

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНЫХ СЕЛЕНАТОВ НАТРИЯ

А.А. Бакибаев<sup>1</sup>, К.Т. Рустембеков<sup>2</sup>, А.Т. Дюсекеева<sup>2</sup><sup>1</sup>Томский политехнический университет<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан

E-mail: bakibaev@mail.ru

Из карбонатов натрия, цинка (меди) и селеновой кислоты жидко-твердофазным способом синтезированы двойные селенаты натрия. Методом РФА определены типы сингонии и параметры элементарной ячейки. На основании ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов предложены строения соединений.

**Ключевые слова:**

Рентгенофазовый анализ, двойные селенаты натрия, сингония, инфракрасная спектроскопия, квантово-химические расчеты, модели строения.

**Key words:**

X-ray phase analysis, double sodium selenates, syngony, infra red rays spectroscopy, quantum chemical calculations, models of the structure.

Среди важнейших классов неорганических соединений, с изучением которых связано создание целого ряда уникальных практически ценных веществ, особое место занимают соединения селена и теллура. Производные селена и теллура характеризуются высокой химической активностью, что определяет перспективность синтетических трансформаций, направленных на получение новых полупроводниковых, сегнетоэлектрических и радиолюминесцентных материалов широкого спектра применения. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что соединения, синтезированные с участием щелочных, переходных металлов и неметаллов, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А двойные селенаты и теллуриды s-d-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями.

В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными свойствами и изучение их состава, строения, рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств [1–7].

Цель настоящей работы – синтез, исследование рентгенографических, спектральных свойств и установление строения новых двойных селенатов натрия–цинка и натрия–меди.

Исследуемые двойные селенаты синтезировали жидко-твердофазным способом [8]. Исходными компонентами для синтеза служили карбонаты натрия, цинка (меди) («х.ч.») и 68%-я селеновая кислота («х.ч.») в стехиометрических соотношениях. Синтез проводился в две стадии. В первой стадии в течение 10 ч при температуре 50 °С исходные вещества взаимодействовали друг с другом. Во второй стадии смесь подвергали термообработке при 250...300 °С в течение 15 ч для получения равновесных фаз. Между первой и второй стадия-

ми отжига проводили тщательное перетирание порошков. Образцы охлаждали вместе с печью и помещали в эксикатор над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Проведен химический анализ на содержание селена, а также оксидов натрия, цинка и меди по известным методикам [9, 10]. Результаты анализа показали, что содержание селена и указанных оксидов в составе синтезированных селенатов находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединений контролировали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения, отфильтрованного Ni-фильтром (U=30 кВ, I=10 мА, шкала счетчика импульсов 1000 имп/с, скорость вращения счетчика 2 град/мин., постоянная времени τ = 5 с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Рентгенограммы синтезированных соединений представлены на рис. 1.

Исходя из данных рентгенограмм соединений (рис. 1), интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100-бальной шкале. Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили методом гомологии [11].

Достоверность индексирования контролировали удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений (10<sup>4</sup>/d<sup>2</sup>), а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в стеклянных пикнометрах емкостью 1,0 мл. Плотность каждого образца измеряли по 5 раз по известной методике [12].

При этом последовательно выполняли следующие операции: определение массы пустого пикнометра M<sub>0</sub>; затем пикнометра, заполненного дистиллированной водой M<sub>1</sub>; пикнометра, заполненного тетрабромэтаном M<sub>2</sub>; затем в пикнометр помещали исследуемое вещество и определяли его массу су-

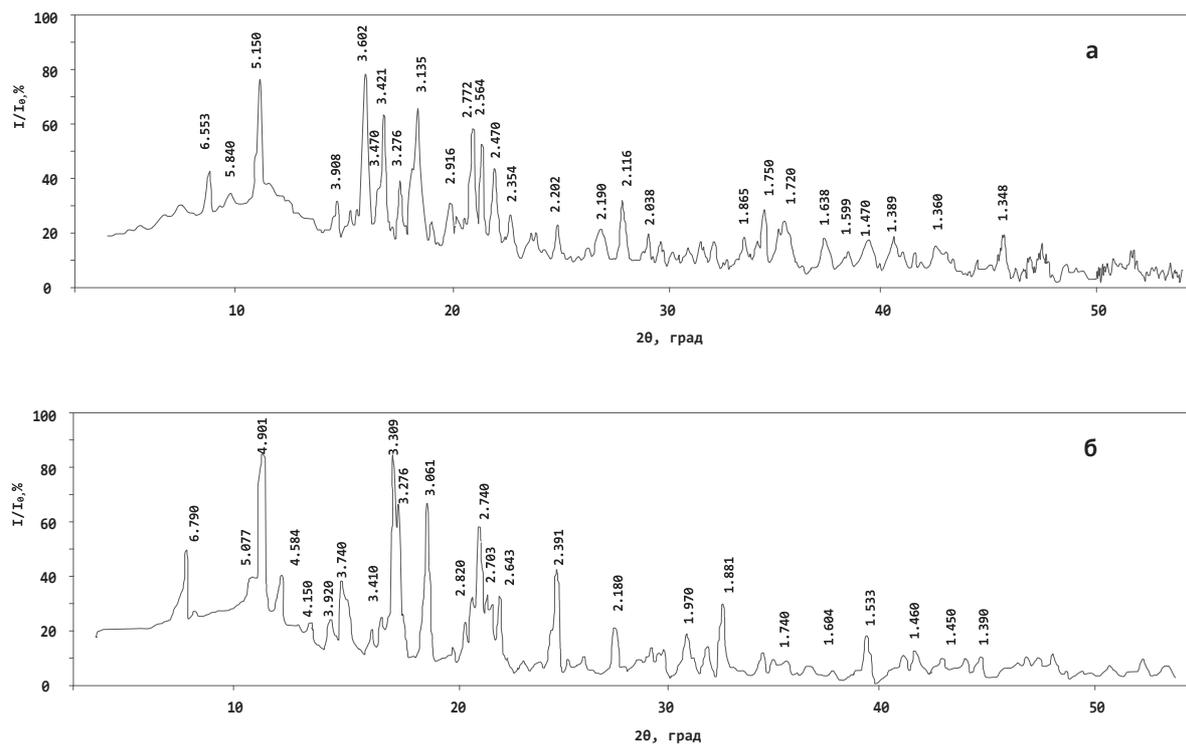


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных селенатов: а)  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$ ; б)  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$

хим веществом  $M_3$ ; наконец порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу  $M_4$ . Плотность исследуемого образца определяется по формуле:

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{M_3 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \frac{M_4 - M_3}{\rho_2},$$

где  $\rho_1$  – плотность воды при 20 °С (0,9971 г/см<sup>3</sup>);  $\rho_2$  – плотность пикнометрической жидкости, определяемой по формуле:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \rho_1.$$

Рентгеновскую плотность ( $\rho_{\text{рент}}$ ) исследуемых соединений рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{рент.}} = \frac{1,66 M_r Z}{V^0},$$

где  $M_r$  – молекулярный вес исследуемого вещества;  $Z$  – число формульных единиц;  $V^0$  – объем ячейки.

Объемы элементарных ячеек ( $V^0$ ) исследуемых соединений определяли для сингонии:

- кубической  $V^0 = a^3$ ;
- тетрагональной  $V^0 = a^2c$ ;
- гексагональной  $V^0 = 0,86a^2c$ ;
- ромбической  $V^0 = abc$ .

В табл. 1 приведены результаты индицирования рентгенограмм порошка исследуемых соединений.

Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , приведенных в табл. 1, а также согласованность значений рентгеновской и

пикнометрической плотностей исследуемых соединений (табл. 2) подтверждают корректность проведенного индицирования рентгенограмм исследованных соединений.

Как видно из данных табл. 1, величины экспериментальных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждает достоверность и корректность результатов индицирования и позволяет утверждать, что соединения  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$  и  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$  кристаллизуются в ромбической сингонии и имеют параметры элементарных ячеек, табл. 2.

Данные рентгенографических исследований показывают, что синтезированные селенаты кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита  $\text{P}_m\text{3}_m$ .

С целью установления строения синтезированных соединений были проведены ИК-спектроскопические и квантово-химические исследования. Пробы синтезированных веществ были таблетированы в вакуумной пресформе с однопроцентным КВг и спектры записаны на спектрофотометре Specord-75 (400...4000 см<sup>-1</sup>). ИК-спектры синтезированных соединений сравнивались со спектрами селенат-ионов [13, 14].

В области  $\nu$  (580...620 см<sup>-1</sup>) у двойных селенатов натрия проявляется полоса поглощения, которую мы относим к колебаниям Se–O, она одинарна, в то же время расщепление на фрагменты при  $\nu$  (600...620 см<sup>-1</sup>) относим к валентным колебаниям  $\nu$

**Таблица 1.** Индексирование рентгенограмм синтезированных соединений

$I/I_0$ , %	$d$ , Å	$10^4/d^2$ эксп.	$hkl$	$10^4/d^2$ расч.
<b>Na<sub>2</sub>Zn (SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
44	6,553	233	020	233
32	5,840	293	200	294
81	5,150	377	001	377
29	3,908	655	300	662
35	3,470	831	230	818
40	3,276	932	040	932
54	3,180	989	131	975
81	3,135	1017	140	1005
29	2,916	1176	400	1176
23	2,870	1214	240	1226
23	2,830	1249	410	1234
69	2,772	1301	041	1309
29	2,564	1521	150	1529
19	2,470	1639	112	1640
25	2,354	1805	202	1802
27	2,202	2062	222	2037
23	2,190	2085	431	2077
40	2,116	2233	312	2228
23	2,038	2408	322	2402
19	2,000	2500	351	2494
27	1,795	3104	342	3101
40	1,750	3265	252	3258
31	1,720	3380	003	3393
27	1,638	3727	213	3745
19	1,599	3911	033	3917
23	1,528	4283	323	4287
25	1,470	4628	413	4627
23	1,348	5503	443	5501
<b>Na<sub>2</sub>Cu(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
42	6,790	217	020	215
29	5,077	388	200	388
81	4,901	416	111	417
29	4,584	476	021	481
16	4,150	581	130	581
19	3,920	651	201	654
32	3,740	715	211	708
27	3,410	860	040	860
100	3,309	932	310	927
77	3,061	1067	002	1064
29	2,820	1257	240	1248
42	2,790	1285	022	1279
73	2,740	1332	050	1344
39	2,703	1369	122	1376
37	2,643	1432	150	1441
26	2,410	1722	151	1707
50	2,391	1749	250	1732
13	2,275	1932	232	1936
16	2,040	2403	052	2408
16	2,020	2451	013	2447
16	1,950	2630	402	2616
19	1,920	2713	123	2705
39	1,881	2826	422	2831
15	1,740	3303	313	3320
26	1,604	4173	423	4160
16	1,533	4255	004	4255
11	1,460	4691	214	4697
13	1,450	4756	034	4739
13	1,390	5176	314	5182

$I/I_0$  – относительная интенсивность рентгенограмм;  $d$  – межплоскостное расстояние;  $10^4/d^2$  – обратный квадрат межплоскостного расстояния;  $hkl$  – индекс плоскости элементарной ячейки.

(Se–O–Se). В области  $\nu$  (870...890 см<sup>-1</sup>) в случае селената и двойных селенатов присутствуют ярко выраженные полосы поглощения, которые мы относим к валентным колебаниям  $\delta$ (Se=O) связи. В ИК-спектрах Na<sub>2</sub>Cu (SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> имеются полосы поглощения, отвечающие сложным валентным колебаниям SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> аниона в виде сложного экстремума в поглощении, расщепляющегося на триплет при  $\nu$  (930, 985, 830 см<sup>-1</sup>). В то же время в Na<sub>2</sub>Zn (SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> эти полосы поглощения трансформируются в одну, с неявно выраженным максимумом, и, кроме того, появляется дополнительная полоса поглощения при  $\nu$  700 см<sup>-1</sup>, что указывает на более сложный характер взаимодействия Na<sup>+</sup> и Zn<sup>2+</sup> в ячейке с анионами SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Это показывает большую склонность катиона Zn<sup>2+</sup> к комплексообразованию.

**Таблица 2.** Типы сингонии и параметры элементарных ячеек селенатов

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å			$V_{\text{яч.}}^0$ , Å <sup>3</sup>	$Z$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
		$a$	$b$	$c$			$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{ликн.}}$
Na <sub>2</sub> Zn (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ромб.	11,66	13,10	5,15	786,64	4	4,89	4,63±0,26
Na <sub>2</sub> Cu (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ромб.	10,15	13,64	6,13	848,67	4	3,15	3,04±0,12

$V_{\text{яч.}}^0$  – объем элементарных ячеек;  $Z$  – число формульных единиц.

**Таблица 3.** Основные геометрические параметры структуры двойных селенатов по данным квантово-химических расчетов

Связь	$d$ , Å	Валентный угол	$\omega$ , град.
<b>Na<sub>2</sub>Zn (SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>			
O(2)-Se(1)	1,61	O(3)-Se(1)-O(2)	92
O(3)-Se(1)	1,98	O(4)-Se(1)-O(3)	92
O(4)-Se(1)	1,82	O(5)-Se(1)-O(2)	97
O(5)-Se(1)	1,82	O(6)-Se(1)-O(3)	92
O(6)-Se(1)	1,98	Se(7)-O(5)-Se(1)	99
Se(7)-O(5)	1,82	O(8)-Se(7)-O(5)	92
O(8)-Se(7)	1,61	O(9)-Se(7)-O(5)	130
O(9)-Se(7)	1,82	O(10)-Se(7)-O(8)	92
O(10)-Se(7)	1,82	Na(11)-O(9)-Se(7)	109
Na(11)-O(9)	2,06	Na(12)-O(10)-Se(7)	109
Na(12)-O(10)	2,06	Zn(13)-O(3)-Se(1)	80
Zn(13)-O(3)	1,77		
<b>Na<sub>2</sub>Cu(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>			
O(2)-Se(1)	1,61	O(3)-Se(1)-O(2)	90
O(3)-Se(1)	1,97	O(4)-Se(1)-O(3)	92
O(4)-Se(1)	1,83	O(5)-Se(1)-O(2)	95
O(5)-Se(1)	1,83	O(6)-Se(1)-O(3)	92
O(6)-Se(1)	1,97	Se(7)-O(5)-Se(1)	100
Se(7)-O(5)	1,83	O(8)-Se(7)-O(5)	92
O(8)-Se(7)	1,61	O(9)-Se(7)-O(5)	130
O(9)-Se(7)	1,83	O(10)-Se(7)-O(8)	92
O(10)-Se(7)	1,83	Na(11)-O(9)-Se(7)	109
Na(11)-O(9)	2,06	Na(12)-O(10)-Se(7)	109
Na(12)-O(10)	2,06	Cu(13)-O(3)-Se(1)	77
Cu(13)-O(3)	1,70		

$d$  – длина связи;  $\omega$  – валентный угол.

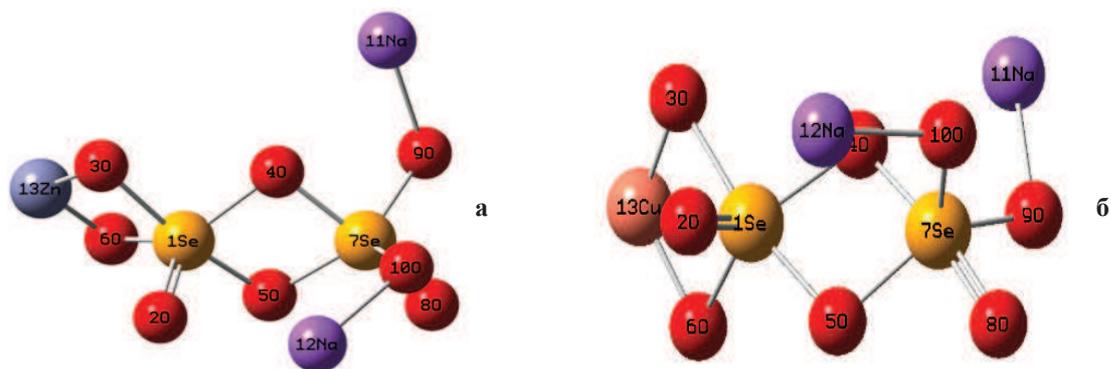


Рис. 2. Модели геометрического строения селенатов: а)  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$ ; б)  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$

Квантово-химические исследования устойчивой геометрии двойных селенатов выполнены с использованием квантово-химических пакет программ Gauss-2003, пиктографический анализ был проведен с помощью графического драйвера GaussView-2003. В табл. 3 представлены результаты квантово-химических расчетов исследуемых селенатов, которые соответствуют устойчивому структурному состоянию соединений.

На основании результатов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов были предложены модели строения синтезированных соединений. Селенат-ионы имеют тригонально-пирамидальную или тетраэдрическую структуру и схемы их строения можно представить следующим образом (рис. 2).

Выполненный квантово-химический расчет устойчивой геометрии синтезированных двойных

селенатов натрия позволит получить оптимизированное электронное и геометрическое строение этих соединений.

Таким образом, жидко-твердофазным способом синтезированы новые двойные селенаты натрия–цинка  $[\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2]$  и натрия–меди  $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2]$ . Рентгенографически определены типы их сингонии, параметры элементарных ячеек, плотность. Измерена также пикнометрическая плотность.

Рентгенографические характеристики новых селенатов могут быть исходными информационными массивами фундаментальных справочников и банков данных и представляют интерес для химической информатики.

По данным РФА и ИК-спектроскопии предложены модели строения двойных селенатов, которые подтверждены квантово-химическими расчетами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т. Синтез, строение и электрофизические свойства двойного селената кадмия // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. Химическая. – 2007. – № 1 (45). – С. 287–291.
2. Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Караганда, 2008. – 19 с.
3. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 16–19.
4. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Калориметрия и электрофизические свойства селената  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$  // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 20–22.
5. Рустембеков К.Т. Теплоемкость и термодинамические функции теллурида кальция-кадмия в интервале 298,15...673 К // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 144–146.
6. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Аманжан Ә. Синтез и термодинамика новых металлосмешанных теллуридов // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. Химическая. – 2012. – № 1 (65). – С. 170–174.
7. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Термохимия селената и теллурида магния и кадмия // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 77–80.
8. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллуриды, хроматы // Отв. ред. Л.М. Комиссарова. – М.: Наука, 1986. – 336 с.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 184 с.
10. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.
11. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
12. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
13. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 186 с.
14. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. – М.: Мир, 1964. – 297 с.

Поступила 28.05.2012 г.