

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЯ ДВОЙНЫХ СЕЛЕНАТОВ НАТРИЯ

К.Т. Рустембеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
ул. Университетская, 28, Караганда, Республика Казахстан, 100028

Впервые синтезированы двойные селенаты натрия. Методами рентгенофазового, химического, атомно-эмиссионного анализов и ИК-спектроскопией определен состав и строения синтезированных веществ.

Ключевые слова: синтез, селенаты натрия-меди (-цинка, -кадмия), ИК-спектроскопия, строение.

Широкомасштабное внедрение электронной техники в различные отрасли науки и промышленности выдвигает перед неорганической химией задачу поиска новых соединений, обладающих перспективными электрофизическими свойствами, такими как полупроводниковые, сегнетоэлектрические, радиолуминесцентные пьезо-, пироэлектрические и сверхпроводниковые. Изучение системы, состоящей из оксидов щелочных, *d*-металлов и селена, имеют большое значение для неорганического материаловедения, и образующиеся в них новые селенаты могут обладать одновременно оригинальными и уникальными свойствами.

В статье представлены результаты исследования спектральных свойств новых двойных селенатов натрия с некоторыми *d*-элементами.

Жидкофазным способом были синтезированы сложные селенаты [1]. Исходными реагентами для синтеза служили карбонаты щелочных, *d*-металлов и селеновая кислота марки «хч» в стехиометрическом соотношении. Индивидуальность соединений контролировалась методами рентгенофазового, химического и атомно-эмиссионного анализов.

Рентгеновскую съемку образцов осуществляли на дифрактометре типа ДРОН-2.0 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При индцировании дифрактограмм использовали картотеку ASTM.

Дифрактограммы порошков индцировали методом гомологии [2]. Корректность индцирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей. Плотность селенатов измеряли по методике [3] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости выбран тетрабромэтан, так как он хорошо смачивает исследуемое вещество, а также химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры. Плотность соединения измеряли 5 раз.

ИК-спектры синтезированных двойных селенатов были таблетированы на вакуумной прессформе с 1-процентным KBr и сняты на спектрофотометре IR-Spe-

cord-75 (400—1000 cm^{-1}). ИК-спектры этих соединений сравнивались с сульфат-, селенат-ионами [4; 5]. Кроме того, в начале на спектрофотометре было снято и анализировано соединение Na_2SeO_4 [6] (рис. 1). Затем исследовались синтезированные двойные селенаты натрия (рис. 2).

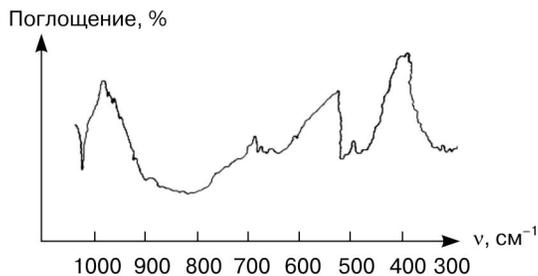


Рис. 1. ИК-спектры соединения Na_2SeO_4

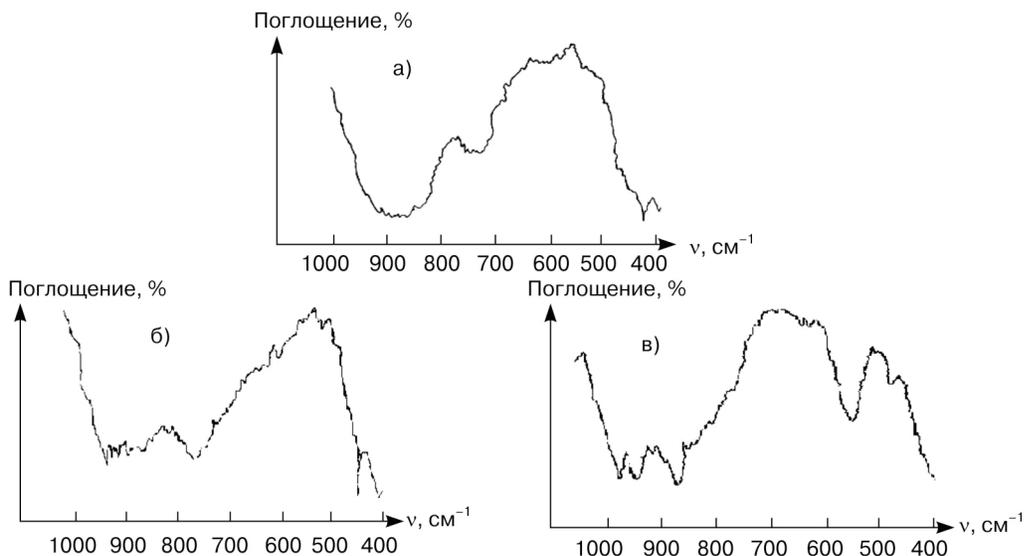
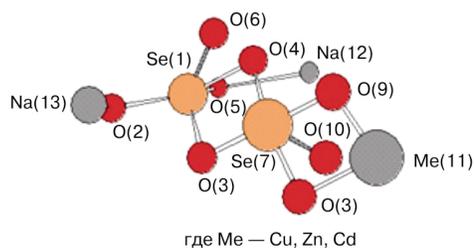


Рис. 2. ИК-спектры соединений

а) $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$; б) $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$; в) $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$

В области 580—620 cm^{-1} у двойных селенатов натрия проявляется полоса поглощения, которую мы относим к колебаниям Se-O^- , она ординарна и максимально выражена у двойных селенатов. В то же время расщепление на фрагменты при 600—620 cm^{-1} относим к валентным колебаниям Se-O-Se . В области 870—890 cm^{-1} в случае селената и двойных селенатов присутствуют ярко выраженные полосы поглощения, которые мы относим к валентным колебаниям Se=O связи.

В ИК-спектрах $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ отсутствуют полосы поглощения, характерные для OH^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HSeO_4^- , что говорит об аналитической чистоте этих веществ. В ИК-спектрах синтезированных веществ обнаружены полосы поглощения, отвечающие сложным валентным колебаниям SeO_4^{2-} аниона в виде сложного пика в поглощении, расщепляющиеся на триплет при 930, 985 и 830 cm^{-1} . В то же время в цинковой и кадмиевой соли эти три полосы поглощения сливаются в одну и, кроме того, появляется дополнительная полоса поглощения при 700 cm^{-1} , что указывает на более сложный характер взаимодействия Na^+ и Zn^{2+} , Na^+ и Cd^{2+} в ячейке с анионами SeO_4^{2-} . Это указывает на большую склонность катионов Zn^{2+} и Cd^{2+} к комплексообразованию.



где Me — Cu, Zn, Cd

Рис. 3. Структура селенат-иона

Анализируя полученные данные (ИК-спектры) и данные, приводимые в литературе, мы спрогнозировали структуры синтезированных веществ $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$. Селенат-ионы имеют тригонально-пирамидальную или тетраэдрическую структуру, их схемы можно представить так, как показано на рис. 3.

Таким образом, состав и строение синтезированных веществ подтверждены данными химического, спектрального, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии. На основании проведенных исследований предложены структурные формулы новых двойных селенатов натрия-меди, цинка и кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т.* // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби, серия химическая. — 2007. — № 1 (45). — С. 287.
- [2] *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1991. — С. 69.
- [3] *Кивилис С.С.* Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. — М.: Стандартгиз, 1959.
- [4] *Torrie V.H.* // *Canad. J. Phys.* — 1973. — V. 51. — № 6. — P. 610.
- [5] *Накомото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — С. 186.
- [6] *Лоусон К.* Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. — М.: Мир, 1964.

THE VIBRATIONAL SPECTRA AND THE STRUCTURE OF DOUBLE SELENATES OF SODIUM

K.T. Rustembekov

The Karaganda state university named after E.A.Buketov
Karaganda, Republic Kazakhstan

For the first time there was synthesized the double selenates of sodium. The composition and the structure of the synthesized compound were determined by methods of X-ray-phase, chemical, atomic-emission analysis and IR-spectroscopy.

Key words: synthesis, selenates of sodium-copper (-zinc, -cadmium), IR-spectroscopy, structure.



Рустембеков К.Т., кандидат технических наук, профессор кафедры неорганической химии Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетов (Республика Казахстан). Специалист в области химии и технологии халькогенов, синтеза новых неорганических веществ с ценными физико-химическими свойствами.
E-mail: murzabek_b@mail.ru