

УДК 546.07 13'682:541.65:54—162

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ  
МОНОГАЛОГЕНИДОВ ИНДИЯ

С. В. Волков, В. Ф. Козин, И. А. Шека, Н. И. Буряк

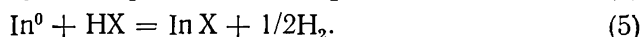
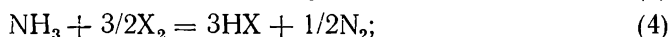
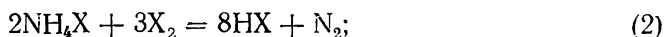
Строение внешней электронной оболочки индия  $5s^25p$  свидетельствует о возможных двух степенях окисления:  $\text{In}^+$  и  $\text{In}^{3+}$ . Наиболее устойчив в водных растворах  $\text{In}^{3+}$ . Одновалентный индий обладает сильными восстановительными свойствами, окисляется в водных растворах и вступает в реакции диспропорционирования. Концентрация ионов  $\text{In}^+$  в системе  $\text{In}^0\text{—In}^+\text{—In}^{3+}$  в водных растворах мала и составляет  $(1,4\text{—}3,0) \cdot 10^{-4}$  г·ион/л.

В расплавах солей равновесие реакции  $2\text{In}^0 + \text{InX}_3 = 3\text{InX}$  (где X — Cl, Br, I) практически полностью смещено вправо. При взаимодействии  $\text{InX}_3$  с металлическим индием при определенных условиях возможно образование комплексных соединений  $\text{In}[\text{InX}_4]$ . Соединения одновалентного индия, взаимодействуя с расплавами солей других металлов, могут образовывать комплексы различного состава и строения. Поэтому знание структуры монохлорида индия необходимо для эффективного и целенаправленного использования его при разработке состава электролитов для рафинирования индия в различных средах, а также для разных процессов химической технологии [1].

В настоящей статье описаны синтез моногалогенидов индия и их идентификация в твердом состоянии путем снятия спектров комбинационного рассеяния (СКР). Обсуждение СКР моногалогенидов индия проведено с использованием теоретико-группового анализа.

Для синтеза моногалогенидов индия была разработана установка, состоящая из коаксиально расположенных кварцевых цилиндров, нижняя часть между которыми заполнялась слоями галогенида аммония и расплавленного металлического индия. Для снижения температуры синтеза в начальный момент через расплавленный индий пропускали со скоростью 20 мл/мин галоиды ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), которые активировали реакцию образования моногалогенидов индия.

В исследованиях применяли металлический индий марки ИИ-000 и галогениды аммония квалификации «ос. ч.». При температуре 220—370° протекают следующие реакции:



Выше 220° галогениды аммония разлагаются по реакциям (3)—(5) на  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HX}$ . Галогеноводороды взаимодействуют с расплавленным индием по реакции (5) с образованием моногалогенидов индия. После синтеза моногалогениды индия выдерживали в контакте с металлическим индием в течение 1 ч при температуре плавления данного моногалогенида для удаления следов  $\text{NH}_4\text{X}$  током аргона. Контроль за степенью чистоты полученных моногалогенидов индия осуществляли методом химического анализа. Содержание галогенов и индия в моногалогенидах индия составляло:

Найдено, мас. %: In 76,35; Cl 23,59. InCl. Вычислено, мас. %: In 76,33; Cl 23,58.

Найдено, мас. %: In 58,93; Br 41,00. InBr. Вычислено, мас. %: In 58,96; Br 41,03.

Найдено, мас. %: In 47,50; I 52,47. InI. Вычислено, мас. %: In 47,49; I 52,50.

Для определения оптимальных условий синтеза моногалогенидов индия провели серию опытов при температуре 220—370°. Как видно из таблицы, время синтеза зависит от природы моногалогенида индия и возрастает в ряду InCl—InBr—InI. Оптимальная температура синтеза InCl 230°, InBr 250, InI 350. Выход моногалогенидов индия 94,2—94,9 %.

Полученные моногалогениды индия исследовали методом СКР. Спектры твердых образцов снимали в стандартных кюветах на приборе ДФ-24 с использованием возбуждающей линии 6328 Å гелий-неонового (He—Ne) и линии 6470 Å криптонового (Kr) лазеров. Строение моногалогенидов индия ранее не исследовалось методом СКР [1], хотя последний позволяет получить во многих случаях однозначные сведения о составе и структуре подобных соединений. Это объясняется, по-видимому, тем, что моногалогениды индия окрашены, неустойчивы на воздухе и чувствительны к свету.

Структура монокристаллов моногалогенидов индия была исследована рентгенографически [1], однако в технологии рафинирования индия в процессе очистки его от электроположительных примесей в легкоплавких электролитах получают поликристаллы моногалогенидов индия, строение которых неизвестно. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов моногалогенидов In (I) свидетельствуют об окружении индия шестью атомами галогена [1]: в кубической решетке для InCl и в ромбической — для InBr и InI [2]. Наблюдаются также отступления от таких типов структур, связанные с образованием других модификаций моногалогенидов In (I).

В связи с этим ближайшее окружение индия в поликристаллах моногалогенидов индия может быть представлено в основном следующими точечными группами симметрии [3, 4]:  $\Gamma_{O_h} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ ;  $\Gamma_{D_{4h}} = A_{1g} + B_{1g} + A_{2u} + B_{2g} + B_{2u} + 2E_u$ ;  $\Gamma_{D_{3h}} = 2A_1 + 2A_2 + 4E$ ;  $\Gamma_{C_{4v}} = 3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E$ ;  $\Gamma_{D_{2h}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ .

Колебания типа  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{2g}$  для октаэдрической симметрии ( $O_h$ ),  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  для тетрагонально искаженной октаэдрической ( $D_{4h}$ ),  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  для ромбической симметрии ( $D_{2h}$ ), шесть из восьми нормальных колебаний для тригональной бипирамиды ( $D_{3h}$ ) и все девять колебаний для тетрагональной пирамиды ( $C_{4v}$ ) активны в СКР. Теоретико-групповой анализ и полученные СКР поликристаллов моногалогенидов индия (рис. 1) свидетельствуют о том, что симметрия исследуемых соединений не может относиться к точечным группам  $D_{2h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{3h}$ , а скорее характеризует  $O_h$  или  $D_{4h}$ , поскольку в СКР фиксируются три линии,

Влияние условий эксперимента на выход моногалогенидов индия

Моногалогенид индия	Среда	Навеска In <sup>0</sup> , г	Время синтеза, мин	T, °C	Прореагировано, In <sup>0</sup> , г	Выделено моногалогенида индия, г	Выход, %
InCl	NH <sub>4</sub> Cl	18,9	17	225	17,95	23,47	94,5
			15	230	17,94	23,49	94,9
			14	240	17,93	23,47	94,8
InBr	NH <sub>4</sub> Br	28,6	23	220	26,91	45,66	94,1
			21	250	26,93	45,70	94,2
			19	260	26,89	45,65	94,0
InI	NH <sub>4</sub> I	31,8	28	351	29,94	63,05	94,1
			25	360	29,97	63,10	94,2
			22	370	29,93	63,02	94,0

разрешенные правилами отбора для активных линий комбинационного рассеяния для точечных групп, в том числе одна линия СКР поляризованная.

**Кристалл InCl.** Типичный СКР поликристалла InCl содержит три линии: 270, 102 и 85  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие окружение In (I) шестью атомами хлора в октаэдрической симметрии (рис. 1, а). Для нее в СКР активны три колебания:  $\nu(\text{In—Cl})-\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu(\text{Cl—In—Cl})-\nu_2(E_g)$ ,  $\delta(\text{Cl—In—Cl})-\nu_5(T_{2g})$ , в том числе одно поляризованное [3]. Это со-

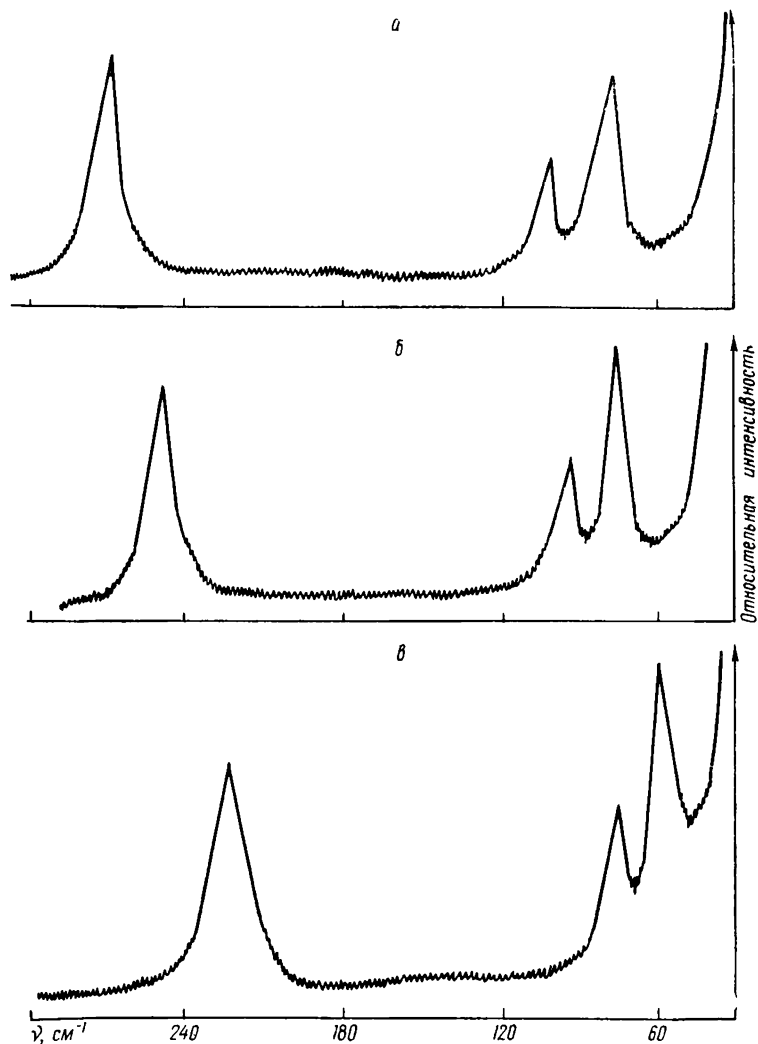


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов моногалогенидов индия: а — InCl; б — InBr; в — InI.

гласуется с данными рентгеноструктурного анализа монокристалла InCl, для которого установлена пространственная группа  $P23$ , представляющая слегка деформированную структуру NaCl [2, 5]. Поляризованная линия СКР 270  $\text{см}^{-1}$  относится к полностью симметричному колебанию типа  $A_{1g}(\nu_1)$ . Для координационных соединений In (I) в хлоридных растворах значение  $\nu_1$  равно 252  $\text{см}^{-1}$  [6]. Слабая линия СКР 102  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационному колебанию  $\delta(\text{Cl—In—Cl})$  типа  $T_{2g}(\nu_5)$ , а линия 85  $\text{см}^{-1}$  — к симметричному колебанию типа  $E_g(\nu_2)$ .

**Кристалл InBr.** Наблюдаемый СКР синтезированного поликристалла InBr включает также три линии: 250, 92 и 72  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, б). Этот спектр, как и в случае монохлорида индия, скорее, характеризует октаэдрическое окружение In (I) атомами брома, а не тригонально бипирамидальное или тетрагонально пирамидальное. Тогда, по аналогии с

InCl, наблюдаемую поляризованную линию  $250\text{ см}^{-1}$  следует отнести к полностью симметричному валентному колебанию типа  $A_{1g}(\nu_1)$ , значение которой для координационных соединений In (I) в бромидных растворах составляет  $241\text{ см}^{-1}$  [7]. Линия СКР  $92\text{ см}^{-1}$  характеризует деформационное колебание типа  $T_{2g}(\nu_5)$ , а линия  $72\text{ см}^{-1}$  — симметричное колебание типа  $E_g(\nu_2)$ .

**Кристалл InI.** Полученный СКР синтезированного поликристалла InI содержит три линии: 216, 64 и  $56\text{ см}^{-1}$  и является аналогом СКР поликристаллов InCl и InBr (рис. 1, в). Поскольку число линий в СКР InI и их форма (рис. 1, в) подобны InCl и InBr (см. рис. 1, а, б), то и симметрия окружения

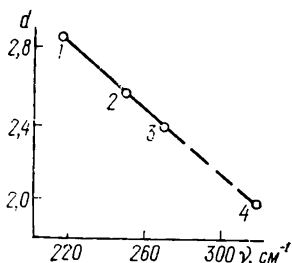


Рис. 2. Зависимость частоты валентных колебаний от длины связей: 1 — (In—I); 2 — (In—Br); 3 — (In—Cl); 4 — (In—F).

в синтезированном поликристалле InI, видимо, должна быть октаэдрического типа. Наблюдаемая поляризованная линия  $216\text{ см}^{-1}$  относится к полностью симметричному колебанию типа  $A_{1g}(\nu_1)$ , линия  $64\text{ см}^{-1}$  — к деформационному колебанию  $\delta(\text{I—In—I})$  типа  $T_{2g}(\nu_5)$ , линия  $56\text{ см}^{-1}$  — к симметричному колебанию типа  $E_g(\nu_2)$ . Колебания  $\nu_1$ -связи (In—I) в растворах характеризуются положением  $191\text{ см}^{-1}$  [1].

Поскольку частоты полностью симметричных валентных колебаний типа  $A_{1g}(\nu_1)$  для координационных соединений в модели простого силового поля пропорциональны силовым постоянным связей  $\text{Me—X}$ , значения частот валентных колебаний связей  $\nu$  ( $\text{Me—X}$ ) могут быть сопоставлены с длинами связей. Длины связей In—X (где X—Cl, Br, I) равны 2,4 (In—Cl), 2,57 (In—Br) и 2,86 Å (In—I) [8] (значения длин связей In—X приведены для молекулы InX в парах). Полученные нами частоты валентных колебаний связей In—X ( $216, 250, 270\text{ см}^{-1}$ ) растут в ряду InI, InBr, InCl, что свидетельствует об увеличении прочности связей в ряду InI, InBr, InCl. Такая же закономерность сохраняется и для координационных соединений In (I) в растворах, но в этом случае прочность связей In—X несколько меньше ( $191, 241, 252\text{ см}^{-1}$ ).

Корреляция частот валентных колебаний связей  $\nu_1$  (In—X) и их длин (рис. 2) позволяет по одному из параметров предсказать другой, неизвестный. Так, для монофторида индия найдено, что длина связи In—F в парах составляет 1,98 Å [9]. Экстраполяцией может быть получено значение валентного колебания  $\nu_1(\text{In—F})$ , которое должно составить  $320\text{ см}^{-1}$ .

1. Шека Н. А., Шека З. А. Галогениды индия и их координационные соединения.— Киев: Наук. думка, 1981.—292 с.
2. Термические константы вещества: Справочник / Под. ред. В. П. Глушко и др.— М.: Изд-во АН СССР, 1971.—Вып. 5. 531 с.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.—412 с.
4. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклифф, Ф. Диксон, Ф. Бектен.— М.: Мир, 1973.—288 с.
5. Berg J. M. Van Den. The crystal structure of the room — temperature modification of indium chloride, InCl.— Acta crystallogr., 1966, 20, N 6, p. 905—910.
6. Таблас Р. С. Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А. Андерсона.— М.: Мир, 1977.—13 с.
7. Coordination compounds of indium. 32. Preparation and properties of hexahalogenatodiindate (II) anions / B. Freeland, H. Lawrence, D. G. Tuck, G. Contreras.— Inorg. Chem., 1976, 15, N 9, p. 2144—2146.
8. Рели Г. Курс неорганической химии.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—Т. 1. 415 с.
9. McBall M. C., Norbury A. H. Physical data for inorganic Chemists.— London: Longman, 1974.—175 p.