

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. БАЗУЕВ, О. В. МАКАРОВА, Г. П. ШВЕЙКИН

**КИСЛОРОДНЫЕ НИОБИЕВЫЕ БРОНЗЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО
ЕВРОПИЯ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 27 III 1975)

Кислородные бронзы относятся к окисным соединениям металлов и благодаря ряду общих признаков объединяются в особую группу с этим весьма специфическим названием. К настоящему времени получены и интенсивно исследуются различные по составу и строению бронзы вольфрама, ванадия, ниобия, тантала и некоторых других переходных металлов. Основной металлический ион, определяющий тип бронз, обычно проявляет две степени окисления. Число восстановленных ионов данного металла, обуславливающих компенсацию заряда в кристалле, зависит от содержания и валентности второго металлического иона, занимающего, как правило, в каркасной структуре бронз другие кристаллографические позиции.

Среди ниобиевых бронз со структурой типа перовскита привлекают внимание соединения Sr_xNbO_3 (^{1, 2}) и Ba_xNbO_3 (^{1, 3}), обладающие многими свойствами, характерными для бронз — интенсивной окраской, изменяющейся с составом, высокой проводимостью, значительной протяженностью области гомогенности. В связи с наметившейся в последние годы перспективой практического использования бронз, например в качестве активных веществ в электродах и катализаторов химических процессов, представляет интерес расширить круг изучаемых объектов за счет синтеза новых. В настоящей работе впервые приведены сведения о синтезе и некоторых свойствах кислородных ниобиевых бронз двухвалентного европия. В связи с тем, что ион Eu^{2+} в кристаллохимическом отношении близок к иону Sr^{2+} следовало ожидать образования при соответствующих условиях бронз типа Eu_xNbO_3 . Представляет известный интерес также синтез и исследование ряда других ниобатов (IV и V) двухвалентного европия.

В литературе описано соединение $EuNbO_3$ со структурой типа перовскита и параметром кубической элементарной ячейки 3,95 Å (⁴). Данный перовскит получен путем восстановления в токе водорода ортониобата европия $EuNbO_4$. Однако из работы (⁴) неясно, какие валентности следует приписать катионам европия и ниобия. Обращает на себя внимание также тот факт, что аналогичные соединения стронция $SrNbO_3$ и европия $EuNbO_3$ имеют при практически одинаковых радиусах катионов Sr^{2+} и Eu^{2+} довольно заметно различающиеся размеры элементарных ячеек (для $SrNbO_3$ $a=4,024$ Å (²)).

Синтез ниобиевых бронз европия и ряда соединений в системе $EuO-NbO_2-NbO_{2,5}$ осуществлен нами в вакууме при 1150—1200°С из моноокси европия EuO , пятиокси ниобия Nb_2O_5 о.ч. и двуокси ниобия NbO_2 . Окислы EuO и NbO_2 готовили из Eu_2O_3 и Nb_2O_5 соответственно путем углетермического восстановления в вакууме. Контроль за ходом реакций и определение фазового состава полученных соединений осуществляли рентгенографически в CuK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-0,5 и в камерах ВРС-3.

Результаты опытов и их обсуждение. Из представленных в табл. 1 и на рис. 1–3 результатов анализа продуктов взаимодействия можно сделать заключение, что в исследуемой системе в интервале составов $\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_3$ – $\text{Eu}_{1,00}\text{NbO}_3$ образуются европий-ниобиевые бронзы с кубической решеткой типа перовскита, а также соединения $\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_3$ и $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$. Состав кубической бронзы двухвалентного европия в общем виде может быть

записан как $\text{Eu}_{0,50+x}^{2+}\text{Nb}_{1-2x}^{5+}\text{Nb}_{2x}^{4+}\text{O}_3$. Область

существования данной нестехиометрической фазы была установлена по изменению параметра a элементарной ячейки (рис. 1). Увеличение параметра решетки данной бронзы при повышении содержания европия является следствием заполнения валентных узлов ионами Eu^{2+} и соответствующей заменой ионов Nb^{5+} на более крупные Nb^{4+} . Таким образом, пределы существования фазы $\text{Eu}_{0,50+x}\text{NbO}_3$ со структурой перовскита ограничены, по-видимому, $0,17 \leq x \leq 0,50$. Однако следует отметить, что на рентгенограмме соединения $\text{Eu}_{1,00}\text{NbO}_3$ наряду с рефлексами, характерными для кубической примитивной решетки, присутствуют дополнительные линии малой интенсивности (рис. 2, а), которые либо свидетельствуют об искажении кристаллической структуры бронзы состава, близкого к стехиометрическому, либо о появлении новой неизвестной фазы.

Второе соединение, которое было выделено в исследуемой системе, имеет состав 1 EuO : 1 Nb_2O_5 . Образующееся соединение — метаниобат европия EuNb_2O_6 ($\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_3$). Рентгенограмма EuNb_2O_6 , приведенная на рис. 3, б, свидетельствует о том, что он является изоморфным с метаниобатом стронция SrNb_2O_6 . Кристаллическая структура SrNb_2O_6 до настоящего времени

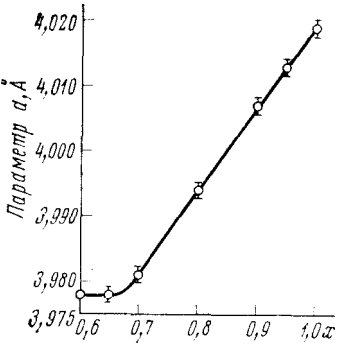


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки европий-ниобиевой бронзы Eu_xNbO_3 со структурой перовскита

Таблица 1

Характеристика фазового состава системы $\text{Eu}_{0,5+x}\text{NbO}_3$

Заданный состав	Содержание кислорода по анализу *	Фазовый состав	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³		Цвет
				$d_{\text{рент}}$	$d_{\text{пикн}}$	
$\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_{2,985}$	$\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_3 + \text{NbO}_2$ (следы) $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3 + \text{NbO}_2$ (следы) $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3 + \text{кубич.}$	SrNb_2O_6	6,26	6,21	Черный
$\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_{3,004}$		Тетрагон	—	6,40	»
$\text{Eu}_{0,60}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,60}\text{NbO}_{2,980}$		Тетрагон + перовскит	—	—	—
$\text{Eu}_{0,65}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,65}\text{NbO}_{3,016}$	Кубич. + $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$	Перовскит $a = 3,978 \text{ \AA}$	—	—	—
$\text{Eu}_{0,70}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,70}\text{NbO}_{2,976}$	Кубич. + NbO_2 (следы)	+ тетрагон	6,47	6,55	Темно-синий То же
$\text{Eu}_{0,80}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,80}\text{NbO}_{2,974}$		Перовскит $a = 3,981 \text{ \AA}$	6,80	6,84	
$\text{Eu}_{0,90}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,90}\text{NbO}_{2,982}$		Перовскит $a = 3,994 \text{ \AA}$	7,12	7,14	
$\text{Eu}_{0,95}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{0,95}\text{NbO}_{3,020}$	»	Перовскит $a = 4,008 \text{ \AA}$	7,28	7,30	»
$\text{Eu}_{1,00}\text{NbO}_3$	$\text{Eu}_{1,00}\text{NbO}_{2,991}$	Псевдокубическая	Перовскит $a = 4,013 \text{ \AA}$	7,44	7,43	»
			Перовскит $a = 4,019 \text{ \AA}$			»

* Содержание кислорода определялось по прибыли веса при прокаливании на воздухе при 1000 °C в течение 4 час.

не установлена. В работе ⁽⁵⁾ предполагается лишь, что приготовленный путем охлаждения расплава от 1850°С SrNb_2O_6 изоструктурен с CeNbTiO_6 и с орторомбическим CaTa_2O_6 . При синтезе в вакууме наряду с образованием наблюдается частичное восстановление метаниобата европия, в результате которого на рентгенограммах появляются рефлексы двуокиси ниобия. Длительный отжиг в вакууме (40 час. при 1200°) привел к значительному изменению дифракционной картины препарата первоначального состава $\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_3$. Рентгенограмма продукта такой обработки практически идентична рентгенограмме третьей фазы, выделенной в системе

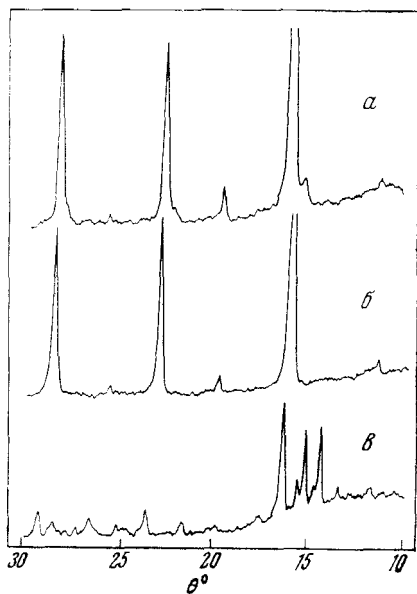


Рис. 2. Рентгенограммы европий-ниобиевых бронз $\text{Eu}_{1,00}\text{NbO}_3$ (а), $\text{Eu}_{0,80}\text{NbO}_3$ (б) и $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$ (в)

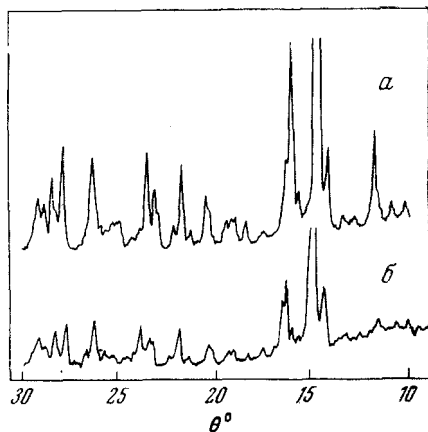


Рис. 3. Рентгенограммы метаниобатов стронция SrNb_2O_6 (а) и европия EuNb_2O_6 (б)

$\text{Eu}_{0,50}\text{NbO}_3$ — $\text{Eu}_{1,0}\text{NbO}_3$, имеющей состав, близкий к $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$ (рис. 2, в). Соединение $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$ также является ниобиевой бронзой двухвалентного европия, но существует оно, в отличие от кубической, в очень узкой концентрационной области. Результаты индиферирования рентгенограммы бронзы $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$ показывают, что это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами $a=12,35\pm 0,02$ Å, $c=3,88\pm 0,01$ Å и, по-видимому, имеет структуру типа вольфрамовой бронзы. Так как в препаратах бронзы $\text{Eu}_{0,55}\text{NbO}_3$, полученной при 1100—1150°С в вакууме, по данным рентгенофазового анализа, всегда присутствовало небольшое количество двуокиси ниобия, можно заключить, что истинное отношение Eu/Nb в данном соединении несколько больше 0,55.

С целью определения валентных состояний европия и ниобия в полученных соединениях для некоторых из них были проведены измерения магнитной восприимчивости. В интервале температур 300—1273°К EuNb_2O_6 и EuNb_2O_6 являются парамагнитными с магнитной восприимчивостью, подчиняющейся закону Кюри — Вейсса. Эффективные магнитные моменты близки к теоретическому значению для иона Eu^{2+} , равному 7,94 μ_B .

Кубические европий-ниобиевые бронзы являются хорошими проводниками электрического тока. Так, проводимость поликристаллического препарата состава $\text{Eu}_{0,80}\text{NbO}_3$ при 20°С составляет $\sim 5 \cdot 10^3$ см⁻¹·см⁻¹, что значительно выше проводимости любого из окислов, использованных при

синтезе в качестве исходных реагентов, и сравнима с проводимостью ряда вольфрамowych бронз.

Институт химии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
27 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Е. И. Крылов, А. А. Шарнин, ЖОХ, т. 25, 1680 (1955).* ² *D. Ridgley, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., v. 77, 6132 (1955).* ³ *R. R. Kreiser, R. Ward, J. Solid State Chem., v. 1, 368 (1970).* ⁴ *Е. И. Крылов, Е. М. Еловских и др., ЖОХ, т. 44, 1836 (1974).* ⁵ *C. D. Whiston, A. I. Smith, Acta crystallogr., v. 23, 82 (1967).*