

На правах рукописи

ХРУСТАЛЕВ Виктор Николаевич

РГБ ОД

28 DEC 1999

**СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПЕРЕНАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва

2000

Работа выполнена на кафедре Физики и химии твердого тела Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова и в лаборатории Рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Научный руководитель - кандидат химических наук,

доцент

ВАРФОЛОМЕЕВ Михаил Борисович

Научный консультант - член-корреспондент РАН,

профессор

АНТИПИН Михаил Ювенальевич

Официальные оппоненты - доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник

КРЮЧКОВ Сергей Владимирович

- доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник

ДОЛГИХ Валерий Афанасьевич

Ведущая организация - Институт Общей и Неорганической Химии

им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится 26 января 2000 года в 17.00 часов на заседании Диссертационного Совета Д 063.41.02 в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: (117571 Москва, пр. Вернадского, 86, ауд. М119).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (М.Пироговская, 1).

Автореферат разослан ____ декабря 1999 года.

Ученый секретарь Диссертационного Совета,

кандидат технических наук

Г.Д.Середина

Г 123.05-4,0

Г 500 01.02.00.10.0

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Редкие элементы и их соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В последнее время значительно возрос интерес к рению, его соединениям и сплавам в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами. В частности, интенсивно исследуются смешанные кислородные соединения рения, представляющие большой практический интерес. Они применяются в электровакуумной промышленности и радиоэлектронике, имеются данные о наличии у смешанных оксидов рения полупроводниковых, сегнето- и пьезоэлектрических свойств. Перренаты могут быть использованы для получения молекулярных “керметов” на основе рения, а также для получения биметаллических рениевых катализаторов, которые во многих органических реакциях обладают специфичностью каталитического действия.

Одной из фундаментальных проблем современной химии является установление взаимосвязи между химическим составом, структурой и физико-химическими свойствами кристаллических соединений. Исследование состава и строения химических соединений является первой важнейшей неотъемлемой ступенью в решении этой проблемы.

Вследствие того, что перренаты редкоземельных элементов в плане синтеза и в структурном отношении являются хорошо изученными, автор полагает наиболее логичным продолжение структурного исследования перренатов остальных элементов III группы.

Цель настоящей работы. Совершенствование известных и разработка новых методик синтеза монокристаллов перренатов элементов III группы, установление их состава и строения. Определение на основании решения сформулированных выше задач общих закономерностей строения названных соединений.

Научная новизна. Впервые синтезированы монокристаллы 4 новых фаз (моноклинной модификации тетрагидрата перрената лютеция, тетрагидрата перрената висмута и тетрагидратов двойных перренатов аммония с индием и скандием). Установлены строение, кристаллохимические особенности и структурные закономерности 13 соединений. Выявлены новые изотипные и изоструктурные ряды перренатов элементов III группы, а также близких им по строению гидратированных перренатов Mg, Co и Cu.

Практическая значимость. Предложен электрохимический способ получения перренатов, отличающийся от других методов возможностью получения

соединений со строго контролируемым соотношением компонентов. Определен состав (ранее по литературным данным спорный) гидратированных перренатов алюминия, галлия и лития, внесена коррекция в пространственную группу ($P\bar{1}$, а не $P1$, как было найдено ранее) тетрагидрата перрената магния. Полученные данные по составу и строению исследованных перренатов могут быть использованы для дальнейшего изучения их химических и физических свойств, а также при формировании различных справочных изданий и компьютерных баз данных; установленные кристаллохимические закономерности и изотипные ряды рекомендуются к использованию в курсах лекций по неорганической химии и кристаллохимии неорганических соединений.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. При получении $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по известной методике образуется смесь двух модификаций, разделяющихся кристаллизацией.
2. Состав гидратированного перрената висмута, получаемого по известной методике, зависит от pH раствора: при $\text{pH} \approx 0$ - образуется тетрагидрат, при $\text{pH} \approx 1$ - пентагидрат.
3. При взаимодействии среднего перрената аммония со средними перренатами In и Sc в водном растворе образуются гидратированные двойные перренаты In и Sc с аммонием.
4. Состав гидратированных перренатов Al, Ga и Li, полученных по известной методике, а также электрохимическим способом соответствует $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Al, Ga}$) и $\text{LiReO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.
5. Структура высокотемпературных модификаций безводных средних перренатов РЗЭ представляет дефектный вариант структурного типа $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$ и близка структуре апатита.
6. Моноклинная модификация $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и тригидрат перрената Sc изотипны цепочечным $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Ln в ряду Ho-Lu и Y, в то время как тетрагидрат перрената Bi изотипен слоистым $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Ln = La, Ce.
7. Тетрагидраты перренатов Mg, Co и Cu образуют изоструктурный ряд и кристаллизуются в центросимметричной пространственной группе $P\bar{1}$.
8. Двойные перренаты аммония с In и Sc принадлежат семейству изоструктурных фаз $M'\text{Ln}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M' = \text{Na, K, Ag}$; Ln = Eu-Lu).

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на III Всероссийской студенческой научной конференции (Екатеринбург, 1993 г., устный доклад), VII Совещании по кристаллохимии

неорганических и координационных соединений (Санкт-Петербург, 1995 г., 2 стендовых доклада) и II Всероссийской конференции по химии кластеров, полиядерных комплексов и наночастиц (Чебоксары, 1997 г., стендовый доклад).

Публикации. По материалам данной диссертации опубликовано 10 научных работ и 3 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 141 страницах, содержит 57 таблиц, 17 рисунков. Список цитируемой литературы включает 111 наименований. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и определен круг объектов исследования.

В главе 1 (литературный обзор) описаны синтез, физико-химические свойства и структурные характеристики изученных ранее перренатов элементов III группы. Первая часть посвящена перренатам редкоземельных элементов, вторая - перренатам элементов главной подгруппы III группы, третья - двойным перренатам элементов III группы.

В конце главы на основе приведенного материала поставлены задачи диссертационного исследования.

В главе 2 описаны использованные в работе методики синтеза и методы исследования изученных соединений.

Монокристаллы высокотемпературной модификации $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ синтезировали при естественном охлаждении в печи на воздухе расплава соли, нагретого на 40-50° выше температуры плавления (795 °С) в алундовом тигле.

Монокристаллы гидратированных перренатов получали растворением оксидов или карбонатов соответствующих металлов в ренневой кислоте с последующей кристаллизацией их водных растворов. Ренневую кислоту получали из металлического рения растворением его в концентрированной азотной кислоте. Исследование полученных монокристаллов $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ под микроскопом позволило установить, что одни из них имеют пинакондальный габитус, аналогичный по форме описанным ранее триклинным $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в ряду $\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$ и $\text{Y}(\text{ReO}_4)_3$, а другие - призматический, не известный ранее для этого ряда соединений. Рентгеноструктурным исследованием было установлено, что они представляют новую моноклинную модификацию $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Гидратированный перренат висмута получали растворением оксикарбоната висмута в рениевой кислоте при нагревании с последующим отфильтровыванием непрореагировавшего оксикарбоната висмута и кристаллизацией над безводным CaCl_2 при комнатной температуре. При этом рениевая кислота бралась в трехкратном избытке по отношению к количеству, необходимому по реакции.

В первом случае при $\text{pH} = 1$ на дне кристаллизатора образовались мелкие кристаллы, рентгенограмма которых показала, что данное вещество является известным ранее пентагидратом перрената висмута.

Во втором случае смесь нагревали до тех пор, пока не растворялся весь оксоперренат висмута, что происходит только при pH не выше нуля. Через 0.5 ч. в растворе образовались прозрачные кристаллы. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что они представляют тетрагидрат перрената висмута.

При проведении синтеза при тех же условиях, но при большем содержании оксикарбоната висмута получали, по-видимому, смесь различных кристаллогидратов перрената висмута (данные ТГА и РФА).

Синтез тетрагидратов двойных перренатов аммония с In и Sc осуществляли, исходя из безводного NH_4ReO_4 и средних перренатов In и Sc , полученных по описанным ранее методикам. Эквимолярные количества солей растворяли совместно в минимальном количестве воды, раствор упаривали до почти насыщенного состояния и затем проводили его кристаллизацию при комнатной температуре над безводным CaCl_2 .

Получение качественных монокристаллов перренатов часто затруднено из-за наличия примесей в исходных реактивах или из-за попадания загрязнений в них при многостадийных процессах переводов солей в гидроксиды, нейтрализации и других. В связи с этим гидратированные перренаты Al , Ga и In получали также электрохимическим методом анодным растворением при контролируемом потенциале (потенциометрически) металлических Al , Ga и In в чистой рениевой кислоте, полученной также электрохимическим методом из перрената аммония.

Соединения $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ исследовали химическим анализом.

Кристаллы $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ анализировали на содержание индия (метод индуктивно связанной плазмы, плазменный спектрограф JOBIN YVON-38), рения (весовой метод, осаждение перрената нитрона). Содержание воды определяли прокаливанием соли при 200°C .

Химический анализ $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ проводили на содержание азота.

скандия и рения. Содержание азота установлено калориметрическим методом (образование комплекса с реактивом Несслера). Содержание скандия и рения установлено весовым методом. Содержание воды не определяли, а установили на основании рентгеноструктурного исследования и изоструктурности с аналогичными двойными перренатами РЗЭ и щелочных металлов.

Сесквигидрат перрената лития исследовали методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов.

При проведении ДТА и ТГА использовали дериватограф Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдей фирмы MOM, Венгрия (эталонное вещество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, скорость нагрева 5 град./мин.).

Методом порошковой рентгенографии исследованы гидратированные перренаты Lu, Bi, Sc, In, Cu, Li и двойной перренат аммония со Sc.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($\lambda\text{CoK}\alpha$, скорость сканирования 1 град./мин. по 2 θ , Мп-фильтр, графитовый монохроматор).

Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматических четырехкружных дифрактометрах Siemens P3/PC и Syntex P2₁ ($\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Все расчеты проведены на ЭВМ IBM PC/AT-486 с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC Version 4.0 и 5.0). Поглощение учитывали с использованием программы DIFABS. Для неустойчивых на воздухе соединений рентгеноструктурное исследование проводилось либо в запаянных капиллярах (безводный перренат иттербия), либо при низкой температуре ($T = 153\text{-}193\text{ K}$) (гидратированные перренаты алюминия, галлия, индия, кобальта, магния, лития и двойные перренаты). Суммарные кристаллографические данные представлены в табл. 1.

В главе 3 обсуждаются структуры перренатов РЗЭ - высокотемпературной модификации безводного перрената Yb, моноклинной модификации тетрагидрата перрената Lu и аналогичного ей тригидрата перрената Sc, а также изотипного моноклинным $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ln = La, Ce тетрагидрата перрената Bi.

В структуре $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ (рис. 1) катион Yb(III) имеет полиэдр в виде трехшапочной тригональной призмы. Атомы кислорода YbO_9 -полиэдров принадлежат девяти различным тетраэдрам ReO_4 , с которыми полиэдры атомов Yb связаны общими вершинами. У тетраэдров ReO_4 три атома кислорода выполняют роль мостиков между Re(VII) и Yb(III), а один является концевым, причем расстояние Re-O_k 1.80(3) Å несколько длиннее расстояний Re-O_m (1.62(3)-

Таблица 1.

соединение	Yb(ReO ₄) ₃	Lu(ReO ₄) ₃ •4H ₂ O	Bi(ReO ₄) ₃ •4H ₂ O	Sc(ReO ₄) ₃ •3H ₂ O	Al(ReO ₄) ₃ •8H ₂ O	C
М	923.6	997.63	1031.64	849.61	921.71	
сингония	гексагональная	моноклинная	моноклинная	триклинная	триклинная	
пространственная группа	P6 ₃ /m	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	
a, Å	9.999(4)	7.273(1)	11.600(2)	7.733(3)	7.900(2)	
b, Å	9.999(4)	14.786(3)	7.404(1)	7.985(3)	7.919(2)	
c, Å	6.070(2)	13.093(2)	16.105(2)	20.825(9)	14.243(4)	
α , град.	90	90	90	93.35(2)	93.24(2)	
β , град.	90	93.63(1)	94.78(1)	92.20(2)	95.36(2)	
γ , град.	120	90	90	97.42(1)	100.97(2)	
V, Å ³	525.6(5)	1405.2(4)	1378.3(4)	1271.6(9)	868.3(4)	
Z	2	4	4	4	2	
T, °C	20	20	20	20	-120	
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	5.836	4.716	4.971	4.438	3.525	
μ , мм ⁻¹	43.302	32.800	39.069	29.051	21.004	
θ_{max} , град	28	28	28	28	30	
число измеренных отражений	837	3119	2875	5661	5382	
число отражений, используемых в уточнении	329	3063	2821	5635	5024	
число уточняемых параметров	30	181	181	343	220	
R(F)	0.083	0.080	0.087	0.070	0.052	
Rw(F)	0.102					
Rw(F ²)		0.194	0.219	0.183	0.135	
S	1.68	1.037	1.008	1.027	1.037	

	Mg(ReO ₄) ₂ •4H ₂ O	Co(ReO ₄) ₂ •4H ₂ O	Cu(ReO ₄) ₂ •4H ₂ O	NH ₄ Sc(ReO ₄) ₄ •4H ₂ O	NH ₄ In(ReO ₄) ₄ •4H ₂ O	LiReO ₄ •1.5H ₂ O
3	596.80	631.30	636.0	1135.87	1205.73	281.1
-	триклин- ная	триклин- ная	триклин- ная	тетраго- нальная	тетраго- нальная	моноклин- ная
	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{4}n2$	P $\bar{4}n2$	P2 ₁ /c
	6.471(2)	6.573(8)	6.317(6)	12.439(5)	12.460(2)	10.853(2)
	7.017(2)	6.87(1)	6.993(7)	12.439(5)	12.460(2)	13.094(3)
	7.328(2)	7.27(1)	7.208(6)	6.114(2)	6.123(1)	13.583(2)
	64.33(2)	64.65(2)	63.24(2)	90	90	90
	70.18(2)	70.60(2)	71.49(2)	90	90	90.44(2)
	71.65(2)	71.74(2)	74.22(2)	90	90	90
	276.5(1)	274.3(7)	266.5(2)	946.1(9)	950.5(3)	1930.2(9)
	1	1	1	2	2	16
	-120	-80	20	-120	-120	-120
	3.584	3.773	3.964	3.987	4.213	3.870
	21.974	23.549	24.688	25.925	26.659	25.102
	27	27	30	26	26	28
	1395	1786	1501	846	1160	3814
	1233	557	1263	589	998	2242
	73	73	73	60	60	271
	0.049	0.048	0.096	0.056	0.035	0.050
	0.063	0.051	0.116	0.078	0.048	0.067
	1.64	2.61	3.20	1.73	1.75	1.06

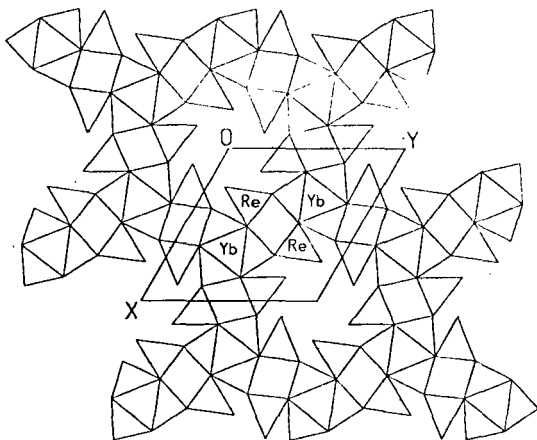


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры высокотемпературной модификации $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ на плоскость XYO .

1.76(2) Å).

Структура высокотемпературной модификации перрената иттербия $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ почти аналогична структуре $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$. Подобно названной структуре, в $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ реализуются бесконечные колонки $[\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3]_\infty$ вдоль осей третьего порядка с координатами центра тяжести $(1/3, 2/3, z)$

и $(2/3, 1/3, z)$, причем соседние колонки смещены одна относительно другой вдоль оси Z на половину трансляции c (действие оси b_3). В отличие от структуры $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$, в $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ октаэдрические полости в начале координат вакантны и, таким образом, строение фазы $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ описывается формулой $[\square\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3]$ в рамках структурного типа $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$. Несомненный интерес представляет и тот факт, что рассмотренные структуры тесно связаны с таким известным структурным семейством, как семейство апатита, причем с такой его разновидностью, как хлорапатит - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Как и структурный тип $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$, тип хлорапатита описывается в рамках пространственной группы $R\bar{6}_3/m$. Близки и значения параметров решетки (для $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ - $a = 9.999(4)$, $c = 6.070(2)$ Å, для апатитов - $a \approx 9.0-10.5$, $c \approx 6.0-7.5$ Å). Позиции атомов фосфора и кислорода групп PO_4 структуры апатита по своей симметрии аналогичны позициям атомов молибдена и кислорода групп MoO_4 структуры $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$, позиции атомов Cl - позициям атомов Cd. Существенно отличаются позиции крупных катионов двух структурных типов (Ca в апатите и Th в $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$). В отличие от хлорапатита, где Ca занимает две позиции - Ca(1) и Ca(2) соответственно с симметрией $\bar{3}$ и m , в структуре $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$ катион Th(IV) занимает одну позицию с симметрией $\bar{6}$.

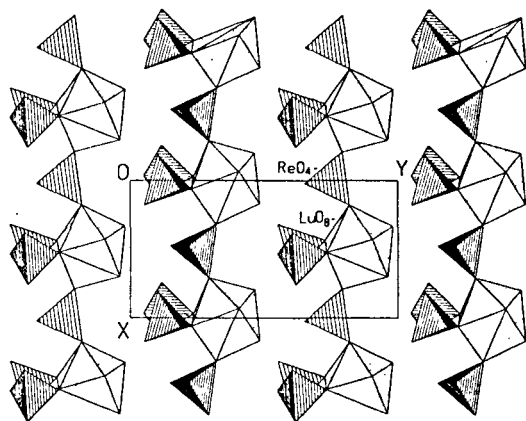


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на плоскость XY .

В структуре моноклинной модификации $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ координационный полиэдр атомов Lu, как и в триклинной модификации, восьмивершинник. Однако, в отличие от триклинных $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в ряду Ho-Lu, где в координационную сферу Ln входят три атома кислорода трех молекул воды и пять атомов кислорода пяти ReO_4 -тетраэдров, полиэдр атомов Lu в моноклинном $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образован четырьмя атомами кислорода четырех молекул воды и четырьмя атомами кислорода четырех ReO_4 -тетраэдров.

Основной архитектурной деталью структуры являются бесконечные цепочки вдоль $[100]$ из полиэдров атомов Lu, связанных мостиковыми тетраэдрами $\text{Re}(2)\text{O}_4$ (рис. 2). Оставшиеся два тетраэдра $\text{Re}(1)\text{O}_4$ и $\text{Re}(3)\text{O}_4$ связаны каждый лишь с одним атомом Lu и являются сложными монодентатными лигандами. Цепочки связаны между собой водородными связями.

Расположение цепочек друг относительно друга практически соответствует закономерностям плотнейшей упаковки (атомы Lu находятся в вершинах практически равностороннего треугольника, перпендикулярного оси X). Цепочки как бы "наннзаны" на псевдооси 6-го порядка, направленные вдоль $[100]$ и проходящие через атомы Lu. Тетраэдры же $\text{Re}(1)\text{O}_4$ и $\text{Re}(3)\text{O}_4$ лежат в канальных пустотах упаковки (их центры тяжести почти совпадают с центрами треугольников, образованных атомами Lu, т. е. псевдоосями 3-го порядка).

При этом позиции Ca(1) и Th находятся на оси третьего порядка и сдвинуты друг относительно друга на $1/4$ трансляции c . Таким образом, при переходе от структурного типа хлорапатита к типу $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$ позиции атомов Ca(2) остаются полностью вакантными, а Ca(1) смещаются вдоль оси третьего порядка на $1/4$ трансляции c .

Рассматриваемая структура проявляет большое сходство со структурами триклинных $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Ln в ряду Ho-Lu и Y. Так же как и описываемая структура, структура триклинных $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ состоит из бесконечных цепочек вдоль [100] Ln-полиэдров и тетраэдров ReO_4^- . Однако в триклинных модификациях, в отличие от моноклинного $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соседние цепочки попарно связаны друг с другом мостиковыми тетраэдрами $\text{Re}(1)\text{O}_4$ в спаренные цепочки-ленты. При этом происходят выталкивание одной молекулы воды из координационной сферы атомов Ln и искривление цепочки, что приводит к сокращению трансляции вдоль [100] (период решетки a для триклинного $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 7.01(1) Å, моноклинного - 7.27(1) Å). Кроме того, при переходе от моноклинной модификации к триклинной объединение двух связанных винтовой осью 2_1 цепочек в ленту приводит к исчезновению оси 2_1 (а вслед за ней и плоскости π) при сохранении центра инверсии. Более того, в триклинной фазе в сдвоенных цепочках вдоль [010] появляется дополнительный центр инверсии, что приводит к двукратному уменьшению трансляции вдоль оси Y по сравнению с моноклинной фазой. Таким образом, триклинная и моноклинная модификации $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ связаны приблизительными соотношениями периодов вдоль осей координат $a_M \cong a_T$, $b_M \cong 2b_T$ и $c_M \cong c_T$, где a_M, b_M, c_M - периоды решетки моноклинной, a_T, b_T, c_T - триклинной модификаций.

Как показали результаты расшифровки кристаллической структуры $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, все локализованные атомы занимают общие двукратные позиции. Полиэдр атомов скандия - одношапочная тригональная призма, образованная тремя атомами O трёх молекул воды и четырьмя атомами O четырёх различных тетраэдрических ионов ReO_4^- .

Тетраэдры ReO_4^- выполняют различную роль при формировании кристаллической структуры (рис. 3). Так, тетраэдры $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$ и $\text{Re}(6)\text{O}_4^-$ играют роль мостиков между кристаллографически независимыми атомами Sc(1) и Sc(2), объединяя их в цепочки вдоль [100]. Тетраэдры же $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ и $\text{Re}(3)\text{O}_4^-$ связаны лишь со Sc(1), а $\text{Re}(4)\text{O}_4^-$ и $\text{Re}(5)\text{O}_4^-$ - лишь со Sc(2), являясь таким образом сложными монодентатными лигандами. Цепочки вдоль [100] расположены друг относительно друга практически по плотноупакованному закону (ось цепочки является псевдоосью 6 порядка, совпадающей по направлению с осью X решётки кристалла). При этом характерным является тот факт, что цепочки сильно изогнуты (угол O-Sc-O равен 74.2(7)°, т. е. как бы нанизаны на псевдооси 6-го порядка. Сцепление цепочек друг с другом осуществляется водородными связями,

реализующимися как между молекулами воды, так и между молекулами воды и ионами ReO_4^- , входящими в состав соседних цепочек.

Примечательно, что описанная структура по своему строению почти аналогична структуре моноклинной модификации $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В структуре $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ также реализуются цепочки вдоль $[100]$ из полиэдров атомов Lu и мостиковых тетраэдров ReO_4^- , уложенные по плотноупакованному закону. Однако переход к более крупному катиону Lu^{3+} сопровождается повышением координационного числа последнего за счёт вхождения в его координационную

сферу дополнительной молекулы воды. Одновременно наблюдается распрямление цепочки (угол O-Lu-O в цепочке структуры $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ равен $144.7(5)^\circ$).

В структуре $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ионными радиусами Bi(III) и O(II) атом

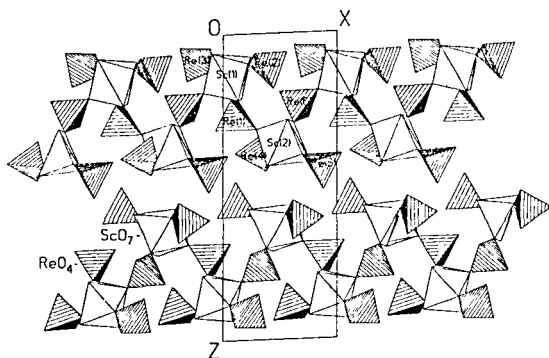


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на плоскость XOZ .

висмута связан с девятью атомами кислорода. Таким образом, как и в случае моноклинных перренатов легких РЗЭ, атом висмута располагается в трехшапочной тригональной призме. Из девяти его соседей шесть - атомы O ReO_4^- -тетраэдров и три - атомы O молекул воды: один занимает вершину полуоктаэдра, центрирующего боковую грань призмы, и два - вершины треугольного основания.

Как показало сравнение структуры тетрагидрата перрената висмута (рис. 4) со структурами перренатов РЗЭ, он аналогичен по своему строению структурам перренатов легких РЗЭ (тип $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), имеющих моноклинную симметрию.

Как и для всех перренатов РЗЭ, основным структурным мотивом данного соединения являются цепочки вдоль оси 2_1 из чередующихся Bi -полиэдров и ReO_4^- -тетраэдров. Связанные осью 2_1 соседние колонки объединяются в двоясную ленту ReO_4^- -тетраэдрами. Две взаимосвязанные центром симметрии ленты в свою очередь

сшиваются ReO_4 -тетраэдрами в плоскую стенку-слой.

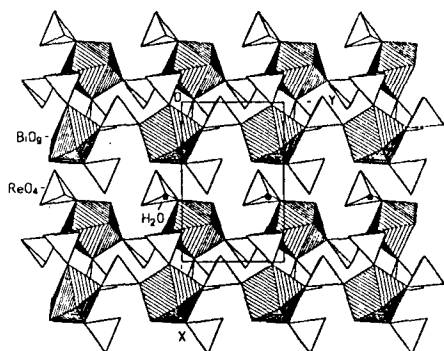


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на плоскость XY .

ленты. Два связанных центром инверсии $\text{Re}(2)\text{O}_4$ -тетраэдра несут функцию мостиков между Bi -катионами соседних лент. Наконец, $\text{Re}(3)\text{O}_4$ -тетраэдры связаны с полиэдрами атома висмута только одним атомом кислорода и являются сложными монодентатными лигандами.

Стенки-слои связываются в каркас за счет водородных связей благодаря четвертой свободной молекуле воды.

Глава 4 посвящена гидратам перренатов элементов III группы главной подгруппы - Al, Ga и In.

Как следует из результатов рентгеноструктурного исследования, изоструктурные гидратированные перренаты Al и Ga характеризуются брутто-составом $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Принадлежность их к гексагональной сингонии [G.Baud, M.Capestan, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 11, 3608] не подтверждена. Таким образом, описанные ранее [М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Яковлева, В.Е.Плюшев, Журн. неорган. химии, 1969, 14, № 1, 68; Л.Л.Зайцева, А.В.Величко, С.Р.Борисов, Журн. неорган. химии, 1986, 31, № 6, 1427] соединения $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) представляют на самом деле октагидраты с триклинной симметрией решетки.

Ионы M^{3+} занимают две неэквивалентные частные позиции в центре инверсии. Они характеризуются правильной октаэдрической координацией шестью молекулами воды.

Функциональная роль ReO_4 -тетраэдров в построении структуры различна. Аналогично $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, наибольшая нагрузка падает на $\text{Re}(1)\text{O}_4$ -тетраэдр. Он выступает мостиком не только между двумя трансляционно идентичными (вдоль [010]) Bi -катионами в колонке, но и одновременно связывает два Bi -полиэдра в параллельных цепочках

Две молекулы воды непосредственно не входят в координационную сферу металлов, видимо, участвуя в водородных связях, объединяющие полиэдры атомов

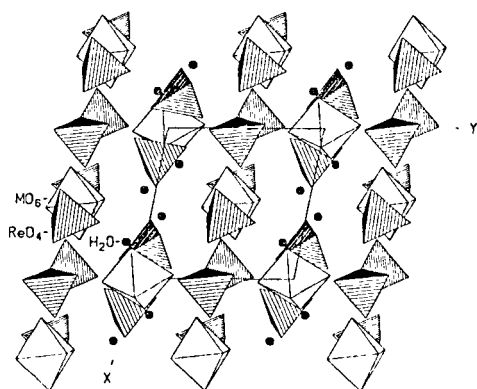


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) на плоскость XYO .



В $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ все атомы, за исключением атома кислорода одной из молекул воды, занимают общие восьмикратные позиции. При этом в ячейке на один атом In приходится три неэквивалентных атома Re. Атом кислорода свободной молекулы воды занимает частную четырехкратную позицию на оси 2.

Таким образом, в одной элементарной ячейке содержатся восемь атомов In, двадцать четыре тетраэдра ReO_4^- и тридцать шесть молекул H_2O , т. е. состав соединения отвечает формуле $\text{In}_8(\text{ReO}_4)_{24} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ или $8 \text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, что полностью согласуется с составом, определенным ранее [G. Baud, M. Capetan, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, **11**, 3608], а также с данными химического анализа настоящей работы.

Атомы In расположены внутри октаэдра, образованного четырьмя атомами кислорода четырех независимых молекул воды и двумя атомами кислорода двух неэквивалентных анионов ReO_4^- . Атомы кислорода третьего аниона ReO_4^- непосредственно не входят в координационную сферу атомов In. Образующаяся структурная единица $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ReO}_4)_2]^+$ (рис. 6) по своему составу аналогична найденным в структурах $M(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cu}$ октаэдрическим нейтральным комплексам $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ReO}_4)_2]$ (см. ниже). Однако, если в

Re и M в каркас.

Основу структуры (рис. 5) составляют цепочки вдоль $[100]$ из октаэдров $M(1)\text{O}_6$, тетраэдров $\text{Re}(2)\text{O}_4$ и молекул воды (цепочки А), чередующиеся вдоль $[011]$ с параллельными им цепочками из октаэдров $M(2)\text{O}_6$ и тетраэдров $\text{Re}(1)\text{O}_4$ (цепочки В). Сцепление цепочек типа А и В между собой осуществляется за счет водородных связей. Строение соединений в целом описывается формулой

$[M(H_2O)_4(ReO_4)_2]$ тетраэдры ReO_4^- находятся в *транс*-положении, то в обсуждаемой структуре комплекс $[In(H_2O)_4(ReO_4)_2]^+$ характеризуется *цис*-конфигурацией. Расстояния In-O в октаэдрических комплексных катионах $[In(H_2O)_4(ReO_4)_2]^+$ (2.09(1)-2.20(1) Å) хорошо согласуются с суммой ионных радиусов In^{3+} и O^{2-} (2.14 Å). Молекулы H_2O , занимающие частную позицию, непосредственно не входят в координационную сферу ни одного из катионов и, видимо, принимают участие лишь в образовании водородных связей.

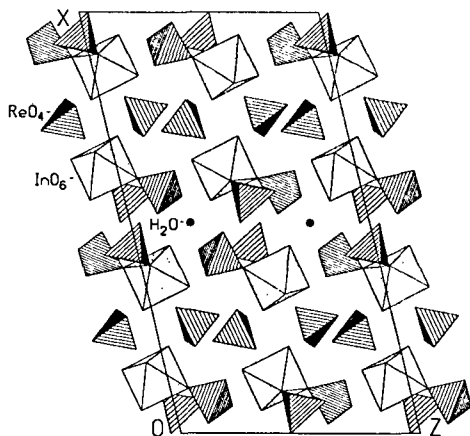


Рис. 6. Проекция кристаллической структуры $In(ReO_4)_3 \cdot 4.5H_2O$ на плоскость XOZ .

Основу структуры составляют цепочки вдоль $[010]$ из комплексных ионов $[In(H_2O)_4(ReO_4)_2]^+$, связанных водородными связями. Соседние цепочки объединены в ленты, параллельные плоскости XYO и расположенные на уровне $z \approx 0$ и $z \approx 0.5$. Объединение цепочек в ленты достигается через изолированные тетраэдры $Re(3)O_4^-$. Дальнейшее объединение лент в бесконечные слои, параллельные XYO , осуществляется через изолированные молекулы H_2O . Сцепление слоев в каркас также происходит за счет водородных связей. В целом строение соединения может быть описано формулой $\{[In(H_2O)_4(ReO_4)_2](ReO_4)\} \cdot 0.5H_2O$.

В главе 5 описывается изоструктурный ряд тетрагидратов перренатов Mg, Co и Cu.

Данную часть работы нас побудило выполнить сходство структуры $In(ReO_4)_3 \cdot 4.5H_2O$ с ранее исследованным [R.G.Matveeva, M.B.Varfolomeev, N.B.Samraj, H.-J.Lunk, Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, B532, 193.] $Mg(ReO_4)_2 \cdot 4H_2O$, а также некоторые расхождения в интерпретации структуры $Mg(ReO_4)_2 \cdot 4H_2O$, имеющиеся в литературе. В работе [R.G.Matveeva, M.B.Varfolomeev, N.B.Samraj,

H.-J.Lunk, Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, B532, 193] структура $Mg(ReO_4)_2 \cdot 4H_2O$ описана в рамках нецентросимметричной пространственной группы $P1$, в работе [M.Karon, G.M.Reisner, Acta Crystallogr., 1990, C46, 349] указывается, что структура центросимметрична. Т. к. $Mg(II)$ имеет практически одинаковый ионный радиус с $M = Co(II), Cu(II), Ni(II)$, мы посчитали также целесообразным исследовать строение $M(ReO_4)_2 \cdot 4H_2O$, образуемых данными элементами. Как было установлено, соединения с $M = Co, Cu$ образуют фазы, изоструктурные $Mg(ReO_4)_2 \cdot 4H_2O$, в то время как для Ni подобное соединение пока не получено.

Основу строения исследованных структур составляют нейтральные комплексы $M(H_2O)_4(ReO_4)_2$ (рис. 7), в которых тетраэдрические ионы ReO_4^- и

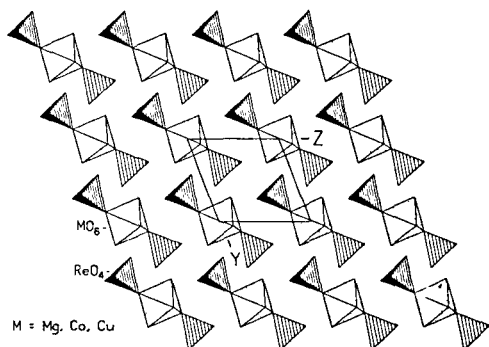


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры $M(ReO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Co, Cu$) на плоскость OYZ .

молекулы H_2O играют роль монодентатных лигандов, а двухзарядные ионы $Mg(II), Co(II)$ и $Cu(II)$ характеризуются октаэдрической координацией. При этом атомы кислорода молекул H_2O образуют экваториальную плоскость октаэдра, а атомы кислорода тетраэдрических ионов ReO_4^- лежат в его вершинах (*транс*-конфигурация). Нейтральные комплексы $M(H_2O)_4(ReO_4)_2$ связаны в трехмерный каркас водородными связями.

При сравнительном рассмотрении комплексов $M(H_2O)_4(ReO_4)_2$, $M = Cu, Co, Mg$ могут быть выделены следующие закономерности. Во всех случаях расстояния $M-O(H_2O)$ короче расстояний $M-O(ReO_4)$, при этом различие в расстояниях $M-O(H_2O)$ и $M-O(ReO_4)$ возрастает в ряду $Mg-Co-Cu$, что является следствием эффекта Яна-Теллера, влияние которого максимально для иона $Cu(II)$ и отсутствует для иона $Mg(II)$.

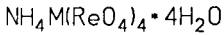
В главе 6 обсуждается изоструктурный ряд тетрагидратов двойных перренатов аммония с In и Sc и щелочных металлов с РЗЭ в ряду $Eu-Lu$ и Y , а также сесквигидрат перрената Li .

Полиэдр атомов Sc и In образован четырьмя симметрически связанными атомами O молекул H_2O и четырьмя атомами O также симметрически связанных тетраэдров ReO_4 и представляет почти правильную тетрагональную антипризму. Однозарядные катионы аммония окружены по слегка искаженной тетрагональной призме атомами O восьми различных анионов ReO_4^- . Расстояния N...O для соединения Sc (интервал значений 2.75(2)-2.93(2) Å) и соединения In (интервал значений 2.81(1)-2.92(1) Å) близки к расстояниям N...O в среднем перренате аммония NH_4ReO_4 2.84(1)-2.89(1) Å и соответствуют вероятным водородным связям.

Образование каркасных структур соединений Sc и In (рис. 8) осуществляется за счет тетраэдров ReO_4 , выполняющих роль мостиков между ионами M^{3+} и NH_4^+ , а также за счет водородных связей, образованных атомами H молекул H_2O и атомами O анионов ReO_4^- , не имеющих контактов с катионами NH_4^+ .

Аналогично структуре среднего перрената аммония, воспроизводящей шеелитовый мотив и тяготеющей к плотнейшей кубической упаковке, рассматриваемые структуры также содержат элементы последней. В структурах соединений Sc и In позиции катионов M^{3+} и NH_4^+ полностью воспроизводят мотив структуры белого олова, структура которого в свою очередь представляет слегка искаженный алмазоподобный мотив. Однако, в отличие от структуры белого олова, в которой атомы Sn образуют одну правильную систему точек, в структурах обсуждаемых соединений позиции катионов M^{3+} и NH_4^+ упорядочены, что приводит к исчезновению винтовых осей 4_1 и 4_3 при сохранении инверсионных осей $\bar{4}$, как это наблюдается при переходе от структуры алмаза к структуре сфалерита. Таким образом, в ряду $NH_4ReO_4 - NH_4M(ReO_4)_4 \cdot 4H_2O - M(ReO_4)_3 \cdot nH_2O$ проявляется несомненно более тесное структурное родство двойных солей со средним перренатом аммония, чем со средними перренатами РЗЭ.

Таким образом, семейство изоструктурных фаз $M'Ln(ReO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ($M' = Na, K, Ag$; $Ln = Eu-Lu$), описанное ранее [Ait Ali Z.Slimane, J.P.Silvestre, W.Freundlich, C. R. Acad. Sci., 1978, **C287**, 409; Ait Ali Z.Slimane, J.P.Silvestre, W.Freundlich, A.Rimsky, Acta Crystallogr., 1982, **B38**, № 4, 1070], включает также и соединения аммония, близкого к щелочным металлам в структурном отношении, а также и соединения более мелких, чем Ln^{3+} , катионов Sc^{3+} и In^{3+} .



M = Sc, In

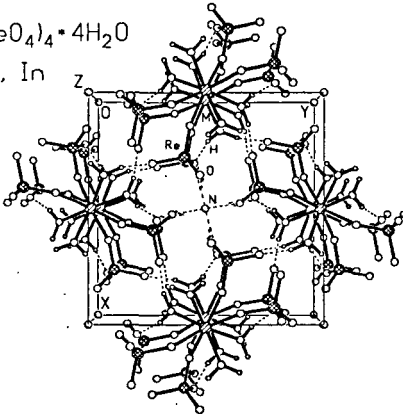


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры $\text{NH}_4\text{M}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M = In, Sc) на плоскость XYO .

перренаты всех щелочных металлов состава MReO_4 к настоящему времени хорошо изучены в структурном аспекте. При этом установлено, что безводный перренат лития характеризуется структурой, в которой в отличие от других перренатов MReO_4 реализуются сдвоенные октаэдры LiO_6 , связанные через общие ребра. Строение же остальных перренатов щелочных металлов MReO_4 характеризуется либо шеелитовым мотивом (M = Na, K, Rb), либо родственным циркону собственным мотивом (α - и β -модификации CsReO_4). В отличие от перренатов других щелочных металлов LiReO_4 является также единственной солью, которая при кристаллизации из водных растворов образует кристаллогидраты, состав которых однозначно не определен. Изучение состава и строения гидратированного перрената лития, образующегося при кристаллизации водного раствора при комнатной температуре, было проведено также с целью установления возможных кристаллохимических закономерностей в ряду $\text{LiReO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{M}'\text{M}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M' - щелочные металлы, M - элементы III группы.

По данным расшифровки структуры гидрат отвечает составу $\text{LiReO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Катионы Li^+ расположены внутри искаженных октаэдров, образованных тремя атомами кислорода трех молекул воды и тремя атомами кислорода трех различных тетраэдров ReO_4 . Таким образом, тетраэдры и октаэдры в $\text{LiReO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ связаны лишь общими вершинами.

В этой связи представляет интерес поиск и исследование других подобных двойных перренатов, образованных, с одной стороны Sc и In с Na, K, Ag и более крупными Rb, Cs, Tl, а с другой стороны, Ln с NH_4 , Rb, Cs, и Tl.

В отличие от безводных перренатов других элементов средние безводные

Таблица 2.

Элемент Катион	Координационное число	Ионный радиус, Å	Электроотрица- тельность	Характер структуры
Li Li ⁺¹	6	0.74	1.0	Каркасная
Mg Mg ⁺²	6	0.66	1.2	Островная
Al Al ⁺³	6	0.53	1.5	Островная
Ca Ca ⁺²	9	1.18	1.0	Каркасная
Sc Sc ⁺³	7	0.87	1.3	Цепочечная
Co Co ⁺²	6	0.73	1.9	Островная
Cu Cu ⁺²	6	0.73	1.9	Островная
Ga Ga ⁺³	6	0.62	1.6	Островная
Sr Sr ⁺²	9	1.25	1.0	Каркасная
Y Y ⁺³	8	1.02	1.2	Каркасная
Zr Zr ⁺⁴	8	0.84	1.4	Островная
In In ⁺³	6	0.79	1.7	Островная
Ba Ba ⁺²	10	1.52	0.9	Слоистая
Ln Ln ⁺³	8-9	0.97-1.20	1.0-1.2	Цепочечная слоистая
Bi Bi ⁺³	9	1.11	1.9	Слоистая
Ni Ni ⁺²	6	0.70	1.9	Островная*
Mn Mn ⁺²	6	0.82	1.5	Островная*

* - предположительно.

При описании структуры в целом можно сказать, что ее основу составляют колонки из LiO_6 -октаэдров вдоль направления $[100]$, попеременно связанных через общие ребра или грани (рис. 9). При этом полиэдры атомов $\text{Li}(1)$ и $\text{Li}(3)$, а также $\text{Li}(2)$ и $\text{Li}(4)$ в колонках связаны через общие ребра, а полиэдры атомов $\text{Li}(1)$ и $\text{Li}(2)$, а также $\text{Li}(3)$ и $\text{Li}(4)$ - через общую грань. В результате в колонках реализуется последовательность октаэдров $\text{Li}(3)$ - $\text{Li}(1)$ - $\text{Li}(2)$ - $\text{Li}(4)$ - $\text{Li}(3)$,

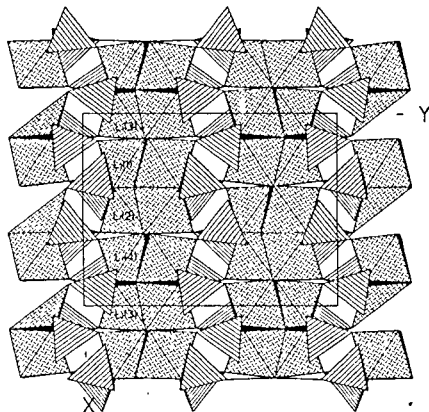


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры $\text{LiReO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ на плоскость XY .

соответствующая одному периоду a ячейки. Все тетраэдры ReO_4 являются сложными мостиковыми лигандами и осуществляют связь между соседними колонками через две собственные вершины, причем две оставшиеся вершины не принимают участия в формировании каркаса структуры, а, возможно, участвуют в образовании водородных связей. Сцепление колонок осуществляется таким образом, что одна из

вершин тетраэдра, соединяющего колонки, связана с двумя атомами Li одной колонки и одним атомом Li другой. Такая схема характерна для всех четырех независимых тетраэдров. Колонки из октаэдров расположены на уровне плоскостей скользящего отражения и вследствие этого отстоят друг от друга вдоль направления $[001]$ на половину периода. Таким образом, в структуре $\text{LiReO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ отмеченная ранее для безводного LiReO_4 тенденция к конденсации октаэдров LiO_6 выражена еще более существенно (переход от сдвоенных октаэдров LiO_6 к колонкам из октаэдров LiO_6).

В заключении сделан вывод о том, что факторами, определяющими строение гидратированных перренатов, являются:

- размеры катиона (ионный радиус), табл. 2;

- электроотрицательность элемента, табл. 2.

Причем, большие размеры катиона и малые значения электроотрицательности элемента приводят к каркасному строению соединения (гидратированные перренаты Ln и Y, а также Ca [J.P.Picard, J.P.Besse, R.Chevalier, M.Gasperin, J. Solid State Chem., 1987, **69**, № 2, 380], Sr [M.B.Varfolomeev, N.B.Samraj, J.Fuchs, H.-J.Lunk, J. Alloys and Compounds, 1993, **201**, 261] и Ba [В.Н.Хрусталеv, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай, А.П.Писаревский, Ю.Т.Стручков, Координационная химия, 1994, № 5, 362]) и, напротив, малые размеры катиона и большие значения электроотрицательности - к островному или "молекулярному" строению (гидратированные перренаты Al, Ga, In, Mg, Co, и Cu).

Интересно также оценить взаимное влияние обоих факторов на характер структуры. Из табл. 2 видно, что при малых размерах катионов и малых значениях электроотрицательности элементов (гидратированный перренат Li) характер структуры определяется электроотрицательностью. При постепенном возрастании значений обоих факторов влияние электроотрицательности уменьшается, а, соответственно, влияние размеров катионов увеличивается и уже при больших размерах катионов и больших значениях электроотрицательности элементов (гидратированный перренат Bi) характер структуры определяется, напротив, размерами катиона. Промежуточно-переходными значениями обоих факторов являются, по-видимому, значения для гидратированного перрената Sc (каркасные структуры) и кислого гидратированного перрената Zr (островные структуры).

В продолжение данной работы в ближайшее время предполагается получение монокристаллов и изучение структуры гидратированных перренатов Ni(II) и Mn(II). Учитывая все вышесказанное можно предположить (табл. 2), что гидратированные перренаты Ni(II) и Mn(II) будут иметь островную структуру.

ВЫВОДЫ

1. Химическим и электрохимическим методами синтезировано 13 соединений (и них 4 впервые - моноклинная модификация тетрагидрата перрената лютетия тетрагидрат перрената висмута и тетрагидраты двойных перренатов аммония индием и скандием), уточнен состав трех соединений (гидратированных перренатов алюминия, галлия и лития) и проведено полное рентгеноструктурное исследование всех фаз.
2. Предложен электрохимический способ получения перренатов, отличающийся от других методов возможностью получения соединений со строго контролируемой

соотношением компонентов, что может оказаться незаменимым при получении многокомпонентных селективных катализаторов и других материалов, в состав которых входят тугоплавкие металлы.

3. Установлено, что структура $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ является дефектным вариантом структурного типа $\text{CdTh}(\text{MoO}_4)_3$ и тесно связана со структурным семейством апатита; структура моноклинной модификации $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, также как и структура $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, проявляет большое сходство со структурами триклинных $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Ln в ряду Ho-Lu и Y, а тетрагидрат перрената висмута изотипен моноклинным тетрагидратам перренатов легких РЗЭ (структурный тип $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

4. Структурообразующий фрагмент гидратированного перрената In - комплексный катион $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ReO}_4)_2]^+$ - по своему составу аналогичен найденным октаэдрическим нейтральным комплексам в структурах $\text{M}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cu}$). Установлено, что в ряду Mg-Co-Cu усиливается искажение октаэдра $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ReO}_4)_2]$ в соответствии с эффектом Яна-Теллера.

5. Показано, что соединения $\text{NH}_4\text{M}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M} = \text{In}, \text{Sc}$ принадлежат семейству изоструктурных фаз $\text{M}'\text{Ln}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}; \text{Ln} = \text{Eu-Lu}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н.Хрусталеv, Ю.Т.Стручков, А.П.Писаревский, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай, "Кристаллическая структура высокотемпературной модификации перрената иттербия $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ ", III Всероссийская студенческая научная конференция, Тезисы докладов, Екатеринбург, 22-23 апреля 1993 г., с. 46.
2. В.Н.Хрусталеv, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай, А.П.Писаревский, Ю.Т.Стручков, "Кристаллическая структура высокотемпературной модификации перрената иттербия $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3$ ", Координационная химия, 1993, № 11, 871.
3. M.B.Varfolomeev, A.N.Zemenkova, V.N.Khrustalev, Ju.T.Struchkov, H.-J.Lunk and B.Ziemer, "Crystal structure of copper perrenate tetrahydrate $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", Journal of Alloys and Compounds, 1994, **215**, 339.
4. В.Н.Хрусталеv, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, "Кристаллическая структура сесквигидрата перрената лития $\text{LiReO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ", Журн. неорган. химии, 1995, **40**, № 2, 208.
5. В.Н.Хрусталеv, Н.Б.Шамрай, М.Б.Варфоломеев, Ю.Т.Стручков, "Кристаллические структуры двойных перренатов $\text{NH}_4\text{M}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(M = In, Sc) и их взаимосвязь со структурами двойных перренатов P3Э и щелочных металлов”, VII Совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений, Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 27-30 июня 1995 г., с. 49.

6. В.Н.Хрусталеv, Писаревский А.П., Н.Б.Шамрай, М.Б.Варфоломеев, Ю.Т.Стручков, “Строение изотипного ряда соединений $M(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Co, Cu)”, VII Совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений, Санкт-Петербург, Тезисы докладов, 27-30 июня 1995 г., с. 50.

7. В.Н.Хрусталеv, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай, Ю.Т.Стручков, “Синтез и кристаллическая структура тетрагидратов двойных перренатов аммония с индием и скандием”, Журн. неорган. хим., 1996, **41**, № 4, 549.

8. М.Б.Варфоломеев, В.Н.Хрусталеv, Е.В.Малков, “Синтез и кристаллическая структура моноклинной модификации тетрагидрата перрената лютесция”, Журн. неорг. хим., 1997, **42**, № 9, 1430.

9. М.Б.Варфоломеев, В.Н.Хрусталеv, Н.Б.Шамрай, А.Ю.Вольфкович, Д.В.Дробот, “Кристаллическая структура октагидратов перренатов алюминия и галлия $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Ga) - аквакомплексов с октаэдрическими группами $M(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ”, Журн. неорг. хим., 1997, **42**, № 10, 1605.

10. В.Н.Хрусталеv, М.Б.Варфоломеев, Ю.Т.Стручков, “Кристаллическая структура тригидрата перрената скандия”, Журн. неорг. хим., 1997, **42**, № 11, 1779.

11. А.Ю.Вольфкович, В.Н.Хрусталеv, Н.Б.Шамрай, М.Б.Варфоломеев, “Электрохимический синтез перренатов алюминия, галлия и индия”, Журн. неорг. хим., 1997, **42**, № 12, 1960.

12. В.Н.Хрусталеv, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай, А.Ю.Вольфкович, “Кристаллическая структура $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ”, Журн. неорг. хим., 1998, **43**, № 1, 17.

13. М.Б.Варфоломеев, В.Н.Хрусталеv, А.П.Писаревский, Н.Б.Шамрай, Ю.В.Сыров, “Кристаллическая структура $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и уточнение кристаллической структуры $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”, Журн. неорг. хим., 1999, т. 44, № 9, с. 1413.