

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 536.63

СИНТЕЗ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ И $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$

© 2020 г. Л. Т. Денисова^{а, *}, Л. А. Иртюго^а, Ю. Ф. Каргин^б, В. В. Белецкий^а,
Н. В. Белоусова^а, В. М. Денисов^а

^аСибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения,
Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Германаты $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ получены в виде поликристаллических порошков из стехиометрических смесей In_2O_3 (Gd_2O_3), Fe_2O_3 и GeO_2 твердофазным методом. Обжиг проводили на воздухе в интервале температур 1273–1473 К. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость оксидных соединений. На основании полученных экспериментальных данных $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии) исследованных германатов Fe-In и Fe-Gd.

Ключевые слова: германаты Fe-In и Fe-Gd, твердофазный синтез, дифференциальная сканирующая калориметрия, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X20070041

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекают сложные оксидные соединения с общей формулой ABGe_2O_7 (А и В – редкоземельные и трехвалентные элементы, переходные металлы) [1–4]. При этом наибольший интерес вызывают соединения, в состав которых входит железо [5–12]. В работе [13] проанализировано формирование многогранников Ge–O для 114 нецентросимметричных германатов. Отмечено, что тип пространственного формирования многогранников Ge–O зависит от стехиометрического отношения $SR = n(\text{O})/n(\text{Ge})$, где $n(\text{O})$ – общее количество атомов кислорода в стехиометрической формуле, $n(\text{Ge})$ – число атомов германия. Для соединений ABGe_2O_7 SR одинаково и равно 3.5. В то же время эти германаты идентифицируются в двух типах кристаллической структуры: тортвейтитоподобной и тортвейтитовой [4]. Кроме того, соединения ABGe_2O_7 в зависимости от отношения ионных радиусов $r_{\text{B}}/r_{\text{A}}$ кристаллизуются в четырех пространственных группах ($C2$, $P2_1/m$, $P2_1/c$, $C2/c$). К таким соединениям относятся $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$. К настоящему времени они исследованы недостаточно, имеются лишь данные об их структуре ([10] и [5, 7] соответственно). Сведения об их теп-

лофизических свойствах в литературе отсутствуют. Для термодинамического моделирования фазовых равновесий и определения оптимальных условий синтеза необходимы данные по высокотемпературной теплоемкости, которых к настоящему времени нет.

В настоящей работе впервые исследовано изменение теплоемкости $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ в интервале температур 350–1000 К и по экспериментальным данным рассчитаны их термодинамические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости германаты $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ получали в виде поликристаллических порошков твердофазным методом из исходных оксидов In_2O_3 , Fe_2O_3 , Gd_2O_3 (ос. ч.) и GeO_2 (99.999%). Для этого стехиометрические смеси предварительно прокаленных при 1173 К исходных оксидов, отвечающих по составу соответствующему германату, гомогенизировали в агатовый ступке и прессовали в таблетки. Обжиг таблеток осуществляли на воздухе ступенчато при температурах 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Через каждые 20 ч проводили перетирацию образцов с последующим прессованием. Прини-

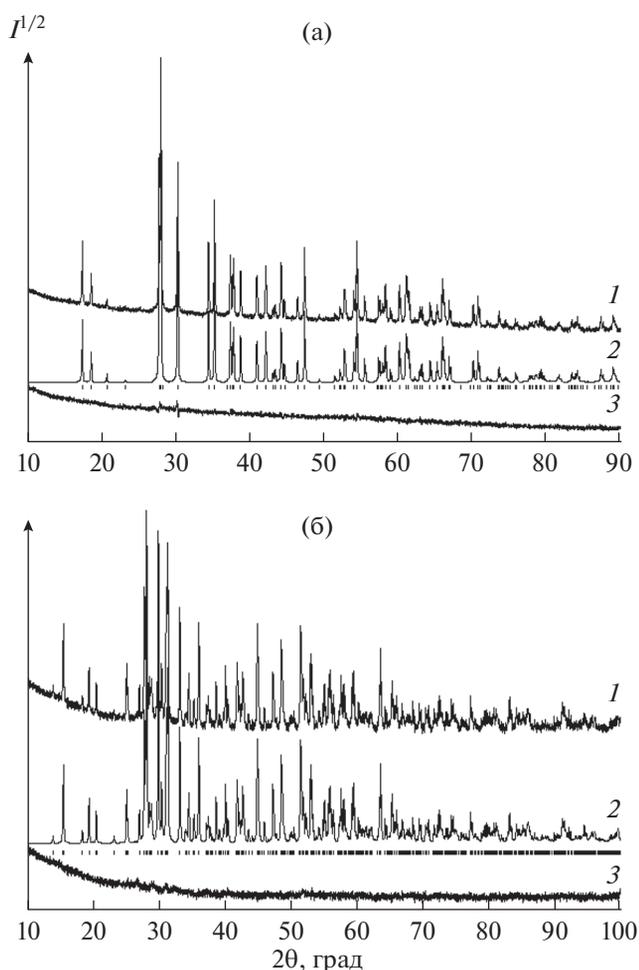


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ (б), штрихи указывают расчетное положение рефлексов.

мая во внимание возможность частичного испарения GeO_2 при относительно высоких температурах твердофазного синтеза [14], для обжига образцов использовали тигли с крышками. Необходимое количество добавляемого сверх стехиометрии GeO_2 и время синтеза подбирали экспериментально.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$

Параметр	Наст. работа	[1]	[10]
a , Å	7.1417(1)	7.14(1)	7.141(1)
b , Å	6.5900(1)	6.57(1)	6.5903(7)
c , Å	12.8376(2)	12.81(1)	12.833(2)
β , град	117.131(1)	117.4(2)	117.08(2)
V , Å ³	537.68(2)		537.73(9)
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
ρ , г/см ³	5.808	5.85	5.81

Фазовый состав полученных образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды), $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором. На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных однофазных образцов германатов $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$. Параметры кристаллических решеток полученных соединений определяли по методике, описанной в работе [15]. Теплоемкость C_p германатов $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ измеряли в области температур 350–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью термоанализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия). Измерения проводили в платиновых тиглях с крышкой. Методика экспериментов описана ранее в работах [16, 17]. Прибор калибровали по температуре и чувствительности при помощи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, BaCO_3 , RbNO_3 , KClO_4 , CsCl (чистота 99.99%). Для калибровки C_p (сертификат Netzsch) в качестве эталона использовали синтетический сапфир (Al_2O_3 чистотой 99.99%). Скорость нагревания при измерении теплоемкости составляла 10 град/мин. Для каждой серии образцов проводили не менее трех измерений. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета программ Netzsch Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного обеспечения Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами рентгенографические характеристики $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $C2/m$, $a = 6.4891(3)$, $b = 8.5767(5)$, $c = 4.8921(20)$ Å, $\beta = 102.659(3)^\circ$, $V = 265.65(2)$ Å³, $Z = 2$) удовлетворительно согласуются с данными [10]: пр. гр. $C2/m$, $a = 6.5124(4)$, $b = 8.5914(3)$, $c = 4.8936(3)$ Å, $\beta = 102.683(2)^\circ$, $V = 267.12(3)$ Å³, $Z = 2$. Наши данные для $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1. Можно отметить хорошее совпадение параметров решетки полученного нами германата Fe-Gd с литературными данными.

На рис. 2 показано влияние температуры на теплоемкость $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$. Видно, что в интервале 350–1000 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимостях $C_p = f(T)$ не наблюдается каких-либо экстремумов. Последнее может свидетельствовать об отсутствии у исследованных германатов полиморфных превращений в этой области температур. Полученные данные могут быть описаны уравнением Майера–Келли [18]:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

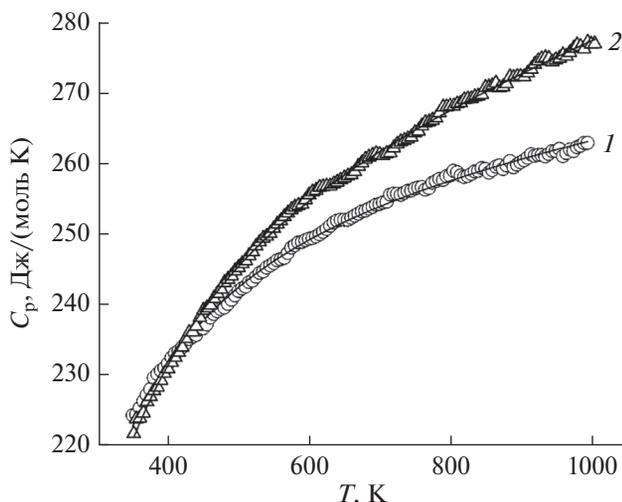


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (1) и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ (2).

Для $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ соответственно оно имеет вид:

$$C_p = (250.43 \pm 0.46) + (17.00 \pm 0.50) \times 10^{-3} T - (40.63 \pm 0.49) \times 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

и

$$C_p = (245.70 \pm 0.39) + (36.31 \pm 0.40) \times 10^{-3} T - (45.47 \pm 0.43) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (2) и (3) равны 0.9985 и 0.9995 соответственно, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых составляют 0.57 и 0.50%.

Поскольку данные по теплоемкости для $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют, сравнить полученные нами значения C_p для этих соединений можно, сопоставив величины C_p при 298 К, найденные по уравнениям (2) и (3), с рассчитанными по различным модельным представлениям: Неймана–Коппа (НК) [19–21], Келлога (Кел) [22], инкрементным методом Кумока (ИМК) [23]. Эти данные приведены в табл. 2. Видно, что лучшее согласие с экспериментом для исследованных германатов дает метод Неймана–

Таблица 2. Сравнение экспериментальных значений $C_{p,298}$ (Дж/(моль К)) для $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ с величинами, рассчитанными разными методами: Неймана–Коппа (НК), Келлога (Кел), инкрементным методом Кумока (ИМК)

Соединение	$C_{p,298}$	НК	Δ , %	Кел.	Δ , %	ИМК	Δ , %
$\text{InFeGe}_2\text{O}_7$	209.7	205.8	-1.9	219.0	+4.4	214.9	+2.5
$\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$	205.3	209.0	+1.8	218.2	+6.3	217.0	+6.0

Коппа. Необходимые для расчета последним методом значения теплоемкости индивидуальных оксидов брали из литературных источников: Fe_2O_3 , Gd_2O_3 и GeO_2 – из работы [19], In_2O_3 – из работы [24].

С использованием уравнений (2) и (3) по известным термодинамическим соотношениям ($\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$, $\Delta S_{T_2}^\circ = \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$) рассчитаны термодинамические свойства исследованных германатов (изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$ и энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$). Эти результаты приведены в табл. 3. Из представленных данных следует, что для $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ значения C_p во всем исследованном интервале температур не превышают классический предел Дюлонга–Пти $3Rs$ (R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице оксидного соединения), тогда как для $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ при $T > 900 \text{ К}$ значения C_p его превышают. Известно, что при сравнении экспериментальных величин теплоемкости со значениями $3Rs$ нужно использовать теплоемкость при постоянном объеме C_v , а не при постоянном давлении C_p . Для определения C_v по экспериментальным значениям C_p необходимы дополнительные данные. Например, при расчете C_v по соотношению $C_p = C_v(1 + 3\gamma_G \alpha T)$ [25] необходимы сведения о температурной зависимости постоянной Грюнайзена γ_G и температурном коэффициенте линейного расширения α . Такие данные для $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют. Можно отметить, что при 350 К полученные значения C_p для $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$ сопоставимы с величинами теплоемкости $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$ [26], $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$, $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$ [27] и $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обжигом на воздухе стехиометрических смесей исходных оксидов In_2O_3 (Gd_2O_3), Fe_2O_3 и GeO_2 получены поликристаллические образцы соединений $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$. Уточнены параметры элементарных ячеек германатов Fe–In и Fe–Gd. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на их молярную теплоемкость. Установлено, что зависимости C_p в области температур 350–1000 К описываются уравнением Майера–Келли. На основании экспериментальных данных по теплоемкости рассчитаны термодинамические функции сложных оксидов $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$.

Таблица 3. Сглаженные величины теплоемкости и рассчитанные по ним значения термодинамических свойств $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ и $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$, Дж/(моль К)
$\text{InFeGe}_2\text{O}_7$			
350	223.2	—	—
400	231.8	11.39	30.40
450	238.0	23.14	58.08
500	242.7	35.16	83.41
550	246.3	47.39	106.7
600	249.3	59.79	128.3
650	251.9	72.32	148.3
700	254.0	84.97	167.1
750	256.0	97.72	184.7
800	257.7	110.6	201.3
850	259.2	123.5	216.9
900	260.7	136.5	231.8
950	262.1	149.6	245.9
1000	263.4	162.7	259.4
$\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$			
350	221.0	—	—
400	231.8	11.34	30.27
450	239.6	23.13	58.04
500	245.6	35.27	83.61
550	250.6	47.68	107.3
600	254.8	60.32	129.2
650	258.5	73.15	149.8
700	261.8	86.16	169.1
750	264.8	99.33	187.2
800	267.6	112.6	204.4
850	270.2	126.1	220.7
900	272.7	139.7	236.2
950	275.1	153.4	251.1
1000	277.4	167.2	265.2

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kaminskii A.A., Mill B.V., Butashin A.V. et al.* // *Phys. Status Solidi A*. 1987. V. 103. P. 575.
- Lozano G., Cascales C., Zaldo C., Porcher P.* // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 303–304. P. 34.
- Juarez-Arellano E.A., Rosales I., Oliver A. et al.* // *Acta Crystallogr.* 2004. V. C60. P. i14.
<https://doi.org/10.1107/S0108270103029056>
- Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S. et al.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 848. P. FF6.15.1.
- Миль Б.В., Казей З.А., Рейман С.И. и др.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика, астрономия.* 1987. Т. 28. № 4. С. 95.
- Bucio L., Cascales C., Alonso J.A., Rasines I.* // *Mater. Sci. Forum.* 1996. V. 228–231. P. 735.
- Bucio L., Cascales C., Alonso J.A., Rasines I.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 2641.
- Cascales C., Gutierrez Puebla E., Klimin S. et al.* // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 2520.
- Baran E.J., Cascales C., Mercader R.C.* // *Spectrochem. Acta, Part A.* 2000. V. 56. P. 1277.
- Bucio L., Ruvalcaba-Sil J.L., Rosales I. et al.* // *Z. Kristallogr.* 2001. V. 216. P. 438.
- Cascales C., Fernández-Díaz M.T., Monge M.A., Bucio L.* // *Chem Mater.* 2002. V. 14. P. 1995.

12. *Drokina T.V., Petrakovskii G.A., Velikanov D.A., Molokeev M.S.* // Phys. Solid. State. 2014. V. 56. № 6. P. 1131. [*Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Великанов Д.А., Молокеев М.С.* // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 6. С. 1088.]
<https://doi.org/10.1134/S1063783414060122>
13. *Korotkov A.S.* // J. Solid State Chem. 2014. V. 218. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.022>
14. *Becker U.W., Felsche J.* // J. Less-Common. Met. 1987. V. 128. P. 269.
15. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 2. P. 167. [*Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорганич. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 181.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518020048>
16. *Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A., Biront V.S.* // Phys. Solid. State. 2010. V. 52. № 7. P. 1362. [*Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Биронт В.С.* // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274.]
<https://doi.org/10.1134/S1063783410070073>
17. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 93. [*Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф.* // Неорганич. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168517010046>
18. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
19. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
20. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 230 с.
21. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
22. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
23. *Кумок В.Н.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
24. *Cordfunke E.H.P., Westrum E.F.Jr.* // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. № 3. P. 361.
25. *Prekul A.F., Kazantsev V.A., Shchegolikhina N.I. et al.* // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 11. P. 2013. [*Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Щеголихина Н.И. и др.* // Физика тв. тела. 2008. Т. 50. № 11. С. 1933.]
<https://doi.org/10.1134/S1063783408110024>
26. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртыуго Л.А. и др.* // Журн. неорганич. химии. 2020. Т. 65. № 5.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20050074>
27. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1161. [*Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Журн. неорганич. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 980.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619090079>
28. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 361. [*Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Журн. неорганич. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 338.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361803004X>