

УДК 661.847.869

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ КОМПЛЕКСА $ZnSe \cdot N_2H_4$ И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Н. М. Компаниченко, И. С. Чаус, В. Г. Андрейченко, И. А. Шека, Г. С. Семенова

В литературе описано несколько методов получения селенида цинка. Один из них основан на разложении гидразинового комплекса $ZnSe \times N_2H_4$ раствором уксусной кислоты или прокаливанием [1, 2]. Селенид цинка стехиометрического состава с малым содержанием гидразина можно получить нагреванием $ZnSe \cdot N_2H_4$ в токе аргона при 1270—1470 К [3]. Авторы этой работы указывают, что уксусная кислота количественно не разлагает гидразиновый комплекс до селенида цинка, вследствие чего необходимо последующее нагревание образца до 1270 К.

В настоящей работе изучено влияние концентрации и соотношения компонентов раствора на состав комплекса, а также продуктов его разложения при нагревании или обработке раствором уксусной кислоты. Подобные сведения важны для нахождения оптимальных условий получения селенида цинка стехиометрического состава.

Комплексное соединение $ZnSe \cdot N_2H_4$ получали по [1, 2], исключив применение ацетата цинка и разбавление исходного гидрата гидразина. Концентрация последнего в наших опытах составляла 19,6—20,0 М. Синтез проводили в токе аргона, очищенного от кислорода. Осадки, образующиеся в результате реакции селенида цинка и гидрата гидразина, фильтровали, промывали дистиллированной водой и спиртом или только водой, затем сушили в эксикаторе над серной кислотой или в вакуумном шкафу ($\sim 1,3$ Па) при 390 К. Состав соединения устанавливали химическим анализом. Для этого навеску сухого препарата разлагали концентрированной соляной кислотой или смесью концентрированных водных растворов аммиака и перекиси водорода. Цинк определяли комплексометрически [4], гидразин — броматометрически [5], селен — весовым методом [6]. Оксид цинка определяли после извлечения его 25 %-ным раствором аммиака при перемешивании суспензии в течение получаса. Содержание воды находили по разности.

Изучение влияния соотношения гидрата гидразина и соли цинка показало (табл. 1), что стехиометрия цинка и селена в твердой фазе достигается лишь при шестикратном избытке гидразингидрата по сравнению с теоретическим. В то же время для $n \geq 4,8$ наблюдается избыточное содержание гидразина в комплексе. В синтезированном в тех же условиях соединении, но при $n \leq 4,8$ наблюдается повышенное содержание селена и оксида цинка, что, по-видимому, объясняется частичным протеканием реакции $Se(IV) \rightarrow Se$. Полученные данные позволяют считать, что состав гидразинового комплекса селенида цинка зависит не только от скорости смешения компонентов, как отмечалось в работе [3], но и от концентрации восстановителя.

Существуют различные мнения относительно полноты разложения гидразинового комплекса селенида цинка уксусной кислотой. Так, по данным [1, 2], чистый селенид цинка получается при обработке перегретым паром в инертной атмосфере суспензии комплекса и уксусной кислоты (50 мас.%) с последующим высушиванием осадка при 373 К. Согласно [3], полученный в аналогичных условиях препарат содержит 4,5 % гидразина. По нашим данным, химический анализ препарата со-

Таблица 1

Зависимость состава $ZnSe \cdot N_2H_4$ от концентрации $N_2H_4 \cdot H_2O$ в растворе ($[N_2H_4 \cdot H_2O] = 20M$)

$n = \frac{[N_2H_4 \cdot H_2O]}{2,5[ZnSeO_3]}$	Состав $ZnSe \cdot N_2H_4$		Содержание в образцах, мас. %		
			ZnO	H ₂ O	ZnO
	Высушивание в эксикаторе над H ₂ SO ₄	Нагревание в вакууме до 973 К	Высушивание в эксикаторе	Нагревание в вакууме до 973 К	
4,1	ZnSe _{1,1} · 0,89N ₂ H ₄ *	—	3,00	5,05	—
4,8	ZnSe _{1,06} · 1,05N ₂ H ₄	ZnSe _{1,04}	2,30	4,10	1,60
6,0	ZnSe _{1,01} · 1,08N ₂ H ₄	ZnSe _{1,01}	2,60	7,00	0,48
6,9	ZnSe _{0,99} · 1,12N ₂ H ₄	ZnSe _{1,00}	2,25	5,65	0,40
7,3	Zn _{1,01} Se · 1,04N ₂ H ₄ **	ZnSe _{0,99}	1,40	1,20	—
7,7	Zn _{1,02} Se · 1,05N ₂ H ₄ **	—	1,85	2,85	—

* Осадок черного цвета, остальные — персикового; ** осадки, промытые водой и спиртом, в остальных опытах — водой.

Таблица 2

Состав $ZnSe$, полученного при разложении комплекса уксусной кислотой (~50 мас. %)

Условия обработки осадка	Содержание в образце, мас. %					Состав продукта
	Zn	Se	N ₂ H ₄	ZnO	H ₂ O	
Промыт водой и спиртом, высушен в эксикаторе	38,75	48,40	—	2,20	—	ZnSe _{1,03}
Промыт водой, высушен в течение 2 ч в вакууме при 390 К	39,60	49,40	1,28	1,75	7,97	ZnSe _{1,03}

Таблица 3

Изотермическое разложение $ZnSe \cdot N_2H_4$ (навеска 0,5—1,0 г)

Т, К	Время нагревания, ч	Степень удаления N ₂ H ₄ , мас. %	Т, К	Время нагревания, ч	Степень удаления N ₂ H ₄ , мас. %
523	3,0	77,3	573	1,0	89,9
533	1,0	78,2	623	1,0	92,1
533	2,5	81,9	673	1,0	96,0**
533	3,0	84,1*	723	1,0	98,0**
543	1,0	86,3			

* Нагревали в фарфоровой лодочке, в остальных опытах — в платиновой; ** летит селен.

става $ZnSe \cdot 1,08 N_2H_4$, обработанного уксусной кислотой при 350—365 К с последующим высушиванием, также свидетельствует о неполном разложении комплекса (табл. 2). Кроме того, полученный таким методом селенид цинка содержит еще воду, элементарный селен и оксид цинка.

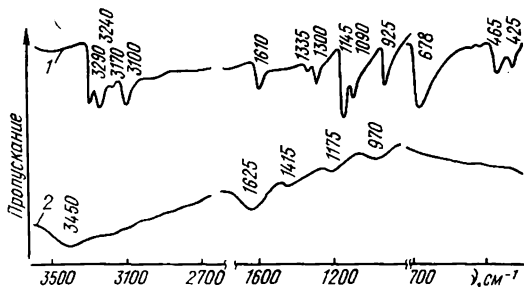
ИК-спектроскопические исследования гидразинового комплекса селенида цинка и продукта его разложения уксусной кислотой, выполненные на спектрометре UR-20 по стандартной методике приготовления образцов в виде таблеток с KBr, также подтвердили наличие воды и гидразина в последнем (рисунок). Однако отсутствие полосы поглощения в области 425 см⁻¹, характерной для связи Zn—N, и сдвиг

полос в сторону больших значений частот колебаний указывают на слабую связь гидразина с селенидом цинка [7, 8].

Таким образом, для количественного удаления гидразина и воды из селенида цинка, полученного разложением комплекса $ZnSe \cdot N_2H_4$ уксусной кислотой, требуется дополнительная термообработка, так как получить описанным способом селенид цинка достаточной степени чистоты практически невозможно.

Изучение кинетики разложения $ZnSe \cdot N_2H_4$ при нагревании в токе аргона показало, что при 523 К происходит термическая диссоциация соединения на $ZnSe$ и N_2H_4 с последующим разложением гидразина на аммиак, азот и водород. По данным химического анализа газообразных продуктов гидразин в основном разлагается в интервале 523—623 К (табл. 3).

ИК-спектры поглощения: 1 — $ZnSe \cdot N_2H_4$; 2 — $ZnSe$ (высушен при 390 К).



Химическим (табл. 4), рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами установлено, что полное удаление гидразина из $ZnSe$ происходит при 1023 К. Более высокое, по сравнению с [3], содержание ZnO в полученных нами образцах селенида цинка, по-видимому, связано с частичным гидролизом $ZnSe$ при анализе.

Таблица 4

Влияние температуры прокаливания на состав образцов (исходный состав $ZnSe \cdot 1,12N_2H_4$, нагревание в вакууме)

Т, К	Содержание в образце, мас. %				Состав после прокаливания
	Zn	Se	N_2H_4	ZnO	
423	39,40	43,90	17,70	2,80	$ZnSe_{1,04} \cdot 1,04N_2H_4$
673	42,20	50,70	6,30	0,80	—
770	—	—	1,76	—	—
870	—	—	0,58	1,00	—
923	43,85	53,94	0,36	0,50	$ZnSe_{1,02}$
953	43,95	53,80	0,26	0,40	$ZnSe_{1,01}$
1023	44,98	54,60	Следы	0,35	$ZnSe_{1,00}$

Таким образом, селенид цинка стехиометрического состава с малым содержанием примесей может быть получен термическим разложением его гидразинового комплекса в вакууме при 1023 К.

1. *Synthesis of selenides and tellurides. 1. The reduction of selenites by hydrazine* / W. C. Benzing, J. B. Conn, J. V. Mages, E. J. Sheehan. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 11, p. 2657—2659.
2. Пат. 2921831 (США). Process for preparing metal selenides / W. C. Benzing. — Оpubл. 19.01.60.
3. Селенид цинка для оптической керамики / В. А. Сокол, Д. А. Рохленко, Л. И. Кононова и др. — Неорган. материалы, 1981, 17, № 10, с. 1745—1748.
4. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 580 с.
5. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. — М.: Изд-во иностр. лит., 1954. — 280 с.
6. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. — М.: Металлургия, 1968. — 340 с.

7. Барвинок М. С., Бухарева И. С. Инфракрасные спектры гидразиновых комплексов с некоторыми солями переходных металлов.— Журн физ. химии, 1967, 41, № 3, с. 525—528.

8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.—411 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
01.11.82

УДК 513.421:546.185.34.657:541.49

ИК-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ПОЛИФОСФАТА ЛИТИЯ — НЕОДИМА

М. К. Родионов, Н. П. Евтушенко, И. С. Рез, В. И. Петренко

Кристаллы двойного полифосфата лития — неодима $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ (LNP) вследствие большой длительности свечения (135 мкс) при высокой концентрации активатора ($\text{Nd} \sim 4,42 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и низкого порога возбуждения перспективны для создания минилазеров [1—4]. Однако исследованы эти материалы недостаточно полно. Необходимость детального изучения их очевидна, поскольку эксплуатационные характеристики лазерных материалов зависят от природы и симметрии центрального атома, структуры кристаллической решетки, а также наличия примесей и дефектов в ней.

Монокристаллы исследуемого состава $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ получают вытягиванием по методу Киропулоса из расплава [1, 5] и раствора в расплаве на затравку [6], а также сплавлением смеси соответствующих окислов [7, 8] при высокой температуре (600—950 °). Рентгеноструктурным анализом установлено, что кристаллы LNP, полученные вытягиванием из расплава, относятся к орторомбической сингонии с пространственной группой $Imma(D_{2h}^{28})$ [1], а методом сплавления окислов — к моноклиной, пространственная группа $C_{2/c}(C_{2h}^6)$ [2, 7].

В данной работе представлены результаты исследования ИК-спектров поглощения синтезированного комплекса состава $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ с целью уточнения локальной симметрии центрального атома, отнесения полос спектра по формам колебаний и выявления примеси молекул воды в решетке кристалла. Исследовали спектры поликристаллических образцов в виде таблеток с KBr, а также суспензии в вазелиновом масле. Монокристаллы LNP синтезировали по методике сплавления окислов лития, неодима, фосфора при высокой температуре [8]. Спектры снимали на спектрофотометре «Спекорд 75-ИР» в области 4000—350 см^{-1} .

В полученном спектре обнаружено около 50 полос в области 1400—320 см^{-1} (рис. 1), которые нами отнесены к внутренним колебаниям полифосфатной цепочки $[(\text{PO}_3)_4]_{\infty}$ и оксохромофора $[\text{NdO}_8]$. Полосы спектра классифицировали на основании результатов теоретико-группового анализа спектра полифосфатной цепочки, проведенного в приближении C_1 локальной симметрии тетраэдрической группы $[\text{PO}_4]$, и спектра додекаэдрической группы $[\text{NdO}_8]$, проведенного в приближении C_2 ее позиционной симметрии.

Применение операций симметрии к додекаэдру $[\text{NdO}_8]$, у которого три оси второго порядка C_2 и две плоскости отражения σ_d (рис. 2), приводит к следующим нормальным колебаниям: $\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 4B_2 + 5E$. Количество колебаний $3N - 6 = 21$ изолированной группы $[\text{NdO}_8]$ совпадает с числом колебаний полученного неприводимого представления Γ для додекаэдра D_{2d} . Корреляция колебаний додекаэдрической группы $[\text{NdO}_8]$ с ее позиционной симметрией C_2 в кристаллической решетке LNP [2] приводит к снятию вырождения колебаний E-типа и оптической активности всех колебаний. Спектраль-