

УДК 546.236:[542.91+539.26:536.6]

К.Т. РУСТЕМБЕКОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО СЕЛЕНАТА МАГНИЯ-КАДМИЯ

Жидкофазным способом из карбонатов магния, кадмия и селеновой кислоты впервые синтезирован селенат $MgCd(SeO_4)_2$. Методом РФА определены тип сингонии и параметры элементарной ячейки. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15 - 673 K исследована изобарная теплоемкость, на основе которой выведены уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ и определены термодинамические функции. На графике зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ при 348 и 473 K наблюдаются резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами второго рода.

Селен и его соединения являются перспективными объектами для поиска новых полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов. Особенно это касается малоизученных сложных окссоединений, в частности, двойных селенатов $s-d$ – элементов, которые представляют определенный как теоретический, так и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами.

Цель данной работы – синтез и исследование рентгенографических и термодинамических свойств нового двойного селената магния-кадмия $MgCd(SeO_4)_2$.

Исследуемое соединение синтезировалось жидкофазным способом [1]. Исходными компонентами для синтеза служили карбонаты магния, кадмия и 68 %-я селеновая кислота марок «х.ч.» в стехиометрическом соотношении. Индивидуальность соединения контролировалась методами рентгенофазового, химического и атомно-эмиссионного анализов [2–5].

Рентгеновскую съемку образца осуществляли на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK_α – излучение). Дифрактограммы порошка нового селената индицировали методом гомологии [6]. Корректность индицирования подтверждена близким совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ (табл. 1) и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей. Данные рентгенографического исследования показывают, что синтезированное соединение кристаллизуется в структурном типе искаженного перовскита $P_m\bar{3}_m$.

По результатам индицирования определено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=13,25$; $b=14,23$; $c=5,35$ Å; $V_{\text{эл.яч.}}^0 = 1000,7$ Å³; $Z=4$; $c_{\text{рент.}} = 3,98$; $c_{\text{пикн.}} = (3,87 \pm 0,11)$ г/см³.

Плотность селената измеряли по методике [7] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости выбран тетрабромэтан, так как он хорошо смачивает исследуемое вещество, а также химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры. Плотность соединения измеряли 5 раз.

Теплоемкость селената исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15 - 673 K (табл. 2). Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [8, 9].

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности Δ^0 [10, 11]. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей не превышают пределы погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости α - Al_2O_3 . Найденное опытным путем значение C_p^0 (298,15) α - Al_2O_3 составило 76,0 Дж/(моль·K), что вполне соответствует справочному (79,0 Дж/(моль·K)) [12].

При исследовании зависимости теплоемкости $MgCd(SeO_4)_2$ от температуры при 348 и 473 K

Таблица 1. Индицирование рентгенограммы соединения $MgCd(SeO_4)_2$

I/I_0	d, Å	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ выч.
18	4,6589	461	111	456
11	4,1494	581	201	578
18	3,8687	668	230	672
67	3,7920	695	320	709
40	3,5357	800	031	794
7	3,1279	1022	231	1022
9	3,0736	1059	321	1059
27	2,8321	1247	050	1235
24	2,7920	1283	150	1291
8	2,6140	1464	250	1462
18	2,4893	1614	202	1628
48	2,4609	1651	122	1654
7	2,2034	2060	441	2051
18	2,1709	2122	322	2110
9	1,9491	2632	052	2635
14	1,9029	2762	432	2755
14	1,7690	3196	013	3199
15	1,7278	3350	023	3348
8	1,6783	3550	452	3546
9	1,6189	3816	233	3822
12	1,5293	4276	423	4259
10	1,5133	4368	053	4383

Таблица 2. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям $MgCd(SeO_4)_2$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·K)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·K)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	0,5468±0,0168	231±20	498	0,9088±0,0062	384±7
323	0,6106±0,0066	258±8	523	0,8382±0,0063	354±7
348	0,7303±0,0069	309±8	548	0,7688±0,0063	325±7
373	0,5983±0,0058	253±7	573	0,7262±0,0101	307±12
398	0,7375±0,0056	312±7	598	0,9026±0,0077	381±9
423	0,8694±0,0060	367±7	623	0,9961±0,0066	421±8
448	0,9541±0,0069	403±8	648	1,1039±0,0073	467±9
473	1,0159±0,0076	429±9	673	1,1870±0,0074	502±9

обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами второго рода (рис.). Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированного селената.

В связи с наличием фазового перехода зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ соединения описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 3.

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температур-

ной зависимости теплоемкости рассматриваемого соединения были рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^0(T)$. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Для всех значений теплоемкости и энталпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$). Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов Кумока [13].

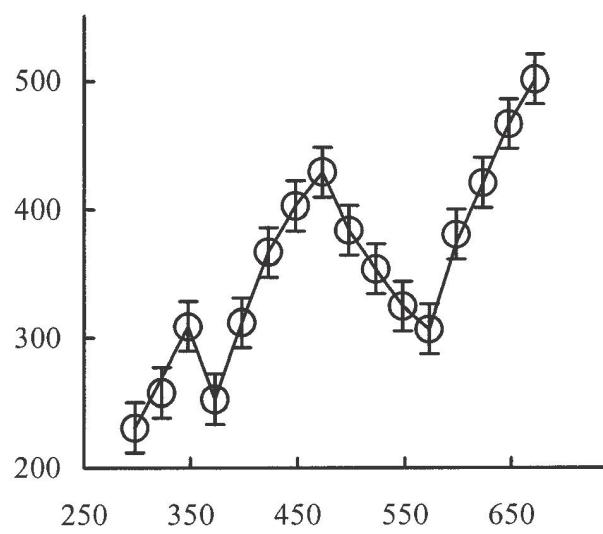
Таблица 3. Уравнения температурной зависимости теплоемкости $MgCd(SeO_4)_2$ в интервале 298,15 – 673 K

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль · K)			$\Delta T, K$
	a	b · 10 ⁻³	c · 10 ³	
$MgCd(SeO_4)_2$	-231,1±6,2	1551,0±41,7	-	298-348
	1085,1±29,2	-2231,2±60,0	-	348-373
	1495,7±40,2	-1217,5±32,8	-1097,3±29,5	373-473
	-520,6±14,0	718,9±19,3	1364,6±36,7	473-573
	1792,6±48,2	-830,6±22,3	-3315,4±89,2	573-673

Таблица 4. Термодинамические функции $MgCd(SeO_4)_2$ в интервале 298,15 – 673 K

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	$S^0(T) \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta, \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$
298,15	231±6	237±7	-	237±13
300	234±6	238±14	465±13	237±13
325	273±7	259±15	6805±183	238±14
350	312±8	280±16	14114±380	240±14
375	248±7	299±17	21021±565	243±14
400	323±9	318±18	28330±762	247±14
425	371±10	339±19	37030±996	252±14
450	406±11	362±21	46762±1258	258±15
475	431±12	384±22	57242±1540	264±15
500	385±10	405±23	67352±1812	270±15
525	352±9	423±24	76543±2059	277±16
550	326±9	439±25	85002±2287	284±16
575	305±8	453±26	92883±2499	291±17
600	373±10	467±27	101475±2730	298±17
625	425±11	484±28	111469±2999	305±17
650	468±13	501±29	122645±3299	313±18
675	504±14	520±30	134812±3626	320±18

Таким образом, впервые синтезирован новый двойной селенат – тетраоксоселенат (VI) магния-кадмия $MgCd(SeO_4)_2$, определены его рентгенографические характеристики (сингония, параметры кристаллической решетки, пикнометрическая плотность). Впервые в интервале температур 298,15 - 673 K экспериментально определены изобарные теплоемкости нового селената магния-кадмия. Выведены уравнения, описывающие их зависимость от температуры. В ходе изменения теплоемкости от температуры у $MgCd(SeO_4)_2$ при 348 и 473 K обнаружены λ – образные эффекты, вероятно, относящийся к фазовому переходу II-рода, свидетельствующие о ценных электрофизических свойствах нового двойного селената. Рассчитаны значения термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$.

Зависимость теплоемкости $MgCd(SeO_4)_2$ от температуры

Результаты исследований могут представлять интерес для направленного синтеза халько-генатов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений селена, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по рентгенографическим и термодинамическим константам неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллураты, хроматы // Отв. ред. Комиссарова Л.М. – М.: Наука, 1986. – 336 с.
2. X-ray ponder date file American Society for Testing Materials (ASTM). – Philadelphia. – 1972.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.
4. Полуэктов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 184 с.
5. Химико-спектральные методы // Инструкция №155. – М., 1978.
6. Кобба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
7. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
8. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
9. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ИТ-С-400. – Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
10. Спирidonов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
11. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. - М.: Изд-во МГУ, 1981. – 184 с.
12. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances

at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. - Washington: United States Government Printing Office, 1978. – 456 р.

13. Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108 – 123.

Резюме

Сүйкі фазалық өдіспен магний, кадмий карбонаттары және селен қышқылының әрекеттесуі нәтижесінде алғашқы рет $MgCd(SeO_4)_2$ селенаты синтезделді. РФА өдісімен оның сингония түрі және элементар үшығының көрсеткіштері анықталды. Динамикалық калориметрия өдісімен 298,15 – 673 K температура аралығында изobarлық жылу сыйымдылығы зерттеліп, сонын негізінде $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділігінің тендеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды. $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қысығында 348 және 473 K температурада күрт аномальды секірулер байқалды, олар екінші текті fazalық түрленулерімен байланысты болуы мүмкін.

Summary

For the first time the selenate $MgCd(SeO_4)_2$ has been synthesised from carbonates of magnesium, cadmium and selenic acid by liquid-phase method. Type of singony and parametres of elementary cell were defined by roentgen-phase analysis. The isobar thermal capacity was investigated by dynamic calorimetry method in the range of 298,15 - 673 K on which basis the dependence equations $C_p^0 \sim f(T)$ are deduced and thermodynamic functions are defined. It was found out that at 348 and 473 K the sharp abnormal steps connected, probably, with phase transitions of the second order were observed on dependence diagram $C_p^0 \sim f(T)$.

Карагандинский государственный
университет имени Е.А. Букетова,
г. Караганда

Поступила 25.01.2010 г.