In$  и  $Rb$ , активированных  $Eu^{3+}$ , можно предложить использование ионов р.з.э. в качестве люминесцентных зондов для анализа кристаллохимических особенностей положения  $M^{3+}$  в селенатометаллатах.

Публикации. По теме диссертации опубликовано II печатных работ (статьи в центральных химических журналах и тезисы доклада на конференции).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всесоюзном Совещании по радиоспектроскопическим методам исследования (г. Краснодар, 1978 г.), на ежегодной научной конференции сотрудников ИОИХ АН СССР (1978 г.).

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 206 страницах, состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы

(199 ссылок) и содержит 49 таблиц, 47 рисунков.

### Содержание работы.

Глава первая представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены вопросы комплексобразования ионов индия и других трехвалентных металлов в селенатных и сульфатных растворах (I.1); литературный материал по селенатам индия (I.2); получение и общая характеристика селенатов некоторых трехвалентных элементов (I.3); некоторые кристаллохимические особенности селенатов и сульфатов индия (I.4).

Глава вторая содержит сведения об исходных веществах, методах исследования и анализа.

Исходными веществами служили следующие готовые реактивы: селеновая кислота (ч.), дважды перекристаллизованные селенаты натрия (х.ч.), калия (х.ч.) и аммония (х.ч.). Селенаты лития, рубидия и цезия получали взаимодействием на водяной бане растворов, содержащих стехиометрические количества соответствующей гидроксиды (х.ч.) и селеновой кислоты. Селенат индия в виде девятиводного гидрата получали из селеновой кислоты и гидроксида индия, которую готовили растворением металлического индия в соляной кислоте и осаждением аммиаком.

Основным методом изучения процесса образования селенатов индия и установления концентрационных областей их существования являлся метод изотермической растворимости (20°), который применяли в широком диапазоне концентраций исходных компонентов. Время, необходимое для достижения равновесия, устанавливалось опытным путем. Состав твердых фаз определяли по методу "остатков" Скрейнемакерса.

Термическую устойчивость селенатоиндатов (III) в интервале

температур 20–650° изучали на установке комплексного термического анализа при скорости нагревания образцов 8–10 град./мин. с использованием  $Pt-Pt/Rh$  -термопары и прокаленной  $Al_2O_3$  в качестве эталона; датчиком эффектов убыли массы являлись весы АДВ-200 М. Термоэффекты регистрировались электронным потенциометром ЭПП-09 ЗМ.

Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре ДРОН-1 и в камере РКД 57 на  $Cu K_\alpha$  -излучении с  $Ni$ -фильтром. Интенсивность линий на дебаеграммах оценивалась визуально по десятибалльной шкале, на дифрактограммах рассчитывалась как произведение основания пика на высоту.

Рентгеноструктурный анализ осуществляли с помощью автоматического дифрактометра Эпиф-Нониус на  $Mo K_\alpha$  -излучении. Все математические расчеты по расшифровке кристаллических структур выполнялись на ЭВМ БЭСМ-4 М по программе "Рентген-70".

ИК спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR -20 в области частот 400–4000  $cm^{-1}$ . Образцы готовили растиранием порошка в вазелиновом масле.

Спектры люминесценции записывались на монохроматоре ДФС-12 с фотозлектрической регистрацией с использованием метода оптической спектроскопии видимого и ИК диапазона.

Спектры возбуждения измерялись с помощью монохроматора ДФС-13 в области 200–600 нм. Для возбуждения использовалась ксенонная лампа ДКСМ-1000.

Запись спектров ПМР осуществлялась на спектрометре Вариан WL -112 при температурах 293 К и 80 К.

Для подтверждения индивидуальности выделенных соединений и их чистоты производили измерение оптических констант кристаллов-показателей преломления  $N_d$ ,  $N_m$ ,  $N_p$  - иммерсионным методом

с помощью поляризационного микроскопа МП 3 и плотностей - пикнометрически в толуоле при 20°.

Методики анализа. Индий определяли весовым методом в виде  $In_2O_3$  и комплексометрически при pH 3, используя индикатор кислородный оранжевый; селен - иодометрическим методом, который частично контролировался весовым - восстановлением  $SeO_4^{2-}$  и  $SeO_3^{2-}$  до элементарного селена сернистой кислотой в солянокислом растворе. Определение лития и натрия в виде сульфатов проводили после предварительного отделения гидроокиси индия и элементарного селена. Калий, рубидий и цезий определяли тетрафенилборатным способом, аммоний - по методу Кьельдаля. Содержание воды в образцах устанавливали по разности или по убыли массы при нагревании.

В третьей главе изложены результаты исследования растворимости (20°) в системах  $M_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$ , где  $M = H, Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$ .

Система  $H_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$ .

Изотерма растворимости в системе изучена в интервале концентраций  $H_2SeO_4$  до 81,6 масс. %.

При содержании селеновой кислоты до ~25 масс. % устойчивой твердой фазой является  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$ . Повышение концентрации  $H_2SeO_4$  до ~62 масс. % приводит к интенсивному выделению селената индия из раствора и образованию  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ .

Равновесие обеих солей с насыщенными ими растворами устанавливалось в течение 7-10 дней. При более длительном выдерживании раствора с восьмиводным кристаллогидратом последний переходит в более устойчивую пятиводную форму, то есть является, по существу, метастабильной фазой.

Дальнейшее увеличение концентрации селеновой кислоты приво-

дит к образованию нового соединения общей формулы

$H_2SeO_4 \cdot In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$ , устойчивого в узком интервале концентраций  $H_2SeO_4$  (~ 63–68 масс.%). При более высоком содержании  $H_2SeO_4$  (~ 68–82 масс.%) происходит образование другого соединения  $2H_2SeO_4 \cdot In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$ . По мере увеличения концентрации  $H_2SeO_4$  содержание индия в растворе продолжает уменьшаться, и кривая растворимости на диаграмме почти совпадает со стороной треугольника. Оба соединения крайне гигроскопичны; на воздухе разлагаются, продукты распада содержат примесь элементарного селена.

Из-за нестойкости  $H_2SeO_4 \cdot In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  и  $2H_2SeO_4 \cdot In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  вопрос об их природе остается открытым. В литературе подобные соединения называют или кислотными солями, или комплексными кислотами. Однако, в структуре близкого по составу  $H_2SeO_4 \cdot In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  минерала ромбоклаза  $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$  (иначе  $H_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ) обнаружены достаточно устойчивые фрагменты  $[Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$ , расположенные послойно, и гидратированные ионы водорода  $H_5O_2^+$ . В свете строения формулу ромбоклаза можно представить в виде  $H_5O_2[Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ , а соединение считать или комплексной кислотой, или двойной солью, в которой роль одновалентного катиона исполняет  $H_5O_2^+$ .

Система  $Li_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$ .

Эта система относится к наиболее простому типу тройных систем. В ней не образуются какие-либо соединения сложного состава, она характеризуется наличием неинвариантной эвтоники (36,6 масс.%  $In_2(SeO_4)_3$  и 19,9 масс.%  $Li_2SeO_4$ ), отвечающей одновременно с кристаллизацией исходных компонентов:  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Li_2SeO_4 \cdot H_2O$ .

Система  $Na_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$ .

Наиболее ярко комплексобразующая способность индия выразилась в системе с селенатом натрия. В ней образуется два типа соединений: ди- и триселенатоиндаты натрия.  $NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$  существует при содержании  $Na_2SeO_4$  в растворе от 10,2 до 24,6 масс.%,  $Na_3In(SeO_4)_3 \cdot 7H_2O$  - от 25,5 до 31,8 масс.%. Концентрация индия на этих участках диаграммы падает от 45,1 до 23,3 и от 22,1 до 10,7 масс.% соответственно (в пересчете на  $In_2(SeO_4)_3$ ).

- Системы  $M_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$  (где  $M = K, NH_4, Rb$ ).

Общая картина растворимости меняется при переходе к калиевой, аммониевой и рубидиевой системам. Область существования исходного  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  относительно невелика: до 5,7 масс.%

$K_2SeO_4$ , 8,8% ( $(NH_4)_2SeO_4$ ) и 3,5%  $Rb_2SeO_4$ . Дальнейшее повышение содержания  $K_2SeO_4$  (до 12,4%),  $(NH_4)_2SeO_4$  (до 32%) и  $Rb_2SeO_4$  (до 15,1%) приводит к резкому понижению растворимости селената индия: почти в 3 раза в калиевой и рубидиевой системах и в 4,5 раза - в аммониевой. На диаграммах появляется вторая ветвь растворимости, соответствующая образованию тетрагидрата диселенатоиндата -  $MIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Увеличение содержания  $M_2SeO_4$  в растворе выше  $n = M_2SeO_4 / In_2(SeO_4)_3 = 1$  ( $M = K$  и  $Rb$ ) и  $n = 1,5$  ( $M = NH_4$ ) приводило к гидролизу и выделению основных солей - фаз переменного состава  $M_xIn(OH)_{x-1}(SeO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $1 < x < 3$ ). Содержание гидроксогрупп в них определялось в соответствии с принципом электронейтральности соединения, а число молекул воды рассчитывалось по разности.

Гидролиз с образованием гидроксосолей в системах с селенатами калия, аммония, рубидия препятствует выделению соединений, аналогичных по составу триселенатоиндату (III) натрия. Попытки получить их препаративным путем - в кислой среде для предупреждения гидролиза и с избытком  $M_2SeO_4$  при  $n = 3-5$  - не привели к

желаемому результату.

Система  $Cs_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 \cdot H_2O$ .

В данной системе интервалы концентраций, отвечающие существованию исходных компонентов, очень малы. Увеличение содержания  $Cs_2SeO_4$  от 1,2 до 72,0 масс.% приводит к непрерывному уменьшению растворимости селената индия от 51,1 до 0,4 масс.%; в широком диапазоне концентраций компонентов устойчивой твердой фазой является  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Рис. 1 иллюстрирует изменение растворимости ( $20^\circ$ ) в системах  $M_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 \cdot H_2O$  (где  $M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$ ). Первая ветвь каждой изотермы отвечает равновесному состоянию  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  с насыщенным селенатами индия и одновалентного катиона раствором. Этот участок изотермы заметно сужается при переходе от литиевой системы к цезиевой. Так, область существования нонагидрата селената индия в литиевой системе простирается до ~ 20%  $Li_2SeO_4$ , а в цезиевой - всего до 0,6 масс.%  $Cs_2SeO_4$ .

Вторая ветвь каждой изотермы растворимости соответствует взаимодействию между селенатами индия и  $M^I$  с образованием комплексных соединений типа двойных солей  $MIn(SeO_4)_2 \cdot nH_2O$  (где  $M = Na, K, NH_4, Rb, Cs$ ).

Отсутствие литиевого аналога рассматриваемых соединений при обычных условиях можно связать с высокой гидратирующей способностью иона  $Li^+$ . Ему свойственна положительная гидратация, поэтому в растворе он окружен молекулами воды, образующими оболочку, препятствующую, по-видимому, приближению  $In^{3+}$  или  $In(SeO_4)_n^{3-2n}$  - комплексного аниона на расстояние, необходимое для образования устойчивой решетки  $Li, In$ -селенатного соединения.

Во всех остальных системах выделены диселенатоиндаты (III) одновалентных катионов. Количество присоединенной воды в них зако-

номерно падает по ряду:  $NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $KIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  
 $NH_4In(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $RbIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Формульную аналогию кристаллогидратов калия, аммония и рубидия можно объяснить близостью их ионных радиусов (1,33; 1,43; 1,47 Å). Скачок же в величинах ионных радиусов при переходе от  $Na^+$  (0,98 Å) к  $K^+$  и от  $Rb^+$  к  $Cs^+$  (1,65 Å) находит отражение и в составе соединений.

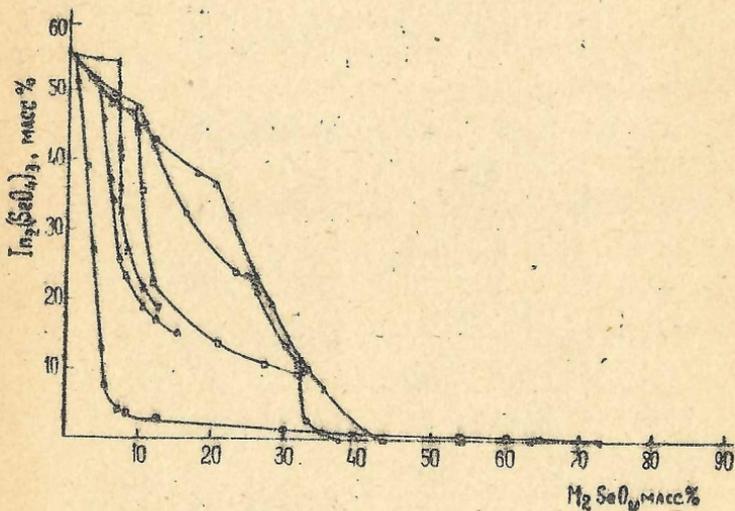


Рис. I. Сравнительные данные по растворимости в системах  $M_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$  ( $20^\circ$ ) (где  $M = Li$  —  $\triangle$ ,  
 $Na$  —  $\circ$ ,  $K$  —  $\times$ ,  $NH_4$  —  $\square$ ,  $Rb$  —  $\triangle$ ,  
 $Cs$  —  $\circ$ ).

В четвертой главе изложены результаты термического разложения селенатов индия.

Разложение селенатоиндатов (Ш) начинается с дегидратации соединений (рис. 2). Процесс обезвоживания проходит ступенчато у селенатоиндатов натрия. Причем  $\text{NaIn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  переходят сначала в моногидраты при температурах  $140^\circ$  и  $110^\circ$  соответственно, а последнюю молекулу воды теряют только при  $290$  и  $255^\circ$ . Переход исходных селенатоиндатов (Ш) натрия в моногидраты

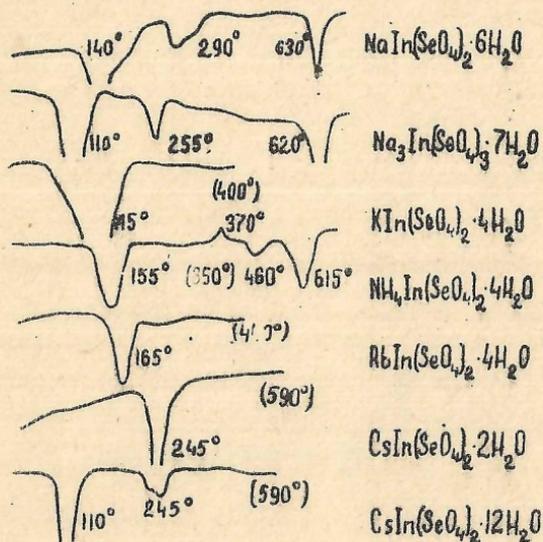


Рис. 2. Схема термического разложения селенатоиндатов одновалентных катионов.

сопровождается перестройкой решетки, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. Хотя структурного материала по по-

следним нет, однако, опираясь на результаты термогравиметрического эксперимента, можно говорить о достаточно прочном положении воды в этих соединениях, удаление которой происходит одновременно с дальнейшим разложением солей, сопровождающимся частичным восстановлением  $Se(VI)$  в  $Se(IV)$ . Безводные  $NaIn(SeO_4)_2$  и  $Na_3In(SeO_4)_3$  содержат  $\sim 1,3$  и  $\sim 8$  масс. %  $SeO_3^{2-}$  соответственно.

Соли  $K$ ,  $NH_4$ ,  $Rb$  и  $Cs$  дегидратируются в один этап при 145, 155, 165 и 245° соответственно.

Все безводные двойные соединения, за исключением натриевых, обладают большей или меньшей областью устойчивости, и поэтому были выделены в чистом виде (Цифры в скобках на рис. 2 означают верхний температурный предел их существования). Если натриевые соли уже в момент образования содержат примесь селенита, то  $KIn(SeO_4)_2$  существует до  $\sim 400^\circ$ ,  $NH_4In(SeO_4)_2$  -  $\sim 350^\circ$ ,  $RbIn(SeO_4)_2$  -  $\sim 440^\circ$ ,  $CsIn(SeO_4)_2$  -  $\sim 590^\circ$ . Согласно литературным данным все безводные соли - изоструктурны и принадлежат к тригональной сингонии, поэтому можно констатировать вполне закономерное повышение термической устойчивости от селенатоиндата (Ш) калия к селенатоиндату (Ш) цезия.

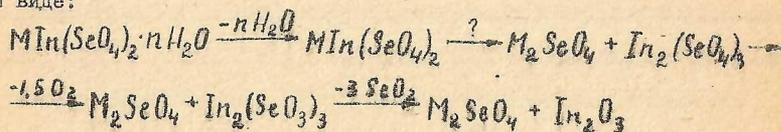
Из этой последовательности несколько выпадает соль аммония, меньшая стойкость которой к нагреванию вызвана началом окислительно-восстановительного взаимодействия между  $NH_4$  и  $SeO_4^{2-}$ , сопровождающегося бурным выделением азота и красно-бурых паров селена. На термогравиграмме этому процессу соответствует экзоэффект при 370°. Конечным продуктом разложения является  $In_2O_3$ .

В отличие от  $NH_4In(SeO_4)_2$  селенатоиндаты щелочных металлов имеют иной механизм последующего разложения. Распад  $MIn(SeO_4)_2$  начинается с отщепления кислорода и переходом час-

ти  $Se^{VI}$  в четырехвалентное состояние, чему на термогравиграмме соответствует плавный наклон кривой убыли массы. На основании данных химического анализа продукта, выделенного на этой стадии разложения, отношение  $M : In : Se^{VI} : Se^{IV}$  составляло 2:2:1:3. По-видимому, этот этап разложения совпадает с распадом  $MIn(SeO_4)_2$  на составные простые селенаты —  $M_2SeO_4$  и  $In_2(SeO_4)_3$ , а затем менее устойчивый селенат индия переходит в селенит. Стадия образования простых селенатов  $M^I$  и  $In$  носит условный характер, поскольку она не фиксировалась на дифференциальной кривой.

Продукты нагревания  $MIn(SeO_4)_2 \cdot nH_2O$  при 620–630° представляют собой смесь  $In_2O_3$  и  $M_2SeO_4$  (с примесью  $SeO_3^{2-}$ ), что подтверждается данными химического и рентгенофазового анализа. Промежуточные стадии образования оксосоединений какого-то определенного состава нашими исследованиями не обнаружены. В интервале температур между областями устойчивости безводных соединений  $MIn(SeO_4)_2$  и их полным распадом не зафиксированы ни эндотермические эффекты, ни перепады на кривой убыли массы.

Общую схему термического распада можно представить в следующем виде:



Глава пятая посвящена изучению строения полученных в системах селенатов индия.

Рентгенофазовым анализом доказано, что средние селенаты индия  $In_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$  (где  $n = 5, 8, 9$ ) представляют собой индивидуальные вещества. На основании данных первичного рентгеноструктурного анализа установлено, что  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной

ячейки  $a = 11,66$  и  $b = 18,36 \text{ \AA}$ , и, возможно, изоструктурен минералу кокимбиту  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ . Спектры ПМР зафиксировали в нем две неэквивалентные протонные системы: молекулы воды с большей подвижностью протонов и жестко связанные в кристаллической решетке соединения (с отношением 3:6). Эти данные согласуются с результатами структурного исследования кокимбита, в котором также обнаружены два различных по природе типа воды в том же отношении: координированная металлом и "свободная", размещающаяся в обширных каналах, возникающих между отдельными фрагментами структуры.

В отличие от нонагидрата селената индия пентагидрат содержит только жестко связанные молекулы воды. Эти данные хорошо коррелируют с результатами структурной расшифровки  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ , принадлежащего к триклинной сингонии:  $a = 11,09$ ;  $b = 11,70$ ;  $c = 5,81 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 88^\circ 19$ ;  $\beta = 79^\circ 20$ ;  $\gamma = 88^\circ 30$ ;  $Z = 2$ ; пр. гр.  $P \bar{1}$ . Элементарная ячейка содержит три независимых атома индия в октаэдрической координации и три неэквивалентные группы  $SeO_4$ , имеющие, как обычно, тетраэдрическую конфигурацию (рис. 3). Все молекулы воды координированы атомом металла, причем два иона  $In^{3+}$  имеют в своем окружении по две молекулы воды в транс-положении, а один - по три молекулы в цис-положении.

Основу кристаллической постройки  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$  составляют параллельные (100), гофрированные слои-сетки, построенные из дискретных  $In$ -октаэдров, связанных между собой мостиковыми тетраэдрами  $SeO_4$  через общие кислородные вершины. Одна треть  $SeO_4$ -тетраэдров координирована с тремя, а две трети - с двумя атомами индия.

Соседние  $In-Se$ -сетки трансляционно идентичны; между ними остается свободное пространство того же зигзагообразного профиля.

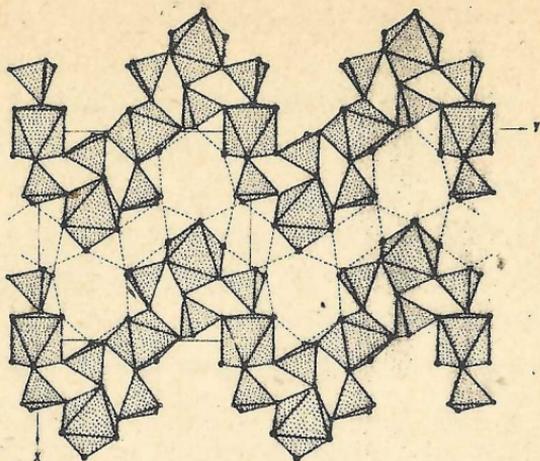


Рис. 3. Структура  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$  в проекции на плоскость (001); штрих-линиями обозначены возможные водородные связи.

При этом концевые атомы кислорода селенатных групп одного слоя сближаются со свободными  $H_2O$ -вершинами  $In$ -октаэдров соседних слоев, обеспечивая тем самым возможность формирования достаточно прочных водородных связей, цементирующих всю структуру. Хотя на данном этапе расшифровки непосредственно не определены позиции атомов  $H$ , анализ межатомных расстояний  $H_2O-O$  позволяет выделить в  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$  наиболее вероятную систему водородных связей, изображенную на рис. 3 пунктиром. Соответствующие кратчайшие контакты показывают, что водородные связи возможны не

только между соседними слоями, но и в пределах самой  $In-Se$ -сетки.

На участие воды пента- и гексагидратов селенатов индия в образовании водородных связей указывают и широкие размытые полосы на ИК спектрах в области  $3000-3600\text{ см}^{-1}$ .

При исследовании систем  $M_2SeO_4-In_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$  (где  $M = K, NH_4, Rb$ ) оказалось, что в избытке селената  $M^I$  двойные соли гидролизуются с образованием изоструктурных между собой фаз переменного состава, которым на основании данных химического анализа была присвоена формула  $M_x In(OH)_{x-1}(SeO_4)_2 \cdot nH_2O$ . ИК спектры подтвердили предположение об образовании гидроксоослей. Полосы деформационных колебаний  $\delta(In-OH)$  обнаружены при  $540-585\text{ см}^{-1}$  и  $1120-1180\text{ см}^{-1}$ . Деутерирование гидроксоиндата калия привело к низкочастотному смещению полосы  $\delta(In-OH)$ , что однозначно доказывает существование гидроксильной группы в соединении.

Спектры люминесценции  $Rb_2InOH(SeO_4)_2 \cdot H_2O$ , активированного  $Eu^{3+}$ , дают информацию о положении  $In^{3+}$  в решетке этой фазы. Три излучательных уровня  ${}^5D_0, {}^5D_1, {}^5D_2$ , достаточно характерные для  $Eu^{3+}$ , отражают невысокую симметрию его положения в матрице. Симметрия центра свечения  $Eu^{3+}$  в ней заведомо ниже кубической, предположительно  $C_{3v}$ : для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  четко наблюдается три линии.

Ди- и триселенатоиндаты (III) одновалентных катионов следует считать типичными комплексными соединениями, в которых селенатогруппа прочно координируется индием. Косвенно это находит подтверждение в ИК спектрах. Понижение симметрии  $SeO_4^{2-}$  от идеальной  $T_d$  проявляется в ИК спектрах всех соединений. Вследствие снятия вырождения происходит расщепление полосы трижды вырожденных антисимметричных валентных колебаний в области  $\sim 810-950\text{ см}^{-1}$ .

Полоса симметричных валентных колебаний, запрещенная в ИК спектре  $SeO_4^{2-}$ -иона, становится активной ( $735\text{ см}^{-1}$ ). Полосы деформационных колебаний селенатогрупп проявляются в области  $405\text{--}490\text{ см}^{-1}$ . При этом наблюдается слабое повышение частот, соответствующих  $\nu_4(F_2)$  и  $\nu_3(F_2)$ , при переходе от натриевого соединения к цезиевому.

Поскольку во всех диселенатоиндатах (III) одновалентных катионов  $SeO_4$ -группы выполняли роль мостиков между  $In$ -октаэдрами, то, очевидно, можно предположить, что такую же функцию несут  $SeO_4$ -группы и в триселенатоиндате (III) натрия. Этот вывод вытекает из сопоставления положения, формы и интенсивности характеристических полос селенатогрупп.

Колебания  $\delta(H_2O)$  во всех спектрах кристаллогидратов проявляются в виде симметричных, довольно интенсивных полос в области  $1610\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ . Полосы, отвечающие  $\nu(H_2O)$ , имеют более сложный характер. Их ширина постепенно уменьшается от  $NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$  к  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в соответствии с уменьшением количества воды в соединениях и ослаблением в них водородных связей.

Получение диселенатоиндатов одновалентных катионов в монокристаллическом состоянии было затруднено из-за способности их к двойникованию и склонности селенатных растворов индия к образованию пересыщенных растворов, в которых наблюдается спонтанное зародышеобразование кристаллов. Наши попытки избавиться от этого эффекта снижением растворимости соединений путем добавления другого растворителя - спирта, ацетона, или применением методики медленного охлаждения не привели к желаемому результату. Только после очень медленного испарения исходных растворов - в течение 3-4 недель - удалось вырастить монокристаллы диселенатоиндатов (III)  $Na$ ,  $NH_4$  и  $Cs$ , пригодных для рентгеновской съемки.

Перечисленные соединения принадлежат к трем структурным типам (литературные и наши данные).  $NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$  представляет собой соединение триклинной сингонии ( $a = 7,189$ ;  $b = 12,693$ ;  $c = 7,188 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 93,17^\circ$ ;  $\beta = 106,83^\circ$ ;  $\gamma = 93,13^\circ$ ;  $z = 2$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ).  $NH_4In(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  образует моноклинные кристаллы ( $a = 10,728$ ;  $b = 9,434$ ;  $c = 11,086 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 101,58^\circ$ ;  $z = 4$ , пр. гр.  $P2_1/B$ ). Параметры элементарных ячеек  $KIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  и  $RbIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  рассчитаны из порошкограмм с учетом их изо-структурности с  $NH_4In(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $KIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ :  $a = 10,698$ ;  $b = 9,435$ ;  $c = 11,025 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 102,18^\circ$ ;  $RbIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ :  $a = 10,726$ ;  $b = 9,438$ ;  $c = 11,047 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 102,32^\circ$ ).  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$  кристаллизуется также в моноклинной сингонии, но в другой пространственной группе ( $a = 9,439$ ;  $b = 7,159$ ;  $c = 14,84 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 105,03^\circ$ ;  $z = 4$ , пр. гр.  $B2/b$ ).

В главе шестой обсуждены основные результаты работы.

Растворимость двойного селената индия (рис. 1) понижается при переходе от соединений натрия к соединению цезия. В том же направлении происходит повышение термической устойчивости (рис. 2). Наблюдаемую закономерность в изменении свойств можно связать с кристаллохимическими особенностями селенатоиндатов одновалентных катионов (таблица 1).

Молекулы воды в кристаллогидратах диселенатоиндатов (III) щелочных металлов и аммония различаются своим структурным положением. Наиболее прочное положение занимают те из них, которые связаны с высоковалентным катионом -  $In^{3+}$ . Это достаточно стабильные участки решетки. Молекулы воды, входящие в координацию только одновалентного катиона - являются наиболее слабым местом структуры. И именно с этих ослабленных участков и должно начинаться разрушение структуры в целом.

Таблица I

Некоторые структурные особенности гидратированных селенатов индия и одновалентных катионов

Соединения	Тип $In-SeO_4$ радикала	Число $H_2O$ , координированных с $In$	Число $H_2O$ , не связанных с $In$	Число концевых атомов $O$ в $SeO_4$ группах
$CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$	цепь	2	-	2
$MIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ( $M=K, NH_4, Rb$ )	слой	2	2	2
$NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	остров	4	2	3
$CsIn(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	-	6	6	4

В ряду селенатоиндатов  $Na-K-NH_4-Rb-Cs$  (таблица I) только дигидрат не содержит воды второго типа: все молекулы воды в нем связаны с атомом  $In$ . Поэтому постройка  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$  является наиболее прочной и труднее всего поддается разрушению под действием температуры или растворителя.

В структурах  $MIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $M = K, NH_4, Rb$ ) и  $NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$  число не связанных с  $In$  молекул воды одинаково и равно 2. Однако в кристаллической решетке гексагидрата диселенатоиндата натрия наиболее прочные фрагменты структуры ( $In-SeO_4$ -радикалы) носят островной характер, что облегчает диссоциацию вещества. В тетрагидратах диселенатоиндатов (III) калия, аммония и рубидия индий-селенатный радикал представляет собой менее мобильное образование - это бесконечный в двух измерениях слой, построенный из  $In$ -октаэдров и  $Se$ -тетраэдров. Кроме того, в ячейке тетрагидратов число концевых атомов кислорода селенатных групп - наиболее напряженных точек решетки - мень-

ше, чем в ячейке гексагидрата диселенатоиндата натрия (2 и 3 соответственно), что способствует более легкому достижению локального баланса валентностей, а, следовательно, повышает стабильность структурного типа.

Соединения  $MIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (где  $M = K, NH_4, Rb$ ) изоструктурны, поэтому их устойчивость не определяется структурными особенностями соединений, а изменяется закономерно по ряду  $Rb-NH_4-K$  в соответствии с уменьшением ионного радиуса этих элементов.

И, наконец, если распространить подобный подход на  $Cs, In$ -квасцы, то их кристаллическая структура окажется наименее устойчивой. Действительно, дегидратация  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$  начинается при  $110^\circ$  и сопровождается переходом в уже рассмотренный дигидрат.

Кроме того, в главе сопоставлены основные результаты работы с имеющимся в литературе материалом по селенатам и сульфатам трехвалентных элементов.

### ВЫВОДЫ

1. При изучении систем  $M_2SeO_4-In_2(SeO_4)_3-H_2O$  ( $20^\circ$ ), где  $M = H, Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$ , выявлен механизм взаимодействия (или отсутствия взаимодействия в случае системы с  $Li_2SeO_4$ ) исходных компонентов с образованием одиннадцати новых соединений.

2. Впервые установлен состав селенатов индия:  $In_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 5, 8, 9$ ),  $nH_2SeO_4 \cdot In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  ( $n = 1, 2$ ),  $NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_3In(SeO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ,  $MIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $M = K, NH_4, Rb$ ),  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ; определены концентрационные области их существования.

3. Методом ИК спектроскопии доказано образование основных солей - фаз переменного состава  $M_x In(OH)_{x-1}(SeO_4)_2 \cdot n H_2O$ , выделяющихся при гидролизе  $MIn(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (K, NH<sub>4</sub>, Rb) в избытке селената одновалентного катиона.

4. Установлено, что растворимость селенатов индия в растворах  $M_2 SeO_4$  уменьшается по ряду одновалентных катионов от H-Li-Na-NH<sub>4</sub>-K-Rb-Cs.

5. Показано, что термическая устойчивость гидратированных селенатоиндатов щелочных металлов и аммония увеличивается по ряду Na-K-NH<sub>4</sub>-Rb-Cs.

6. В процессе дегидратации  $MIn(SeO_4)_2 \cdot n H_2O$  получены безводные двойные соли -  $MIn(SeO_4)_2$ , устойчивость которых возрастает последовательно от NH<sub>4</sub>-K-Rb-Cs. В отличие от них,  $NaIn(SeO_4)_2$  и  $Na_3In(SeO_4)_3$  уже в момент образования содержат примесь  $SeO_3^{2-}$ .

7. Методом ПМР установлен различный характер вхождения воды в пента- и нонагидраты селенатов индия: в  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$  все молекулы воды координированы индием, в  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  зафиксировано два типа воды, слабо- и жесткосвязанные в структуре.

8. На основании спектров люминесценции показано, что  $In^{3+}$  в решетке продуктов гидролиза имеет достаточно низкую симметрию (не выше  $C_{3v}$ ).

9. Расшифрована структура  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ .

10. Выращены монокристаллы  $NaIn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4In(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CsIn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

11. Установлена корреляция между строением диселенатоиндатов (III) и их растворимостью и термической устойчивостью.

12. Сопоставлены кристаллохимические особенности и свойства

селенатов и сульфатов индия, проведено сравнение особенностей строения и свойств их и соответствующих соединений других трехвалентных элементов - соседей индия по III группе периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Дейчман Э.Н., Тананаев И.В., Кадошникова Н.В. Синтез и некоторые свойства селената индия, - Ж. неорган химии, 1972, т. 17, № 1, с. 34-36.
2. Дейчман Э.Н., Тананаев И.В., Кадошникова Н.В. Система  $H_2SeO_4 - In_2(SeO_4)_3 - H_2O$  при 20°C, - Ж. неорган химии, 1972, т. 17, № 1, с. 222-225.
3. Дейчман Э.Н., Тананаев И.В., Кадошникова Н.В. Изучение селенатоиндатов натрия, - Ж. неорган. химии, 1973, т. 18, № 8, с. 2085-2088.
4. Кадошникова Н.В., Дейчман Э.Н., Тананаев И.В., Харитонов Ю.Я. О селенатоиндатах калия, - Ж. неорган химии, 1975, т. 20, № 8, с. 2066-2070.
5. Кадошникова Н.В., Дейчман Э.Н., Тананаев И.В. Селенатоиндаты рубидия, - Ж. неорган химии, 1977, т. 22, № 4, с. 924-927.
6. Кадошникова Н.В., Дейчман Э.Н., Тананаев И.В. Селенатоиндаты цезия, - Ж. неорган химии, 1977, т. 22, № 3, с. 675-678.
7. Кадошникова Н.В., Захаров В.М., Рогович В.И. Синтез и люминесцентные свойства селенатоиндатов цезия, активированных европием, - Химия твердого тела. Межвузовский сб., 1977, вып. I, Свердловск, изд. Уральск. пед. ин-та, с. 107-110.
8. Солдатов Е.Н., Кузьмин Э.А., Кадошникова Н.В. Синтез и кристаллическая структура  $NH_4In(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , - Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 2, с. 362-365.

9. Кадошникова Н.В., Захаров В.М., Шульгин Б.В. Синтез и люминесцентные свойства селенатоиндатов рубидия, - Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 5, с. 964-966.
10. Кадошникова Н.В., Шумяцкая Н.Г., Тананаев И.В. Получение и кристаллическая структура  $In_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ , - Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 1, с. 116-118.
11. Кадошникова Н.В., Тананаев И.В. Исследование кристаллогидратов селенатов индия методом протонного магнитного резонанса, - Тез. докл. Всесоюзного симпозиума "Радиоспектроскопические методы исследования неорганических и координационных соединений", г. Краснодар, 1978, с. 74.