



**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

Гидротермальный синтез йодатов и их структурные исследования

Выполнила студентка 314 группы Реутова Ольга Валерьевна

Научный руководитель:

В.н.с., д.геол-мин.наук О.В.Димитрова

Профессор, д.хим.наук, Е.Л.Белоконева

Рецензент:

Ст.н.с. к.геол-мин.наук Н.А.Ямнова

Москва, 2018 г.

Оглавление

Введение	3
Глава I. Литературный обзор.....	4
1. Сведения об известных природных и синтетических йодатах	4
1.1. Минералогия йодатов	4
1.2. Синтетические йодаты и их кристаллохимические особенности	6
2. Краткие сведения о методе гидротермального синтеза	6
2.1. Общая характеристика.....	6
2.2. Оборудование	7
2.3. Минерализаторы	8
3. Методы обработки результатов.....	9
3.1. Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ.....	9
3.2. Поиск соединений в базах данных кристаллических структур	10
3.3. Определение кристаллических структур в программном комплексе SHELX.	11
Глава 2. Экспериментальная часть.....	13
1. Гидротермальный синтез.....	13
2. Диагностика фаз и рентгеноструктурные исследования	13
2.1. Отбор образцов для съёмки на монокристалльном дифрактометре.	13
2.2. Определение параметров ячейки и состава образцов.....	13
3. Обсуждение результатов экспериментов.....	17
4. Исследование кристаллической структуры $PbBa[IO_3]_4$	19
4.1. Синтез и фазовая диагностика.....	19
4.2. Определение структуры Pb-Ba-йодата	20
Заключение	26
Литература.....	27

Введение

Гидротермальные процессы в природе широко распространены. Присутствие в природных гидротермальных растворах йода в заметных концентрациях обусловлено его химическими свойствами, поэтому метод гидротермального синтеза является оптимальным для исследования известных и поиска новых йодатных соединений. Он позволяет воссоздавать в лаборатории условия, близкие по температурам и давлениям к природным процессам минералообразования, и при этом самостоятельно задавать исходный состав системы и использовать различные минерализаторы для получения новых соединений.

Йодаты – класс соединений, в структуре которых имеются зонтичные или пирамидальные группировки IO_3 , где йод находится в пятивалентном состоянии в вершине пирамиды, в связи с чем в кристаллах некоторых йодатов возможно полярное распределение электронной плотности и проявление нелинейно-оптических, пьезо- и пирозлектрических свойств. Таким образом, получение новых йодатных соединений представляет интерес с точки зрения их практического использования.

Однако это не новая область исследований: в мире уже давно ведутся работы по синтезу и изучению свойств новых йодатов, в том числе на кафедре кристаллографии Московского Государственного университета. На данный момент простые йодаты известны для очень многих катионов. Большинство из них было получено методом гидротермального синтеза. Эта работа является продолжением исследований, и её актуальность заключается в использовании многокомпонентных систем с различными сочетаниями катионов, анионных группировок и минерализаторов. В них представляется возможным получение новых йодатных соединений, к тому же по количеству компонентов такие системы в большей степени соответствуют природным.

Первая часть работы посвящена обзору литературных данных по проводившимся ранее исследованиям и теоретическому обзору используемых методов. Во второй части приводятся данные проводившихся в рамках данной работы экспериментов по гидротермальному синтезу в многокомпонентных системах, описание диагностики полученных фаз, а также данные по исследованию структуры нового йодата $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Димитровой О.В. и Белоконевой Е.Л. за ответственное руководство и помощь на всех этапах работы, Зубковой Н.В. за помощь в получении экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа и введение поправок на двойникование образца.

Глава I. Литературный обзор

1. Сведения об известных природных и синтетических йодатах

1.1. Минералогия йодатов

Йод в природе является рассеянным элементом и характеризуется достаточно высокой подвижностью. В эндогенных процессах он не концентрируется в заметных количествах [1], а переходит в остаточный раствор. Высокие концентрации йода более характерны для гидротермальных процессов, поэтому метод гидротермального синтеза, позволяющий создавать условия, близкие по температуре и давлению к природным, широко применяется для изучения известных и поиска новых йодатных соединений. В природе высокие концентрации йода приурочены также к месторождениям нитратов, поэтому в экспериментах по гидротермальному синтезу в йодатных системах нитраты целесообразно использовать в качестве минерализаторов. Благодаря низким стандартным потенциалам восстановления йод легко изменяет свою валентность в щелочных и кислых средах. В зависимости от значений pH и Eh среды он способен образовывать различные соединения, поэтому pH и Eh показатели имеют большое значение для процессов минералообразования.

Среди природных соединений из класса йодатов известно около десятка различных минералов - безводных, водных, с дополнительными анионами; с катионами кальция, меди, свинца. Все они редки и не образуют крупных скоплений. На сегодняшний день имеются данные о таких минералах, как лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, дитцеит $\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$, салезит $\text{Cu}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ (Рис.1), беллинджерит $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \times 2/3\text{H}_2\text{O}$, шварцембергит (Рис.2) $\text{Pb}_5(\text{IO}_3)\text{Cl}_3\text{O}_3$ [2], брюггенит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, гекторфлорезит [16] $\text{Na}_9(\text{SO}_4)_4(\text{IO}_3)$, георгэрксенит [7] $\text{Na}_6\text{CaMg}(\text{IO}_3)_6(\text{CrO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$. Все они были впервые найдены на месторождениях натриевой селитры в Чили.

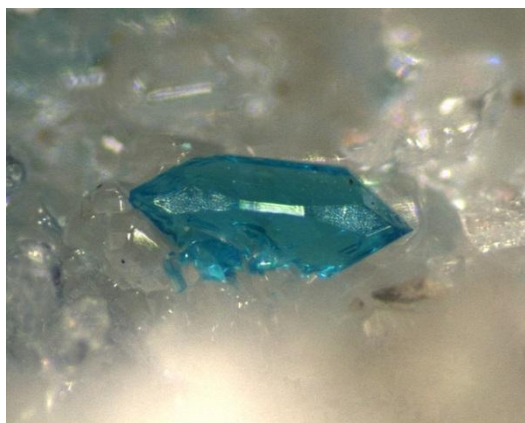


Рис. 1. Кристалл салезита, Чили [16].



Рис. 2. Шварцембергит, Чили [16].

Главной кристаллохимической особенностью йодатов является наличие в их структурах пирамидальных или зонтичных анионных группировок $[\text{IO}_3]^-$, в которых йод находится в пятивалентном состоянии в вершине пирамиды (Рис.3). В таком положении три кратчайшие связи с кислородом располагаются по одну сторону от иона йода, а неподелённые электронные пары – по другую, в связи с чем эти соединения могут быть полярными по распределению электронной плотности и проявлять пьезоэлектрические, пироэлектрические, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Этим в настоящее время обусловлен растущий интерес к поиску и изучению новых соединений из класса йодатов.

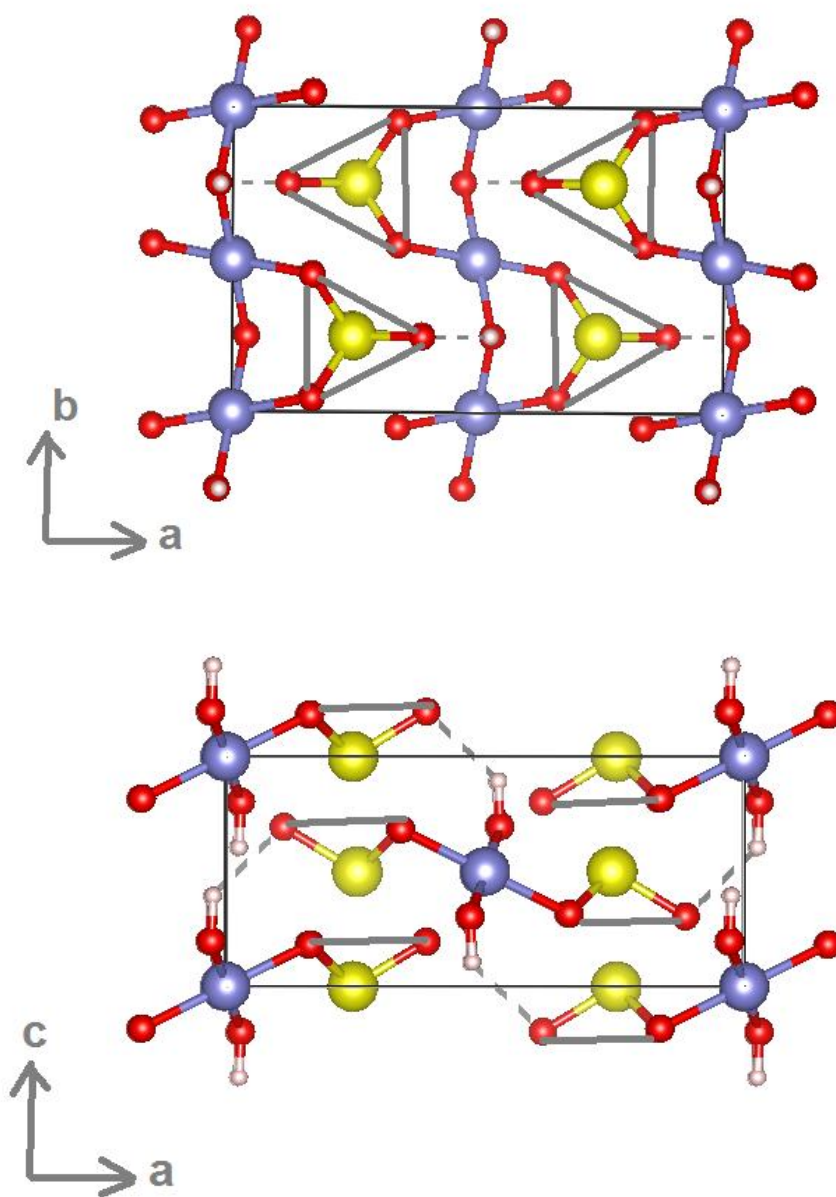


Рис.3. Зонтичные группировки IO_3 в структуре салеzита в различных проекциях: жёлтым отмечены атомы I, красным – O, синим – Ca, белым – H.[13].

1.2. Синтетические йодаты и их кристаллохимические особенности

Из синтетических йодатов в настоящее время известны соединения 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, железа, индия, висмута, а так же для четырехвалентных циркония и церия [6].

В большинстве из них атомы йода находятся в зонтичной координации, а группировки IO_3 в структуре изолированы, однако такая кристаллохимическая особенность характерна не для всех йодатов. Известны соединения с анионными радикалами $[\text{I}_2\text{O}_5]$, в которых IO_3^- группировки связаны через общий атом кислорода. Такие радикалы имеются в структуре $\text{Rb}_3(\text{IO}_3)(\text{I}_2\text{O}_5)(\text{HIO}_3) \times \text{H}_2\text{O}$ [8]. В структуре $\text{Vi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$ имеются зонтичные группировки IO_4 , в которых два атома кислорода расположены на таких же расстояниях, как и в IO_3 ($\sim 1.8 \text{ \AA}$), а два других – дальше ($\sim 2 \text{ \AA}$) [9]. Известны йодаты с более конденсированными анионными группировками, например, $[\text{I}_3\text{O}_8]$ в структурах NaI_3O_8 [10], $\alpha\text{-AgI}_3\text{O}_8$ и $\beta\text{-AgI}_3\text{O}_8$ [8,9], а в структуре $\alpha\text{-Cs}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$ группировки IO_4 образуют слои [11, 12].

Также стоит отметить, что в некоторых йодатах можно выделить дополнительные атомы кислорода по другую сторону от атома йода, находящегося в вершине пирамиды, в связи с чем его координация может условно увеличиваться до искажённой тетраэдрической (к.ч. = 4), тетрагонально-пирамидальной (к.ч.= 5), октаэдрической (к.ч.=6) [6].

2. Краткие сведения о методе гидротермального синтеза

2.1. Общая характеристика

Суть природных гидротермальных процессов заключается в кристаллизации минералов из горячих водных растворов ($100\text{-}300^\circ\text{C}$) при высоких давлениях (более 1 атм.). Природные процессы достаточно сложны для изучения, поскольку на их ход влияет огромное количество факторов: физико-химические условия, растворимость компонентов, распространённость в природе отдельных элементов, наличие минерализаторов и т.д. Гидротермальный синтез в лаборатории позволяет моделировать природные процессы с заранее заданными условиями и учитывать влияние отдельных факторов. Кроме того, использование в искусственных системах элементов, мало распространённых в природе, в сочетании с различными минерализаторами позволяет получать новые соединения.

Гидротермальный метод получения кристаллов заключается в создании условий (за счет высоких температур, давлений и добавлений 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 также перепад температур между зоной растворения и зоной роста.

В зависимости от того, какой параметр определяет изменение растворимости данного соединения, выбирается метод выращивания кристаллов. Среди методов гидротермального выращивания кристаллов, выделяется метод температурного перепада, метод общего понижения температуры, метод «метастабильной фазы» и метод спонтанной кристаллизации. В рамках настоящей работы для получения кристаллов использовался метод спонтанной кристаллизации.

2.2 Оборудование

Основным оборудованием для гидротермального синтеза являются автоклавы – устройства, представляющие собой толстостенные стальные цилиндры, закручиваемые внешней упорной гайкой с обтюратором. Между гайкой и цилиндром находятся медные упорные кольца (рис.4). При повышении в автоклаве внутреннего давления обтюратор сдавливает кольца, создаётся уплотнение. Такая конструкция позволяет длительное время поддерживать высокое давление.

Для работы в агрессивных средах для защиты стенок автоклава используются футеровки – вкладыши из фторопласта при температурах ниже 300*С, из меди (для щелочных сред) или титана (для кислотных сред) при температурах выше 300*С.

В автоклавы закладывается шихта, затем они помещаются в печь. Устройство печи включает в себя огнеупорную трубу, на которую намотан нихромовый нагреватель, и хромель-алюмелевую термопару для регулирования температуры. Между трубой и корпусом печи помещён теплоизолятор. Температура и время эксперимента задаются на терморегуляторе РИФ-101. [3]

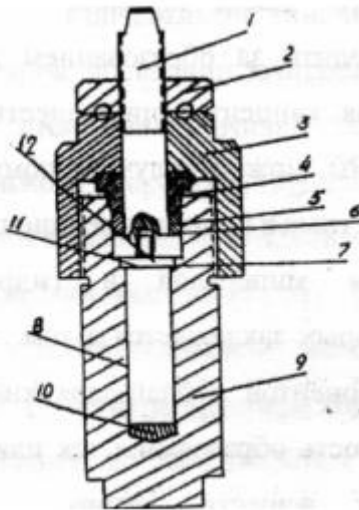


Рисунок 4. Устройство автоклава со сменной футеровкой.

1 – обтюратор; 2 – гайка нажимная; 3 – гайка упорная; 4, 5 – упорные кольца; 6 – медная прокладка; 7 – пробка; 8 – футеровка; 9 – корпус автоклава; 10 - подставка; 11 – крышка вкладыша; 12 – винт.

2.3. Минерализаторы

К минерализаторам относятся вещества, используемые для перевода компонентов шихты в растворённое состояние. Так как растворимость многих веществ зависит от значений рН и окислительно-восстановительных потенциалов, минерализаторами зачастую могут являться кислоты, щёлочи, галогениды. Щелочные катионы также могут способствовать комплексообразованию. Имеющиеся сведения о свойствах щелочных элементов объясняют существенное различие в поведении многих элементов в гидротермальных рудных растворах в зависимости от преобладания в них того или иного щелочного катиона. Галогениды являются одними из главных компонентов флюидно-гидротермальных природных систем, имеют высокую реакционную способность. Являясь сильными окислителями, они легко образуют в природе устойчивые простые и комплексные соединения [5]. На природное минералообразование йодатов, как отмечалось выше, оказывают большое влияние нитраты.

Величина рН природных вод является одним из важнейших факторов, регулирующих миграцию и осаждение природных соединений. Тесная взаимосвязь всех комплексов в многокомпонентных растворах электролитов служит основной причиной, обуславливающей гидротермальное минералообразование [5].

3. Методы обработки результатов

3.1. Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ

В целях диагностики кристаллов, полученных в ходе гидротермального синтеза, требовалось определить параметры их элементарных ячеек и химический состав, проверив затем, имеются ли подобные соединения в базах данных кристаллических структур. Для определения параметров элементарной ячейки в работе использовался метод монокристалльной дифрактометрии. Это один из методов рентгеноструктурного анализа, основывающийся на регистрации дифракционных отражений от каждой системы атомных плоскостей. Дифракция рентгеновского луча осуществляется в том случае, если положение атомной плоскости отвечает условию Брэгга-Вульфа. Дифрагированный луч регистрируется детектором. На основании положения и интенсивности рефлексов определяются межплоскостные расстояния, по которым рассчитываются параметры элементарной ячейки.

Для монокристалльной дифрактометрии предъявляется ряд требований к образцу. Кристалл должен быть хорошего качества, с минимальным количеством дефектов, без трещин и неровностей, а также не должен быть сдвойникован. Съёмка некачественного кристалла даёт широкие максимумы, в связи с чем определение их положения усложняется. Это приводит к снижению точности при определении межплоскостных расстояний и последующем расчёте параметров элементарной ячейки.

Тщательно отобранный образец помещается на металлический держатель со стеклянным капилляром и закрепляется клеем на кончике капилляра. Съёмка кристалла начинается с определения ориентации осей элементарной ячейки по отношению к координатной системе дифрактометра. Последовательный вывод каждой системы плоскостей в отражающее положение осуществляется поворотом кристалла вдоль трёх взаимоперпендикулярных осей на гониостате (рис. 5). В дифрактометрах, оснащённых точечным детектором, детектор также вращается: его поворот осуществляется в экваториальной плоскости – плоскости дифракции. Таким способом каждая система атомных плоскостей последовательно выводится в положение, при котором нормаль к ней, первичный пучок и дифрагированный луч лежат в одной плоскости. В настоящей работе использовался монокристалльный дифрактометр XCalibur S, оснащенный координатным детектором, позволяющим существенно ускорить съёмку.

Полученные на дифрактометре данные обрабатываются в специальных программах (например, для нашего дифрактометра «CrysAlis»), где

производится автоматический расчёт параметров элементарной ячейки и устанавливается пространственная группа в случае получения полного набора данных для проведения расшифровки структуры.

Для определения химического состава полученных фаз применяется метод микрорентгеноспектрального анализа. Для этого образец помещается в камеру электронно-зондового анализатора («микрозонда»), где пучок высокоэнергетических электронов взаимодействует с приповерхностным участком образца и вызывает эмиссию рентгеновского излучения на его атомах. Атомы разных химических элементов имеют различные эмиссионные спектры, поэтому анализ спектров позволяет достоверно определить химический состав образца.

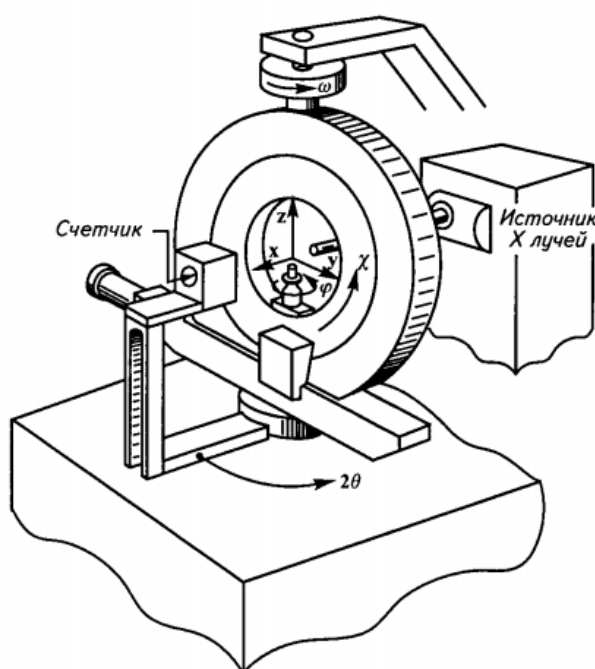


Рисунок 5. Гониостат монокристалльного дифрактометра

3.2. Поиск соединений в базах данных кристаллических структур

Определить, является ли полученная в ходе гидротермального синтеза фаза известным соединением или же новым, можно с помощью поиска в базах данных кристаллических структур. В настоящей работе поиск осуществлялся в базе ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Она разработана институтом FIZ Karlsruhe (Германия) и является крупнейшей в своей области. ICSD охватывает большинство имеющихся в мире публикаций о структурах неорганических соединений. Поиск в ней может осуществляться по параметрам элементарной ячейки, химическому составу, классу симметрии, объему ячейки и др.. При поиске по параметрам ячейки возможен учёт погрешности экспериментальных измерений путём задания

диапазона значений. Каждая запись в базе содержит формулу соединения, название и авторов публикации, структурные характеристики соединения, включая координаты атомов и температурные факторы.

Если полученную фазу не удастся обнаружить поиском в базе данных, то эксперимент сначала проверяется на предмет ошибок. Если ошибок не обнаруживается, возникают подозрения, что соединение синтезировано впервые и нуждается в более тщательном анализе.

3.3. Определение кристаллической структуры в программном комплексе SHELX.

Структура соединения определяется методами рентгеноструктурного анализа в два этапа: расшифровка (определение структурной модели, установление координат атомов в элементарной ячейке) и уточнение (доработка структурной модели на основании введения различных поправок). Критерием точности решения структуры является фактор расходимости R , который определяется путём сравнения массива структурных амплитуд, рассчитанных на основании теоретической структурной модели, со структурными амплитудами, полученными в результате эксперимента.

Чем меньше R -фактор, тем больше выбранная структурная модель отвечает действительности (реальным экспериментальным данным). R -фактор снижается в результате уточнения координат атомов структурной модели методом наименьших квадратов, уточнения шкального фактора и введения поправок на тепловые колебания атомов. В отдельных случаях необходимо учитывать степень заселённости отдельных атомных позиций, возможное двойникование кристалла и др. Фактор расходимости измеряется в долях или процентах. Как правило, приемлемыми для публикаций являются значения R -фактора до 5%, однако для сложных структур более высокий R -фактор не является критичным, если этому дано объяснение.

Для уточнения структурных моделей в мире широко используется программный комплекс SHELX, разработанный Джорджем Шелдриком[15]. Уточнение структуры в нём производится методом наименьших квадратов. Входными данными для SHELX являются файлы форматов `ins` и `hkl`. В первых содержится информация о параметрах ячейки, пространственной группе, предполагаемом химическом составе соединения, а также набор инструкций для уточнения. Файлы `hkl` содержат экспериментальные значения интенсивностей дифракционных максимумов.

Так как файлы `hkl` полностью являются приборными данными, от пользователя требуется лишь написание файла `ins`, представляющего из себя

набор инструкций, записанных построчно. Общий набор инструкций для файла следующий [4]:

TITL – название эксперимента;

CELL – параметры и углы элементарной ячейки.

ZERR – число формульных единиц и стандартные отклонения для параметров ячейки.

LATT – тип ячейки Браве (1 – P; 2 – I; 3 – R; 4 – F; 5,6,7 – A, B и C соответственно).

SYMM – список независимых преобразований симметрии в терминах преобразования координат точки общего положения.

SFAC - список химических элементов, присутствующих в структуре.

UNIT – количество атомов каждого элемента, приходящееся на одну ячейку.

L.S. – число циклов уточнения методом наименьших квадратов.

BOND – инструкция для расчёта длин связей.

FMAP - характеристики карты Фурье (выдаётся в выходном файле)

PLAN – число пиков электронной плотности (выдаётся в выходном файле)

WGHT – весовая схема

FVAR – шкальный фактор (рассчитывается при уточнении программой)

Далее задаётся список атомов с соответствующими номерами из инструкции SFAC, и их координаты.

HKLF – особенности файла интенсивностей. 3 – используется структурный фактор F, 4 – используется F^2 (наиболее употребительный вариант), 5 – значение используется для решения структур с двойниковыми компонентами.

END – завершающая инструкция.

Глава 2. Экспериментальная часть

1. Гидротермальный синтез

В рамках настоящей работы было поставлено более 11 экспериментов по гидротермальному синтезу в системах с различными наборами и соотношениями исходных компонентов. В качестве минерализаторов использовались нитраты, галогениды щелочных металлов, карбонаты, борный ангидрид. Полные данные о составах систем и используемых минерализаторах приведены в таблице 2. Длительность экспериментов составляла от 18 до 20 дней. Печи разогревались до температуры 270-280 С°, а давление в автоклавах составляло 70-90 атм., что в природе соответствует среднетемпературным гидротермальным процессам.

Кристаллы из каждого эксперимента аккуратно промывались водой для удаления излишков шихты. После этого производилось наблюдение полученных фаз под бинокулярным микроскопом, описывалась их морфология.

2. Диагностика фаз и рентгеноструктурные исследования

2.1. Отбор образцов для съёмки на монокристалльном дифрактометре

Как отмечалось в первой части работы, образцы кристаллов для определения параметров на монокристалльном дифрактометре должны быть хорошего качества, не иметь дефектов и трещин. Для минимизации количества дефектов образцы должны быть небольшого размера.

Поиск таких кристаллов осуществлялся под бинокулярным микроскопом. В некоторых случаях практически все кристаллы исследуемой фазы были либо слишком крупными, либо представляли собой сростки. Тогда кристалл или сросток раскалывался при помощи лезвия, и нужный образец выбирался из осколков. После этого для образца подбирался держатель с капилляром нужного размера. Кристаллы закреплялись на кончике капилляра держателя при помощи клея БФ-2.

2.2. Определение параметров ячейки и состава образцов

Параметры элементарной ячейки отобранных фаз определялись на монокристалльном дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Полученные данные приведены в таблице 1. После определения параметров ячейки, по ним производился поиск в базе данных ICSD. Некоторые соединения были сразу определены по совпадению параметров ячейки: анализировать их состав для диагностики не требовалось.

Для остальных кристаллов состав определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Результаты диагностики приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Описание полученных кристаллов и результаты диагностики

№ опыта, результаты диагностики	Диагностика образцов	Описание кристаллов
7898 1) $\text{Ho}_2\text{CO}_3\text{OH}_4$ $a=6.27 \text{ \AA}$; $b=6.04 \text{ \AA}$; $\beta=97^\circ$; $c=15.41 \text{ \AA}$ $\text{Yb}_2\text{CO}_3\text{OH}_4$ -? 2) $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$ $a=5,21 \text{ \AA}$ $c=6.45 \text{ \AA}$ 3) Борацит ?	1) Отобран игольчатый кристалл. $a=6.32 \text{ \AA}$ $b=5.96 \text{ \AA}$; $\beta=97^\circ$ $c=15.28 \text{ \AA}$ Состав: Yb, O 2) Отобран наиболее прозрачный из мутноватых кристаллов с текстурой. $a=5.24 \text{ \AA}$ $c=6.43 \text{ \AA}$ (есть 56.5 \AA); $\gamma=120^\circ$ 3) Отобран прозрачный изометричный кристалл. Куб. $a=12.237 \text{ \AA}$ Состав: Yb, O	1) Бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы. Дают сростки. 2) Уплощённые мутные крупные кристаллы гексагонального облика. Хрупкие. 3) Изометричные прозрачные кристаллы
8224 AgI, йодаргирит $a = 4.58 \text{ \AA}$ $b= 4.58 \text{ \AA}$ $c=7.51 \text{ \AA}$	Отобран белый изометричный кристалл на состав. Состав: Ag, I ГВГ=6	Много чёрной окалины. Белые изометричные кристаллы.
8238 $\text{Rb}_3\text{Nb}_3\text{OF}_{18}$ $a=15.525 \text{ \AA}$ $c=7.794 \text{ \AA}$, $I4cm$ $\text{K}_5\text{Ge}_3\text{OF}_6$ -?	1) Отобран призматический кристалл. $a=b=15.71 \text{ \AA}$ $c=7.52 \text{ \AA}$, тетрагональн. Состав: Ge, K, Na	1) Мутноватые кубы и призматические кристаллы. 2) Прозрачные кристаллы в сростках.
8257 CsPbI_3 $a=4.797 \text{ \AA}$ $b=10.462 \text{ \AA}$ $c=17.788 \text{ \AA}$	Отобран игольчатый кристалл. $a=4.8 \text{ \AA}$ $b=10.443 \text{ \AA}$ $c=17.751 \text{ \AA}$ Состав: Cs, Pb, I	1) Преобладают длинные игольчатые желтоватые и прозрачные кристаллы. 2) Опаловидные бежевые, и буроватые некристаллические образования.

Таблица 1. (Продолжение)

<p>8258</p> <p>$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ $a=5.600 \text{ \AA}$ $b=16.700 \text{ \AA}$ $c=6.090 \text{ \AA}$, $Pccn$</p>	<p>1) Отобран тонкий прозрачный призматический кристалл. $a=5.590 \text{ \AA}$ $b=6.092 \text{ \AA}$ $c=16.711 \text{ \AA}$ 2) Отобран мутноватый кристалл на параметры. Пиков нет.</p>	<p>Хорошо раскристаллизованная масса. 1) Гигантские сростки призматических кристаллов. 2) Мутноватые гексагональные кристаллы.</p>
<p>8274</p> <p>$(\text{K}, \text{Ba})\text{In}(\text{IO}_3)_4$ $a=11.398 \text{ \AA}$ $c=11.382 \text{ \AA}$; $\gamma=120^\circ$ $R-3$ $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{IO}_3)_4 - ?$</p>	<p>Отобран изометричный кристалл. $a=11.208 \text{ \AA}$ $c=11.348 \text{ \AA}$; $\gamma=120^\circ$ Состав: NH_4, I, Y, P</p>	<p>Изометричные мелкие светло-оранжевые прозрачные и полупрозрачные кристаллы.</p>
<p>8275</p> <p>K_2SiF_6 Гиератит $a=8.054 \text{ \AA}$, $Fm3m$</p>	<p>1) Отобран изометричный кристалл на параметры. $a=8.14 \text{ \AA}$, кубический. 2) Отобрано на параметры 3 мелких прозрачных кристалла . $a=8.15 \text{ \AA}$, кубический. Все кристаллы – одна и та же фаза. Состав: K, Si, F</p>	<p>1) Крупные прозрачные б/цв изометричные кристаллы 2) Очень мелкие прозрачные изометричные блестящие, б/цв кристаллы. Дают сростки. Преобладает плохо раскристаллизованная белая шихта.</p>
<p>8300</p> <p>Li_3PO_4 $a=6.15 \text{ \AA}$ $b=5.239 \text{ \AA}$ $c=4.85 \text{ \AA}$ $Pnm2_1$</p>	<p>1) Отобран изометричный прозрачный кристалл на параметры. $a=4.838 \text{ \AA}$ $b=5.220 \text{ \AA}$ $c=6.15 \text{ \AA}$ 2) Отобран игольчатый кристалл на параметры. Пиков нет.</p>	<p>Окалина, белая шихта. 1) Прозрачные мелкие б/цв кристаллы, дают сростки. 2) Игольчатые кристаллы и сростки.</p>

Таблица 1. (Продолжение)

<p>б/н PbSiO₃ Аламосит a=11.23 Å b=7.03 Å; β=113° c=12.36 Å</p>	<p>Отобран крупный прозрачный б/цв осколок на параметры. a=11.289 Å b=7.070 Å; β=113.2° c=12.234 Å</p>	<p>Преобладает бела шихта. Крупные бежевые сростки призматических удлиненных кристаллов, раскалываются на бесцветные прозрачные тетрагональные осколки.</p>
<p>8307 1)BaCO₃ Витерит a=5,313 Å b=8,896 Å c=6,428 Å <i>Pmcs</i> 2) содалит? 3) CsIO₃ a=4,66 Å <i>Fm3m</i></p>	<p>1)Отобр. на параметры прозрачный слюдистый кристалл a=5,29 Å b=8,927 Å c=6,481 Å <i>Pmcs</i> 2) Отобран куб на параметры a=9,365 Å 3)Удлиненный голубоватый чешуйчатый обломок a=4,684 Å</p>	<p>1)Б/цв. слюдистые кристаллы и сростки, прослеживается гексагональность 2)Мелкие прозрачные кристаллы в форме кубов 3)Белые с голубоватым оттенком мутноватые и прозрачные удлиненные чешуйчатые (почти игольчатые) кристаллы 4)Крупные изометричные мутные белые кристаллы (сростки).</p>
<p>8310 1)Ba(IO₃)₂·H₂O a=9,9 Å b=7,98 Å c=9,04 Å β=92° 2)In(OH)₃ дзалиндит a=7,947 Å</p>	<p>1) ограненный кристалл отобран на параметры a=9,9 Å b=7,98 Å c=9,05 Å β=94° 2) Куб отобран на параметры a=7,97 Å</p>	<p>1) Хорошо ограненные изометричные кристаллы с ромбическими гранями, прозрачные. 2)Прозрачные кубы. Эксперимент раскристаллизован хорошо: выход кристаллов 80-90%.</p>

Основной целью наших опытов было получение кристаллов йодатов. Из них получено несколько известных фаз - Pb(IO₃)₂, CsIO₃, Ba(IO₃)₂·H₂O, а также одна новая фаза с аммонием из семейства ромбоэдрических кристаллов - (NH₄)Y(IO₃)₄. В связи с тем, что системы были смешанными, помимо йодатов были синтезированы соединения, относящиеся к другим классам: два известных йодида AgI и CsPbI₃, кристаллы трех карбонатов - предполагаемый Yb₂CO₃OH₄, α-модификация Na₂CO₃, и аналог минерала

витерита BaCO_3 . Были синтезированы также 3 аналога минералов из других классов: гиератит K_2SiF_6 , аламосит PbSiO_3 , дзалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$, являющиеся соответственно силика-фторидом, силикатом и гидроксидом. Синтезирован также известный ацентричный фосфат лития Li_3PO_4 , неизвестная фаза с предполагаемой формулой $\text{K}_5\text{Ge}_3\text{OF}_6$, и, вероятно, новый борацит. Новыми и перспективными для исследования являются не только йодат аммония, но и ряд других фаз.

3. Обсуждение результатов экспериментов

Йодаты достаточно редки в природе. Так как их нахождение приурочено к гидротермальным процессам, можно рассмотреть особенности генезиса йодатных минералов в искусственных гидротермальных условиях. Как известно, йод характеризуется высокой подвижностью, поэтому важно проследить влияние окружающей обстановки при образовании йодатов. Для этого эксперименты проводились в смешанных системах, существование которых вероятно в природе.

В данной работе исследовались йодатные, йодатно-германатные, йодатно-фосфатные, йодатно-германатно-фосфатная, йодатно-силикатная и йодатно-силикатно-фосфатная системы с крупными катионами, такими как Ba, Sr, In, Y, редкоземельными Yb, Tb, Gd, а также Pb и Ag (табл.2). В качестве минерализаторов, приближенных по составу к природным, использовались карбонаты и галогениды (Cl^- , F^- , Br^-) щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), а также азотные соединения и борный ангидрид.

Результаты экспериментов показали следующее:

- 1) В простых йодатных системах образуются йодаты и йодиды - $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgI .
- 2) В смешанных йодатно-фосфатных системах в зависимости от соотношений компонентов получены йодаты CsIO_3 и $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{IO}_3)_4$ (при соотношении $\text{IO}_3^- : \text{PO}_4^{3-} = 1:1$), фосфат Li_3PO_4 ($\text{IO}_3^- : \text{PO}_4^{3-} = 1:2$), карбонаты $\text{Yb}_2\text{CO}_3\text{OH}_4$, $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (при увеличении концентрации минерализатора CO_3^{2-} до 20%).
- 3) При добавлении в йодатно-фосфатную систему германия синтезирован йодат свинца $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$.

4) В йодатно-силикатных и йодатно-германатных системах при соотношении компонентов $I_2O_5:SiO_2$ и $I_2O_5:GeO_2 < 1$ кристаллизуются силикаты и соединения с германием - $PbSiO_3$, $K_5Ge_3OF_6$.

5) Присутствие в растворе ионов NO_3^- улучшает качество кристаллов и увеличивает их размер.

6) Введение в раствор ионов F^- приводит к вхождению его в состав образующихся соединений.

Анализ полученных данных показал, что присутствие в системе дополнительных анионов (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} , PO_4^{3-}) не благоприятствует синтезу йодатных соединений, и лишь введение в раствор ионов NO_3^- способствует образованию йодатов. Полученные экспериментальные данные согласуются с данными о генезисе природных йодатов.

Таблица 2. Условия образования фаз

№	Система	Катионы	Состав минерализаторов	Полученные соединения	Морфология кристаллов
1	I_2O_5	Ba^{2+} , Pb^{2+}	Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Rb^+ ,	1) $PbBa(IO_3)_4$ 2) $Ba(IO_3)_2 \cdot H_2O$	1) Бесцветные, плоские, гексагонального облика 2) Прозрачные жёлтые изометричные кристаллы.
2	I_2O_5	Tb^{3+} , Ag^+	NO_3^- , B_2O_3	AgI	Белые изометричные кристаллы
3	I_2O_5	In^{3+} , Ba^{2+}	Li^+ , NO_3^-	1) $Ba(IO_3)_2 \cdot H_2O$ 2) $In(OH)_3$, Дзалиндит	1) Хорошо огранённые, прозрачные, изометричные, с ромбическими гранями. 2) Прозрачные, в форме кубов
4	I_2O_5 GeO_2	Gd^{3+}	K^+ , NO_3^- , F^-	$K_5Ge_3OF_6$ (?)	Мутноватые тетрагонально-призматические и изометричные кристаллы
5	I_2O_5 GeO_2	Y^{3+} , Pb^{2+}	K^+ , Cs^+ , NO_3^- , Br^- , F^-	$CsPbI_3$	Длинные, игольчатые прозрачные, желтоватые

Таблица 2. (Продолжение).

6	I_2O_5 , PO_4^{3-}	Tb^{3+} , Ba^{2+}	CO_3^{2-} , Cs^+	$CsIO_3$	Белые с голубым оттенком, мутноватые и прозрачные, удлинённые чешуйчатые (почти игольчатые) кристаллы
7	I_2O_5 , PO_4^{3-}	Yb^{3+}	Na^+ , NO_3^- , CO_3^{2-} , B_2O_3	1) $Yb_2CO_3OH_4$ (?) 2) α - Na_2CO_3 3) Борат (?)	1)Бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы 2)Уплощённые мутные гексагональные кристаллы 3)Изометричные прозрачные кристаллы
8	I_2O_5 , PO_4^{3-}	Y^{3+}	F^- , B_2O_3 , NH_4^+	$(NH_4)Y(IO_3)_4$ (?)	Прозрачные и полупрозрачные изометричные светло-оранжевые кристаллы.
9	I_2O_5 , PO_4^{3-}	Sr^{2+}	Li^+ , NO_3^-	Li_3PO_4	Прозрачные мелкие б/цв кристаллы и их сростки.
10	I_2O_5 , GeO_2 , PO_4^{3-}	Pb^{2+} , Ag^+	NO_3^-	$Pb(IO_3)_2$	Прозрачные призматические кристаллы и их сростки
11	I_2O_5 , SiO_2 , PO_4^{3-}	Y^{3+}	K^+ , Br^+ , F^-	K_2SiF_6 Гиератит	Крупные прозрачные б/цв изометричные кристаллы, мелкие прозрачные изометричные кристаллы, сростки.
12	I_2O_5 , SiO_2	Pb^{2+}	B_2O_5	$Pb SiO_3$ Аламосит	Крупные бежевые сростки призматических удлинённых кристаллов

4. Исследование кристаллической структуры $PbBa[IO_3]_4$

4.1. Синтез и фазовая диагностика

Нам были предоставлены кристаллы опыта 8050 - $PbBa[IO_3]_4$, полученные в гидротермальных условиях в экспериментах, проводившихся ранее, для фазовой диагностики и структурных исследований. Длительность эксперимента составляла 21 день при температуре 280 С° и давлении 70-90 атм. В качестве исходных компонентов были взяты в равных соотношениях BaO , PbO , I_2O_5 и несколько минерализаторов: Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Rb^+ . Суммарно концентрация минерализаторов не превышала 20%. В опыте были обнаружены сростки прозрачных, желтоватых, изометричных кристаллов, а также бесцветных плоских кристаллов. В морфологии обеих фаз прослеживался гексагональный облик.

Состав кристаллов был определен методом рентгеноспектрального анализа и для первой разновидности он показал присутствие атомов Ва и I, а для второй - Ва, Pb, I. Их параметры ячейки были определены методами рентгендифракционного анализа. Для съёмки на монокристалльном дифрактометре были выбраны небольшие по размеру и достаточно совершенные прозрачные монокристаллы описанных морфологий. Для первой разновидности параметры моноклинной ячейки составили $a=13.175$, $b=7.992$, $c=9.047$ Å, $\beta=131.16^\circ$. Согласно базе данных ICSD, данное соединение отвечало известному йодату Ва[IO₃]₂·H₂O. Имелось также изоструктурное соединение Sr[IO₃]₂·H₂O.

Для плоских кристаллов (вторая разновидность) определялась триклинная ячейка с параметрами $a=7.050$, $b=7.143$, $c=13.36$ Å, $\alpha=84.8$, $\beta=85.3$, $\gamma=63.7^\circ$, для которой в базе данных неорганических соединений ICSD нашлось соединение Sr(IO₃)₂ со схожими параметрами: $a=7.013$, $b=7.052$, $c=13.088$ Å, $\alpha=84.1$, $\beta=84.8$, $\gamma=63.54^\circ$. Однако явно видно, что параметры стронциевого йодата отличаются в меньшую сторону. Это позволило предположить для нового соединения вхождение в структуру более крупных катионов Ва и Pb, вызвавшее увеличение параметров ячейки. Подобного соединения в базе данных обнаружено не было и для него было проведено определение структуры.

4.2. Определение структуры Pb-Ва-йодата

Для определения структуры данного соединения был получен трехмерный экспериментальный набор интенсивностей с монокристалльного обломка, отобранного для определения параметров кристалла, в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Обработка данных выполнена по программе CrysAlis.

Как отмечено в статье, посвященной исследованию Sr-прототипа, его кристаллы были склонны к двойникованию, обнаруженному через уширение и перекрывание пиков на профилях рефлексов, зарегистрированных точечным детектором. Визуализация обратной решетки нашего кристалла показывала, что она состоит из двух индивидов, вложенных друг в друга, и подтверждает склонность к двойникованию в данном структурном типе. С помощью указанной программы обработки, рефлексy, относящиеся к обоим индивидам, были разделены, будучи в общем массиве отражений. При этом в расчетах в программе SHELX массив экспериментальных F^2 задавался кодом HKL 5, а не HKL 4.

Поскольку имелась явная структурная аналогия со Sr-йодатом, в качестве наиболее вероятной пространственной группы для нового

соединения была задана группа *P*-1. Исходные координаты атомов также были взяты из модели Sr-йодата [14]. В программе SHELXL [15] были уточнены позиции всех атомов модели. Для массива без учёта двойникования фактор расходимости оставался достаточно высоким ($R=0.17$), и становился вполне разумным для массива с его учетом ($R\sim 0.08$).

В случае расчётов для сдвойникового кристалла в SHELXL задается команда BASF, которая позволяет рассчитать объем каждой из двух компонент. Параметр BASF составил 0.46. Это говорило о том, что объемы индивидов в кристалле примерно равны, хотя один слегка преобладает.

В исходной модели структуры Sr-йодата имелись две позиции тяжелых базисных атомов, 4 позиции для атомов I и 12 для атомов O. Все атомы находились в общих положениях, а центры инверсии не были заняты. При уточнении оказалось, что тепловые параметры для двух позиций при задании в каждой атомов Ba различаются. В позицию с меньшим тепловым параметром была задана изоморфная примесь атомов Pb, которые были обнаружены при определении состава. Соотношения атомов Pb-Ba в обеих позициях были найдены путем варьирования и уточнения полученных моделей. Для этого задавались одинаковые координаты атомов с различными заселенностями для каждого сорта. Заселённости для каждой позиции в сумме составляли единицу. При этом в уточнении было задано условие равенства координат *x, y, z* и тепловых параметров атомов в каждой позиции.

Наименьший фактор расходимости был получен для формулы $(Pb_{0.6}Ba_{0.4})(Pb_{0.4}Ba_{0.6})[IO_3]_4$. Расчеты проводились для изотропной модели структуры. Затем было выполнено анизотропное уточнение тепловых параметров с варьированием весовой схемы, уточнением шкального фактора, а также компонент двойника, которые не изменились. Параметры эксперимента и результаты уточнения приведены в таблице 3, координаты атомов – в таблице 4, межатомные расстояния - в таблице 5.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$.

Химическая формула	$(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$
M	1044.13
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P-1$, 2
a , Å, α , °	7.0497(5), 84.821(6)
b , Å, β , °	7.1434(5), 85.315(6)
c , Å, γ , °	13.3675(8), 63.715(9)
V , Å ³	600.45(7)
D_x , г/см ³	5.775
Излучение; λ , Å	Mo-K α ; 0.71073
μ , мм ⁻¹	27.59
T , К	293
Размер образца, мм	0.222 × 0.149 × 0.045
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	ω
θ_{max} , град	32.58
Пределы hkl	$-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $-20 \leq l \leq 19$
Количество рефлексов измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma$	6507 / 5111
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1060P)^2 + 0.0P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	165
R_{all}	0.0783
R_{gt} , R_{wgt}	0.0611, 0.1600
S	1.042
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-3.052/ 3.049
Программы	SHELX

Таблица 4. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв.}}, \text{\AA}^2$
Pb1*	0.95824(9)	0.32234(9)	0.12711(4)	0.01973(15)
Pb2 **	0.01608(10)	0.14658(10)	0.63499(5)	0.01876(15)
I1	0.65848(12)	0.95484(12)	0.11653(6)	0.01468(16)
I2	0.33363(12)	0.60586(11)	0.11432(6)	0.01384(16)
I3	0.67525(13)	0.50851(13)	0.38460(6)	0.01544(17)
I4	0.32282(13)	0.15831(13)	0.36359(7)	0.01916(18)
O1	0.8995(16)	0.9363(16)	0.1643(8)	0.027(2)
O2	0.6790(17)	0.6946(16)	0.1471(9)	0.030(2)
O3	0.7316(15)	0.9429(15)	-0.0164(7)	0.024(2)
O4	0.2953(15)	0.5597(14)	0.2479(6)	0.0191(18)
O5	0.1474(14)	0.5335(15)	0.0609(7)	0.0212(19)
O6	0.5717(14)	0.3684(13)	0.0904(7)	0.0189(18)
O7	0.7320(18)	0.2617(16)	0.3395(9)	0.033(3)
O8	0.7163(16)	0.4586(17)	0.5177(7)	0.027(2)
O9	0.9276(15)	0.5137(17)	0.3445(7)	0.026(2)
O10	0.1800(17)	0.0590(17)	0.4512(7)	0.029(2)
O11	0.5802(18)	-0.0646(18)	0.3667(12)	0.051(4)
O12	0.2463(18)	0.0997(17)	0.2494(8)	0.031(2)

Заселенности позиций: *Pb=0.6, Ba=0.4, **Pb=0.4, Ba=0.6.

Таблица 3. Основные межатомные расстояния d между катионами и анионами в структуре $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$.

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Pb1 – O5	2.487(9)	Pb2 – O10	2.633(10)
Pb1 – O2	2.535(10)	Pb2 – O11	2.638(11)
Pb1 – O12	2.557(11)	Pb2 – O7	2.666(10)
Pb1 – O3	2.621(9)	Pb2 – O9	2.667(11)
Pb1 – O5	2.663(9)	Pb2 – O1	2.751(11)
Pb1 – O6	2.678(9)	Pb2 – O8	2.756(11)
Pb1 – O1	2.960(9)	Pb2 – O4	2.768(11)
Ср. Pb1- O	2.643	Pb2 – O10	2.782(11)
		Ср. Pb2-O	2.708
I1 – O3	1.808(9)	I2 – O4	1.806(9)
I1 – O2	1.811(10)	I2 – O6	1.822(8)
I1 – O1	1.810(9)	I2 – O7	1.823(8)
Ср. I1-O	1.810	Ср. I2 –O	1.817
I3 – O7	1.778(10)	I4 – O10	1.783(10)
I3 – O8	1.804(9)	I4 – O12	1.802(10)
I3 – O9	1.831(9)	I4 – O11	1.808(11)
Ср. I3 –O	1.804	Ср. I4 – O	1.798

Структура $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$ оказалась подобной структуре исследованного ранее Sr-йодата. Основными отличиями являются вхождение в структуру двух сортов атомов (Pb и Ba) и различное заполнение ими двух независимых в структурном типе позиций. Первая позиция заполнена преимущественно Pb, вторая – Ba. Такое заполнение позиций подтверждается также различием в средней длине связей: для связи Pb1-O (2.643 Å) она немного меньше, чем для Pb2-O (2.708 Å), так как ионный радиус Ba^{2+} (1.35 Å) больше, чем Pb^{2+} (1.19 Å). Радиус Sr^{2+} (1.18 Å) схож с Pb^{2+} , поэтому наличие только атомов Pb не повлияло бы на параметры элементарной ячейки, а вхождение в структуру более крупных катионов Ba^{2+} приводит к увеличению параметров ячейки по сравнению со $\text{Sr}[\text{IO}_3]_2$. Также в структуре искажается координационное окружение крупных ионов: для позиции Sr1 и Sr2 К.Ч. составляло соответственно 8 и 9. В новом соединении для аналогичных позиций К.Ч. = 7 и 8 (рис. 6а). Группировки IO_3 имеют стандартную зонтичную координацию с тремя основными лигандами, однако имеются также более удаленные атомы, увеличивающие К.Ч. с 3 до 4 или 5.

Основной особенностью структуры Sr-йодата является послойное расположение атомов в проекции ac [14]. Для структуры $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$ оно сохраняется (рис. 6б). Йодатные группы IO_3 объединены дальними взаимодействиями с привлечением дополнительных атомов O, увеличивающих координацию атомов I. Между йодатными «слоями» расположены крупные катионы Pb и Ba.

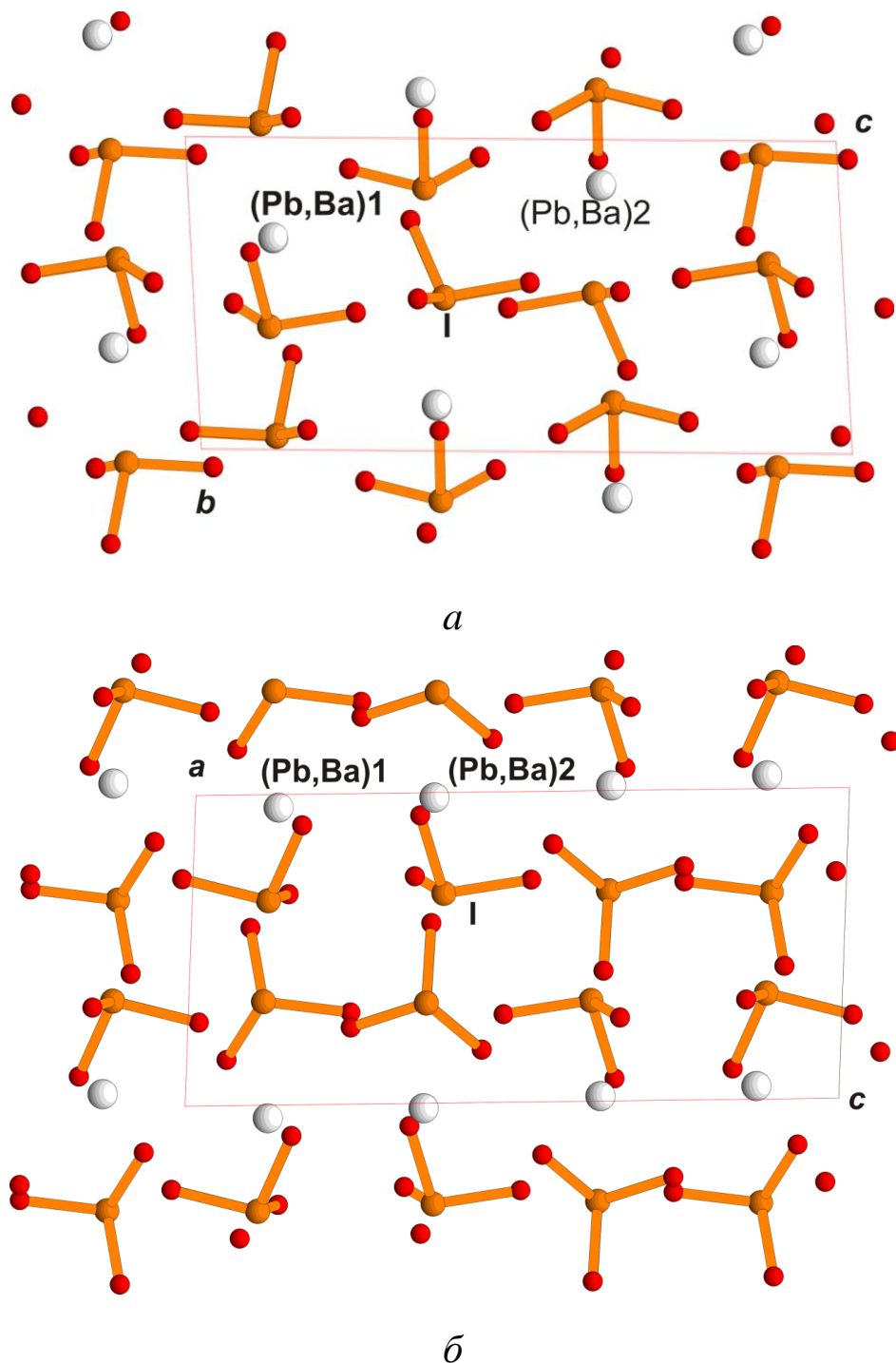


Рисунок 6. Структура $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$. a - проекция bc , b – проекция ac

Заключение

В работе был поставлен ряд экспериментов по гидротермальному синтезу и проведена диагностика полученных фаз методами рентгенодифракционного и микрорентгеноспектрального анализа, в ходе которой выявлено 15 соединений. На основании результатов фазовой диагностики сделан ряд выводов об условиях образования йодатов и влиянии минерализаторов.

Получен ряд известных йодатов - $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, CsIO_3 , $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также синтезирован новый йодат с предполагаемой формулой $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{IO}_3)_4$. Это соединение является перспективой для дальнейших исследований.

Помимо йодатов в наших системах были получены соединения из класса йодидов, карбонатов, фосфатов, силикатов и др., из которых новыми фазами являются $\text{Yb}_2\text{CO}_3\text{OH}_4$, $\text{K}_5\text{Ge}_3\text{OF}_6$ и соединение, предположительно относящееся к классу боратов. Эти неизученные соединения также могут быть предметом дальнейших исследований.

Основным итогом работы стало определение структуры нового соединения $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$. Подтверждено её сходство со структурой $\text{Sr}[\text{IO}_3]_2$, выявлен ряд отличий, уточнены структурные параметры и координаты атомов. Получен фактор расходимости $R=0.0611$. Учитывая тот факт, что определение структуры проводилось по сдвойникованному кристаллу, такой фактор расходимости является вполне приемлемым.

В новом йодате подтверждается зонтичная координация атомов I, что обуславливает интерес к данному классу соединений. Для крупных атомов Pb и Ba, входящих в структуру изоморфно в общую позицию, также выполняется типичная координация (К.Ч.=7 и 8). Стоит отметить, что данное соединение уникально: среди соединений, в которых друг друга изоморфно замещают Pb и Ba, известен лишь нонаборат $(\text{Pb},\text{Ba})_3(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}]\text{B}(\text{OH})_3$, с заселённостью позиции $\text{Ba} = 0,3$ и $\text{Pb} = 0,7$.

Освоены методы гидротермального синтеза и фазовой диагностики образцов, а также обработки и уточнения структурных моделей в программном комплексе SHELX.

Литература

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. – М.: Недра, 1996. – Кн. 3: Редкие *p*-элементы. – 352 с.
2. Костов И. Минералогия. – М.: Мир, 1971. – 590 с.
3. Димитрова О.В. Рост и морфология кристаллов. Гидротермальный синтез монокристаллов редкоземельных соединений. – М.: Изд. Московского университета, 2005. – 92 с.
4. Кривовичев С.В. Практические вопросы рентгеноструктурного анализа. Расшифровка и уточнение кристаллических структур в комплексе SHELX: Учебное пособие. – СПб., 2007. – 112 с.
5. Щербина В.В. Миграция элементов и процессы минералообразования. – М.: Наука, 1980. – 284 с.
6. Проблемы кристаллологии. Вып. 6. //Под. ред. акад. В. С. Урусова. – М.: ГЕОС, 2009. – 232 с.
7. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Roberts A.C., Grice J.D., Stirling J.A.R., Moffatt E.A./ Georgeericksenite, $\text{Na}_6\text{CaMg}(\text{IO}_3)_6(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$, a new mineral from Oficina Chacabuco, Chile: description and crystal structure.// American Mineralogist., 1998, V.83, P. 390–399.
8. Xu X., Yang B-P., Huang C., Mao J-G./ Explorations of New Second-Order Nonlinear Optical Materials in the Ternary Rubidium Iodate System: Noncentrosymmetric β - $\text{RbIO}_3(\text{HIO}_3)_2$ and Centrosymmetric $\text{Rb}_3(\text{IO}_3)_3(\text{I}_2\text{O}_5)(\text{HIO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$ // Inorganic Chemistry, 2014, V.53, P.1756.
9. Cao Z., Yue Y., Yao J., Lin Z., He R., Hu Z./ $\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$: A New Potential Infrared Nonlinear Optical Material Containing $[\text{IO}_4]_3^-$ Anion // Inorganic chemistry, 2011, V.50, P.12818–22.
10. Phanon D., Gautier-Luneau I., /Promising Material for Infrared Nonlinear Optics: NaI_3O_8 Salt Containing an Octaoxotriodate(V) Anion Formed from Condensation of $[\text{IO}_3]^-$ ions// Angewandte Chemie Int. Ed. 2007, V.46. P.8488.
11. Ok K.M., Halasyamani P.S./ The Lone-Pair Cation I^{5+} in a Hexagonal Tungsten Oxide-Like Framework: Synthesis, Structure, and Second-Harmonic Generating Properties of $\text{Cs}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$.// Angewandte Chemie, Int. Ed. 2004, V.43. P.5489.

12. Gautier-Luneau I., Suffren Y., Jamet H., Pilme J./ Reinterpretation of Three Crystal Structures of Alkali Oxiodate(V) – Description of the $[I_3O_8]^-$ Anion and the Infinite 2D $[I_3O_8]^-_{\infty}$ // Zeitschrift für anorganische Chemie, 2010, V.636, P.1368-79.
13. Ghose S, Wan C./ Structural chemistry of copper and zinc minerals. II. Stereochemistry of copper(II) and iodine(V) in bellingerite, $3Cu(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ // Acta Crystallographica, 1974, V. 30, P.965-974
14. Xuean Chen, Weiqiang Xiao, Xinan Chang, Hegui Zang./ Hydrothermal synthesis and crystal structure of strontium iodate, $Sr(IO_3)_2$ // Journal of Alloys and Compounds. 2004, Vol.381. P.229-233.
15. Sheldrick G.M. /SHELX97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. //University of Göttingen, Germany, 1997.
16. Электронный ресурс: <https://www.mindat.org/>