

## Құрамы $\text{La}_2\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Me — Li, Na, K) ферриттерін алу және оларды рентгенографиялық зерттеу

### Synthesis and radiographic investigation of ferrites with the following composition $\text{La}_2\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Me — Li, Na, K)

Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Пудов А.М., Қайкенов Д.А., Халенов Ш.А.

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: edigetmus@mail.ru)*

Твердофазным способом по керамической технологии из оксидов лантана (III), железа (III), карбонатов щелочных металлов впервые синтезировано 3 соединения состава  $\text{La}_2\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (Me — Li, Na, K). Методом рентгенофазового анализа определены типы сингонии и параметры элементарных ячеек синтезированных соединений.

There were synthesized three compounds of the following composition  $\text{La}_2\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (Me — Li, Na, K) by solid-phases method on the ceramic technology from lanthanum (III) and iron (III) oxides as well as alkali metal carbonates. The types of symmetry and unit cell parameters of the synthesized compounds were determined by X-ray method.

Соңғы жылдары информатиканың жаңашыл саласында, микро- және оптоэлектрондық, есептеуші, лазерлі және тағы басқа техника саласында маңызды орын алатын сирек-жер элементтері (СЖЭ оксидтерінің) негізіндегі қосылыстарға қызығушылық арта түсті [1]. Олар өндірісте қолданылатын жартылай өткізгіштердің алғашқыларының бірі болып табылады [2].

Сирек-жер элементтері техниканың әр түрлі салаларында: радиоэлектроника, атомдық техника, машина құрастыру, химия өндірісінде, металлургияда және тағы басқа салада қолданылады. La, Se, Nd, Pr оксидтері және басқа қосылыстары шыны өндірісінде кеңінен пайдаланылады. Бұл элементтер шынының мөлдірлігін арттырады. Сирек-жер элементтері инфрақызыл сәулелер шығаратын және ультракүлгін сәулелерін жұтатын, қышқылға және ыстыққа төзімді арнайы шынылардың құрамына кіреді. Сонымен қатар химиялық өндірісте, мысалы, пигмент, лак және бояу өндірістерінде, мұнай өндірісінде катализатор ретінде маңызды рөл атқарады.

1890 жылы Нернст СЖЭ негізінде термосезгіш датчиктер жасады. СЖЭ оксидтері эмиссионды материалдар ретінде алғашқы қолданылғандардың бірі, сонымен қатар алғашқы қатты фазалы лазерлер де оксидтер болып табылады.

Осы материалдардың ішінде ферриттер — темір оксидінің басқа металдар оксидтерімен қосылыстары маңызды орын алады. Табиғи минерал — шпинель құрылымды ферриттер кең қолданыс тапқан. Зерттеулер көрсеткендей, магниттік қасиеттердің болуы және болмауы материалдың кристалдық құрылысымен анықталады. Шпинельдердің элементарлық ұяшықтары куб тәрізді құрылымға ие. Олардың магниттік, электрлік және тағы басқа қасиеттері бар [3].

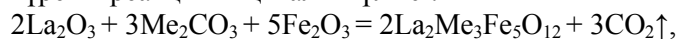
Сол себепті жартылай өткізгіштік, магниттік, пьезо-, сегнетоэлектрлік қасиетке ие темір және оның қосылыстары аса қызығушылық тудыруда. Әсіресе бұл аз зерттелген күрделі оксоқосылыстарға, оның ішінде аса маңызды физикалық-химиялық қасиеттерге ие *s*-, *f*-элементтерінің қос ферриттеріне қатысты, және олар аорганикалық материалтану үшін перспективті зат ретінде теориялық және тәжірибелік маңызды болып табылады.

Жоғарыда айтып өткендерден көрегіміз, СЖЭ, сілтілі, жер-сілтілі металдары және темір (III) оксидтерінен тұратын жүйенің бейорганикалық материалтану үшін маңызы өте зор және олардың түзілетін жаңа ферриттер бір уақытта көптеген қасиеттерге ие болуы мүмкін.

*Қатты фазалық синтез.*  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3$  жүйесінде түзілетін қосылыстарды синтездеу үшін қатты фазалық синтез әдісі қолданылады.

Бастапқы заттар ретінде «химиялық таза» маркалы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  және  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  алынды.

Синтез барысында жүретін реакцияның жалпы үлгісі:



мұндағы Me — Li, Na, K.

Стехиометриялық есептелінген үлгілер ең жоғарғы дәлдікпен (0,0001 г дәлдікпен) аналитикалық таразыда өлшеніп, араластырып, ұнтақтап, алунд тигеліне салынады.

Бастапқы заттарды күйдіру үш сатыда жүреді.

I-сатыда: карбонаттардан көмірқышқыл газын ұшырып жіберу үшін  $800\text{ }^\circ\text{C}$  температурада 4 сағат ұсталынды.

II-сатыда: үлгілер  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  температурада 6 сағат селит пешінде атмосфералық ортада ұсталынды. Бұл температура Тамман шарттарынан алынды. Екінші компонент ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) балқу температурасына жеткізілмей күйдірілді. Екінші сатыдан кейін үлгілер пеште суытылды.

Кристалдарды толық өсіру үшін, рентгенограммалық шыңдарын айқындай түсу мақсатында температураны жоғарлатып, синтез жалғастырылады.

Суыған заттар ағат келісінде ұнтақталып, қайта пешке салынды.

III-сатыда: реакция толық жүру үшін 6 сағат  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ -да ұсталды. Үлгілер пештің ішінде суытылды. Суыған үлгілер алынып, мұқият үгітіліп рентгенографиялық анализ жүргізілді.

Қатты фазалар синтезімен алынған күрделі ферриттер жүйесінің құрамын, элементар ұяшық параметрлерін және сингония түрін анықтау мақсатында синтезделініп алынған ферриттерге ДРОН-2 құрылғысында рентгенографиялық зерттеулер жүргізілді.

Синтезделген фазалар ұнтақтарының рентгенограммалары көлемі центрленген тетрагоналды торда индирленеді (1–3 кесте), осы типтес кристалдық торда кристалданатынын Миллер индекстерінің квадраттарының қосындысының ( $h^2+k^2+l^2$ ) жұп сандары дәлелдейді.

Рентгенограммаларды индирлеу нәтижелерінің дұрыстығын жазықтық аралық арақашықтықты квадраттарының кері шамасының эксперименталды және теориялық мәндерінің сәйкестігі дәлелдейді [4].

Синтезделініп алынған қоспалардың тәжірибелік тығыздықтары пикнометр әдісі бойынша анықталды [5]. Индифферентті сұйықтық ретінде толуол таңдалып алынды. Себебі ол зерттеліп отырған қосылыстарға химиялық инертті және оның тығыздығы температураға байланысты мүлдем аз өзгереді. 1 мл көлемді пикнометр және аналитикалық таразы пайдаланылды (0,0001 г дәлдікпен).

1–3 кестелерде көрсетілген анықтамалар көмегімен жаңа ферриттердің сингония типтері мен ұяшық параметрлері анықталды.

1 - кесте

$\text{La}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  қосылысының рентгенограммасын индирлеу нәтижелері

$I/I_0$	$D, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эсп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
9	3,9624	637	014; 023	637; 638
13	3,9217	650	220	
6	3,6992	731	030	733
5	3,5575	790	222	791
26	2,8876	1199	232	1198
8	2,8865	1200	224	1207
100	2,7789	1295	400	1288
31	2,5122	1584	206	1575
53	2,5007	1599	305	1601
17	2,2674	1945	243	1942
14	2,0735	2326	335	2334
7	2,0043	2489	245	2497
26	1,9611	2600	440	2607
11	1,9029	2762	237; 350	2759; 2769
5	1,8539	2910	352	2909
6	1,8279	2993	155	2988
6	1,8153	3035	138	3036
8	1,8028	3077	353; 602	3072; 3082
4	1,7550	3247	063	3245
7	1,7467	3278	238	3280
11	1,6977	3470	0.0.10	3470
29	1,4706	4624	174	4629
9	1,3894	5180	259; 275	5173; 5185
6	1,3847	5215	800	5214
12	1,2420	6483	1.6.10	6484

**La<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> қосылысының рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері**

$I/I_0$	$D, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
14	3,9217	650	203; 220	640; 652
8	3,6779	739	300	733
7	3,4930	820	130	815
6	2,8876	1199	232	1199
10	2,8200	1257	006	1256
100	2,7789	1295	034	1291
36	2,6968	1375	134	1373
6	2,6325	1443	402	1443
24	2,5206	1574	206	1582
33	1,9917	2521	137	2524
19	1,8382	2959	038	2966
8	1,7550	3247	603	3247
20	1,6930	3489	0.0.10	3489
17	1,6040	3887	615	3887
14	1,4854	4532	365	4538
16	1,4533	4735	370	4725
13	1,4507	4752	371	4760
14	1,3882	5189	259	5189
11	1,3849	5214	080	5214
9	1,3096	5831	1.3.12	5834
6	1,2602	6297		
14	1,2420	6483	3.3.12	6490

**La<sub>2</sub>K<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> қосылысының рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері**

$I/I_0$	$D, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
15	3,9351	646	014; 023; 220	638; 637; 647
5	3,6945	733	300	728
43	2,7973	1278	034; 125	1285; 1275
100	2,7802	1294	400	1295
22	2,7029	1369	134; 140	1366; 1376
3	2,6362	1439	402	1434
15	2,5206	1574	206	1576
18	2,2708	1939	144	1932
7	2,2018	2063	136; 501	2058; 2062
39	1,9671	2584	344; 504	2580; 2580
4	1,9057	2754	237; 350	2757; 2751
10	1,8434	2943	601	2947
9	1,7643	3213	525	3217
9	1,7559	3243	260	3237
15	1,6951	3480	0.0.10	3480
39	1,6047	3883	1210	3885
12	1,4872	4521	074	4522
12	1,4547	4726	371	4728
18	1,3894	5180	800	5179
7	1,3128	5802	365	5806
9	1,3096	5831	2.5.10	5827
6	1,2601	6298	0.0.12	6306
19	1,2429	6473	480	6473
5	1,2277	6635	657	6641

Алынған фазалардың кристалдық-химиялық көрсеткіштері есептеліп, 4-кестеде көрсетілген.

## Синтезделген фазалардың рентгенографиялық көрсеткіштері

Қосылыс	Сингония түрі	Элементар ұяшық параметрі, Å		$V_{\text{ұяшық}} (\text{Å})^3$	Z	$V_{\text{эл.ұяшық}} \text{Å}$	Тығыздық $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	
		a	c				рентг.	пикн.
$\text{La}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Тетрагоналды	11,08	16,98	2084,57	8	260,57	4,90	4,74
$\text{La}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Тетрагоналды	11,08	16,93	2078,44	8	259,805	5,23	5,02
$\text{La}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Тетрагоналды	11,12	16,95	2095,94	8	261,99	5,49	5,23

Рентгенографиялық зерттеу нәтижелері бойынша алынған қосылыстар көлемі центрленген тетрагоналды сингонияда кристалданатындығы анықталды. Рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары мәндерінің сәйкестігі де рентгенографиялық зерттеу нәтижелерінің дұрыстығын дәлелдейді.

## References

1. *Taylor K.I., Timofeyev N.I.* Oxygen compounds of rare-earth elements: Reference book. — М.: Metallurgy, 1986. — 480 p.
2. *Oxide materials in electronic technology (collected articles).* — М.: Znanie, 1983. — 64 p.
3. *Letyuk L.M., Zhuravlev G.I.* The Chemistry and technology of ferrites: Textbook for educational institution. — L.: Chemistry, 1983. — 256 p.
4. *Penkalya T.* Essays on crystal chemistry. — L.: Chemistry, 1974. — 496 p.
5. *Geguzin Ya.E.* The microscopic defects in metals. — М.: Metallurgy, 1962. — 252 p.

УДК 541.6+547.362

## Сопряжение и конформации молекул

## Conjugation and molecular conformations

Абуляисова Л.К.

Казахандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru)

Мақалада ең қарапайым қосарланған жүйе — бутадиеден полиорынбасылған хош иісті қосылыстарға дейінгі жүйелердің конформациялары қарастырылған. Молекулалардың конформациялары біртекті еместігінің тәжірибелік зерттеуінің (УК, ИҚ, ФЭ, ЯМР спектроскопиясы, диполь моменттер әдістері т.б.) көп мысалдары келтірілген. Заттың фазалық күйіне орынбасушылардың бар болуы мен топологиясына, олардың электрондық табиғаты және жылулық флуктуацияларына байланысты қосарланған молекулалардың жазық конформациясының жалғыз еместігі, тіпті басымды емес бола алатыны көрсетілген.

The article considers the conformational behavior of the simplest conjugated systems butadiene to polysubstituted aromatics. The paper presents numerous examples of experimental study (methods of UV, IR, PE, NMR spectroscopy, dipole moments, etc.) of the conformational heterogeneity of the molecules. It is shown that depending on the phase state of matter, the presence and topology of the substituents, their electronic nature and the thermal fluctuations of the coplanar conformation of conjugated molecules can not be the sole or even predominant.

По классическим представлениям свободное внутреннее вращение возможно вокруг любых одинарных химических связей [1–3]. Однако оно затруднено в сопряженной системе, в которой делокализация электронного облака препятствует свободному вращению относительно простых связей (углерод-углерод, углерод-кислород и др.). Это приводит к появлению поворотной изомерии и уже