

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ЙОДАТА
(Pb_{0.6}Ba_{0.4})(Pb_{0.4}Ba_{0.6})[IO₃]₄, АНАЛОГА Sr[IO₃]₂© 2019 г. Е. Л. Белоконева^{1,*}, О. В. Реутова¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

После доработки 18.09.2018 г.

Принята к публикации 06.11.2018 г.

Методом гидротермального синтеза получены кристаллы нового триклинного йодата (Pb_{0.6}Ba_{0.4})(Pb_{0.4}Ba_{0.6})[IO₃]₄ (пр. гр. *P* $\bar{1}$), образующего изоструктурное семейство с исследованным ранее йодатом Sr[IO₃]₂. Учет двойникования и поглощения в кристалле позволил получить достоверную структурную информацию. В структуре имеются изолированные, типичные для йодатов зонтичные группировки [IO₃][–], располагающиеся на одинаковых уровнях-слоях, параллельных плоскости *bc*. Между ними находятся крупные катионы Pb и Ba, заселяющие свои позиции изоморфно в соотношении, близком к 1 : 1, что позволяет сохранить структурный тип соединения со Sr, несмотря на вхождение более крупного Ba в позицию атомов Pb, что может быть использовано в дальнейшем при синтезе новых йодатов.

DOI: 10.1134/S0023476119040040

ВВЕДЕНИЕ

Йодаты представляют собой класс неорганических соединений, структура которых включает в себя полярные анионные группы [IO₃][–], характеризующиеся зонтичной координацией ионов I⁵⁺ с неподеленной электронной парой, расположенной по другую сторону от трех координирующих ионов O^{2–}. Исходная полярность таких групп делает возможным получение новых перспективных нелинейно-оптических и сегнетоэлектрических материалов при условии их согласованно-полярного расположения в структурах. Йодаты достаточно редки в природе, их образование связано с гидротермальными процессами. В связи с этим в последние годы ведется активный синтез новых йодатов с самыми разными металлами, включая трансурановые [1, 2]. Получены и такие йодаты, в которых обнаружены как традиционные зонтичные группировки, составленные тремя атомами O, так и группировки с четырьмя атомами O, также образующими зонтик. В структурах большинства йодатов группировки [IO₃][–] не связаны друг с другом, однако найдены исключения из этого правила. В новом йодате Bi₂(IO₄)(IO₃)₃ [3] наблюдаются два типа зонтичной ориентации атомов йода. Две зонтичные группы связаны через общий атом кислорода, и образуется группа I₂O₅ в структуре Rb₃(IO₃)(I₂O₅)(HIO₃)H₂O [4]. В NaI₃O₈ [5] найде-

ны изолированные группировки [I₃O₈][–], составленные двумя зонтичными концевыми и одной центральной зонтичной группой IO₄. Также известна такая необычная структура, как α-Cs₂I₄O₁₁, в которой имеется слой соединенных группировок IO₄ совместно с традиционными изолированными [IO₃][–] [6]. Любопытным примером является новый йодат M₃[IO₃]₁₂Ag₄I [7] (M = Bi, Tb), у которого обнаружены высокие нелинейно-оптические свойства. Он был сопоставлен с полученным ранее соединением La₃[IO₃]₁₂[IO₃]Pb₃O [8], в котором сигнал генерации второй гармоники был гораздо ниже, что позволило выявить структурную обусловленность нелинейности. Из новейших публикаций отметим йодаты с дополнительными анионными группировками La₃[IO₃]₈(OH) и La[IO₃]₂(NO₃) [9]. Для ряда йодатов цезия, содержащих фтор, изучены структурные переходы между известным соединением CsIO₃ и новыми фазами, а также выполнен расчет электронных состояний и свойств [10]. К этой же группе относятся йодаты ABi₂[IO₃]₂F₅ (A = K, Rb, Cs) [11].

Известны безводные йодаты щелочноземельных металлов Sr(IO₃)₂ с триклинной ячейкой (пр. гр. *P* $\bar{1}$) [12], Ba(IO₃)₂ [13] с моноклинной ячейкой (пр. гр. *C2/c*). Определен Pb(IO₃)₂ с ромбической ячейкой (пр. гр. *Pbcn*) [14], а также триклинный [15]. Водные изоструктурные йодаты Sr и Ba также синтезированы и исследованы, их моноклин-

ные структуры (пр. гр. $C2/c$, $I2/c$) отличаются от структуры безводных йодатов [16, 17].

В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза и исследования кристаллической структуры нового йодата $BaPb[IO_3]_4$ (I), расширяющего семейство щелочноземельных и свинцовых йодатов. В соединении наблюдается широкий изоморфизм заселения позиций Ba/Pb, его структура совпадает со структурой триклинного $Sr(IO_3)_2$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Кристаллы $BaPb[IO_3]_4$ (I) получены в гидротермальных условиях из исходных компонентов $BaO : PbO : I_2O_5$, взятых в массовых соотношениях 1 : 1 : 1. Шихту заливали водой, отношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 5. В качестве минерализаторов в растворе присутствовали B_2O_3 и ионы Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Rb^+ за счет добавления щелочных солей нитратов и галогенидов в концентрации 20 мас. %. Добавление азотного компонента благоприятствует синтезу йодатов, а B_2O_3 повышает вязкость системы и является буфером. Синтез проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $T = 280^\circ C$ и $P \sim 100$ атм. Нижний предел температуры был ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Время взаимодействия составляло 18–20 сут, что было необходимо для полного завершения реакции, после чего кристаллы промывали водой. В опыте обнаружены две разновидности кристаллов: сростки прозрачных, желтоватых, изометричных, а также бесцветных плоских кристаллитов. В морфологии обеих фаз прослеживался гексагональный облик.

Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие атомов Ba и I в кристаллах первой разновидности, а во второй – Ba, Pb, I. Параметры ячеек определены на монокристалльном дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Были выбраны небольшие по размеру и достаточно совершенные прозрачные монокристаллы. 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 [18] соединение отвечало известному йодату $Ba[IO_3]_2 \cdot H_2O$ и изоструктурному ему $Sr[IO_3]_2 \cdot H_2O$. Для второй разновидности была определена триклинная ячейка с параметрами

$a = 7.050$, $b = 7.143$, $c = 13.36$ Å, $\alpha = 84.8^\circ$, $\beta = 85.3^\circ$, $\gamma = 63.7^\circ$. Для нее нашлось соединение $Sr(IO_3)_2$ с близкими параметрами: $a = 7.013$, $b = 7.052$, $c = 13.088$ Å, $\alpha = 84.1^\circ$, $\beta = 84.8^\circ$, $\gamma = 63.54^\circ$. Это позволило предположить структурную аналогию при условии вхождения в новом соединении более крупных катионов Ba и Pb в позиции Sr, что обусловило увеличение параметров. Подобного соединения в базе данных не обнаружено, и была определена его структура.

Рентгеноструктурное исследование. Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры I получен с использованием монокристалла плоскопризматической формы в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре. Обработка данных выполнена по программе CrysAlis [19]. Как отмечено при исследовании Sr-прототипа II [12], кристаллы склонны к двойникованию, обнаруженному при анализе уширенных профилей рефлексов и перекрывающихся пиков, зарегистрированных точечным детектором. Благодаря визуализации обратной решетки исследуемого кристалла I на дифрактометре с CCD-детектором было выявлено, что она состоит из двух решеток, вложенных одна в другую, причем наиболее вероятно, двойникующим элементом являлась ось 2, совпадающая с осью c . По-видимому, это характерно для данного структурного типа. С помощью программы обработки рефлексов, относящиеся к обеим решеткам, были разделены в общем массиве отражений.

Поскольку наблюдалась явная структурная аналогия с соединением II, в качестве наиболее вероятной пространственной группы для нового соединения была взята та же пр. гр. $P\bar{1}$. Базовые координаты атомов также были заимствованы из модели Sr-йодата [12]. В программе SHELXL [20] уточнены позиции всех атомов модели. Для исходного массива фактор расходимости был достаточно высоким ($R \sim 0.17$), но становился вполне удовлетворительным после разделения массива на компоненты ($R \sim 0.08$). Рассчитан объем двойниковой компоненты, составивший ~ 0.46 , что говорит о том, что объемы обеих компонент в кристалле примерно равны.

Исходная модель структуры Sr-йодата включала в себя две позиции тяжелых базисных атомов, четыре позиции для атомов I и 12 для атомов O. Все атомы находились в общих положениях. При уточнении оказалось, что если в каждой позиции тяжелых атомов заданы равные соотношения Ba и Pb, их тепловые параметры различаются. Точное соотношение атомов Pb/Ba в обеих позициях найдено путем пошагового варьирования составов и уточнения полученных моделей в изотропном приближении при условии равенства координат и тепловых параметров атомов. Заселенно-

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

сти каждой позиции в сумме составляли единицу. Наименьший фактор расходимости получен в случае формулы $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$, которой отвечает общая формула $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$. Далее

было учтено поглощение для найденной химической формулы при аппроксимации формы кристалла по программе *CrysAlis* [19]. Заключительное уточнение позиционных и анизотропных тепловых параметров атомов выполнено методом наименьших квадратов с использованием комплекса программ *SHELXL* с учетом аномального рассеяния Mo-излучения, весовой схемы и компонент двойника, соотношение между которыми не изменилось [20]. Все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, а межатомные расстояния соответствовали найденным сортам атомов с учетом изоморфизма. Параметры эксперимента и результаты уточнения приведены в таблице 1. Информация о структуре имеется в банке данных (CSD № 1859809).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре нового йодата $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$ (I), описываемого той же пространственной группой, что и его прототип $\text{Sr}[\text{IO}_3]_2$ (II), все атомы заселяют позиции исходной модели. Анионная часть представлена идентичными в обеих структурах изолированными зонтичными группировками $[\text{IO}_3]^-$ (рисунок 1), расположенными на centrosимметричных друг относительно друга уровнях, перпендикулярных оси *a*. Между ними в известной структуре располагаются крупные катионы Sr1, Sr2, координированные восемью атомами кислорода (КЧ = 8) на расстояниях ~2.620 Å [3]. В структуре I тяжелые атомы двух сортов поразному заселяют свои позиции, что согласуется со средними межатомными расстояниями. Для позиции Pb1($\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}$) с КЧ = 7 средняя длина связи составляет 2.643 Å, а для Pb2($\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}$) с КЧ = 8 – 2.708 Å, что превышает расстояния Sr–O, но достаточно близко к расстояниям Pb–O (~2.5 Å, КЧ = 6 и ~2.7–2.8 Å, КЧ = 8–9) и Ba–O (2.80 Å, КЧ = 8). Таким образом, совместное изоморфное заселение позиций атомами Pb и Ba обеспечивает сохранность структурного типа безводного Sr-йодата. Это может быть использовано при синтезе новых йодатов.

ВЫВОДЫ

Синтезирован и структурно исследован новый йодат $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4 = \text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$, образующий изоструктурное семейство с исследованным ранее йодатом $\text{Sr}[\text{IO}_3]_2 = \text{Sr}_2[\text{IO}_3]_4$. Учет двойникования и поглощения в кристалле позволил получить достоверную структурную информацию о новом соединении. Причина сохранения структурного типа $\text{Sr}[\text{IO}_3]_2$ достаточно необычна и состоит в изоморфном заселении позиций атомами Pb и Ba в соотношении, близком к 1 : 1. Структурный тип сохраняется, несмот-

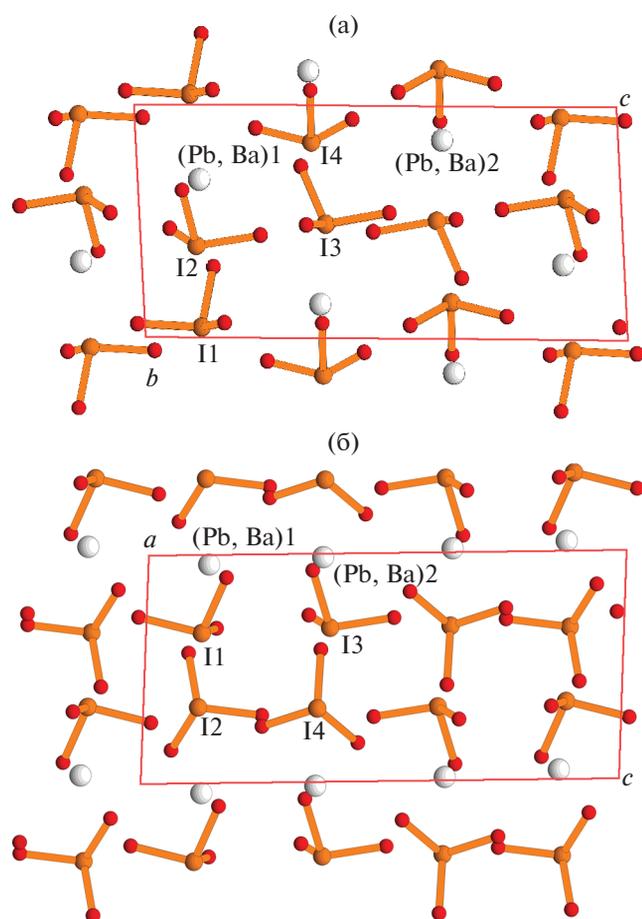


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры I: а – на плоскость *bc*, б – на плоскость *ac*. Показаны связи I–O с зонтичной координацией, светлыми шариками обозначены атомы (Pb, Ba).

ря на вхождение более крупного катиона Ва в позицию атомов Рб, что может быть использовано в дальнейшем при синтезе новых йодатов.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных и введение необходимых поправок, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-000886а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun C-F, Yang B-P, Mao J-G. // *Sci. China Chem.* 2011. V. 54. P. 911.
2. Hu C-L, Mao J-G. // *Coord. Chem.* 2015. V. 288. P. 1.
3. Cao Z, Yue Y, Yao J. et al. // *Inorg. Chem.* 2011 V. 50. P. 12818.
4. Xu X, Yang B-P, Huang C., Mao J-G. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 1756.
5. Phanon D., Gautier-Luneau I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 8488.
6. Ok K.M., Halasyamani P.S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 5489.
7. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 1186.
8. Hu T., Qin L., Kong F. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 2193.
9. Mao F-F, Hu C-L, Li B-X, Mao J-G. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 14357.
10. Zhang M., Hu C., Abudouwufu T. et al. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 1136.
11. Liu H., Wu Q., Jiang X. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 9492.
12. Chen X., Xiao W., Chang X., Zang H. // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 381. P. 229.
13. Petricek V., Maly K., Kratochvil B. et al. // *Acta Cryst. B.* 1982. V. 24. P. 1968.
14. Kellersohn T., Alici E., Esser D., Lutz H.D. // *Z. Kristallogr.* 1993. B. 203. S. 225.
15. Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 2. С. 218.
16. Lanfredi A.M.M., Pellinghelli M.A., Tiripicchio A. // *Acta Cryst. B.* 1982. V. 24. P. 1968.
17. Lutz H.D., Alici E., Buchmeier W. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1986. B. 535. S. 31.
18. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011. I version.
19. Agilent Technologies (2014) CrysAlisPro Software system, version 1.171.37.35, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.
20. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.