

УДК 546.33:546,711/717+542.91+548.73+66.021.2

**Синтез и исследование свойств двойного висмутита  $GdMgBiO_4$**

**Synthesis and investigation of properties of double bismutite  $GdMgBiO_4$**

Кездикбаева А.Т.<sup>1</sup>, Касенов Б.К.<sup>2</sup>, Матаев М.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

<sup>2</sup>Институт фитохимии МОУН РК, Караганда;

<sup>3</sup>Казахский женский педагогический институт, Алматы (e-mail: aseki\_k@mail.ru)

Қатты фазалы күйдіру арқылы висмут (III), гадолиний оксидтерінен, магний карбонатынан  $GdMgBiO_4$  құрамды висмутит синтезделінді. Гомология әдісімен сингония түрі және элементар ұяшық параметрлері анықталды:  $a = 10,85$ ;  $Z = 16$ ;  $V^0 = 1277,29 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{рентг}} = 9,45 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн}} = 9,87 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$ . Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К аралығында күрделі висмутиттің изобаралық жылу сыйымдылығы зерттелді. Соның негізінде  $C_p^o \sim f(T)$  тәуелділігінің теңдеулері құрылды және термодинамикалық функциялардың  $C_p^o(T)$ ,  $S^o(T)$ ,  $H^o(T) - H^o(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$  температураға тәуелділігі есептелді. Электрофизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде  $GdMgBiO_4$  қосылысын жартылай өткізгіш ретінде қолдану мүмкін.

By hardphase method in bismuth (III), gadolinium oxygen and magnesium carbonats  $GdMgBiO_4$  the composition was synthesised. By gomology method their singony and parameters of elementary cell:  $a = 10,85$ ;  $Z = 16$ ;  $V^0 = 1277,29 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{рентг}} = 9,45 \text{ g/sm}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн}} = 9,87 \pm 0,03 \text{ g/sm}^3$ . For the first time there was investigated the isobar thermal capacity of bismutite by the method of dynamic calorimetry. On its base there were established  $C_p^o \sim f(T)$  dependence equations and thermal  $C_p^o(T)$ ,  $S^o(T)$ ,  $H^o(T) - H^o(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$  dependences of thermodynamic functions.

Установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ является одной из важнейших проблем современной химии. Знание взаимосвязи строения и свойств позволяет систематизировать, а также предсказывать существование и направленный синтез соединений с заданными свойствами. Проведенные некоторыми зарубежными учеными систематические исследования перспективных по электрическим свойствам материалов показали, что электрические параметры сложных оксидов определяются не только сложным химическим составом, но также фазовым составом и структурой кристаллической решетки. Стехиометрия фаз и симметрия их кристаллических решеток зависят от вида элементов, входящих в состав вещества. Оксидные материалы в настоящее время являются самыми распространенными в современной электронике. Данные о получении соединений новых составов на основе оксидов щелочноземельных, редкоземельных элементов и висмута (III) до нынешнего момента в литературе отсутствуют.

В этом аспекте висмут и его соединения, обладающие полупроводниковыми, магнитными, пьезо-, сегнетоэлектрическими свойствами, вызывают несомненный интерес. Особенно это касается малоизученных сложных оксосоединений, в частности, двойных висмутитов  $s$ -,  $f$ -элементов, которые представляют определенный как теоретический, так и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами [1, 2].

В связи с этим целью данной работы является синтез и исследование рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств сложного висмутита магния и гадолиния.

Для синтеза висмутита использовали оксид висмута (III) марки «ос.ч.», оксид гадолиния и карбонат магния квалификации «х.ч.». Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в селитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 10 часов при температуре 800–1000 °С с периодическим перетиранием в ступке; далее при 400 °С в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильного при низких температурах соединения.

Образование равновесного состава соединений контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 (CuK $\alpha$ -излучения). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобалльной шкале. Индицирование рентгенограммы порошков исследуемых соединений проводили методом гомологии [3]. Результаты индицирования приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Индицирование рентгенограммы соединения GdMgBiO $_4$ 

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
34	7,4869	179	110	170
33	5,4379	338	200	340
43	3,4141	858	310	850
100	3,0895	1048	222	1020
70	2,8883	1199	321	1190
73	2,7175	1654	400	1360
78	1,9778	2556	521	2550
72	1,6718	3578	541	3570
71	1,6367	3733	622	3740
28	1,5977	3918	631	3910
20	1,3765	5278	732	5270
27	1,2606	6293	831	6290
24	1,2436	6469	662	6460

Корректность индицирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений  $10^4/d^2$  и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей. Плотность измеряли по методике [4] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы выбран тетрабромэтан «ч.д.а.», 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. Данные рентгенографического исследования показывают, что синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита  $R_mZ_m$  [5].

По результатам индицирования определено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами:  $a = 10,85$ ;  $Z = 16$ ;  $V^0 = 1277,29 \text{ Å}^3$ ;  $\rho_{\text{рентг}} = 9,45 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн}} = 9,87 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$ .

Измерение изобарной теплоемкости соединения проводили в интервале 298,15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400, предел допускаемой основной погрешности которого по паспорту составляет  $\pm 10 \%$  [6]. Тепловая проводимость тепломера  $K_T$  была предварительно определена при градуировке прибора. Время запаздывания нагрева вещества до необходимой температуры регистрировали секундомером. Во всем температурном интервале проводилось по 5 параллельных опытов, полученные результаты усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре проводили оценку среднеквадратичного отклонения ( $\bar{\delta}$ ), а для мольных значений — случайной погрешности ( $\bar{\Delta}$ ). Систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они в сравнении со случайной составляющей были пренебрежимо малы, поэтому точность измерения определяется случайной погрешностью [7].

В таблице 2 приведены экспериментальные данные теплоемкости исследуемого нового вещества с учетом среднеквадратичного отклонения и случайной составляющей погрешности.

Экспериментальные значения теплоемкости  $GdMgBiO_4$ 

$T, K$	$C_p \pm \bar{\delta}, Дж/(г \cdot K)$	$C_p^0 \pm \Delta^0, Дж/(моль \cdot K)$	$T, K$	$C_p \pm \bar{\delta}, Дж/(г \cdot K)$	$C_p^0 \pm \Delta^0, Дж/(моль \cdot K)$
298,15	0,2125±0,0075	97±10	498	0,2795±0,0080	127±10
323	0,2209±0,0039	100±5	523	0,3014±0,0041	138±5
348	0,2281±0,0040	104±5	548	0,2853±0,0059	130±7
373	0,2316±0,0041	105±5	573	0,2641±0,0039	120±5
398	0,2352±0,0038	107±5	598	0,2436±0,0067	111±8
423	0,2079±0,0041	95±5	623	0,2883±0,0044	131±6
448	0,1957±0,0039	89±5	648	0,3162±0,0048	144±6
473	0,2426±0,0040	110±5	673	0,3437±0,0041	156±5

При исследовании зависимости теплоемкости  $GdMgBiO_4$  от температуры при 398 и 523 К обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами второго рода. Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и изменениями магнитных моментов синтезированного соединения. По экспериментальным данным выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости:

$$C_p^0(T) = (159,88 \pm 8,54) - (75,64 \pm 4,04) \cdot 10^{-3}T - (36,17 \pm 1,93) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298-398 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (250,14 \pm 13,36) - (359,80 \pm 19,21) \cdot 10^{-3}T \quad (398-448 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (808,19 \pm 43,16) - (731,33 \pm 39,05) \cdot 10^{-3}T - (785,95 \pm 41,97) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (448-523 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (331,09 \pm 17,68) - (368,50 \pm 19,68) \cdot 10^{-3}T \quad (523-598 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (1375,14 \pm 73,43) - (1098,31 \pm 58,65) \cdot 10^{-3}T - (2172,90 \pm 116,03) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (598-673 \text{ К}).$$

Графическое изображение исследования зависимости теплоемкости от температуры приведено на рисунке 1.

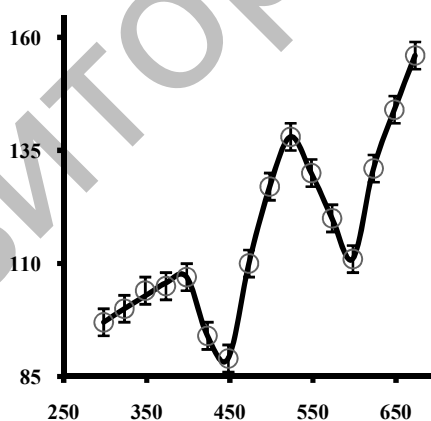


Рис. 1. Зависимость теплоемкости  $GdMgBiO_4$  от температуры

При использовании известных выражений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости рассматриваемого соединения были рассчитаны термодинамические функции  $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$  (табл. 3).

Также с целью выявления ценных физических свойств исследованы диэлектрическая проницаемость, электропроводность, электросопротивление в интервале 273–698 К. Для этого исследуемый образец помещался в специальную печь с регулируемой температурой. Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральной емкости определялись только после предварительной выдержки в течение ~0,5 часа при фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик.

Термодинамические функции  $\text{GdMgBiO}_4$  в интервале 298,15–673 К

$T, \text{K}$	$C_p^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta,$ Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
298,15	97±5	170±5	–	170±14
300	97±5	170±14	166±9	170±14
325	101±5	178±15	2668±143	170±14
350	104±6	186±16	5231±279	171±14
375	106±6	193±16	7855±420	172±14
400	107±6	200±17	10505±561	174±15
425	97±5	206±17	13048±697	176±15
450	88±5	212±18	15366±819	178±15
475	113±6	217±18	19256±1028	177±15
500	128±6	225±19	22658±1210	180±15
525	139±7	230±19	25633±1369	181±15
550	128±7	236±20	28989±1548	184±15
575	119±6	242±20	32084±1713	186±16
600	110±6	247±21	34949±1866	189±16
625	133±7	252±21	37304±1992	192±16
650	147±8	257±22	41145±2197	194±16
675	157±8	262±22	44301±2366	197±16

Измерение емкости проводилось на серийном приборе Е7–8 (измерители  $L, C, R$ ) при рабочей частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см<sup>2</sup>. Далее они выдерживались в течение 8 часов при температуре 100 °С с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты.

Диэлектрическая проницаемость определялась из емкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией  $D$  и напряженностью электрического поля  $E$  использована схема Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение  $D$  ( $E$  петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1–83.

Измерения осуществляли по мостовой схеме на рабочей частоте 1000 Гц. Образцы представляли собой спрессованные таблетки диаметром 10 мм с нанесенной на них пленкой серебра.

Измерения проводились по двухэлектрической схеме с охранном кольцом. Диэлектрическую проницаемость определяли измерением отношения емкости конденсатора с исследованным веществом к емкости воздушного конденсатора, т.е.

$$E = \frac{C}{C_{\text{возд}}}.$$

Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2–34. Скорость измерения температуры составляла ~ 5 К в минуту. При каждом измерении осуществлялась выдержка в течение 10 минут.

В интервале 273–698 К исследованы диэлектрическая проницаемость и электропроводность висмутита  $\text{GdMgBiO}_4$ . Результаты исследования представлены в таблице 4 и на рисунках 2, 3.

До 423 К диэлектрическая проницаемость (рис. 2а) и сопротивление (рис. 2б) постоянны, от 423–523 К наблюдается увеличение электропроводности, т.е. образец обнаруживает полупроводниковые свойства. Ширина запрещенной зоны составляет 0,98 эВ (273–423 К) и 1,54 эВ (523–698 К).

От 423 до 523 К электропроводность  $\text{GdMgBiO}_4$  уменьшается (сопротивление увеличивается) и после 523 К остается постоянной. Такой аномальный эффект может быть обусловлен фазовым переходом. Протяженность этого перехода, по-видимому, определена керамической технологией синтеза

соединения. Достаточно большая диэлектрическая проницаемость образца и ее увеличение с ростом температуры с резким скачком при 423 К аналогична классическому сегнетоэлектрику  $\text{BaTiO}_3$ .

Образец  $\text{GdMgBiO}_4$  в указанном температурном интервале (273–698 К) обнаруживает проводниковые свойства, т.е. с ростом температуры электропроводность уменьшается. Температурный коэффициент сопротивления для  $\text{GdMgBiO}_4$   $\alpha_T = 1,01 \text{ K}^{-1}$ .

Таблица 4

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и сопротивления ( $R$ )  $\text{GdMgBiO}_4$

$T, \text{K}$	$\epsilon$	$\lg \epsilon$	$R, \text{Om}$	$\lg R$
273	260	2,415	1585	6,20
298	324	2,51	1096	6,04
336	398	2,60	562	5,75
348	617	2,79	447	5,65
398	955	2,98	219	5,34
423	1000	3,00	138	5,14
448	251	2,40	355	5,55
473	126	2,10	1122	6,05
498	30	1,48	3631	6,56
523	13	1,10	14125	7,15
548	19	1,27	7943	6,90
573	25	1,40	4365	6,64
623	35	1,54	1259	6,10
648	51	1,71	741	5,87
673	63	1,80	372	5,57
698	79	1,90	199	5,3

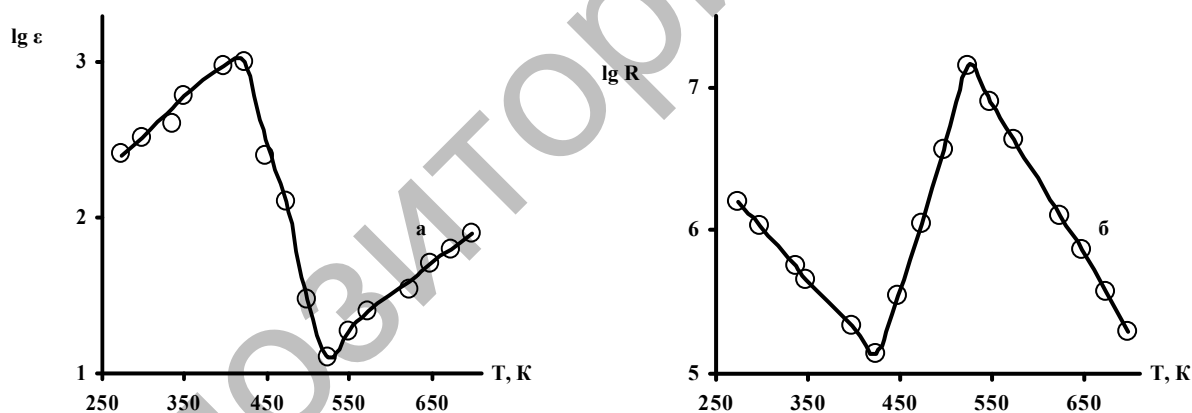


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и сопротивления (б)  $\text{GdMgBiO}_4$  от температуры в интервале 273–698 К

Таким образом, нами экспериментальным путем были исследованы теплоемкость и электрофизические свойства нового двойного висмутита магния-гадолиния, вычислены уравнения температурных зависимостей теплоемкостей, на основе которых рассчитаны термодинамические функции  $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ .

### References

1. Chemical superconductors in front of the 3<sup>rd</sup> millenium // Herald of Moscow State University. — 2000. — № 3.
2. Reznitskiy A.A. Crystalloenergetics of high-temperature oxide superconductors. Approximate calculation of formation enthalpy of superconductors // Superconductivity: physics, chemistry, technics. — 1990. — Vol. 3. — № 10. — P. 2459–2468.

3. Kovba L.M. Rentgenography in inorganic chemistry. — M.: MSU, 1991. — P. 69.
4. Kivilis S.S. Technics of measurement of density of liquids and solids. — M.: Standartiz, 1959. — P. 199.
5. Vest A. Chemistry of solids. — Part. 1. — M.: Mir, 1988. — 558 p.
6. Platunov E.S. and other. Heat-physical measurements and devices. — Leningrad: Mashinostroenie, 1986. — 256 p.
7. Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. Mathematical processing of experimental data. — M.: MSU Press, 1970. — 221 p.
8. Gerasimov Y.I., Krestovnikov A.N., Shahov A. Chemical thermodynamics in coloured metallurgy. — M.: Metallurgizdat, 1961. — Vol. 2. — 202 p.

УДК 541.48:546.41:[542.4+546.41]

### Получение и превращения при нагревании аморфного олигофосфата кальция с $\bar{n} = 5$

### Obtaining and changes of amorphous oligophosphate of calcium with $\bar{n} = 5$ when heating

Нуркина З.С.

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (e-mail: zulfiyans@rambler.ru)*

Кальций хлорид және натрий олигофосфаты ерітінділерінен полимерлену дәрежесі 5 кальций олигофосфаты тұндырылып синтезделген. Кальций фосфатының қыздыру кезіндегі өзгерістері зерттелген. Құрғақ кальций олигофосфаты ауада тұрақты екендігі анықталды. Қыздырғанда екі сатылы дегидратацияға, сонымен қатар гидролизға ұшырайды. 300 °С жоғары қышқыл интермедиаттар поликонденсация арқылы ди- және полифосфаттарға айналады. 600 °С-да аралық өнімдер кристалды  $\alpha$ - и  $\beta$ -кальций дифосфаттарына және  $\delta$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> полифосфатына айналады. 760 °С-да  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> фосфаты  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> түріне, ал полифосфат гексафосфатқа ауысады.

Sediment from water solution of the chloride calcium and oligophosphate sodium were synthesized amorphous of oligophosphate calcium with degree of 5 polimer. It was studied behaviour of the phosphate calcium while heating. It is installed that dry amorphous phosphate of calcium is stable in the air. While heating he is subjected to the two-staged degidrotation with simultaneous hydrolysis. Above 300 °C degree tart intermediate to account of the polycondensations are changed in diphosphate and polyphosphate. Under 600 °C degree intermediate products form — crystalline  $\alpha$ - and  $\beta$ -diphosphate of calcium, also polyphosphate of calcium  $\delta$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Around 760 °C degree  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> moves over to  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, but polyphosphate moves over to gechsaphosphate.

Материалы на основе фосфорнокислых солей кальция используются для лечения, восстановления и замещения пораженных костных тканей человека. Несмотря на то, что фосфаты кальция представлены большой группой соединений [1], только ограниченное число среди них находит практическое применение в медицине. Чаще всего используются гидроксоапатит и трикальцийфосфат, значительно реже — тетракальцийфосфат [2–6]. Прочие соли, в особенности обладающие полимерной природой, как компоненты биоматериалов практически не известны. Исключение составляет высокомолекулярный полифосфат кальция, на основе которого создан биокерамический материал [7]. Между тем, среди фосфатов есть соединения, близкие по составу к трикальцийфосфату, но при этом обладающие полимерной природой и, следовательно, специфическими свойствами. Одним из примеров тому является пентафосфат кальция. Эта соль может представлять интерес как компонент кальцийфосфатной биокерамики, а также как ингибитор кристаллизации при получении аморфных биоматериалов на основе гидроксоапатита. К сожалению, сведения, касающиеся природы пентафосфата кальция, в литературе отсутствуют. Тем не менее он представляет большой интерес для медицины.

Цель данной работы состояла в синтезе аморфного пентафосфата кальция методом ионного обмена между растворимыми пентафосфатом натрия и солью кальция и в описании поведения полученной соли в условиях нагрева.