

УДК 546.65+543.226+548.734

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $RABO_5$

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

Соединения общего состава RMn_2O_5 и $RATiO_5$, 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}^9), z=4 [1, 3, 5]. Атомы A⁺³ и B⁺⁴ занимают октаэдрические тетрагонально-пирамидальные позиции, а атомы РЗЭ 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 $RABO_5$, (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 реагенты 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, иттрий, алюминий, галлий, железо, хром, марганец и кобальт определяли трилонометрически [6], олово, титан и цирконий — гравиметрически [7], сурьму — иодометрически [7], а гидрокарбонат аммония и карбонат натрия — ацидометрически [7].

Шихту для получения соединений состава $RABO_5$ получали пропариванием 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 $RABO_5$ исследовали термогравиметрически (использовали дериватограф «Паулик — Паулик — Эрдей», скорость нагрева 10 град/мин), ИК-спектроскопически (UR-10, таблетки КВг), рентгенографически (ДРОН-3,0 излучение CuK_{α}) 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 сернокислом 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 RATiO_5 , где $\text{R} = \text{Nd, Gd}$; $\text{A} = \text{Cr, Mn, Fe}$, или 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 RABO_5 . На дериватограммах шихты, приготовленной с целью получения RMn_2O_5 , имеется ряд эндотермических эффектов, отвечающих потере летучих компонентов, но не отмечены

экзотермические эффекты, которые можно отнести к кристаллизации фазы RMn_2O_5 . Потеря практически всех летучих компонентов происходит при нагревании составов до $100-300^\circ$, что соответствует минимумам на кривых ДТА, хотя полная потеря их заканчивается при $800-850^\circ$ (в зависимости от состава шихты). В ИК-спектрах непрока-

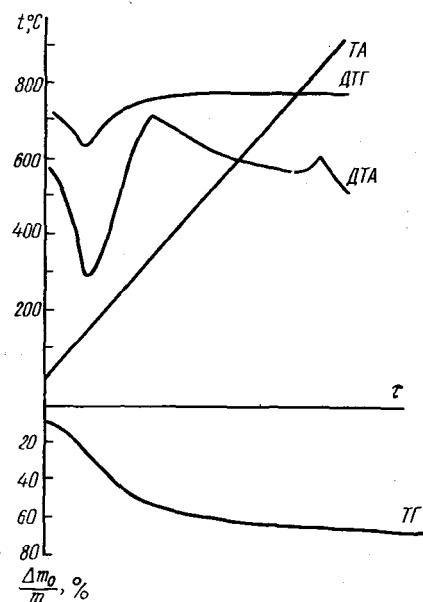
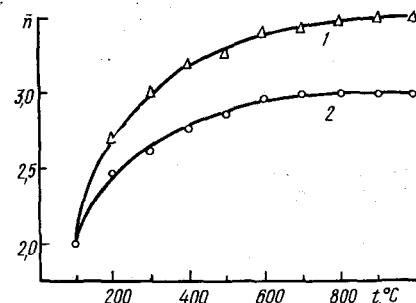


Рис. 1. Дериватограмма шихты для получения GdMnTiO_5 .

Рис. 2. Изменение степени окисления марганца в зависимости от температуры в шихте для получения NdMn_2O_5 (1) и GdMnTiO_5 (2).



ленной шихты и шихты, прогретой при температурах ниже 300° , отчетливо видны полосы поглощения воды ($3400-3500 \text{ cm}^{-1}$), карбонат-иона ($1080, 1410 \text{ cm}^{-1}$) и гидроксид-ионов (1630 cm^{-1}). В ИК-спектрах образцов, прогретых выше 300° , остаются только слабые полосы поглощения ионов CO_3^{2-} и OH^- , которые полностью исчезают только при температурах прогрева выше 800° [9].

Для выяснения условий синтеза соединений состава RMn_2O_5 и RMnBO_5 , где $\text{B} = \text{Ti, Sn}$, соответствующую шихту прокаливали при температуре от 100 до 1200° через каждые 100° в течение 6 ч и изучали химически и рентгенографически. Рентгенографические исследования показали, что шихта, прокаленная при температуре ниже 700° , является рентгеноаморфной. На дифрактограммах шихты, выдержанной при 700° , имеются лишь отдельные линии. Полная кристаллизация соединений происходит в интервале $800-900^\circ$. Фазовый рентгенографический анализ подтвердил, что образование изучаемых соединений происходит в одну стадию без выделения промежуточных фаз.

По изменению степени окисления марганца для составов NdMn_2O_5 и 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 NdMn_2O_5 достигает 3,5 (рис. 2, а), что указывает на наличие одинакового количества марганца $+3$ и $+4$ в данном соединении. В GdMnTiO_5 степень окисления марганца достигает $+3$ (рис. 2, б).

На основании полученных данных все остальные исследуемые составы RABO_5 получали прокаливанием совместноосажденной шихты при температурах не ниже 900° . Рентгенографически показано, что возможность получения соединений RABO_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 RABO_5 получить не удастся. 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 RABO_5 , Å

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
NdMnMnO_5	7,50	8,62	5,71	NdMnTiO_5	7,56	8,71	5,83
GdMnMnO_5	7,37	8,53	5,68	GdMnTiO_5	7,45	8,58	5,78
YMnMnO_5	7,28	8,48	5,65	NdFeTiO_5	7,52	8,72	5,85
NdCrTiO_5	7,56	8,67	5,80	GdFeTiO_5	7,44	8,64	5,82
GdCrTiO_5	7,43	8,60	5,78	GdMnSnO_5	7,52	8,70	5,84
				YMnSnO_5	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 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 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 RABO_5 представлены в таблице. Для A^{+3} — Sb и Co получены смеси пирохлоров $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 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 пирохлор на основе $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Примесей же оксидов железа, марганца или хрома в данном случае не обнаруживается. Это связано, вероятно, с образованием дефектной пирохлорной 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. *Недицко С. А., Павличук 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°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. Кольтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуга. — 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