

Б.К. КАСЕНОВ, С.Ж. ДАВРЕНБЕКОВ, Ш.Б. КАСЕНОВА,
М.А. АКУБАЕВА, А.А. МАЖИТ, Е.С. МУСТАФИН, Ж.И. САГИНТАЕВА,
С.Т. ЕДИЛЬБАЕВА, Х.М. КУЗГИБЕКОВА

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХРОМИТОВ СОСТАВА $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K)

Методом керамической технологии из оксидов лантана (III), хрома (III) и карбонатов лития, натрия, калия и кальция синтезированы хромиты состава $\text{LaM}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$ (M^{I} – Li, Na, K). Методом рентгенографии установлено, что полученные хромиты кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ – $a=10,87 \text{ E}$, $V^0=1284,4 \text{ E}^3$, $Z=10$, $V_{\text{пл.яч.}}^0=128,4 \text{ E}^3$, $c_{\text{рент.}}=4,99$, $c_{\text{пикн.}}=4,90 \pm 0,09 \text{ г}/\text{см}^3$; $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ – $a=10,93 \text{ E}$, $V^0=1305,7 \text{ E}^3$, $Z=10$, $V_{\text{пл.яч.}}^0=130,6 \text{ E}^3$, $c_{\text{рент.}}=5,11$, $c_{\text{пикн.}}=5,00 \pm 0,11 \text{ г}/\text{см}^3$; $\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$ – $a=10,91 \text{ E}$, $V^0=1298,6 \text{ E}^3$, $Z=10$, $V_{\text{пл.яч.}}^0=129,9 \text{ E}^3$, $c_{\text{рент.}}=4,28$, $c_{\text{пикн.}}=4,12 \pm 0,16 \text{ г}/\text{см}^3$. Методом калориметрии в интервале 298–15–673 К исследованы теплоемкости хромитов. На кривых зависимостях $C_p^0 \sim f(T)$ у всех хромитов выявлены л – эффекты, относящиеся к фазовым переходам II – рода. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости хромитов и вычислены также температурные зависимости термодинамических функций.

Соединения на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) являются многофункциональными перспективными свойствами [1, 2]. Следует отметить, что из соединений РЗЭ хромиты обладают высокой огнеупорностью и хорошей проводимостью электронного типа [3]. При исследовании температурной зависимости электрического сопротивления поликристаллических образцов LaCrO_3 , NdCrO_3 , SmCrO_3 ,

YCrO_3 , CrO_3 при 800 – 2000°C в вакууме обнаружено, что энергия активации проводимости увеличивается с ростом атомного номера элемента [4, 5]. Исследована электропроводность чистых и легированных хромитов La и Y. Выявлена природа высокой электропроводности указанных хромитов. Незначительные добавки катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} к хромитам приводят к значительному увеличению электропроводности вещества,

особенно в области умеренных температур [6]. Нами проведены ряд исследований по синтезу, термодинамике и электрофизике двойных хромитов РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов [7-9]. Однако, до настоящего времени практически отсутствуют сведения о тройных хромитах РЗЭ с добавками щелочных и щелочноземельных металлов.

В связи с вышеизложенным цель настоящей работы – синтез хромитов состава $\text{LaMe}^1\text{CaCr}_2\text{O}_6$ (Me^1 – Li, Na, K) и исследование их рентгенографических и термодинамических характеристик.

Синтез хромитов проводили по керамической технологии – твердофазным взаимодействием исходных La_2O_3 (марки «ос.ч.»), Mn_2O_3 , CaCO_3 и Me^1_2CO_3 (Me^1 – Li, Na, K) квалификации «ч.д.а.», стехиометрические количества которых предварительно тщательно смешивались и перетирались в агатовой ступке и помещались в высокотемпературную печь «SNOL» с регулятором температуры. Сначала смеси выдерживались при 800°C в течение 10 часов, затем повторно перемешивались (перетирались) и подвергались термообработке при 1250°C в течение 20 часов. После чего, проводя опять интенсивное перемешивание, смеси тщательно отжигались при низкой температуре (400°C) в течение 10 часов для получения равновесных фаз.

Рентгенофазовый анализ равновесных фаз проводили на дифрактометре ДРОН – 2,0 при $\text{FeK}\alpha$ - излучении с использованием следующих условий съемки: Mn – фильтр, $U=30$ кВ, $I=10$ мА, скорость вращения 1000 имп/с, постоянная времени $\phi=5$ с. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале. Индицирование рентгенограмм хромитов проводили методом гомологии (гомолог – структурный тип первовскита) [10].

Пикнометрическое измерение плотности проводили по методике [11], используя стеклянные пикнометры объемом 1 мл и толуол в качестве индифферентной жидкости, т.к. он хорошо смачивает исследуемое вещество, химически инертен к нему и имеет незначительную зависимость плотности от температуры. Плотность каждого соединения измерялась по 5 раз.

Изобарную теплоемкость хромитов измеряли на калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15–673К. Эксперименты проводились в режиме монотонного, близкого к линейному, нагревания образца со средней скоростью $\sim 0,1$ град/с. Хро-

мит помещался в металлическую ампулу измерительной ячейки, которую разогревали непрерывным тепловым потоком через тепломер. С использованием микровольтамперметра Ф-136 и секундомера СЭЦ-100 измеряли временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре основания. Градуировку измерителя проводили путем определения тепловой проводимости тепломера K_t и теплоемкости стандартного медного образца. Далее определяли удельную теплоемкость исследуемого вещества, из которой затем вычисляли мольную теплоемкость. Время, затрачиваемое на измерения, составляло не более 2,5 часа. Предельная погрешность калориметра ИТ-С-400, согласно паспортным данным, равна $\pm 10,0\%$ [12, 13]. Работа прибора проверена путем измерения стандартной теплоемкости α - Al_2O_3 , значение которой, определенное на калориметре и равное 76,0 Дж/(моль•К), хорошо согласуется со справочными данными [14] (79,0 Дж/(моль•К)).

Для усредненных значений из пяти параллельных значений удельной теплоемкости при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения (), а для усредненных величин мольной теплоемкости вычисляли случайную составляющую погрешности () [13, 15].

В таблице 1 приведены результаты индицирования рентгенограмм синтезированных хромитов. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, величин рентгеновских и пикнометрических плотностей указывают на корректность результатов индицирования.

По результатам индицирования установлено, что исследуемые хромиты кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ – $a=10,87$ Е, $V^0=1284,4$ Е³, $Z=10$, $V_{\text{пл.яч.}}^0=128,4$ Е³, $c_{\text{рент.}}=4,99$, $c_{\text{пикн.}}=4,90\pm 0,09$ г/см³; $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ – $a=10,93$ А, $V^0=1305,7$ Е³, $Z=10$, $V_{\text{пл.яч.}}^0=130,6$ Е³, $c_{\text{рент.}}=5,11$, $c_{\text{пикн.}}=5,00\pm 0,11$ г/см³; $\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$ – $a=10,91$ Е, $V^0=1298,6$ Е³, $Z=10$, $V_{\text{пл.яч.}}^0=129,9$ Е³, $c_{\text{рент.}}=4,28$, $c_{\text{пикн.}}=4,12\pm 0,16$ г/см³. Достоверность результатов индицирования также подтверждается удовлетворительным совпадением теоретических и опытных значений объемов элементарных ячеек хромитов.

На основании рентгенографических данных можно предположить, что синтезированные хромиты имеют пространственную группу первовс-

Таблица 1. Результаты индицирования рентгенограмм $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K)

I/I_0	d, Å	$10^4/d_{\text{эксп.}}^2$	hkl	$10^4/d_{\text{расч.}}^2$
$\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$				
15	3,8428	677,2	220	677,1
29	3,6020	770,8	300	761,8
10	3,1773	990,6	222	1016
3	2,8885	1199	321	1185
100	2,7215	1350	400	1354
17	2,6460	1428	410	1439
5	2,5582	1528	411	1524
18	2,2256	2019	422	2031
8	2,2018	2063	500	2116
37	1,9257	2697	440	2709
8	1,8128	3043	600	3047
9	1,6178	3821	630	3809
4	1,5712	4051	444	4063
15	1,3604	5403	800	5417
12	1,2153	6771	840	6771
$\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$				
19	3,8687	668,1	220	669,6
33	3,6065	768,8	300	759,3
22	2,8876	1199	321	1172
100	2,7341	1338	400	1339
9	2,6786	1394	322	1423
9	2,4569	1657	420	1674
7	2,3331	1837	323	1841
20	2,2320	2007	422	2009
9	1,9824	2545	521	2511
35	1,9315	2681	440	2678
8	1,7809	3173	523	3181
9	1,7119	3412	540	3432
7	1,6440	3700	622	3683
7	1,6246	3789	542	3767
40	1,5769	4022	444	4018
11	1,4976	4459	641	4436
16	1,3651	5366	800	5357
11	1,3376	5589	733	5608
17	1,2226	6690	840	6696
$\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$				
14	3,8428	677,2	220	672,0
9	3,6020	770,8	300	756,0
49	3,0411	1083	320	1092
100	2,7278	1344	400	1344
12	2,3862	1756	421	1764
29	2,2256	2019	422	2016
39	1,9286	2689	440	2688
14	1,8474	2930	531	2940
36	1,5769	4022	444	4032
18	1,3639	5376	800	5376
15	1,2210	6708	840	6720

кита $Pm\bar{3}m$ и согласно [16] можно констатировать, что ионы La^{3+} , Ca^{2+} и $\text{M}^+(\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)$ находятся в центрах элементарных ячеек и имеют КЧ по кислороду, равное 12, а в узлах элементар-

ных ячеек находится ион Cr^{3+} , КЧ которого по кислороду равно 6.

В таблице 2 представлены результаты калориметрических исследований, из которых видно,

Таблица 2. Экспериментальные данные по теплоемкости $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ (I), $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ (II), $\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$ (III)
 $[\text{C}_p \pm \bar{\delta}, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}); \text{C}_p^0 \pm \bar{\Delta}, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$

T, K	$\text{C}_p \pm \bar{\delta}$	$\text{C}_p^0 \pm \bar{\Delta}$	T, K	$\text{C}_p \pm \bar{\delta}$	$\text{C}_p^0 \pm \bar{\Delta}$
I					
298,15	0,4993±0,0104	193±11	498	0,7843±0,0208	303±22
323	0,5657±0,0105	218±11	523	0,7263±0,0213	280±23
348	0,6259±0,0135	242±15	548	0,6593±0,0130	254±14
373	0,7104±0,0177	274±19	573	0,6099±0,0178	235±19
398	0,8172±0,0186	315±20	598	0,6744±0,0087	260±9
423	0,8838±0,0144	341±15	623	0,7137±0,0123	275±13
448	0,9962±0,0160	384±17	648	0,7312±0,0119	282±13
473	0,8915±0,0189	344±20	673	0,7790±0,0197	301±21
II					
298,15	0,4580±0,0120	184±13	498	0,9150±0,0257	368±29
323	0,5589±0,0095	225±11	523	0,8257±0,0200	332±22
348	0,6544±0,0103	263±12	548	0,7798±0,0196	313±22
373	0,8042±0,0140	323±16	573	0,7682±0,0227	309±25
398	0,8999±0,0127	362±14	598	0,7521±0,0237	302±26
423	0,7668±0,0209	308±23	623	0,8861±0,0157	356±18
448	0,8186±0,0212	329±24	648	0,9380±0,0281	377±31
473	0,8575±0,0221	345±25	673	0,9793±0,0219	394±25
III					
T, K	$\text{C}_p \pm \bar{\delta}$	$\text{C}_p^0 \pm \bar{\Delta}$	T, K	$\text{C}_p \pm \bar{\delta}$	$\text{C}_p^0 \pm \bar{\Delta}$
298,15	0,5266±0,0132	220±15	498	0,7997±0,0106	334±12
323	0,5807±0,0086	243±10	523	0,8382±0,0164	350±9
348	0,6239±0,0113	261±13	548	0,7459±0,0185	312±22
373	0,6434±0,0177	269±21	573	0,7090±0,0213	296±25
398	0,6640±0,0154	278±18	598	0,6431±0,0152	269±18
423	0,7288±0,0170	305±20	623	0,7796±0,0174	326±20
448	0,7642±0,0146	320±17	648	0,8285±0,0168	346±20
473	0,7752±0,0163	324±19	673	0,8627±0,0159	361±18

что все хромиты на кривой зависимости $\text{C}_p^0 \sim f(T)$ имеют эффекты, относящиеся к фазовому переходу II – рода: $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ при 448 K, $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ – при 398 и 498 K и $\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$ – при 523 K. Указанные л – образные эффекты указывают на наличие особых свойств в точках перехода, связанные, вероятно, с резкими изменениями электропроводности, диэлектрической проницаемости, а также могут являться следствием катионного перераспределения, изменения коэффициентов термического расширения и эффектов Шоттки [17].

На основании опытных данных с учетом температур фазовых переходов выведены уравнения температурной зависимости хромитов, которые представлены в таблице 3. Для определения погрешностей в уравнениях использовали случайные средние составляющие погрешности для всего температурного интервала.

Так как технические характеристики прибора ИТ-С-400 не позволяют вычислить стандартные энтропии хромитов из опытных данных, их рассчитывали с применением системы ионных энтропийных инкрементов [18] (таблица 4).

С использованием опытных данных по $\text{C}_p^0(T)$ и расчетных значений $S^0(298,15)$ по известным соотношениям вычислены температурные зависимости термодинамических функций $\text{C}_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ (табл.4). Погрешности термодинамических функций рассчитаны с учетом погрешностей определения теплоемкостей и стандартной энтропии ($\sim 3,0\%$).

Таким образом, впервые по керамической технологии получены новые хромиты $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$, $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ и $\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$, определены типы их сингонии, параметры элементарных ячеек, методом калориметрии исследованы их теплоемкости ($\Delta T=298-673\text{K}$), выявле-

Таблица 3. Уравнения температурной зависимости теплоемкости хромитов

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b + cT^2$ Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^5$	
LaLiCaCr ₂ O ₆	-(353±21)	1570±92	69,5±4,1	298-448
	-(156±9)	205±12	901,4±53,0	448-573
	1083±64	-(654±38)	-(1552,3±91,3)	573-673
	79±5	969±64	-(163,1±10,7)	298-398
	1213±80	-(2139±141)	-	398-423
	-(27,7±1,8)	794±52	-	423-498
	-(1052±69)	1459±96	1718,0±112,9	498-598
	5195±341	-(4677±307)	-(7494,1±492,4)	598-673
	239±14	275±16	-(89,5±5,2)	298-523
	919±53	-(1088±63)	-	523-598
LaKCaCr ₂ O ₆	4952±288	-(4450±259)	-(7230,5±420,1)	598-673

Таблица 4. Температурные зависимости термодинамических функций LaLiCaCr₂O₆ (I), LaNaCaCr₂O₆ (II), LaKCaCr₂O₆ (III) [C_p⁰(T), S⁰(T), и Φ^{xx}(T), Дж/(моль·К), H⁰(T) – H⁰(298,15), Дж/моль]

T, К	C _p ⁰ (T)	S ⁰ (T)	H ⁰ (T) – H ⁰ (298,15)	Φ ^{xx} (T)
I				
298,15	193±11	209±6	-	209±19
300	195±11	210±19	380±20	209±19
350	253±15	244±22	11540±680	211±19
400	318±19	282±25	25780±1520	218±19
450	387±23	324±29	42500±2500	229±20
500	307±18	360±32	59570±3500	241±21
550	254±15	386±34	73510±4320	253±22
600	259±15	408±36	85830±5050	265±24
650	290±17	430±38	99630±5860	277±25
675	301±18	441±39	107030±6290	282±25
II				
298,15	184±12	229±7	-	229±22
300	188±12	230±22	370±20	229±22
350	285±19	267±26	12300±810	231±22
400	365±24	310±30	28600±1880	239±23
450	330±22	348±33	35530±2330	269±26
500	369±24	391±37	55780±3606	280±27
550	319±21	424±41	72740±4780	291±28
600	301±20	450±43	88140±5790	303±29
650	380±25	478±46	105650±6940	316±30
675	393±26	493±47	115360±7580	322±31
III				
298,15	220±13	241±7	-	241±21
300	222±13	243±21	440±30	241±21
350	262±15	280±25	12600±730	244±21
400	293±17	317±28	26510±1540	251±22
450	319±19	353±31	41820±2430	260±23
500	341±20	388±34	58320±3390	272±24
550	321±19	421±37	75340±4380	284±25
600	267±16	446±39	90030±5230	296±26

ны температуры фазовых переходов II – рода, рассчитаны стандартные энтропии и температурные зависимости термодинамических функций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д., Гудулин Е.А.//Успехи химии. 200. Т.69. №1.С.3-.
2. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А.//Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева.2000.Т.45.№4.С.10-16.
3. Барыкин Б.И., Резникова Е.Д., Попильская Р.Я., Спиридовон Э.Г.//Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 2. С. 384–386.
4. Гордон В.Г., Реков А.И., Спиридовон Э.Г., Тимофеева Н.И. //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 6. С. 1084–1085.
5. Спицын В.И., Питов В.А., Колесникова А.К. и др .//Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. №. С. 1377–1380.
6. Григорьева Н.В., Резникова С.Д., Спиридовон Э.Г. /Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 11. С. 2020–2024.
7. Касенова Ш.Б., Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Акубаева М.А.//Неорганические материалы.2003. Т.39. №6. С.735-738.
8. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Жумадилов Е.К., Давренбеков С.Ж.//Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. №9. С.1306-1309.
9. Туматаева Б.Б., Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Едильбаева С.Т.//Журнал неорганической химии. 2009. Т.54. №1. С.29-31.
10. Ковбаб Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232 с.
11. Кивелис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191с.
12. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223 с.
13. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.
14. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington. 1978. 456p.

15. Спиридовон В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.

16. Вест A. Химия твердого тела. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.

17. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.

18. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. СО АН СССР. 1987. С. 108 - 123.

Резюме

LaMe¹CaCr₂O₆ (Me¹ – Li, Na, K) хромитті құрамдарының қатты фазалы тәсілімен La(III), Mn(III) тотықтарының және Li, Na, K, Ca карбонаттарының 800-1250°C температура аралығында синтез жасалды. Жаңа алғынған хромиттер төр көрсеткіштерін көлесідей ромбалық сингонияда первовскитті $Pm\bar{3}m$ кеңістік тобында кристалданады; LaLiCaCr₂O₆ – $a=10,87$ E, $V^\theta=1284,4$ E³, $Z=10$, $V_{эл.уя}^\theta=128,4$ E³, $\rho_{рент}=4,99$, $\rho_{пикн.}=4,90\pm0,09$ г/см³; LaNaCaCr₂O₆ – $a=10,93$ E, $V^\theta=1305,7$ E³, $Z=10$, $V_{эл.уя}^\theta=130,6$ E³, $\rho_{рент}=5,11$, $\rho_{пикн.}=5,00\pm0,11$ г/см³; LaKCaCr₂O₆ – $a=10,91$ A, $V^\theta=1298,6$ E³, $Z=10$, $V_{эл.уя}^\theta=129,9$ E³, $\rho_{рент}=4,28$, $\rho_{пикн.}=4,12\pm0,16$ г/см³. Динамикалық калориметрия өдісімен 298,15-673 K аралығында синтезделген хромиттердің изобаралық жылу сыйымдылығы зерттелінді. 448 K - LaLiCaCr₂O₆, 398 және 498 K - LaNaCaCr₂O₆, 523 K - LaKCaCr₂O₆ Таяныс фазалық ауысуларын ескере отырып, $C_p \sim f(T)$ тәуелділігін сипаттайтын тендеулер қорытылып шығарылды, хромиттердің стандартты өннелділіктерін және олардың термодинамикалық функцияларының температурага тәуелділіктері есептелді.

АО «НПЦ «Фитохимия» МОН РК,

г. Караганда

Химико-металлургический

институт НЦ КПМС РК,

г. Караганда

Поступила 6.05.2009 г.