

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

## **СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМИТОВ СОСТАВА $\text{LaMeBaCr}_2\text{O}_6$ (Me = Li, Na, K)**

Методом твердофазного взаимодействия (по керамической технологии) из соответствующих оксидов и карбонатов синтезированы хромиты состава  $\text{LaMeBaCr}_2\text{O}_6$  (Me = Li, Na, K). Образование равновесных фаз контролировалось методом РФА. Методом гомологии определено, что все хромиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Определены параметры их кристаллических решеток.

Соединения на основе оксидов РЗЭ и хрома (III) в настоящее время привлекают пристальное внимание исследователей в связи с их сегнетоэлектрическими, полупроводниковыми, пироэлектрическими, сверхпроводниковыми и др. свойствами [1, 2].

В связи с этим целью настоящей работы является синтез и рентгенографическое исследование новых хромитов состава  $\text{LaMeBaCr}_2\text{O}_6$ , где Me – Li, Na, K. Полученные сведения необходимы для направленного синтеза хромитов с ценными физико-химическими свойствами, кроме того они служат в качестве исходных информационных источников для банков данных по кристаллохимическим характеристикам сложных неорганических соединений.

Тройные хромиты синтезированы по керамической технологии. В качестве исходных компонентов использованы соответствующие оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$  марки «ос.ч.»,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  (Me – Li, Na, K) квалификации «ч.д.а.», взятые в стехиометрических количествах. Исходные соединения предварительно обезвоживались при  $400^\circ\text{C}$ . Стехиометрические количества указанных веществ в пересчете на образование хромитов тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке, затем их смеси помещались в алундовые тигли и отжигались в печи «СУОЛ» при  $800^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. После этого смеси заново перемешивались, перетирались и подвергались термообработке при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Низкотемпературный отжиг для получения

равновесных составов проведен при 400°C с продолжительностью 10 ч.

Образование новых фаз контролировали методом рентгенофазового анализа, который проведен на установке ДРОН-2.0 ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение, Mn -фильтр,  $U = 30$  кВ,  $I = 10$  мА). Скорость вращения составляла 1000 имп/с, постоянная времени  $\phi = 5$ с,  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ . Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале в относительных единицах. Индексирование рентгенограмм полученных порошков хромитов проводили методом гомологии [3]. В качестве гомолога был принят искаженный структурный тип перовскита [3]. Пикнометрическую плотность хромитов определяли по известной

методике в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл [4]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол, который хорошо смачивает данные соединения и химически инертен по отношению к ним. Выбор толуола мотивируется также высокой стабильностью его плотности к изменению температуры ( $\rho^{20^\circ\text{C}} = 0,8659$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 0,8634$  г/см<sup>3</sup>). Плотность исследуемых сложных оксидов измеряли по 4–5 раз, полученные результаты усредняли.

Ниже в табл. 1 приведены результаты индексирования дифрактограмм порошков исследуемых соединений.

Таблица 1. Индексирование рентгенограмм хромитов  $\text{LaMeBaCr}_2\text{O}_6$  (Me = Li, Na, K)

$I/I_0$	d, Å	$10^4/d^2$	hkl	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$	$I/I_0$	d,	$10^4/d^2$	hkl	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$
$\text{LaLiBaCr}_2\text{O}_6$					72	2,1709	2122	501; 117	2114; 2119
13	3,9624	636,9	203	631,4	52	2,1447	2174	510	2157
23	3,8687	668,1	220	666,0	16	2,0565	2365	217	2368
8	3,6592	746,8	300	749,3	52	1,9402	2656	440	2654
31	3,5142	809,7	222	798,6	20	1,9020	2764	523	2764
21	3,3906	869,9	204	863,4	32	1,7102	3420	613	3428
39	3,1687	996,0	115	995,0	36	1,5840	3986	0.0.10	3986
21	2,8876	1199	006	1193	28	1,3845	5217	652	5219
100	2,7404	1332	400	1332	24	1,2276	6636	840	6636
8	3,3630	1791	117	1791	$\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$				
8	2,3269	1847	226	1859	22	5,6340	315,0	200	330,8
26	2,2418	1960	207	1957	13	4,6754	475,5	202	466,2
36	2,1709	2122	008	2122	11	3,9351	645,8	203	635,5
28	2,1484	2167	510	2165	17	3,8818	663,6	220	661,5
8	2,1048	2257	415	2244	7	3,6476	751,6	300	744,2
54	1,9402	2657	440	2664	25	3,5000	816,7	310	826,9
8	1,7322	3333	610	3330	9	3,4106	859,7	005	846,4
15	1,7080	3428	540	3413	63	3,2428	951,0	214	955,1
5	1,6640	3612	338	3620	30	2,8876	1119	224	1204
6	1,6189	3816	605	3825	48	2,8596	1223	006	1219
23	1,5849	3982	2.0.10	3981	100	2,7531	1319	400	1323
10	1,3845	5217	652	5211	8	2,6547	1419	410	1406
18	1,3629	5384	5.1.10	5396	10	2,3584	1798	423	1793
23	1,2267	6660	840	6660	33	2,2418	1996	207	1990
$\text{LaNaBaCr}_2\text{O}_6$					23	2,1809	2102	501	2101
20	5,5246	327,6	200	331,8	48	2,1484	2167	008	2167
44	3,5142	809,7	114	803,7	26	2,9690	2579	218	2580
24	3,4005	864,8	311	869,4	44	1,9432	2648	440	2646
24	3,3131	911,0	302	906,0	17	1,7152	3399	229	3404
68	3,1687	996,0	312	988,9	13	1,6519	3665	535	3657
36	2,8876	1199	313	1188	33	1,5747	4033	536	4030
100	2,7431	1319	224	1301	14	1,4087	5040	650	5044
92	2,7404	1332	400	1327	14	1,3845	5217	618	5226
20	2,5312	1561	421	1570	16	1,3747	5292	800	5292
20	2,3484	1813	422	1818	14	1,2815	6089	662	6089
40	2,2519	1972	404	1965	24	1,2276	6636	1.1.14	6636

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек соединений  $\text{LaMe}^1\text{BaCr}_2\text{O}_6$  ( $\text{M}=\text{Li, Na, K}$ )

Соединение	Параметры решетки,		Z	$V^0_{\text{эл.яч.}}$	$V^0$	Плотность ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>	
	a	c				$\rho_{\text{рентг.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
$\text{LaLiBaCr}_2\text{O}_6$	10,96	17,37	16	130,4	2086,5	6,15	6,10±0,05
$\text{LaNaBaCr}_2\text{O}_6$	10,979	15,84	12	159,1	1909,32	5,21	5,17±0,04
$\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$	10,997	17,185	16	129,9	2078,3	6,58	6,51±0,07

Результаты индирования рентгенограмм свидетельствуют о том, что все полученные хромиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами решеток, представленными в табл. 2.

Как видно из данных табл. 1 и 2, удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений обратных квадратов межплоскостных расстояний ( $10^4/d^2$ ), а также величин рентгеновской и пикнометрической плотностей свидетельствуют о достаточной корректности полученных данных.

По результатам исследований можно сказать, что соединения  $\text{LaMeBaCr}_2\text{O}_6$  ( $\text{Me} = \text{Li, Na, K}$ ) кристаллизуются в пространственной группе перовскита  $Pm\bar{3}m$  и основании данных [5] можно предположить, что ион  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Me}^+$  находится в центре элементарной ячейки и имеет КЧ по кислороду, равное 12, а в узлах элементарной ячейки находятся ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , КЧ которого по кислороду равно 6. Результаты, приведенные в табл. 2, также показывают явление вторичной периодичности в изменении  $V^0_{\text{эл.яч.}}$  хромитов от порядкового номера щелочного металла.

Таким образом, твердофазным методом в интервале температур 800-1200°C впервые синтезированы тройные хромиты состава  $\text{LaLiBaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaNaBaCr}_2\text{O}_6$  и  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$ . Методом рентгенографии установлено, что все полученные тройные хромиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии с соответствующими параметрами элементарных ячеек.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского хим. Общества им. Д. И. Менделеева. 2000. Т. 45, № 4. С. 10-16.
2. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
3. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232 с.
4. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
5. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.

## Резюме

Зерттеу зерзаты болып сирек-жер, сілтiлi және сілтiлi жер металдарының хромиттері табылады. Алғаш рет қатты фазалы әдіспен керамикалық технология бойынша лантан (III), хром (III) тотықтары мен сілтiлi, сілтiлi-жер металдары карбонаттарына алынған құрамы  $\text{LaLiBaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaNaBaCr}_2\text{O}_6$  және  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  синтезделініп алынды. Рентгенографиялық әдіс арқылы синтезделген қосылыстардың сингония түрлері мен ұяшықтарының көрсеткіштері анықталды.

## Summary

The subject of inquiry is chromite of alkali, alkali-earth and rare-earth metals. Chromites containing  $\text{LaLiBaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaNaBaCr}_2\text{O}_6$  and  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  were synthesized from respective oxides and carbonates by means of solid-phase interaction method (ceramics technology). Formation of equilibrium phases was controlled with X-ray-phase analysis. Homology method was applied to confirm that all chromites crystallize in tetragonal system.

«Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева»;  
АО «НПЦ «Фитохимия» МОН РК,  
г. Караганда

Поступила 14.09.09г.