

УДК 546.65+543.226+548.734

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $RAVO_5$

Е. Г. Зенькович, С. А. Недилько, В. В. Скопенко, Ю. В. Ревенко

Соединения общего состава  $RMn_2O_5$  и  $RTiO_5$ , где R — Pr, Nd, Sm, Eu и Gd;  $A^{+3}$  — Mn, Fe, Cr, обладают рядом интересных физических свойств. Однако сведения об этих соединениях ограничены [1—4]. Структурные исследования показали, что рассматриваемые соединения кристаллизуются в орторомбической сингонии, пр. гр.  $Pbam(D_{2h}^{92})$ ,  $z=4$  [1, 3, 5]. Атомы  $A^{+3}$  и  $B^{+4}$  занимают октаэдрические тетрагонально-пирамидальные позиции, а атомы PЗЭ находятся в центре квадратной антипризмы. Интерес к этим соединениям вызван некоторой необычностью координации переходного металла и перспективой их применения. Вследствие этого важное значение имеют исследования по определению области существования соединений этого класса для создания новых аналогов с необходимыми свойствами.

В данной работе изучены условия синтеза и некоторые свойства соединений состава  $RAVO_5$ , (где R — Nd, Gd, Y;  $A^{+3}$  — Al, Ga, Cr, Mn, Fe, Co, Sb;  $B^{+4}$  — Ti, Mn, Sn, Zr. Все соединения получали методом совместного осаждения компонентов из водных растворов с последующим прокаливанием на воздухе полученной шихты.

В качестве исходных веществ использовали водные растворы нитратов неодима, гадолиния, иттрия, алюминия, галлия, хрома, марганца, кобальта и метанольные растворы тетрахлоридов титана, циркония, олова и трихлорида сурьмы. Все реактивы были квалификации «ч. д. а.», за исключением тетрахлорида титана (квалификации «ч.»), который предварительно очищали по известным методикам. Для совместного осаждения использовали раствор гидрокарбоната аммония, а в случае получения кобальтсодержащей шихты — раствор карбоната натрия.

Неодим, гадолиний, итрий, алюминий, галлий, железо, хром, марганец и кобальт определяли трилометрически [6], олово, титан и цирконий — гравиметрически [7], сурьму — иодометрически [7], а гидрокарбонат аммония и карбонат натрия — ацидометрически [7].

Шихту для получения соединений состава  $RAVO_5$  получали приливанием раствора гидрокарбоната аммония (карбоната натрия) к смеси растворов соответствующих металлов, взятых в необходимых соотношениях [4]. Шихту отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Образование соединений состава  $RAVO_5$  исследовали термогравиметрически (использовали дериватограф «Паулик — Паулик — Эрдей», скорость нагрева 10 град/мин), ИК-спектроскопически (UR-10, таблетки KBr), рентгенографически (ДРОН-3,0 излучение  $CuK_{\alpha}$ ) и химическими методами. Параметры кристаллических решеток ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) полученных соединений уточняли методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС-1052, ошибка в их определении не превышала 0,02 Å.

Степень окисления марганца в соединениях  $RMn_2O_5$  и  $RMnTiO_5$  определяли двухстадийным анализом. Первая стадия — определение общего содержания марганца окислением его до перманганата с последующим титрованием солью Мора. Вторая — определение марганца со степенью окисления больше двух растворением навески в серноокислом растворе соли Мора с последующим титрованием избытка железа-2 [8]. Данные термогравиметрического анализа показали, что вид дериватограммы существенно зависит от состава шихты. При нагревании шихты,

приготовленной для получения  $\text{RATiO}_5$ , где  $\text{R} = \text{Nd, Gd}$ ;  $\text{A} = \text{Cr, Mn, Fe}$ , или  $\text{RMnSnO}_5$ , где  $\text{R} = \text{Gd, Y}$ , термограммы имеют вид, представленный на рис. 1, с одним эндотермическим эффектом, отвечающим потере летучих компонентов, и экзотермическим эффектом, вызванным кристаллизацией соединений  $\text{RABO}_5$ . На дериватограммах шихты, приготовленной с целью получения  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , имеется ряд эндотермических эффектов, отвечающих потере летучих компонентов, но не отмечены

экзотермические эффекты, которые можно отнести к кристаллизации фазы  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Потеря практически всех летучих компонентов происходит при нагревании составов до  $100\text{--}300^\circ$ , что соответствует минимумам на кривых ДТА, хотя полная потеря их заканчивается при  $800\text{--}850^\circ$  (в зависимости от состава шихты). В ИК-спектрах непрока-

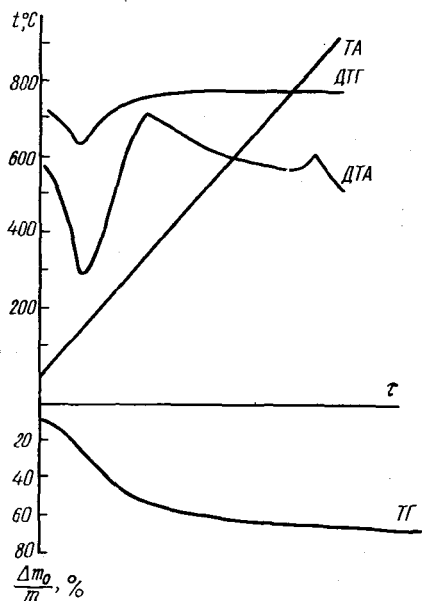


Рис. 1. Дериватограмма шихты для получения  $\text{GdMnTiO}_5$ .

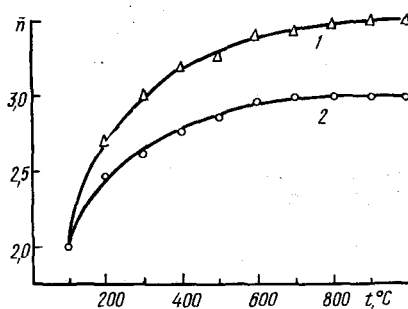


Рис. 2. Изменение степени окисления марганца в зависимости от температуры в шихте для получения  $\text{NdMn}_2\text{O}_5$  (1) и  $\text{GdMnTiO}_5$  (2).

ленной шихты и шихты, прогретой при температурах ниже  $300^\circ$ , отчетливо видны полосы поглощения воды ( $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ), карбонат-иона ( $1080, 1410\text{ см}^{-1}$ ) и гидроксид-ионов ( $1630\text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах образцов, прогретых выше  $300^\circ$ , остаются только слабые полосы поглощения ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ , которые полностью исчезают только при температурах прогрева выше  $800^\circ$  [9].

Для выяснения условий синтеза соединений состава  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{RMnBO}_5$ , где  $\text{B} = \text{Ti, Sn}$ , соответствующую шихту прокаливали при температуре от  $100$  до  $1200^\circ$  через каждые  $100^\circ$  в течение 6 ч и изучали химически и рентгенографически. Рентгенографические исследования показали, что шихта, прокаленная при температуре ниже  $700^\circ$ , является рентгеноаморфной. На дифрактограммах шихты, выдержанной при  $700^\circ$ , имеются лишь отдельные линии. Полная кристаллизация соединений происходит в интервале  $800\text{--}900^\circ$ . Фазовый рентгенографический анализ подтвердил, что образование изучаемых соединений происходит в одну стадию без выделения промежуточных фаз.

По изменению степени окисления марганца для составов  $\text{NdMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{GdMnTiO}_5$  (рис. 2) видно, что интенсивное его окисление происходит при  $t > 100^\circ$ . С повышением температуры степень окисления марганца увеличивается. Равномерный ход кривых изменения степени окисления и отсутствие на них максимумов косвенно свидетельствует об однородности получаемых соединений и отсутствии в них примеси диоксида марганца. Степень окисления марганца в  $\text{NdMn}_2\text{O}_5$  достигает 3,5 (рис. 2, а), что указывает на наличие одинакового количества марганца  $+3$  и  $+4$  в данном соединении. В  $\text{GdMnTiO}_5$  степень окисления марганца достигает  $+3$  (рис. 2, б).

На основании полученных данных все остальные исследуемые составы  $RAVO_5$  получали прокаливанием совместноосажденной шихты при температурах не ниже  $900^\circ$ . Рентгенографически показано, что возможность получения соединений  $RAVO_5$  существенно зависит и от редкоземельного элемента, и от природы атомов  $A^{+3}$  и  $B^{+4}$ . Если  $A^{+3}$  — Al, Ga, Co, Sb, а  $B^{+4}$  — Zr, соединения состава  $RAVO_5$  получить не удается. Это связано, вероятно, в случае алюминия с небольшим его ионным радиусом, а для сурьмы и циркония — с большими их ионными радиусами. Кобальт во всех случаях не входит в состав соединений, а выделяется в виде  $Co_3O_4$ , то есть для данной структуры не происходит стабилизации для его степени окисления  $+3$ .

Параметры кристаллических решеток соединений состава  $RAVO_5$ , Å

Соединение	a	b	c	Соединение	a	b	c
NdMnMnO <sub>5</sub>	7,50	8,62	5,71	NdMnTiO <sub>5</sub>	7,56	8,71	5,83
GdMnMnO <sub>5</sub>	7,37	8,53	5,68	GdMnTiO <sub>5</sub>	7,45	8,58	5,78
YmMnMnO <sub>5</sub>	7,28	8,48	5,65	NdFeTiO <sub>5</sub>	7,52	8,72	5,85
NdCrTiO <sub>5</sub>	7,56	8,67	5,80	GdFeTiO <sub>5</sub>	7,44	8,64	5,82
GdCrTiO <sub>5</sub>	7,43	8,60	5,78	GdMnSnO <sub>5</sub>	7,52	8,70	5,84
				YmSnO <sub>5</sub>	7,39	8,63	5,77

В случае  $B^{+4}$  — Mn получены соединения только для  $A^{+3}$  — Mn, то есть  $RMn_2O_5$ . Для  $A^{+3}$  — Al, Ga, Co, Sb получается смесь соответствующего оксида и  $RMnO_3$ , а в случае  $A^{+3}$  — Fe, Cr — смесь оксида марганца и  $RFeO_3$  или  $RCrO_3$ . Если  $B^{+4}$  — Ti, соединения  $RATiO_5$  получаются для  $A^{+3}$  — Cr, Mn, Fe и R — Gd, Nd. Во всех остальных случаях получена смесь  $R_2Ti_2O_7$  с оксидом элемента A. При  $B^{+4}$  — Sn, ионный радиус которого больше ионного радиуса  $Ti^{+4}$ , но меньше  $Zr^{+4}$ , получены соединения  $RMnSnO_5$ , где R — Gd и Y. Параметры всех полученных соединений  $RAVO_5$  представлены в таблице. Для  $A^{+3}$  — Sb и Co получены смеси пироксенов  $R_2Sn_2O_7$  и оксидов сурьмы или кобальта. Для шихты, отвечающей составам  $NdMnSnO_5$ ,  $RFeSnO_5$  и  $RCrSnO_5$  (R — Nd, Gd и Y), обнаруживается только одна кристаллическая фаза, а именно пироксен на основе  $R_2Sn_2O_7$ . Примесей же оксидов железа, марганца или хрома в данном случае не обнаруживается. Это связано, вероятно, с образованием дефектной пироксеновой структуры, имеющей, как известно, довольно большую «емкость» из-за особенностей кристаллического строения.

1. Quezel-Ambrunaz S., Bertaut F., Buisson G. Structure des composés d'oxydes de terres rares et de manganèse de formule  $TMn_2O_5$ .— C. r. Acad. Sci., 1964, 258, N 11, p. 3025—3027.
2. Combinaisons des oxydes de terres rares avec les oxydes des métaux de transition / E. F. Bertaut, G. Buisson, A. Durif, J. Mareschal.— Bull. Soc. chim. France, 1965, N 4, p. 1132—1137.
3. Buisson G. Etude par rayons X et neutrons de la série isomorphe  $ATiO_5$  (A—Cr, Mn, Fe; T—Terres rares).— J. Phys. Chem. Solids, 1970, 31, p. 1171—1183.
4. Недилько С. А., Павлицук В. В., Зырянова Н. П. Манганиты редкоземельных элементов состава  $LnMn_2O_5$ .— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 11, с. 1137—1140.
5. Abrahams S. C., Bernstein J. L. Crystal structure of paramagnetic  $DyMn_2O_5$  at  $298^\circ K$ .— J. Chem. Phys., 1967, 46, N 10, p. 3776—3782.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.— 360 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М.; Л.: Химия, 1965.— 975 с.
8. Объемный анализ: В 3-х т. / И. М. Колытгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма.— М.: Госхимиздат, 1961.— Т. 3. 840 с.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 410 с.

Киев. ун-т

Поступила 21.05.84