

можность образования комплексных соединений как в твердой фазе, так и в расплаве.

**SUMMARY.** The interaction between fluorides of metals of composition  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Eu, Ba, Pb$ ) and molten  $NaCl-KCl$  was studied by the methods of differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase analysis (XPA). Regular effect of melting point decreasing of  $NaCl-KCl$  under the influence of  $MF_2$  additives was observed. Solubility of  $MF_2$  in the melt has been evaluated on the basis of thermodynamics of the exchange reactions. It has been shown that interaction and solubility of fluorides of metals in a series of  $CaF_2-SrF_2-EuF_2-BaF_2-PbF_2$  should increase considerably. The possibility of formation of complexes, both in a solid phase, and in a melt has been established.

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
2. Беляев И.Н., Евстифеев Е.Н. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка, 1975. -Вып. 3. -С. 153—166.
3. Беляев И.Н., Лулейко Г.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б.. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -Киев: Наук. думка, 1987. -Вып. 2. -С. 2—12.
4. Волков С.В. Малеваный С.М., Панов Э.В. // Журн.

- неорган. химии. -2002. -47, № 11. -С. 1749—1754.
5. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Тетерин Г.А. и др. // Расплавы. -1995. -№ 5. -С. 44—47.
6. Пат. № 36744А України, МКІ<sup>7</sup>С03С3/32. -Опубл. 16.04.2001.
7. Пат. № 72729А України МПК<sup>7</sup>С04В35/22. -Опубл. 15.03.2005.
8. Зинченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2006. -7, № 3. -С. 495—500.
9. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ефрюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 5. -С. 748—753.
10. Душейко В.А., Зинченко В.Ф., Мустяца О.Н. // Расплавы. -1988. -№ 1. -С. 120, 121.
11. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
12. Ионова Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. -М.: Наука, 1990.
13. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. Справочник. -М.: Metallurgia, 1984.
14. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: ГНТИХЛ, 1956.
15. Бухалова Г.А., Бергман А.Г. // Журн. общ. химии. -1952. -22. -Вып. 1. -С. 23—31.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського  
НАН України, Одеса

Надійшла 16.04.2007

УДК 546.41'42'654'824'72

**Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак**

### **ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $A_5B_5O_{17}$ ( $A = La, Ca, Sr, B = Ti, Fe$ ) В СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИОКСАЛАТІВ**

Визначено особливості механізмів утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $A = La, Ca, Sr, B = Ti, Fe, n = 5$ ) із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів. Проведено їх порівняльний аналіз із відомими механізмами утворення цих сполук із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів та гідроксидів.

Серед гомологічних рядів оксидних сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) виділяється сімейство сполук загального складу  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $A = Ca, Sr, La-Sm, Na, Cd, Pb, B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc, n =$  число шарів октаєдрів  $BO_6$  у блоці — дорівнює 2—6), переважна більшість досліджених представників якого володіють цінним комплексом електрофізичних, каталітичних і нелінійно-оптичних властивостей [1, 2].

Відомо, що механізм утворення неорганічних

сполук і деякі властивості матеріалів на їх основі залежать від способу одержання. Серед різноманітних технологій і методик отримання сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  слід виділити хімічний синтез як найбільш перспективний та енергозберігаючий [3—9]. У порівнянні із традиційною керамічною технологією він має ряд переваг, а саме: низькі температури синтезу, високу гомогенність, дисперсність і стехіометричність кінцевого продукту, можливість абсолютно рівномірного розподілу легуючих домішок, а також високу відтворюваність

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2008

властивостей одержаних зразків. Однак проведені на цей час дослідження механізмів хімічного синтезу сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  мають вибірковий, несистематичний характер, що суттєво утруднює їх порівняльний аналіз і не дає можливості встановити оптимальні умови хімічного синтезу цього класу сполук.

Аналіз відомих особливостей одержання п'ятишарових перовскітоподібних сполук  $A_5B_5O_{17}$  із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) [10, 11] та гідроксидів (СОГ) [10] показав, що на відміну від тонкоблочної ( $n \leq 4$ ) ШПС процес формування ШПС  $A_5B_5O_{17}$  відбувається лише за двостадійним механізмом як при гідроксидному або гідроксикарбонатному типах осаджувачів.

Відомості про особливості утворення ШПС типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із систем сумісноосаджених оксалатів досить обмежені і стосуються лише синтезу чотиришарового  $Sr_4Nb_4O_{14}$  [12], синтез якого включає стадію утворення проміжної сполуки  $Sr_5Nb_4O_{15}$ , що є членом іншого сімейства сполук із ШПС загального складу  $A_nB_{n-1}O_{3n}$ . Дані щодо механізмів утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із оксалатних систем у літературі відсутні.

Метою даної роботи було дослідження особливостей механізму утворення п'ятишарових сполук  $La_5Ti_4FeO_{17}$ ,  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  і  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів (СОГО) та співставлення одержаних даних з вже відомими механізмами утворення цих же сполук із систем СОГК та СОГ.

В якості вихідних у роботі використані водні розчини  $La(NO_3)_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $TiCl_4$  марок х.ч. Сумісне осадження гідроксиоксалатів проводили за розробленою авторами методикою у метанольно-водному розчині  $NH_3 \cdot H_2O$ , в який одночасно вводили водний розчин  $H_2C_2O_4$  і суміш розчинів неорганічних солей вихідних компонентів. Зазначена методика простіше у порівнянні з відомими гідроксикарбонатними методами осадження Са-, Sr-вмісної шихти, оскільки не вимагає дотримання вузького інтервалу рН.

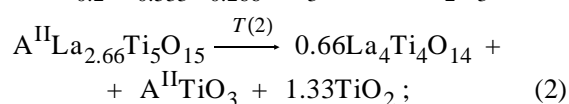
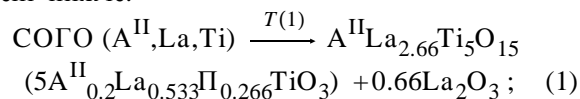
Сполуки складу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з  $n = 5$  синтезували шляхом послідовної (крок 100 К,  $\tau = 2$  год) термообробки шихти СОГО. Рентгенографічне дослідження полікристалічних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 ( $CuK\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр), а термогравіметричні дослідження — на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey (швидкість нагрівання 10 град/хв, еталон —  $Al_2O_3$ ).

Результати рентгенографічного дослідження продуктів послідовної термообробки шихти СОГО

із співвідношенням  $A^{II}: La : Ti = 1:4:5$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) показали наявність оксикарбонатів лантану в зразках, прожарених при низьких (870—970 К) температурах, що обумовлено процесами дегідратації та карбонізації гідроксиоксалатної шихти. Підвищення температури термообробки до 1070 К приводить до утворення фази із структурою типу кубічного перовскіту (ПС) та  $La_2O_3$  (табл. 1). Аналіз співвідношення металів у шихті СОГО, складів відомих дефектних перовскітних фаз у системах  $Ln_{2/3}TiO_3 - A^{II}TiO_3$ , типу сингонії і величин періодів їх елементарних комірок, а також закономірностей заповнення кристалографічних позицій у структурі перовскіту [8, 13] дозволяє зробити висновок, що вищезгадана фаза із структурою типу кубічного перовскіту являє собою твердий розчин зі складом, близьким до  $A^{II}La_{2.66}Ti_5O_{15}$  (80 % мол.  $La_{2/3}TiO_3$  і 20 % мол.  $A^{II}TiO_3$ ) з вакансіями в А-позиції перовскіту ( $A^{II}_{0.2}La_{0.533}P_{0.266}TiO_3$ ). Зменшення числа вакансій у дефектній перовскітній структурі при входженні в неї атомів лужно-земельного металу за схемою  $2/3La \rightarrow A^{II}$  обумовлює відносно (в порівнянні з  $La_{2/3}TiO_3$ ) підвищену термостійкість фаз  $A^{II}La_{2.66}Ti_5O_{15}$ .

При підвищенні температури термообробки двохфазних (ПС +  $La_2O_3$ ) зразків обох складів вище 1170 К вільний оксид лантану зникає та з'являються відбиття фази із чотиришаровою перовскітоподібною структурою, періоди елементарної комірки якої дуже близькі до таких для  $La_4Ti_4O_{14}$  ( $a = 0.7785(4)$ ,  $b = 2.567(1)$ ,  $c = 0.5525(3)$  нм) і майже постійні в усьому температурному інтервалі її існування, хоча вміст цієї фази в багатофазних зразках із ростом температури зменшується у декілька разів. Поява найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарових сполук  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  та  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  зафіксована при 1370 К, а подальше зростання температури термообробки вище 1570 К збільшує її кількісний вміст аж до 100 %.

Аналіз наведених вище даних температурних залежностей якісного і кількісного складу продуктів послідовної термообробки та співставлення величин періодів елементарних комірок одержаних фаз (табл. 1) дає підстави для висновку, що процес утворення  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  та  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  з шихти СОГО відбувається за рівняннями, які наведені нижче:

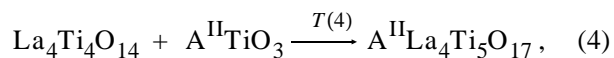
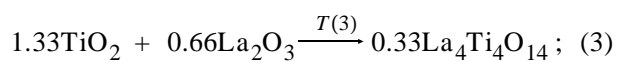


Т а б л и ц я 1

**Фазовий склад продуктів та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися внаслідок послідовної термообробки шихти СОГО \***

$T_{\text{оброб}}, \text{K}$ ( $\tau = 2$ год)	Співвідношення металів у шихті СОГО		
	La : Ti : Fe = 5:4:1	Ca : La : Ti = 1:4:5	Sr : La : Ti = 1:4:5
1070	ПС ( $a = 0.3864(6)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$	ПС ( $a = 0.3857(6)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$	ПС ( $a = 0.3904(4)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170	ПС ( $a = 0.38605(2)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7769(8)$ , $b = 2.571(4)$ , $c = 0.5526(7)$ )	ПС ( $a = 0.38610(4)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$	ПС ( $a = 0.39038(3)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7814(2)$ , $b = 2.565(2)$ , $c = 0.5542(6)$ ) $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0.3922(6)$ , $b = 3.131(2)$ , $c = 0.5533(4)$ ) ПС ( $a = 0.3893(3)$ )	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7826(6)$ , $b = 2.566(2)$ , $c = 0.5536(7)$ ) ПС ( $a = 0.3862(3)$ )	ПС ( $a = 0.39022(6)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7794(5)$ , $b = 2.569(6)$ , $c = 0.5547(4)$ )
1370	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0.3918(7)$ , $b = 3.123(5)$ , $c = 0.5533(6)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7797(4)$ , $b = 2.578(2)$ , $c = 0.5541(7)$ ) ПС ( $a = 0.3889(3)$ )	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7774(5)$ , $b = 2.558(4)$ , $c = 0.5536(4)$ ) $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3887(4)$ , $b = 3.121(4)$ , $c = 0.5521(3)$ ) ПС ( $a = 0.3864(7)$ )	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7807(3)$ , $b = 2.573(3)$ , $c = 0.5538(5)$ ) $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3921(7)$ , $b = 3.139(4)$ , $c = 0.5538(4)$ ) ПС ( $a = 0.3895(3)$ )
1470	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0.3921(4)$ , $b = 3.127(4)$ , $c = 0.5546(4)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)	$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3895(3)$ , $b = 3.1201(6)$ , $c = 0.5518(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3918(2)$ , $b = 3.134(2)$ , $c = 0.5540(4)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0.7818(3)$ , $b = 2.579(4)$ , $c = 0.5536(5)$ ) ПС ( $a = 0.38912(7)$ )
1570	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0.3918(5)$ , $b = 3.128(7)$ , $c = 0.5547(8)$ )	$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3894(2)$ , $b = 3.1189(5)$ , $c = 0.5512(2)$ )	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3914(3)$ , $b = 3.139(2)$ , $c = 0.5541(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1670	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0.3916(2)$ , $b = 3.131(2)$ , $c = 0.5541(3)$ )	$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3892(1)$ , $b = 3.1184(3)$ , $c = 0.5516(3)$ )	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0.3909(3)$ , $b = 3.137(2)$ , $c = 0.5539(4)$ )

\* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.



де  $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ .

Числові значення температурних інтервалів фазових перетворень ( $T(1)$ — $T(4)$ ) для цих рівнянь та для (5)—(8) наведені в табл. 2.

Як видно з рівнянь (1)—(4) і табл. 2, при  $T > 1170$  К відбувається утворення чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  внаслідок руйнування дефектного перовскіту  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$  (реакція (2)) та взаємодії між оксидами лантану та титану (реакція (3)), які, в свою чергу, утворилися за реакціями (1) і (2). Утворення п'ятишарових сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) відбувається при  $T > 1270$  К шляхом твердофазної взаємодії (4) між чотириша-

ровим  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$  ("дорощування" п'ятого шару перовскітом  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ ).

Термогравіметричне дослідження шихти СОГО із співвідношенням La : Ti : Fe = 5:4:1 показало відсутність на дериватограмах у діапазоні температур 570—1170 К екзофектів, які можна було б віднести до кристалізації продуктів термообробки. Проте результати рентгенофазового аналізу вказують на наявність при температурі 1070 К кристалічного первинного безкарбонатного продукту на основі кубічного перовскіту та  $\text{La}_2\text{O}_3$  (табл. 1). На підставі наведених вище міркувань склад перовскітної фази у цьому випадку є близьким до  $\text{La}_{3.66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ , а за своєю природою вона є твердим розчином (80 % мол.  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  і 20 % мол.  $\text{LaFeO}_3$ ) з вакансіями в А-позиції структури перовскіту —  $\text{La}_{0.73}\text{Ti}_{0.27}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ . Решта фазови пе-

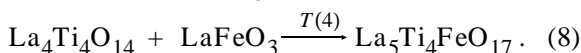
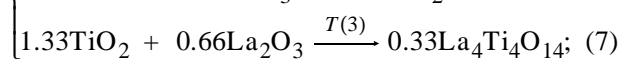
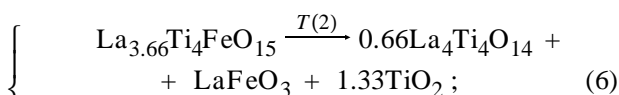
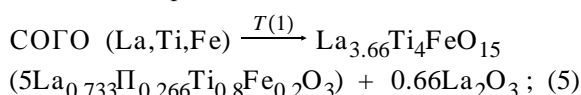
Т а б л и ц я 2

Температурні інтервали фазових перетворень ( $T(1)$ — $T(4)$ , К)\* при синтезі  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  та  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГО і СОГК

Сполука	Шихта	$T(1)$	$T(2)$	$T(3)$	$T(4)$
$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1170$	$1070 < T < 1270$	$1070 < T < 1270$	$T > 1170$
	СОГК [14]	$970 < T < 1170$	$1070 < T < 1370$	$1070 < T < 1370$	$T > 1270$
$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1270$	$1170 < T < 1370$	$1170 < T < 1370$	$T > 1270$
	СОГК [10]	$1070 < T < 1470$	$1370 < T < 1520$	$1370 < T < 1520$	$T > 1470$
$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1270$	$1170 < T < 1370$	$1170 < T < 1370$	$T > 1270$
	СОГК [11]	$1070 < T < 1270$	$1170 < T < 1470$	$1170 < T < 1470$	$T > 1370$

\* Відповідні хімічні реакції наведені у рівняннях (1)—(8).

ретворень при синтезі  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з СОГО також виявилась аналогічною таким при синтезі  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) із СОГО (табл. 1, 2), а їх послідовність відображена рівняннями (5)—(8). При підвищенні температури до 1170 К вільний  $\text{La}_2\text{O}_3$  зв'язується з  $\text{TiO}_2$  (реакція (7)), що утворився внаслідок руйнування  $\text{La}_{3.66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$  на фази на основі чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{TiO}_2$  та  $\text{LaFeO}_3$  (реакція (6)). Утворення п'ятишарової сполуки  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  починається при 1270 К шляхом взаємодії між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{LaFeO}_3$  (реакція (8)), а її вміст у багатофазних зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає до 100 % при 1570 К.



Співставлення отриманих даних та даних робіт [10, 11, 14] вказує на існування різних механізмів формування п'ятишарових сполук  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  із шихти сумісноосаджених компонентів.

Зокрема, механізми формування сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  із шихти СОГО та СОГК мають однотипний характер і включають стадії утворення первинних кристалічних продуктів (фаза із структурою дефектного перовскіту загального складу  $\text{A}_{0.733}\text{Ti}_{0.266}\text{BO}_3$  та  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), проміжних продуктів (чотиришарова сполука  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і перовскіт  $\text{ABO}_3$ ) та кінцевої стадії твердофазної взаємодії проміжних продуктів із утворенням п'ятишарових сполук загального

складу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ . Таку подібність можна пояснити тим, що на початковій стадії термообробки рентгеноаморфної шихти СОГО відбувається процес її часткової карбонізації з подальшою (типовою для СОГК) послідовністю формування п'ятишарової ШПС, хоча температурні інтервали відповідних фазових перетворень при термообробці шихт СОГО і СОГК можуть суттєво відрізнятись (на сотні градусів).

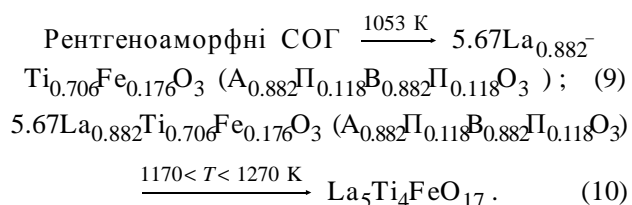
Як видно з табл. 1, 2, мінімальні температури утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із шихти СОГО досить близькі для всіх досліджуваних складів і знаходяться між 970 і 1070 К. В цьому ж інтервалі лежить мінімальна температура утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із  $\text{La}, \text{Ti}, \text{Fe}$ -вмісної шихти СОГК, а аналогічні температури для  $\text{Ca}, \text{La}, \text{Ti}$ - і  $\text{Sr}, \text{La}, \text{Ti}$ -вмісних шихт СОГК лежать в інтервалі 1070—1170 К [10, 11, 14], що дещо вище у порівнянні із шихтою СОГО. Такі термічні відмінності викликані, очевидно, більш високою термостійкістю карбонатів лужно-земельних металів у порівнянні з їх оксалатами. Низька ж термостійкість карбонатів лантану поряд із високою реакційною здатністю оксиду заліза, очевидно, обумовлюють відносно низьку мінімальну температуру утворення дефектного перовскіту  $\text{La}_{0.733}\text{Ti}_{0.266}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  із шихти СОГК (табл. 2).

Оскільки основою структури типу перовскіту є кисневооктаедричний тривимірний каркас, то одночасне розміщення різновалентних атомів у В-позиції перовскіту повинно значно сильніше ослаблювати структуру, ніж наявність таких атомів у кубооктаедричних позиціях перовскіту. Дійсно, при послідовній термообробці шихт СОГК і СОГО найвищі температури початку розкладу первинних кристалічних дефектних перовскітів зафіксовані для  $\text{Ca}$ -,  $\text{Sr}$ -вмісних зразків складу

Ca(Sr)<sub>0.2</sub>La<sub>0.533</sub>Pb<sub>0.266</sub>TiO<sub>3</sub> (1170 K), а найменш термостійким виявився залізовмісний дефектний перовскіт складу La<sub>0.733</sub>Pb<sub>0.266</sub>Ti<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, який починає розкладатися вже при  $T > 1070$  K.

Найбільш цікавим виявився факт зниження як температур початку утворення п'ятишарових сполук A<sup>II</sup>La<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr) та La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> (табл. 2), так і температур завершення синтезу A<sup>II</sup>La<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> із систем СОГО у порівнянні із системами СОГК. Так, для одержання однофазних зразків CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> із СОГК та СОГО необхідні  $T > 1570$  K [10] і  $T > 1470$  K відповідно (табл. 1), а повнота синтезу SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> із шихти СОГО досягається при  $1570 < T < 1670$  K (табл. 1), в той час як для одержання однофазного SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> шляхом послідовної термообробки СОГК необхідні температури більші 1670 K [11]. Оскільки хімічний склад проміжних продуктів, при взаємодії яких безпосередньо утворюються п'ятишарові сполуки типу A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, незмінний для СОГО і СОГК, то можна припустити, що зазначений факт обумовлений факторами дифузійного твердофазного характеру взаємодії проміжних продуктів. Зокрема, до числа таких факторів відносяться розміри мікрочастінок проміжних продуктів, які є значно меншими у випадку використання СОГО, що, очевидно, і обумовлює більш високу активність отриманих із шихти СОГО чотиришарового La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> та A<sup>II</sup>TiO<sub>3</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr) або LaFeO<sub>3</sub>.

Крім вищеприписаного, можливий принципово інший механізм утворення п'ятишарової ШПС сполук типу A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, що має місце при термообробці аморфної системи СОГ і який вперше був досліджений на прикладі синтезу сполуки La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> [10]. Цей механізм включає стадію „вибухової” кристалізації лише одного проміжного первинного кристалічного продукту — фази La<sub>0.882</sub>Ti<sub>0.706</sub>Fe<sub>0.176</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>0.882</sub>Pb<sub>0.118</sub>B<sub>0.882</sub>Pb<sub>0.118</sub>O<sub>3</sub>) із структурою дефектного перовскіту, а безпосереднє утворення п'ятишарової перовскітоподібної структури сполук A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub> відбувається шляхом упорядкування дефектів у зазначеній первинній кристалічній фазі з розбивкою її перовскітної структури на п'ятишарові перовскітні блоки:



Як видно із співставлення даних, що одержані в цій роботі, та даних роботи [10], температури

утворення первинних кристалічних продуктів при синтезі La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> із систем СОГ та СОГО(СОГК) близькі, але відмінності мають місце вже як у способі переходу рентгеноаморфної шихти у кристалічний стан („вибухова” кристалізація для шихти СОГ та поступове утворення безкарбонатних продуктів для шихт СОГО і СОГК), так і у складі первинних кристалічних продуктів (рівняння (1)—(10)). Це дає підстави для висновку про те, що послідовність фазових перетворень при синтезі п'ятишарових сполук типу A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub> із систем сумісноосаджених компонентів визначається характером низькотемпературної взаємодії продуктів сумісного осадження, який, в свою чергу, залежить від типу використаного осаджувача. Відсутність же стадії твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів обумовлює низькі кінцеві температури синтезу La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> із СОГ.

Таким чином, результати проведених досліджень дозволили встановити основні риси механізму синтезу п'ятишарових сполук La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub>, CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> і SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> із систем СОГО. Аналіз одержаних даних та даних про особливості синтезу зазначених сполук із систем СОГК та СОГ показав можливість реалізації (навіть для однієї і тієї ж сполуки) двох суттєво різних механізмів формування п'ятишарової перовскітоподібної структури із шихти сумісноосаджених компонентів, вибір між якими визначається хімічною природою осаджувача.

**РЕЗЮМЕ.** Установлены особенности механизмов образования пятислойных перовскитоподобных соединений типа A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> (A = La, Ca, Sr; B = Ti, Fe; n=5) из систем совместноосажденных гидроксооксалатов. Проведен их сопоставительный анализ с известными механизмами образования этих соединений из систем совместноосажденных гидроксикарбонатов и гидроксидов.

**SUMMARY.** Peculiarities of formation mechanisms of five-slab perovskite-like compounds A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (A = La, Ca, Sr; B = Ti, Fe) from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates has been determined. Their comparative analysis with known mechanisms of formation of these compounds from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates and hydroxides is carried out.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chem. -2001. -**29**, № 1. -P. 1—70.
2. Hwang D.W., Kim H.G., Kim J. et al. // J. catal. -2000. -**193**, № 1. -P. 40—48.
3. Щербаківа Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 3. -С. 423—447.
4. Titov Y.A., Sych A.M., Kapshuk A.A. // Inorg. Mate-

rials. -1998. -**34**, № 5. -P. 496—498.

5. Сыч А.М., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1977. -**22**, № 1. -С. 68—74.
6. Milanova M.M., Kakihana M., Arima M. et al. // J. Alloys and Compounds. -1996. -**242**, № 1–2. -P. 6—10.
7. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S. // J. Materials Res. -1995. -**10**, № 3. -P. 704—707.
8. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // Ibid. -1992. -**7**, № 10. -P. 2859—2863.
9. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -**75**, № 10. -P. 2697—2701.

10. Титов Ю.А., Слободяник Н.С. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -**39**, № 6. -С. 357—361.
11. Титов Ю.О., Чумак В.В., Слободяник М.С. // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 1. -С. 19—23.
12. Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B. // Ferroelectrics. -1996. -**186**, № 1–4. -P. 137—140.
13. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Салтыкова В.А. // Неорган. материалы. -1999. -**35**, № 8. -С. 953—955.
14. Титов Ю.О., Слободяник М.С., Чумак В.В. // Укр. хім. журн. -2007. -**72**, № 1. -С. 9—14.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.03.2007

УДК 541.122

**В.С. Судаццова, Н.В. Подопрігора**

## **ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ Ni—IVb-МЕТАЛ**

Методом калориметрії в ізоперіболічному режимі визначені інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Ni—Zr (Hf) при  $1770 \pm 5$  К. Встановлено, що рідкі Ni—Zr (Hf) сплави утворюються з виділенням великої кількості теплоти. Аналіз власних та літературних даних дозволив встановити температурну залежність ентальпій змішування подвійних розплавів Ni—Zr та Ni—Hf. З використанням рівняння Шредера уточнені активності компонентів Ni—Ti (Zr, Hf) розплавів із координат ліній ліквідуса діаграм стану даних систем. Показано, що для розплавів Ni—Zr спостерігається кількісне, а для Ni—Ti (Hf) — якісне узгодження між експериментальними та розрахованими активностями компонентів. Розраховані  $\Delta G$  та  $\Delta S$  розплавів систем Ni—IVb-метал.

Нікелевим суперсплавам властива висока корозійна стійкість, жароміцність, жаростійкість, ефект запам'ятовування форми та комплекс інших цінних властивостей [1—4]. Для удосконалення методів отримання та визначення оптимальних умов експлуатації сплавів необхідно знати їх термодинамічні властивості. В зв'язку з цим метою даної роботи було дослідження термодинамічних властивостей розплавів подвійних систем Ni—Zr (Hf) методом ізоперіболічної калориметрії при  $1770 \pm 5$  К, оцінка активностей компонентів та розрахунок  $\Delta G$  і  $\Delta S$  розплавів Ni—IVb-метал.

Методика проведення дослідів та обробки результатів описана в роботі [5]. Для проведення дослідів використовували нікель електrolітичний (99.9 %), титан та цирконій йодидні (99.9 %). Нікель знаходився в футерованому  $Y_2O_3$  корундовому тиглі, який ставили в масивний молібденовий блок. Калориметр калібрували на початку дослідів нікелем, а в кінці — вольфрамом марки А-2. Калориметр перед проведенням дослідів прогрівали з постійною відкачкою повітря фор- та дифнасосами до температури 1473 К. Після цього

робочу камеру заповнювали очищеним аргоном. Відносна похибка отриманих парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів складає  $\pm 10$  та  $\pm 2$  % відповідно. Відтворюваність даних від досліду до досліду лежить в межах 3 %. У ході експерименту фіксували зміну температури, що відбувається при введенні в рідкий нікель з барабанного дозатора твердих зразків цирконію або гафнію, які знаходились при 298 К. Швидкість нагрівання комірки лімітується відкачуванням повітря за допомогою фор- і дифнасосів. Зміну температури в ході експерименту записували на діаграмній стрічці самописця, а значення теплових ефектів визначали "ваговим" методом.

Отримані парціальні для цирконію (гафнію) та інтегральні ентальпії змішування подвійних систем Ni—Zr (Hf) наведені на рис. 1.

Ентальпії змішування розплавів системи Ni—Ti вивчені в широкому інтервалі температур різними варіантами методу калориметрії [6—12], в тому числі при температурі, близькій до температури наших досліджень. В роботі [13] також визначені ентальпії утворення нікелідів

© В.С. Судаццова, Н.В. Подопрігора, 2008