

М. В. КНИГА, И. И. ВЫГОВСКИЙ, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, А. Н. МЕНЬ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ С НЕКОТОРЫМИ ОКИСЛАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В литературе имеются весьма ограниченные сведения о синтезе соединений на основе закиси никеля и полуторных окислов р.з.э. Опубликованы результаты исследования диаграммы состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$, в которой авторами (¹) установлено наличие двух соединений NiLa_2O_4 и La_2LiO_3 ; существование этих соединений было подтверждено теми же авторами при исследовании тройной диаграммы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$. Авторами работ (²⁻⁴) изучены структуры NiLa_2O_4 , NiPr_2O_4 . Кинетические закономерности, фазовый состав, влияние добавок на реакции взаимодействия окислов лантана и празеодима с NiO рассмотрены в работах (^{4, 5}). Изучено взаимодействие эквимоллярных смесей окислов иттрия и никеля (⁶).

Настоящая работа посвящена выяснению возможности образования соединений на основе NiO и R_2O_3 , где $\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Ho}$.

При исследовании реакций взаимодействия R_2O_3 с NiO в качестве исходных соединений применяли закись никеля, по-

Данные рентгеновского анализа синтезированных соединений

hkl (°)	I	d, Å				
		NiLa_2O_4 (°)	NiLa_2O_4 набл.	NiPr_2O_4 набл.	NiNd_2O_4 набл.	NiEu_2O_4 набл.
002		6,30			6,09	5,96
101	27	3,70	3,69	3,69	3,68	3,43
004	20	3,16	3,14	3,14	3,17	3,17
103	100	2,848	2,84	2,80	2,826	
110	40	2,726	2,72	2,271	2,721	2,68
112		2,502	2,502			
105	20	2,411	2,400	2,08	2,140	2,106
006						
114	15	2,063	2,065	2,064	2,067	2,060
200	40	1,927	1,927	1,915	1,923	1,920
202	3		1,844	1,84		
204	5	1,646		1,642	1,652	1,650
213	5	1,596		1,606	1,611	
008	12	1,581		1,586	1,587	
215	6	1,423		1,405		
206						
	6			1,345		
	6			1,233		
	5			1,217		
	5			1,204		

лученную разложением азотнокислого никеля марки ч.д.а., и полуторные окислы редкоземельных элементов La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 с содержанием основного вещества 99,9—99,95%. Исходные окислы, взвешенные с точностью до 0,01%, в соответствии со стехиометрией получаемого соединения смешивались в агатовой ступке в течение 1 часа в количестве 12—15 г. Размеры частиц в шихте составляли 0,25—1 м и определены на основе электронномикроскопических исследований. Из полученных смесей прессовались таблетки по 1,5—2,0 г под давлением 3300 кГ/см². Образцы отжигались в платиновой лодочке при 1100—1300° С в течение 30—40 час. на воздухе. После 6-часового обжига таблетки закаливались, тщательно растирались и снова прессовались. В процессе спекания и растирания смесей было замечено, что некоторые образцы имели значительную твердость.

Рентгенофазовый анализ продуктов спекания проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ в Cu K_α -излучении. Результаты анализа представлены в табл. 1.

В пределах чувствительности рентгеновского анализа образцы NiLa_2O_4 , NiNd_2O_4 , NiPr_2O_4 (табл. 1) после 30–40 час. обжига однофазны и имеют структуру типа шпинели. Из данных табл. 1 видно, что межплоскостные расстояния соединения NiLa_2O_4 удовлетворительно совпадают с литературными данными⁽³⁾. Наиболее интенсивными линиями являются (101);

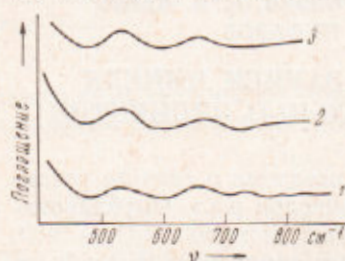


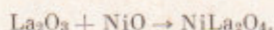
Рис. 1. И.-к. спектры соединений NiR_2O_4 . 1 — NiLa_2O_4 , 2 — NiPr_2O_4 , 3 — NiNd_2O_4 .

(103), (110), (200), которым соответствуют межплоскостные расстояния $d = 3,69$; $2,84$; $2,72$; $1,927$ Å. Соединение NiLa_2O_4 , по данным авторов^(2,3), относится к группе симметрии D_{4h}^{17} , имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 3,855$ и $c = 12,652$ Å, т. пл. 1750° . Определенные нами параметры решетки, плотность (пикнометрическая) и микротвердость равны соответственно $a = 3,860$ и $c = 12,650$ Å; $6,92$ г/см³ и 850 кг/мм². Сравнение рентгенограмм соединений (табл. 1) NiLa_2O_4 , NiPr_2O_4 , NiNd_2O_4 указывает на близость значений межплоскостных расстояний. Расчет параметров решетки NiPr_2O_4 , NiNd_2O_4 показал, что они соответственно равны $a = 3,835$ и $3,846$ Å и $c = 12,600$ и $12,712$ Å и близки NiLa_2O_4 . Пикнометрические плотности их соответственно равны $7,01$ и $7,28$ г/см³. Можно предполагать, что полученные нами соединения NiNd_2O_4 , NiPr_2O_4 изоструктурны NiLa_2O_4 ^(2,3) и имеют тетрагональную решетку шпинели.

Изучение и.-к. спектров продуктов реакции показало, что положения максимумов поглощения для данных соединений равны соответственно NiLa_2O_4 — $525,660$ см⁻¹, NiNd_2O_4 и NiPr_2O_4 — $530,665$ см⁻¹ и близки (рис. 1). Это также подтверждает, что они изоструктурны.

В интервале температур 1000 – 1300°C было также изучено взаимодействие Eu_2O_3 с NiO . Из результатов рентгеновского анализа (табл. 1) видно, что в данных условиях окислы взаимодействуют, образуется соединение NiEu_2O_4 . Однако однофазный продукт получить не удается.

Образование указанных шпинелей протекает, по-видимому, аналогично реакции



Соединения NiLa_2O_4 , NiNd_2O_4 , NiPr_2O_4 черного цвета, легко растворяются при нагревании в концентрированных кислотах HCl и HNO_3 , при кипячении в 25% растворе уксуснокислого аммония, практически не растворяются в концентрированной серной кислоте.

Взаимодействия между окислами Ho_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 и NiO в изученном температурном интервале не обнаружено. Это подтверждают рентгенографические и и.-к. спектроскопические исследования. После 30–40 час. спекания смесей окислов на рентгенограммах отсутствуют только линии окислов Ho_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , NiO , линии продукта отсутствуют. Результаты исследования взаимодействия закиси никеля с Y_2O_3 согласуются также с данными работы⁽⁶⁾, авторы которой изучали взаимодействие эквимольных смесей окислов $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ в температурном интервале 400 – 1700° . Образование соединения и твердых растворов ими не обнаружено.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Поступило
24 V 1971

Институт металлургии
Уральский научный центр Академии наук СССР
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Cassedanne, *Annales de chimie et de physique*, **36**, 13 (1964).
- ² A. Rabenau, P. Eckerlin, *Acta crystallogr.*, **2**, 304 (1958).
- ³ M. Foëx, A. Mancheron, M. Line, *C. R.*, **250**, № 18, 3027 (1960).
- ⁴ М. В. Книга, Р. А. Зарецкая, Неорганические материалы, **7**, № 3 (1971).
- ⁵ М. В. Книга, Я. С. Рубинчик, Р. А. Зарецкая, там же, **7**, № 8 (1971).
- ⁶ Е. Н. Тимофеева, Н. И. Тимофеева и др., там же, **5**, № 6, 1155 (1969).