



---

**Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции  
и ордена Трудового Красного знамени  
Государственный университет имени М.В. Ломоносова**

---

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

## Курсовая работа

**Рентгенографические исследования фаз, полученных  
в комплексных йодатно-боратно-фосфатных системах**

---

Выполнила студентка 314 группы

Карамышева Алина Сергеевна

---

Научный руководитель:  
Доцент, доктор химических наук,  
профессор  
Е.Л. Белоконева

Рецензент:  
Ассистент, канд.химических наук  
О.А. Гурбанова

Москва  
2015

# **ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение
2. Краткие сведения по минералогии боратов, фосфатов, йодатов
3. Краткие сведения о методе гидротермального синтеза новых соединений
  - 3.1. Общие подходы и влияние минерализаторов
  - 3.2. Оборудование
4. Методы исследования полученных кристаллов
  - 4.1. Порошковая рентгенография
  - 4.2. Монокристалльная рентгенография
5. Характеристики полученных образцов
6. Синтетические йодаты и особенности их кристаллохимии
7. Выводы
8. Используемая литература

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Данная курсовая работа посвящена изучению и рентгенографическому исследованию фаз, полученных методом гидротермального синтеза в боратных, фосфатных и йодатных системах. При этом основной целью было исследование йодатов. Гидротермальный метод синтеза минералов позволяет воспроизводить в лабораторных условиях процессы минералообразования, которые близки к природным. Это позволяет получать синтетические аналоги природных минералов и новые неизвестные соединения, интересных для дальнейшего изучения и практического использования.

Представители синтетических йодатов известны для всех щелочных металлов и аммония, для многих двухвалентных катионов ( $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ), для трехвалентных редкоземельных ионов и  $\text{Fe}^{+3}$ , а также четырехвалентных  $\text{Zr}^{+4}$   $\text{Ce}^{+4}$ . Йодаты углубленно в последние годы изучаются, так как представляют особый интерес для практического использования, обусловленный их зонтичным строением, что определяет возможность проявления кристаллами пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств. Поиск новых перспективных соединений на сочетание в одном кристалле различных структурных фрагментов, которые могут внести свой вклад в ожидаемую полярность и свойства. Перспективным является сочетание йодатных группировок с тяжелыми легко поляризуемыми элементами свинца или висмута, а также с редкоземельными элементами

На сегодняшний день изучены йодаты, которые были получены как сопутствующие фазы в наших опытах при гидротермальной кристаллизации редкоземельных и щелочноземельных боратов и фосфатов. Вследствие этого в работе рассмотрены кратко минералогические особенности соединений двух данных классов.

Цель работы состояла в ознакомлении с имеющимися данными по йодатам, полученными ранее в наших опытах, а также в отборе кристаллов, полученных в комплексных боратно-фосфатно-йодатных системах, в проведении их порошковой и монокристалльной диагностики для выявления известных и новых фаз, с использованием баз данных и в анализе кристаллохимии йодатов на основе новых данных по их структурам.

Выражаю благодарность ведущему научному сотруднику д.г.-м.н. Дмитровой О.В. за предоставленные кристаллы для исследования, за помощь в выполнении работы н.с. Ксенофонтову Д.А. и доценту Зубковой Н.В. в обработке данных дифрактометрии и доценту Н.А.Зубковой за помощь в проведении монокристалльных измерений. Особую благодарность за внимание, руководство и помощь в написании работы научному руководителю доценту д.х.н. проф. Белоконевой Е.Л.

## 2.Краткие сведения по минералогии боратов, фосфатов, йодатов

### **Бораты.**

Бораты представляю собой соли борных кислот. Наиболее важной из них является ортоборная кислота, встречающаяся в земной коре в виде некоторых минералов. Для боратов, которые кристаллизуются при высоких температурах, характерна тройная координация бора. Понижение температуры обуславливает переход к четверной координации. Главными добавочными катионами в составе боратов являются Fe, Mn, Al, Be, Sn, Sr, K, Li, Ti и группа NH<sub>4</sub>. Бораты бывают преимущественно моноклинными или ромбическими, что обуславливает их сложных состав и структуру. В природе бораты встречаются, как правило, в виде радиальнолучистых, волокнистых, зернистых и плотных агрегатов. Их кристаллические структуры весьма разнообразны и, как правило, сочетают как треугольники, так и тетраэдры в анионных радикалах. Бораты демонстрируют наибольшее разнообразие радикалов в сравнении с другими классами соединений – силикатами, фосфатами, сульфатами, нитратами и др. [1]

### **Фосфаты.**

Минералы этого класса - соли фосфорной кислоты. В их состав входит фосфор в его высшем валентном состоянии P<sup>+5</sup>, связываясь с кислородом и образуя комплексный анион [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>. В соответствии с их общим химизмом и количеством главных катионов формулы фосфатов сводятся к двум типам: A<sub>m</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>p</sub>Z<sub>q</sub> • xH<sub>2</sub>O и A<sub>m</sub> B<sub>n</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>p</sub> Z<sub>q</sub> • x H<sub>2</sub>O. Главными катионами в фосфатах являются Al, Fe, Mn, Ca, Zn, Cu и Pb. Фосфаты - типично гетеродесмические соединения. Группы [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> тетраэдрические, в структурах минералов они занимают изолированное положение. Фосфаты и родственные им минералы – сложные по составу соединения. Для них характерен широкий изоморфизм. [1]

### **Йодаты.**

Йод является типично рассеянный элемент: в магматических условиях он не концентрируется в заметных количествах. Его высокие концентрации более вероятны при гидротермальном процессе, в ходе которого тяжелые металлы, могут вызвать осаждение этого элемента. Гидротермальный метод позволяет создать условия, приближенные по

температурам, давлениям и составу растворов к генезису йодатов, и получать как уже известные, так и новые соединения.[1]

Йодаты относятся к соединениям с пирамидальными или зонтичными строительными группировками  $MO_3$ , наряду с арсенитами, селенитами и теллуритами, в которых все М-полуметаллы находятся в пятивалентном состоянии в вершине пирамиды. В пирамидах ионы кислорода находятся на кратчайшем расстоянии от атома йода.

Положение в вершине пирамиды с тремя кратчайшими связями с атомами кислорода, находящимися по одну сторону от атома, позволяет разместить неподеленные электронные пары иона йода по другую сторону, т.е. создать полярное расположение электронной плотности. Это определяет интерес к синтезу йодатов, среди которых могут быть получены кристаллы с пиро-, сегнето-, нелинейно-оптическими и пьезоэлектрическими свойствами. Йодаты достаточно редки, но, тем не менее, они встречаются в природе и насчитываются около десятка представителей.

Минералы йодаты, безводные, водные и с дополнительными анионами известны для катионов кальция, свинца и меди. Синтетические йодаты известны практически для всех щелочных металлов и аммония; для многих двухвалентных катионов, таких как бериллий, магний, кальций, барий, кобальт, медь, цинк, кадмий, свинец; для трехвалентных редкоземельных ионов и железа, а так же четырехвалентных циркония и церия.[2]

В природных процессах значительное количество йода концентрируется в месторождениях нитратов, поэтому в качестве минерализаторов и солей тяжелых элементов использовались азотные соединения. Йод имеет относительно низкие стандартные потенциалы восстановления и легко переходит из одной валентности в другую как в щелочных, так и в кислых средах. Таким образом, склонность йода образовывать соединения в различных валентностях в зависимости от значения рН и Eh среды обуславливает их ведущую роль в минералообразовании.[3]

## **3.Краткие сведения о методе гидротермального синтеза новых соединений**

### **3.1. Общие принципы и влияние минерализаторов**

Термин «гидротермальный» имеет геологическое происхождение. К минералам гидротермального происхождения относятся минералы, образовавшиеся в постмагматическую стадию минералообразования в присутствии воды при повышенных температурах и давлениях. Гидротермальный синтез это метод получения различных неорганических соединений за счет химической реакции в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$  и давлениях 1 атм. Данный метод базируется на способности воды при повышенных температурах и давлениях (гидротермальные растворы) растворять практически нерастворимые при обычных условиях неорганические соединения. Помимо воды в качестве растворителя могут применяться и водные растворы некоторых кислот, оснований, солей – так называемых «минерализаторов», повышающих растворимость исходных соединений. В качестве минерализаторов используют галогениды, карбонаты, фосфаты и нитраты щелочных металлов. Рост кристаллов из водных растворов происходит при достижении концентрации пересыщения, при этом из раствора осаждается растворенное вещество. Концентрация пересыщения достигается разными путями. Основными являются три:

- 1) Снижение температуры водных растворов
- 2) Испарение растворителя
- 3) Тепловая конвекция раствора

В нашем случае изучаемые кристаллы были получены гидротермальным методом. [4] Традиционная схема проведения процесса гидротермального синтеза заключается в нагревании смеси исходных компонентов при заданной температуре и давлении. Перешедшие в раствор компоненты реагируют между собой с образованием нового соединения, являющегося, как правило, термодинамически более стабильным, чем исходные:  $A+B > C$ . Тем не менее, в гидротермальных условиях часто формируются метастабильные продукты (M), устойчивость которых в данных условиях несколько меньше, по сравнению с устойчивостью стабильной фазы. Взаимодействие исходных компонентов в этом случае протекает по схеме:  $M < A+B > C$ . Изменение температуры, давления, рН среды или варьирования растворителя позволяет в ряде случаев эффективно управлять параметрами данного

взаимодействия и получать в качестве конечных продуктов преимущественно стабильные фазы.

Таким образом, сущность гидротермального метода синтеза кристаллов состоит в создании условий (за счет высоких температур, давлений и добавления минерализатора), позволяющих перевести в растворимое состояние вещества, обеспечив необходимое пересыщение раствора и кристаллизацию нового вещества. Величиной пересыщения можно управлять, изменяя параметры системы, определяющие растворимость исследуемого вещества (температуру, давление, тип и концентрацию минерализатора), а так же перепад температур между зоной растворения и зоной роста.

Гидротермальный метод позволяет получать при низких температурах кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления, а также соединений, получение которых невозможно другими методами. [4]

### **3.2.Оборудование**

#### **Устройство печи.**

В ходе эксперимента использовалась установка с печью сопротивления, которая представляет собой огнеупорную трубу с намотанным на нее нихромовым ленточным нагревателем, отделенным от корпуса печи слоем асбеста. Печь рассчитана на температуру не выше 700° С. Температура регулировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая выводилась на потенциометр РИФ-101. [4]

#### **Устройство автоклава.**

Автоклавы, или сосуды высокого давления, в которых происходит кристаллизация, должны удовлетворять ряду требований:

- 1) выдерживать одновременно высокие температуры и давления в течение длительного времени
- 2) быть удобным и безопасным в эксплуатации и достаточно простым в изготовлении.
- 3) материал автоклава должен быть инертным по отношению к растворителям.

Автоклав представляет собой толстостенный стальной цилиндр с внешней упорной гайкой и сменной футеровкой. Синтез требует специальных мер защиты стенок автоклава от коррозии, вызываемой большинством растворов.

Для предотвращения загрязнений кристаллизационной среды применялись специальные защитные вкладыши – футеровки. В качестве материала для их изготовления использовался фторопласт. [4]

Коэффициент заполнения автоклава выбрали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Для достижения нужного давления в автоклаве, объем раствора рассчитывался по таблицам Кеннеди, определяющим зависимость от коэффициента заполнения автоклава при

данной температуре. Изученные в данной работе кристаллы были получены в лаборатории гидротермального синтеза О.В.Димитровой и А.С. Волковым в сложных боратных и фосфатных системах, при этом были созданы условия, аналогичные природным. В природных процессах значительное количество йода концентрируется в месторождениях нитратов, поэтому в качестве минерализаторов и солей тяжелых элементов, как уже упоминалось, использовались азотные соединения.

Эксперименты по получению кристаллов йодатов в многокомпонентных гидротермальных системах проводились при температурах 220-280° С и давлениях 70-100 атм. Весовое соотношение компонентов менялось от 1 до 3, а концентрация минерализаторов не превышала 20%. Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний - возможностями аппаратуры. Время воздействия между ингредиентами 18-20 суток, необходимо для полного завершения реакции. [2]

В составы систем брались за исходные компоненты окислы щелочных металлов  $MeO(Li, Na, K, Cs)$ , окислы тяжелых металлов  $MeO_2(Me_2O_3)$  (Pb, Ba, Bi, REE), а так же борный ангидрид  $B_2O_5$  и соли содержащие фосфатную и йодатную компоненты:  $K_3PO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $KIO_3$ ,  $LiIO_3$ . В системах присутствовали минерализаторы: ионы  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Исходные компоненты в опытах варьировались по своему составу и соотношению.



## **4. Методы исследований полученных кристаллов**

Основным методом в наших исследованиях был рентгенодифракционный.

По типу объектов, используемых в эксперименте, рентгенографические методы сбора дифракционных данных принято разделять на порошковые и монокристалльные.

### **4.1. Порошковая рентгенография**

С использованием порошковых методов обычно удается получить менее полную структурную характеристику минерала. Вместе с тем, при отсутствии достаточно крупных и качественных монокристаллов, именно порошковые методы оказываются чрезвычайно полезными для структурных исследований кристаллов. При их использовании удается провести идентификацию фаз, причем уловить примеси, содержания которых не превышают 3-5%.

Зная зависимость параметров элементарной ячейки от присутствия отдельных компонентов, можно оценить состав твердого раствора. При надежном определении пространственной группы порошковые данные позволяют с высокой точностью рассчитать параметры элементарной ячейки. Характер изменения параметров ячейки в зависимости от состава, температуры и давления способствуют расширению научных представлений о химической связи между атомами и выявлению фазовых переходов.

#### **Устройство порошкового дифрактометра.**

Существует два вида регистрации порошковых рентгенограмм: фотометодом в камере Дебая - Шеррера и в дифрактометре. Для наших целей мы используем порошковый дифрактометр ДРОН УМ – 1. В основе работы дифрактометра лежит получение полной или частичной рентгенограммы путем сканирования образца по углу  $\theta$  между плоскостью образца и первичным пучком. При этом для регистрации интенсивности дифрагированного луча счетчик должен повернуться на угол  $2\theta$  по отношению к первичному пучку. Современные дифрактометры позволяют получать порошковую рентгенограмму в интервале углов от  $6-8^\circ$  до  $140-160^\circ$  с минимальным шагом  $0,01-0,005^\circ$ .

Задача расчета межплоскостных расстояний и оценки интенсивностей рефлексов, отраженных от определенных атомных плоскостей в кристалле, при съемке в дифрактометре решается сканирование дифрагированных лучей при изменении угла  $\theta^\circ$ .

Рентгенографическая схема дифрактометра содержит две системы щелей, одна из которых формирует пучок рентгеновских лучей, попадающих на образец, а другая коллимирует

дифрагированные лучи, направленные в счетчик. От правильного выбора щелей и связанного с ним режима съемки существенно зависит вид дифрактограммы: разрешение пиков, высота максимумов, отношение интенсивностей пика и фона и т.д.

Вертикальная расходимость первичного пучка определяется высотой ограничивающей щели и расстоянием между пластинками в щели Соллера, которая так же устанавливается перед образцом.

### **Отбор кристаллов и съемка порошковых дифрактограмм.**

Отбор кристаллических фаз проводился с использованием бинокулярного микроскопа с увеличением  $\times 32$ . Кристаллы выделялись по внешнему виду (цвет, прозрачность, качество) и морфологическому облику: в некоторых опытах выделялась одна фаза помимо шихты, в других две и даже три фазы. Для каждой разновидности отобранных фаз проводились съемки дифрактограмм.

Для снятия рентгеновского спектра отобранных фаз порошковым методом, необходимо растереть кристаллы в ступке до мелкого порошка (оптимальный размер частиц  $\sim 0,001 - 0,0001$  мм). В ступку добавляют ацетон и продолжают растереть, после чего аккуратно по всей поверхности кюветы (диаметр 25 мм) наносят приготовленную смесь с растертыми кристаллами и ожидают полного испарения ацетона, чтобы на поверхности плоской кюветы образовался тонкий слой мелкодисперсного порошкового препарата. Для съемки дифрактограмм использовался дифрактометр ДРОН УМ – 1. Кювета с приготовленным образцом помещалась в дифрактометр, и счетчик выставлялся на нужный начальный угол. При этом контролировалось соответствие углов  $\theta$  (угол счетчика) и  $w$  (угол образца). С помощью штифта задаем движение счетчика (и соответственно половинное движение образца). Оно отвечало  $2^\circ$  в минуту. Затем закрываем защитный кожух дифрактометра и включаем его в сеть, а затем задействуем высоковольтный блок. Использовалось излучение  $Co$ , при режиме съемки 35 кВ – 20 мА, в качестве фильтра использовалась Fe – фольга. Рентгенограммы для фазовой диагностики снимались в интервале углов  $2\theta$  от 6 до  $50^\circ$ . Для автоматического (компьютерного РС 486) управления процессом съемки использовался комплекс программ GLRDIF.exe. [5]

На экран выводился ход измерений рентгеновского спектра для контроля его качества и работы прибора в целом.

По окончании работ файл, содержащий данные спектра, сохранялся в формате .rsx (картина спектра) и .mid. Затем последний файл копировали в папку XRAY, где находится программа spectr.exe. Эта программа позволяет провести определение угла отражения через нахождение максимума пика, а затем его интенсивности через подборку кривой, обтягивающей пик. В результате создается файл .lst, содержащий таблицу углов, межплоскостных расстояний

и оцененных интегральных интенсивностей отражений, приведенных к единой шкале относительно максимального пика с величиной 100 единиц.

### **Фазовая диагностика на основе базы данных *PDF* .**

В процессе работы удалось получить спектры для большинства опытов.

Для выполнения диагностики с использованием спектров баз данных, содержащей неорганические соединения и минералы, проводилось сравнение спектров с величинами  $d$  (межплоскостных расстояний) из баз данных и полученного спектра. Результаты работы приведены в Таблице 1.

### **4.2. Монокристалльная рентгенография**

Современные структурные исследования, задачами которых является определение координат атомов в элементарной ячейке, базируется на индивидуальной регистрации дифракционных отражений от каждой системы атомных плоскостей. Для этой цели стали использовать автоматические четырехкружные монокристалльные дифрактометры. Съемка кристалла в таких приборах разбивается на три этапа:

- 1) Определение ориентации осей элементарной ячейки по отношению к координатной системе дифрактометра
- 2) Определение параметров элементарной ячейки
- 3) Определение интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов.

В дифрактометре используется монохроматическое излучение, получаемое путем отражения первичного пучка от кристалла-монохроматора. Интенсивности всех отражений в монокристалльных и порошковых дифрактометрах измеряются счетчиком (детектором), поворот которого осуществляется в экваториальной плоскости. Это означает, что каждая система атомных плоскостей последовательно должна выводиться в вертикальное положение, при котором нормаль к ней, первичный пучок и дифрагированный луч будут лежать в одной плоскости. Эта экваториальная плоскость иначе называется плоскостью дифракции.

Последовательный вывод каждой системы плоскостей в отражающее положение достигается поворотом кристалла вдоль трех взаимно перпендикулярных осей. Для этого служит так называемый гониостат, на котором находится гониометрическая головка с исследуемым кристаллом. [5]

## **Отбор и съемка монокристаллов для определения параметров ячеек фаз.**

Монокристалльный метод нами использовался в тех случаях, когда мы не могли провести съемку порошковым методом из-за малого количества кристаллов или по результатам съемки мы не могли однозначно определить фазу. Нами отбирались зерна, отличающиеся хорошим качеством визуально. Размер кристаллов составлял  $\sim 0,05 - 0,1$  мм. Кристалл наклеивался на конец стеклянного капилляра клеем БФ2, который находится в стандартном металлическом держателе. Съемка кристалла проводилась на новом дифрактометре «Xcalibur» с координатным CCD- детектором. Образец помещался на держатель в гониометрическую головку в гониометр дифрактометра. Использовалось жесткое Mo-излучение, и при высоких режимах высоковольтного устройства и трубки имелась возможность получать дифракционные картины от очень маленьких кристаллов. Результаты обрабатываются в программе «CrysAlis», что позволяет установить симметрию кристаллов и размер осей выбираемой ячейки. Полученные на приборе величины далее анализировались поиском в монокристалльной базе данных ICSD соединений с близкими параметрами и подходящих к нашим системам составами.

**Таблица 1.** Описание и результаты диагностики полученных в опытах кристаллов

№	Диагностика образцов: d/n, параметры ячеек, Å, °	Описание опыта
<b>7633</b> <u>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></u> Пр.гр.: <i>Kyб.</i> <i>Fm3m</i> a=7,512	a=7,502 b=7,55 c=7,50 α=90 β=90 γ=90	Кристаллов мало, бесцветные, прозрачные, замутнены, чуть бежевые. Сrostки изометричные и удлиненные с головками. Хрупкие
<b>7679</b> <u>Dy(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u> <u>α-Sm(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u> Пр.гр.: <i>P12<sub>1</sub>/a<sub>1</sub></i> a=13,48 b=8,515 c=7,182 β =99,82	a=7,087 b=8,510 c=13,374 β =99,76	В белой шихте большое количество прозрачных бело-желтых кристаллов в форме призм
<b>7689</b> <u>BiI<sub>3</sub></u> Пр.гр.: <i>R-3</i> a=7,516 c=20,718	d/n BiI <sub>3</sub> 7-269	Плохие, непрозрачные, бурые кристаллы. Есть “таблетки” бурого цвета с гранями ,на таблетках наросты бордовых кристаллов
<b>а)7694</b> 1)Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Пр.гр. <i>Pccn</i> a=5.600 b=16.700 c=6.090 2) <u>КН(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></u> <u>(KIO<sub>3</sub>•HIO<sub>3</sub>)</u> Пр.гр.: <i>P12<sub>1</sub>/b<sub>1</sub></i> a=8,626 b=7,747 c=10,583 γ =112,2 3) <u>КEu(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub></u> Пр.гр.  a=10,357 b=8,961 c=11,196 β=106,0	1)ромбический a=5,600 b=6,095 c=16,754 2) a=8,619 b=7,454 c=10,631 β =112,3 3) a=10,396 b=8,986 c=11,218 β=106,47	1) Бесцветные, прозрачные, кристаллы в форме ромбов. 2) Прозрачные удлиненные призматические кристаллы 3) Единичные бледно-сиреневые хорошо оgranенные
<b>7696</b> <u>Er(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u> Пр.гр. : <i>P 21/n</i> a=8,688	a=8,711 b=5,981 c=14,948 β=96,95	Прозрачные светло-желтые кристаллы, монофазный опыт, призматической формы, крупные, пластинки, сrostки

b=5,954 c=14,960 $\beta=97,0$		
<b>7745</b> <u>NaBa<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u> Пр.гр.: <i>Ia3d</i> a=15,807	29-1470 d\n Tb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O ? Параметры a=15,81 кубич. Состав?	Прозрачные, бесцветные кристаллы. Дают сростки, призмы. Довольно хрупкие
<b>7763</b> 1) <u>Li<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub></u> Пр.гр.: <i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i> a=6,8455 c=14,551  2) <u>Va(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O</u> Пр.гр.: <i>I12\ a<sub>1</sub></i> Параметры a=9,921 b=9,044 c=7,984 $\beta=92,1$	d/n 1) Li <sub>3</sub> B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> 44-0249 2) параметры a=13,197 b=7,998 c=9,932 $\beta=136,7$ a'=9,07 b'=b=7,998 c'=c=9,932 $\beta'=94$	1) кристаллы прозрачные, бесцветные, в форме октаэдров (тетрагональные бипирамиды) 2) Кристаллы мелкие, прозрачные, мутные. Дают сростки, изометричные и призматические
<b>7782</b> 1) <u>Li<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub></u> 2) <u>Va<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Cl</u> a=11,636 b=7,581 c=6,682 3) <u>Va(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O</u> Пр.гр.: <i>I12\ a<sub>1</sub></i> Параметры a=9,921 b=9,044 c=7,984 $\beta=92,1$	1) Li <sub>3</sub> B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> по морфологии 2) a=6,679 b=11,56 c=11,71 $\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$ 3) a=13,15 b=7,977 c=9,92 $\beta=136,7 = 7763(2)$	1) Крупные сростки, тройники и единичный – тетрагональные бипирамиды 2) Основная масса опыта – сростки тонких слюдистых и мутноватых кристаллов 3) Иглы, прозрачные, мутноватые, тонкие

В силу сложности исходных многокомпонентных систем, среди полученных и диагностированных фаз присутствовали бораты (NaBa<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>, Va<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Cl); фосфаты (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KТm(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>); йодид (BiI<sub>3</sub>) и ряд йодатов, на которые был направлен наш основной интерес: Dy(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>= $\alpha$ -Sm(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, KН(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (KIO<sub>3</sub>•НIO<sub>3</sub>), Tm(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>=Er(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Va(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O в двух опытах. Многокомпонентные системы были выбраны с целью получения сложных соединений, содержащих как IO<sub>3</sub> – группы, так и анионные группировки PO<sub>4</sub>, BO<sub>3</sub> или более сложные. Однако в наших опытах происходила кристаллизация отдельно йодатов и боратов или йодатов и фосфатов (Таблица 1).

К сожалению, все йодаты оказались изученными ранее, как в отношении структуры, так и по их кристаллохимическим особенностям и свойствам. В связи с этим в работе уделено также внимание новейшим данным по структурам и кристаллохимии йодатов.

## 6. Синтетические йодаты и особенности их

### кристаллохимии

Все полученные ранее в наших опытах йодаты были сопутствующими фазами при гидротермальной кристаллизации редкоземельных и щелочноземельных боратов при высокой концентрации минерализатора  $\text{LiIO}_3$ . Многие из них (Таблица 2) были известными йодатами, новыми были ромбоэдрический бета- $\text{In}(\text{IO}_3)_3$  и моноклинный  $\alpha\text{-Sm}(\text{IO}_3)_3$  [2].

**Таблица 2.** Кристаллографические данные полученных ранее и новых йодатов

Соединение/катионы	пр.гр	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$	B	$\gamma$
<b><math>\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3</math></b> (Sc)	<i>R-3</i>	9.763		14.179			
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ( $\alpha\text{-In}$ , Ga, Al, Cr, $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x$ , $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,	<i>P6_3</i>	9.08		5.24			
<b><math>\alpha\text{-Sm}(\text{IO}_3)_3</math></b> (Y, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Am, Cm)	<i>P12_1/a1</i>	13.48	8.545	7.184		99.82	
<b><math>\beta\text{-Eu}(\text{IO}_3)_3</math>, <math>\beta\text{-Gd}(\text{IO}_3)_3</math></b> (Y, Bi, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Lu, Cf,)	<i>P112_1/n</i>	8.804	15.176	5.931			96.96
<b><math>\alpha\text{-Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	<i>P112_1</i>	7.319	9.913	6.660			109.67
<b><math>\text{La}(\text{IO}_3)_3</math></b>	<i>Bb</i>	12.549	27.84	7.091		101.86	
$\text{Bi}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Y, Eu, Gd, Dy, Er, Yb)	<i>P-1</i>	7.056	7.33	10.740	95.06	106.16	109.56
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ (Mg, Co, Ni, Zn, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$ )	<i>P1211</i>	11.247	5.045	11.246		120.02	
<b><math>\text{Sr}(\text{IO}_3)_2</math></b>	<i>P-1</i>	7.017	7.058	13.086	84.15	84.83	63.58
<b><math>\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	<i>I12/a1</i>	9.921	9.044	7.984			92.11
<b><math>\text{Rb}_3(\text{IO}_3)(\text{I}_2\text{O}_5)(\text{HIO}_3)\text{Ow}</math></b>	<i>P12_1/c1</i>	8.5195	25.5012	13.3874		111.05	
<b><math>\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3</math></b>	<i>P2_12_12_1</i>	5.6831	12.394	16.849			



$NaI_3O_8$	$P-4$	8.082		5.741			
$\alpha-Cs_2I_4O_{11}$	$P6_3/m$	7.366		13.883			

Во всех известных ранее йодатах в анионной части присутствовали группировки  $IO_3$  с зонтичной координацией. Типичным представителем является, например,  $Ba(IO_3)_2 \cdot H_2O$  (Рис. 1, Таблица 2). В этой структуре, изолированные  $IO_3$  группировки располагаются друг под другом в проекции  $ac$ , а между ними в шахматном порядке находятся крупные атомы Ba и молекулы воды. Расположение последних отвечает искаженной кубической F-решетки. В структуре  $\alpha-Sm(IO_3)_3$  (Рис.2, Таблица 2)  $IO_3$  группировки так же изолированы друг от друга и расположены в пространстве между крупными атомами самария. Наиболее интересной из всех полученных фаз является йодат лантана  $La(IO_3)_3$ . В опытах он был получен как сопутствующая фаза, но даже в малых количествах давал заметный сигнал генерации второй гармоники и является важным нелинейным кристаллом. Анионная часть структуры представлена так же атомами йода с зонтичной координацией.

В ряде йодатов возможно выделить дополнительные атомы кислорода по другую сторону от вершинного в пирамиде атома йода, которые меняют его координацию до искаженной тетраэдрической (к.ч. =4), тетрагонально-пирамидальной (полуоктаэдрической к.ч. =5), или октаэдрической (к.ч. =6). [2]

Таким образом, основной особенностью кристаллохимии йодатов являлась зонтичная координация атомов йода тремя ближайшими атомами кислорода, в то время как экранирование более удаленными атомами кислорода с противоположной стороны атомов йода возможно до к.ч.=4,5,6. [2]

В последние годы изучение йодатов прогрессирует, и в результате кристаллохимические особенности йодатов получили свое развитие в новых соединениях, рассмотренных в обзоре [6]. В частности, найдено соединение, где две зонтичные группы связаны через общий атом кислорода, с образованием группы  $I_2O_5$ . Такой радикал найден в структуре  $Rb_3(IO_3)(I_2O_5)(HIO_3)Ow$  [7] (Рис. 3а,3б). В структуре имеются обычные зонтичные группировки  $IO_3$ , однако две из них связаны между собой через общий мостиковый атом кислорода. Расстояния от обоих атомов йода до мостикового атома O увеличены от типичных величин порядка 1,8 ангстрема до 1,99-1,95 ангстрем.

Еще одна новая особенность установлена для нового йодата  $Bi_2(IO_4)(IO_3)_3$  [8] – группировка  $IO_4$  так же зонтичного типа, в которой два атома O расположены так, как в группе  $IO_3$  на расстоянии около 1,83 ангстрема, а два других на увеличенных расстояниях – 1,98 – 2,10 ангстрем. На Рис.4 показаны два типа зонтичной ориентации атомов йода. Этот факт доказывает конденсированное происхождение данных соединений.

Новейшие из полученных соединений содержат изолированные группировки  $[I_3O_8]^-$ , внутри которых находятся три группировки с I-O связями: две зонтичных  $IO_3$  концевых и одна центральная  $IO_4$ , описанная выше. Впервые такая тройная группировка найдена в  $NaI_3O_8$  [9]. На Рис.5 в плоскости  $ab$  вокруг оси  $c$  расположены практически линейные группировки  $[I_3O_8]^-$  с симметрией, отвечающей оси 2. Известны два изоформульных йодата с  $I_3O_8^-$  группировками:  $\alpha$ - $AgI_3O_8$  и  $\beta$ - $AgI_3O_8$ . Оба соединения были получены гидротермальным методом и содержат  $I_3O_8^-$  группировки. Оба изомера имеют слоистую структуру, которые сконструированы из  $I_3O_8^-$  анионов, связанных катионами  $Ag^+$ . Для всех них характерна пара завышенных по длинам связей в группировке  $IO_4$ .

Несколькими годами ранее была описана наиболее интересная структура  $\alpha$ - $Cs_2I_4O_{11}$  [10,11] (Рис.6). В данной структуре присутствует уже целый слой сконденсированных группировок  $IO_4$ , который вдоль оси  $c$  чередуется с уровнями, в которых находятся традиционные изолированные  $IO_3$  группировки.

Для ряда из этих новых йодатов обнаружены не только уникальные кристаллохимические особенности, но и ряд важных свойств.

Это свидетельствует о том, что множество металл-полиийодатов будут синтезированы в будущем.

## **7. Выводы**

- 1) Рассмотрен гидротермальный метод, использованный для получения кристаллов для исследования, а также рентгенодифракционные методы исследования образцов: порошковый и монокристалльный
- 2) Проведена отборка и анализ восьми опытов, в которых морфологически и рентгенографически диагностировано 12 фаз йодатов, фосфатов, боратов и других соединений.
- 3) Проведен кристаллохимический анализ строения йодатов на примере известных ранее и исследованных в самое последнее время структур, рисунки выполнены с использованием программы WINATOMS

## **Используемая литература**

1. Костов И.: Минералогия, изд. «МИР», Москва 1971
2. Проблемы кристаллологии, вып.6 под ред. акад. В.С. Урусова. ГЕОС. 2009 г. с 161.
3. А.С. Волков. Ломоносовские чтения. МГУ. 2014 г.
4. Дмитрива О.В. «Рост и морфология кристаллов. Гидротермальный синтез монокристаллов редкоземельных соединений», изд. Московского университета, 2005 (стр.92)
5. Пушаровский Д.Ю. «Рентгенография минералов», ЗАО Геоинформмарк, Москва 2000. (стр.400)
6. C-L. Hu, J-G. Mao. Coordination Chemistry Reviews. 2015, V.288.P 1-17.
7. X.Xu, B-P. Yang, C.Huang, J-G. Mao. Inorganic Chemistry, 2014, V.53, P.1756.
8. Z.Cao, Y.Yue, J.Yao, Z.Lin, R.He, Z.Hu Inorganic chemistry, 2011, V.50, P.12818.
9. D.Phanon, I.Gautier-Luneau, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, V.46. p.8488.
10. K.M.Ok, P.S.Halasyamani, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, V.43. p.5489.
11. I. Gautier-Luneau, Y.Suffren, H.Jamet, J.Pilme. Z.Anorg. Allg. Chem. 2010, V.636, P.1368

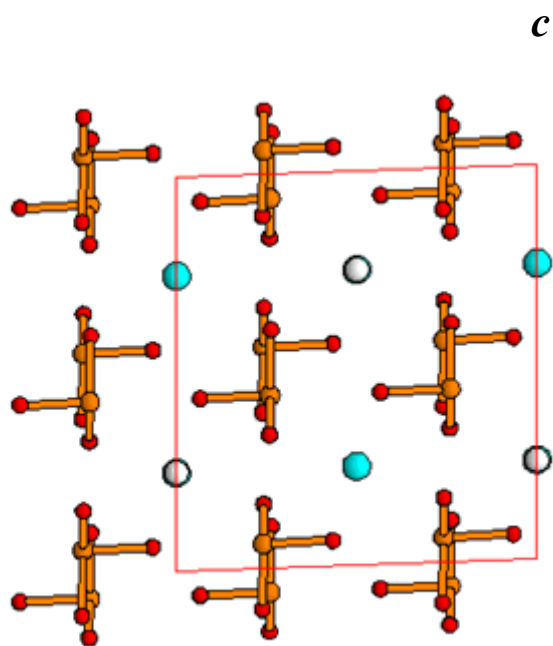


Рис.1. Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ow, проекция *ac*,  $I2/c$

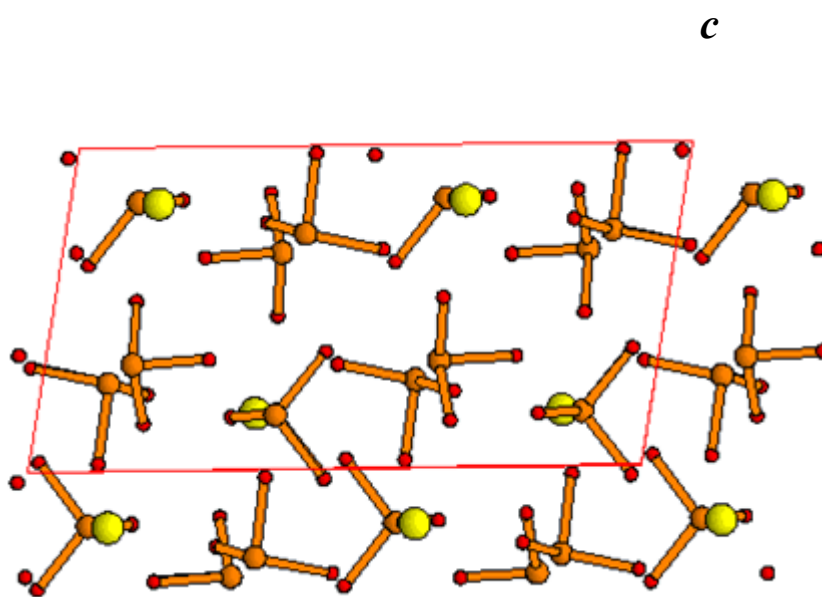
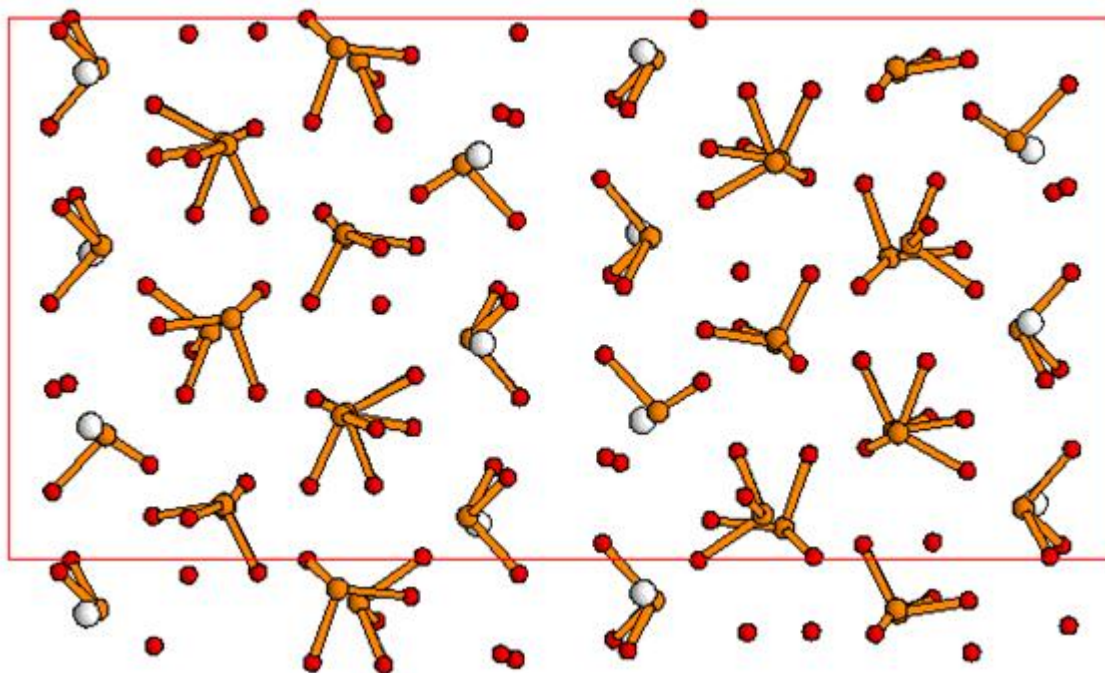


Рис.2. Sm(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> проекция *ac*,  $P2_1/a$

*b*



*c*

Рис.3аRb<sub>3</sub> (IO<sub>3</sub>)(I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(HIO<sub>3</sub>)Ow проекция *bc*  $P12_1/c1$

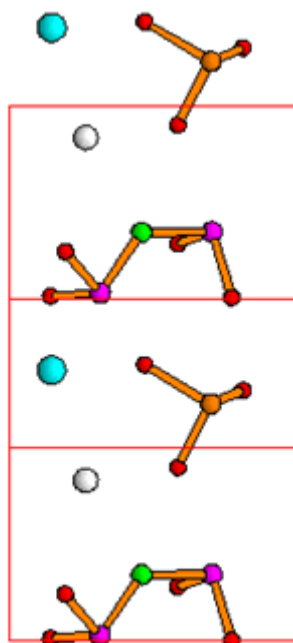


Рис.3б Фрагмент структуры с группами [I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>].

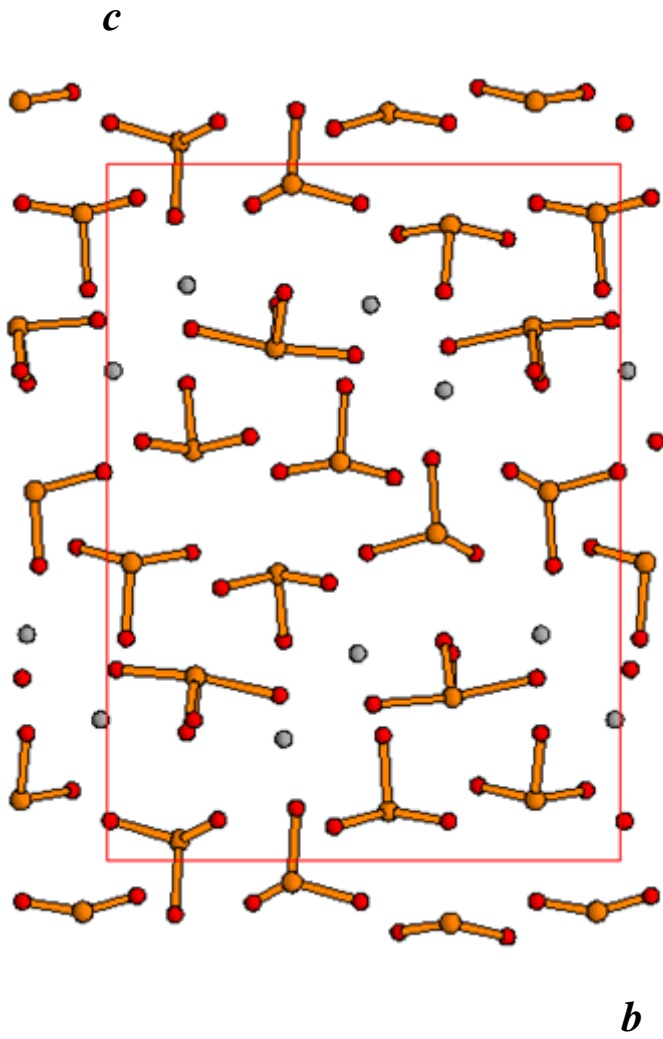
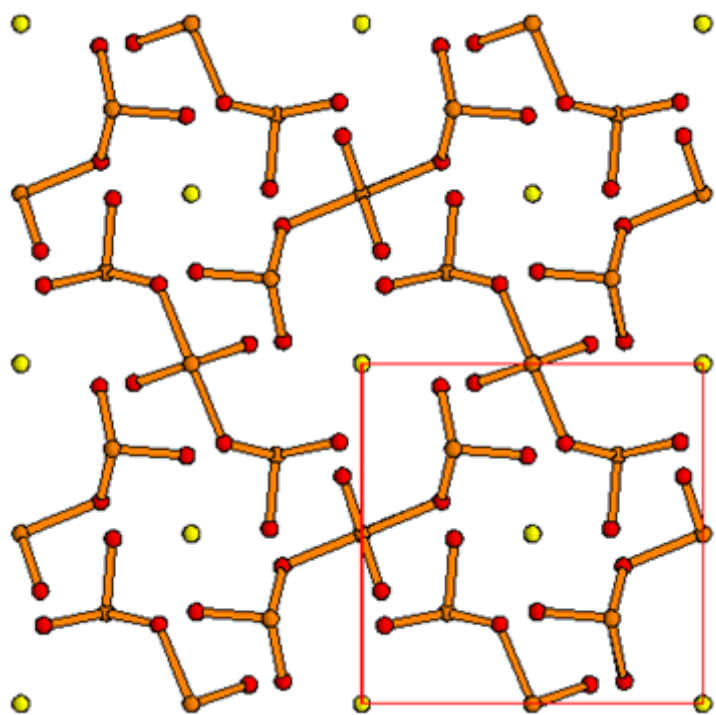


Рис.4.  $\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$  проекция  $ac$   $P2_12_12_1$

*b*



*a*

Рис.5 а  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  проекция  $ab$   $P-4$

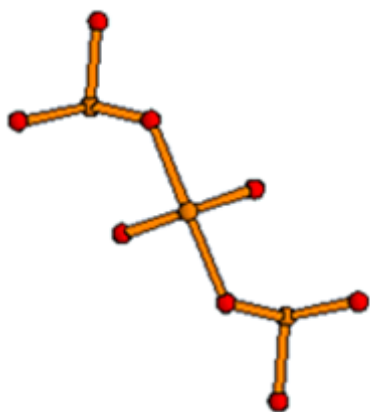


Рис.5б Группа  $[\text{I}_3\text{O}_8]^-$



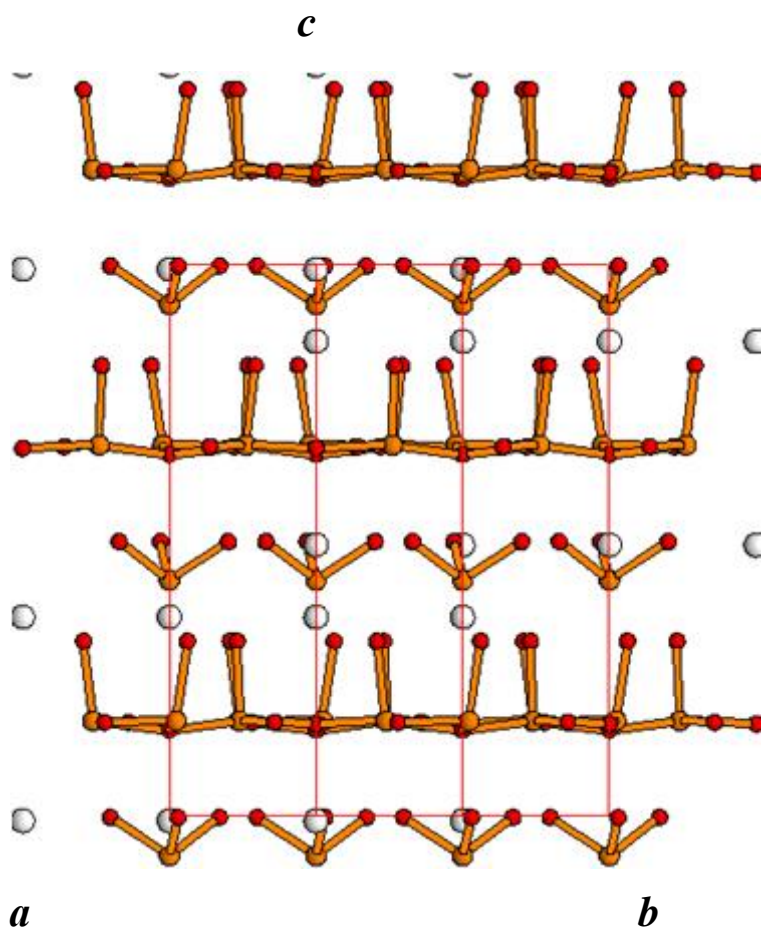


Рис.6 а  $\alpha$ -Cs<sub>2</sub>I<sub>4</sub>O<sub>11</sub> боковая проекция  $P6_3/m$

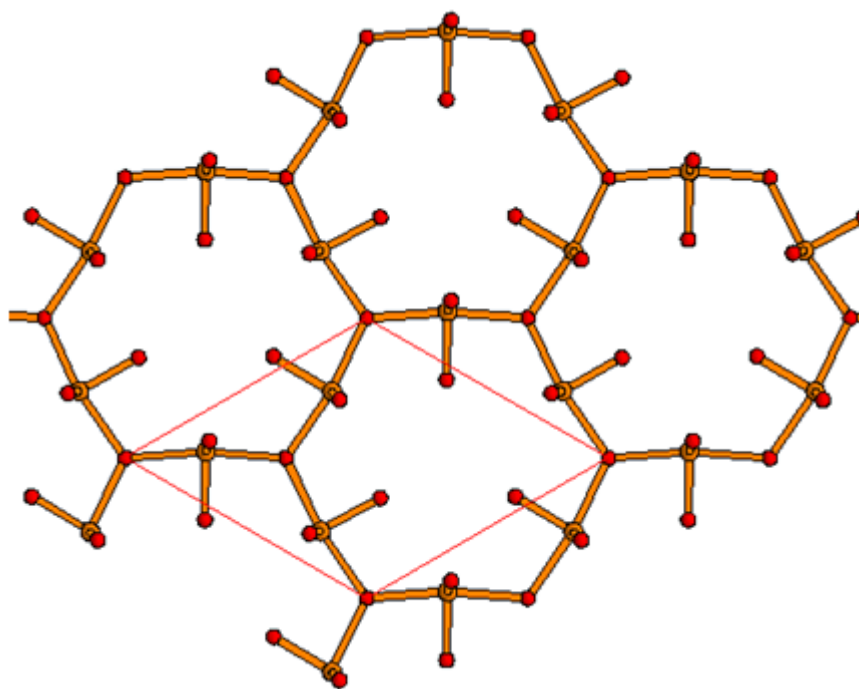


Рис.6б Слой IO<sub>4</sub> -групп