

1. Влияние параметров синтеза на качество фторидов магния / В. И. Шаповал, П. Н. Дидаш, А. С. Середенко, В. Г. Луценко.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 5, с. 459—462.
2. Тейлор А. Рентгеновская металлография.— М.: Металлургия, 1965.—663 с.
3. Препаративные методы в химии твердого тела / Под ред. П. Халенмюллера.— М.: Мир, 1976.—434 с.
4. Аналитическая химия фтора / Н. С. Николаев, С. Н. Суворова, Е. И. Гурович и др.— М.: Наука, 1970.—195 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
6 сентября 1982 г.

УДК 546.643'681+548.743.3'75

## ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ИТТРИЕВО-ГАЛЛИЕВОМ ГРАНАТЕ

С. А. Недилько

Соединения, имеющие структуру граната, нашли широкое применение в различных отраслях техники. Ряд физических свойств гранатов зависит от их состава [1]. Образование твердых растворов на основе гранатов дает возможность получать соединения с заданными свойствами. Рассмотрим твердые растворы на основе  $Y_3Ga_5O_{12}$ .

Элементарная ячейка граната имеет пространственную группу  $Ia\bar{3}d$ , в которой содержатся восемь формульных единиц. Атомы Y занимают додекаэдрические (с) положения, а атомы Ga — октаэдрические (а) и тетраэдрические (d). Твердые растворы со структурой граната можно получить, замещая катионы в любых положениях гранатовой решетки. В литературе в основном описано замещение иттрия на щелочноземельные металлы, а галлия (или алюминия) — на титан и цирконий [1—4]. Возможность замещения ионов галлия на ионы двух- и четырехвалентных переходных металлов четвертого периода систематически не изучали.

Нами исследовано образование твердых растворов в системах  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}M_x^{IV}O_{12}$ , где  $M^{II}$  — Mn, Co, Ni, Cu и Zn, а  $M^{IV}$  — Ti, V, Cr и Mn.

Считая, что образование твердых растворов со структурой граната в первую очередь определяется геометрическими размерами ионов [5], и учитывая небольшое отличие ионных радиусов двух- и четырехвалентных металлов переходных металлов четвертого периода от ионных радиусов галлия в окта- и тетраэдрических положениях [6], можно предположить возможность подобного замещения. Наибольшие затруднения возникают при замещении галлия на медь и цинк, имеющие наибольшие ионные радиусы. Поскольку большинство переходных металлов предпочитает октаэдрическое окружение, то при образовании твердых растворов они должны замещать  $Ga^{3+}$  в а-положениях. Однако предсказать точное распределение катионов по различным кристаллографическим позициям гранатовой решетки невозможно.

Твердые растворы на основе иттриево-галлиевого граната получали методом совместного осаждения компонентов из водных растворов с последующим прокаливанием полученной шихты. Если шихта содержала  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $V^{4+}$ , для предотвращения окисления прокалывание проводили в атмосфере аргона, а в остальных случаях — на воздухе. В качестве исходных веществ использовали нитраты иттрия, галлия, марганца, никеля, кобальта, меди, цинка и хрома и сульфат ванадила. Все реактивы имели квалификацию «ч. д. а.». Тетрахлорид титана марки «ч.» предварительно очищали и перегоняли. Анализ исходных растворов, содержащих ионы иттрия, галлия, марганца, никеля, кобальта, меди, цинка и хрома, проводили трилометрически с индикаторами: иттрий, галлий и цинк — ксиленоловым оранжевым, хром, никель,

кобальт и медь — мурексидом, марганец — эриохром черным Т [7]. Ванадий определяли оксиметрически [8], а титан — гравиметрически [9].

На основании проведенных ранее исследований [10] в качестве осадителя использовали раствор карбоната натрия, концентрацию которого определяли ацидометрически [9]. К раствору, содержащему соли  $Y^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $M^{2+}$  и  $M^{4+}$  в заданных соотношениях, при непрерывном

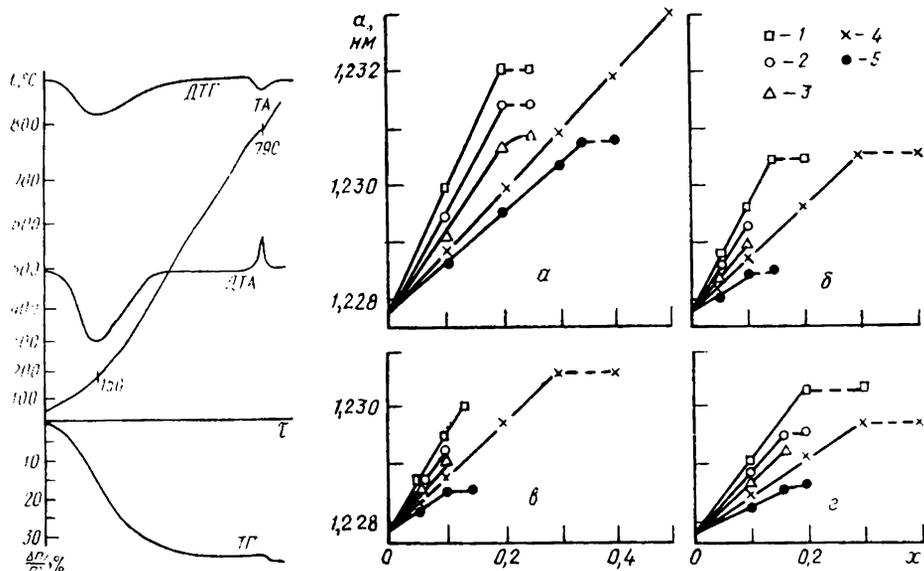


Рис. 1. Дериватограмма шихты для получения  $Y_3Ga_5O_{12}$ .

Рис. 2. Изменение параметров гранатовой решетки в системах  $Y_3Ga_{5-2x}M^{II}Ti_xO_{12}$  (а),  $Y_3Ga_{5-2x}M^{II}V_xO_{12}$  (б),  $Y_3Ga_{5-2x}M^{II}Cr_xO_{12}$  (в),  $Y_3Ga_{5-2x}M^{II}Mn_xO_{12}$  (г): 1 — Zn; 2 — Cu; 3 — Mn; 4 — Ni; 5 — Co.

перемешивании приливали раствор карбоната натрия так, чтобы отношение  $[Y^{3+} + Ga^{3+} + M^{2+} + M^{4+}] / [Na_2CO_3]$  составляло 1,6—1,7, а pH раствора после осаждения ионов металлов было около 8. Осадки (кроме ванадийсодержащих) выдерживали под раствором в течение суток, отфильтровывали, промывали 0,5 %-ным раствором нитрата аммония до отрицательной реакции на ионы  $Na^+$ , водой, смесью воды с ацетоном (1 : 1 по объему), ацетоном и высушивали на воздухе. Осадки, содержащие ванадий, сразу после сливания центрифугировали, промывали аналогично предыдущим и высушивали.

Для нахождения температуры кристаллизации гранатовой фазы образцы исследовали термогравиметрически на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи». Полученные данные (рис. 1) показывают, что потеря летучих компонентов (воды и  $CO_2$ ) происходит при 150—200°, а кристаллизация гранатовой фазы (в зависимости от состава образца) — при 770—830°. Пределы изоморфного замещения определяли, прокаливая шихту при 900° 4 ч и исследуя ее рентгенографически методом порошка. Дифрактограммы снимали на ДРОН-0,5,  $CuK\alpha$ -излучение с Ni-фильтром; для образцов, содержащих Co, —  $CrK\alpha$ -излучение с V-фильтром.

Учитывая, что замещение в гранатовой структуре приводит к линейному изменению параметров решетки [11], область гомогенности находили по изменению параметров замещенных иттриево-галлиевых гранатов. Параметры кристаллической решетки уточняли по МНК, точность определения составляла  $\pm 0,0005$  нм.

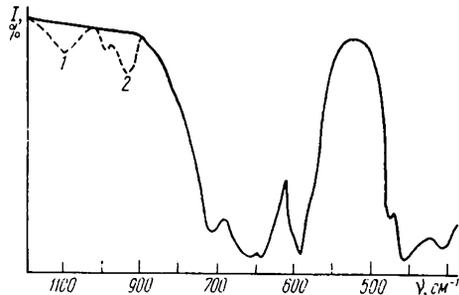
В связи с нечувствительностью рентгенофазового анализа к содержанию небольшого количества примесей для уточнения границ об-

разования твердых растворов применяли химический фазовый анализ. Однофазные образцы со структурой граната устойчивы к действию кислот. С появлением второй фазы содержащиеся в ней переходные металлы могут быть переведены в раствор при кипячении в разбавленной HCl (1 : 1) и определены.

Сочетая рентгенографический и химический фазовый анализы, можно определить пределы замещения  $x$  в изучаемых системах  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}M_x^{IV}O_{12}$  с точностью до  $\pm 0,02$ . Исследования систем  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}M_x^{IV}O_{12}$ , где  $M^{II}$  — Mn, Co, Ni, Cu, Zn, а  $M^{IV}$  — Ti, V, Cr, Mn, показали, что область гомогенности твердых растворов со структурой граната зависит и от двух- и от четырехвалентного металла.

Для систем  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}Ti_xO_{12}$  однофазные образцы получены в слу-

Рис. 3. Дополнительные полосы поглощения в ИК-спектрах, появляющиеся для  $Y_3Ga_{5-2x} \times M_x^{II}Ti_xO_{12}$  (1) и  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}Cr_xO_{12}$  (2).



чае  $M^{II}$ —Cu и Zn при  $x \leq 0,2$ , Mn —  $x \leq 0,22$ , Co —  $x \leq 0,34$  и Ni —  $x \leq 0,5$  (рис. 2, а). Если  $x$  больше указанных величин, в системах образуется несколько фаз. При изучении систем  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}V_xO_{12}$  найдено, что гомогенные системы образуются в случае Zn до  $x \leq 0,14$ , Mn, Co и Cu до  $x \leq 0,10$  и Ni —  $x \leq 0,3$  (рис. 2, б). В системах  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}Cr_xO_{12}$  однофазность наблюдается для составов, содержащих Mn, Cu при  $x \leq 0,10$ , Zn и Co — при  $x \leq 0,14$  и Ni —  $x \leq 0,2$  (рис. 2, в). Для систем  $Y_3Ga_{5-2x}M_x^{II}Mn_xO_{12}$  однофазные образцы получены для Zn при  $x \leq 0,20$ , Mn, Co и Cu —  $x \leq 0,16$  и Ni —  $x \leq 0,3$  (рис. 2, г).

В некоторых случаях нельзя однозначно определить степень окисления переходных металлов, входящих в гранатовую структуру. Это относится к составам  $Y_3Ga_{5-2x}Cu_xV_xO_{12}$ ,  $Y_3Ga_{5-2x}Co_xV_xO_{12}$ ,  $Y_3Ga_{5-2x}Mn_x^{II}V_x^{IV}O_{12}$ ,  $Y_3Ga_{5-2x}Mn_x^{II}Mn_x^{IV}O_{12}$ ,  $Y_3Ga_{5-2x}Co_xMn_xO_{12}$ , в которых возможно изменение степеней окисления в результате взаимных окислительно-восстановительных переходов.

Наибольшая область изоморфного замещения в системе  $Y_3Ga_{5-2x} \cdot Ni_xTi_xO_{12}$ . При всех исследованных замещениях параметры гранатовой решетки максимально увеличиваются для  $M^{II}$ —Zn,  $M^{IV}$ —Ti и минимально — для  $M^{II}$ —Co и  $M^{IV}$ —Mn.

Образцы, содержащие V (IV), устойчивы при комнатной температуре и нагревании в инертной атмосфере. Нагревание на воздухе до  $350^\circ$  приводит к окислению ванадия с разложением гранатовой структуры. Составы, содержащие Co (II), окисляются при нагревании на воздухе до  $700^\circ$ , все остальные образцы к нагреванию на воздухе устойчивы.

Чтобы исследовать влияние на ИК-спектры замещения галлия на переходные металлы, нами изучены ИК-спектры всех однофазных образцов. ИК-спектры записывали на UR-10 в таблетках KBr в диапазоне  $400$ — $1200$   $cm^{-1}$ . Полученные данные показывают, что практически не происходит смещения частот, характерных для чистого  $Y_3Ga_5O_{12}$ , независимо от вводимых в систему двух- и четырехвалентных металлов, что не совпадает с данными работ [12, 13]. Заметные изменения в ИК-спектрах (возникновение новых полос поглощения) наблюдаются только в области  $800$ — $1200$   $cm^{-1}$  для  $M^{IV}$ —Cr и Ti (рис. 3).

1. Физические свойства и ИК-спектры поглощения твердых растворов ферро- и ферроалюмогранатов Y и Ga/Ю. П. Воробьев, Т. И. Драгошанская, Л. А. Перелёва и др.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, 15, № 3, с. 521—525.

4. *тило В. В., Гоннигер I.* Необычные координационные числа ионов в структуре граната.— Кристаллография, 1973, 18, № 1, с. 126—132.
3. *Espinosa G. P.* A crystal chemical study of titanium (IV) and chromium (III) substituted yttrium iron and gallium garnet.— Inorg. Chem., 1964, 3, N 4, p. 848—85
4. *Hřichova R., Lipka J.* Crystallochemical behaviour of ions on garnet lattice V study of distribution of  $Ti^{4+}$  and  $Fe^{3+}$  ions by Mössbauer and infrared spectroscopy. Collect. Czech. Chem. Commun., 1972, 37, N 10, p. 3352—3355.
5. *Миль Б. В.* Синтез соединений и изучение изоморфизма в структурном типе граната: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— М., 1965.—25 с.
6. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.— Acta crystallogr., 1976, A32, N 5, p. 751—767.
7. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование.— М.: Химия 1970.—360 с.
8. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые редокс-методы в аналитической химии.— М.: Химия, 1968.—320 с.
9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Ч. 2.: Количественный анализ неорганических соединений.— М.: Химия, 1969.—1204 с.
10. *Изучение условий получения двойных оксидов лантана с кобальтом, никелем, медью и цинком / С. А. Недилько, Р. Д. Васягина, Л. С. Сидорик и др.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 3, с. 251—253.*
11. *Фалиев Г. Н., Гесь А. П.* Влияние замещений на параметр многокомпонентных ферритов — гранатов.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, 13, с. 1474—1476.
12. *Валуева А. А.* Зависимость ИК-спектров поглощения от их химического состава.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 7. М.: Недра, 1970, с. 196—202.
13. *McDevitt N. T.* Interpretation of the lattice spectra of  $Dy_3Ga_{5-x}Cr_xO_{12}$  garnet.— J. Opt. Soc. Amer., 1970, 50, N 11, p. 1533—1534.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила  
16 декабря 1982 г.

УДК 669.872.3

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНДИЯ С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

А. А. Омельчук, Т. А. Бандур, Л. В. Грибкова

Взаимодействие металлов с расплавленными солями и их смесями имеет важное значение для практики получения чистых металлов [1]. Способность металлов взаимодействовать с расплавом-электролитом является одной из причин снижения выхода по току, ухудшения их чистоты при электрохимическом рафинировании. Поэтому для управления процессом электролиза в расплавах крайне необходима информация о взаимодействии металл — расплавленная соль.

Расплавы на основе хлористого цинка предложено было применять для электрохимического рафинирования индия [2]. В связи с этим нами изучено взаимодействие в системе хлористый цинк — индий в расплавленном состоянии. В работе использовали предварительно переплавленный и тщательно обезвоженный хлористый цинк («ч. д. а.») и металлический индий (Ин-00). Опыты проводили при температуре  $440^\circ$  — выше температуры плавления всех компонентов реагирующей смеси в атмосфере сухого аргона. В качестве исходной солевой фазы брали хлористый цинк, а в качестве металлической фазы — сплав индия с цинком различного состава. Точно взвешенные ( $\pm 0,0001$  г) навески солевой и металлической фаз помещали в кварцевые ампулы. Ампулы загружали в кварцевый реактор, из которого вначале удаляли воздух, а затем заполняли сухим аргоном. Реактор с ампулами вставляли в термостатированную печь и выдерживали 5 ч, непрерывно встряхивая. После выдержки в печи его быстро извлекали и содержимое ампулы «замораживали». Охлажденные ампулы разбивали, взвешивали королек металла и анализировали солевую и металлическую