Химия

УДК 541.49:548.736.442.6

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) И НЕОДИМА (III) С ОКСИКИСЛОТАМИ КАК ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ[1]

И. В. Шабанова[2], ***Т. П. Стороженко***[3], ***В. И. Зеленов***[4], ***В. Ю. Фролов***[5], ***В. Т. Панюшкин***[6]

HETERONUCLEAR COMPLEXES OF FERRUM (III) AND NEODYMIUM (III) WITH HYDROXYL-CARBOXYLIC ACIDS AS INITIAL COMPOUNDS FOR THE SYNTHESIS OF NANOMATERIALS

Shabanova I. V., Storozhenko T. P., Zelenov V. I., Frolov V. Yu., Panushkin V. T.

The heteronuclear carboxylates of ferrum (III) and neodymium (III) with malic, tartaric and citric acids have been obtained by electrochemical and chemical methods. Composite oxides of perovskit structure have been prepared by the heating of initial complexes at 900°C.

Сложные оксиды со структурой перовскита или шпинели находят широкое применение в технике сверхвысоких частот, в устройствах для записи и хранения информации, в качестве катализаторов различных окислительно-восстановительных реакций [1]. Ранее нанокристаллы перовскитов получали классическими методами спекания оксидов, что было достаточно трудо- и энергоемким процессом [2].

Поэтому цель данной работы — синтез смешанных оксидов железа (III) и неодима (III) путем пиролиза гетерометаллических карбоксилатов. Преимуществами предложенного метода являются возможность регулирования стехиометрического состава и строения оксидов, а также получение образцов с развитой поверхностью.

1. Экспериментальная часть

Методики синтеза гетероядерных комплексных соединений. Для $NdFe(C_4H_4O_5)_3 \cdot 5{,}6\ H_2O$: основные характеристики установки для электрохимического синтеза комплекса описаны ранее [3]. Условия синтеза следующие: в ячейку помещали анод, спрессованный из восстановленного железа марки «х.ч», и катод, представляющий собой пластину из гладкой платины, заливали раствор, содержащий 0,3 моль/л хлорида неодима (III) и 0,9 моль/л яблочной кислоты, pH 2,5–3 устанавливали добавлением гидроксида лития и пиридина. Электролиз проводили при плотности анодного тока 1 А/см^2 в течение 4 ч. Образовавшийся в процессе электролиза светло-коричневый осадок выдерживали под маточным раствором для улучшения структуры в течение су-

[1]Работа выполнена при поддержке РФФИ (03-03-36610).

[2]Шабанова Ирина Вячеславовна, аспирант кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

[3]Стороженко Татьяна Пантелеймоновна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

[4]Зеленов Валерий Игоревич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

[5]Фролов Владимир Юрьевич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

[6]Панюшкин Виктор Терентьевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

Таблица 1

Термический анализ карбоксилатов железа (III) и неодима (III)

T,°C	**T_s, °C**	**ΔH**	**Δm,%**
$NdFe(C_4H_4O_5)_3 \cdot 5{,}6\ H_2O$			
20–230	90	> 0	15,11
230–250	240	> 0	4,99
250–320	–	–	6,01
320–380	340	> 0	17,59
80–600	420	> 0	20,12
			Σ 64,18
$NdFe(C_4H_4O_6)_3 \cdot 17\ H_2O$			
20–140	110	> 0	31,43
140–260	240	< 0	25,71
260–380	340	> 0	8,57
380–480	430	< 0	8,57
			Σ 74,28
$NdFe(C_6H_3O_7)_2 \cdot 7{,}7\ H_2O$			
20–120	100	> 0	9,99
120–190	180	> 0	10,01
190–270	250	< 0	30,04
270–330	300	> 0	4,01
330–400	340	> 0	5,99
400–440	420	> 0	2,01
440–500	480	< 0	4,01
			Σ 66,06

ток, затем отделяли, промывали спиртом и диэтиловым эфиром и сушили над P_2O_5 в течение 7 суток.

Для $NdFe(C_4H_4O_6)_3 \cdot 17\ H_2O$ и $NdFe(C_6H_3O_7)_2 \cdot 7{,}7\ H_2O$: к раствору, содержащему 0,03 моль винной кислоты (или 0,02 моль лимонной кислоты) в 50 мл спирта, при постоянном перемешивании прибавляли пиридин до pH 6,5–7, затем добавляли водный раствор, содержащий по 0,01 моль хлоридов железа (III) и неодима (III), подкисленный соляной кислотой до pH 1. Образующийся желто-коричневый осадок выдерживали при перемешивании в течениии 1,5–2 ч, затем отделяли, промывали спиртом и ацетоном и сушили над P_2O_5 в течение 7 суток.

Содержание металлов в соединениях определяли комплексонометрическим титрованием. Для определения содержания карбоксилат-ионов использовали реакцию ионного обмена между соединением и катионитом КУ-2-8 с последующим титрованием кислоты щелочью [4]. Содержание воды определяли по данным термического анализа.

Результаты анализа:

Найдено, %: Nd — 21,12; Fe — 8,21; Mal — 57,79, H_2O — 12,88;

вычислено для $NdFeMal_3 \cdot 5{,}6\ H_2O$,%: Nd — 20,99; Fe — 8,16; Mal — 57,73; H_2O — 13,12.

Найдено, %: Nd — 15,09; Fe — 5,80; Trt — 46,79; H_2O — 32,29;

вычислено для $NdFeTrt_3 \cdot 17\ H_2O$,%: Nd — 15,15; Fe — 5,89; Trt — 46,73; H_2O — 32,20.

Найдено, %: Nd — 21,03; Fe — 8,07; Cit — 57,55,15; H_2O — 20,29;

вычислено для $NdFeCit_2 \cdot 7{,}7\ H_2O$,%: Nd — 20.99, Fe — 8,16; Mal — 55,03; H_2O — 20,19.

Здесь Mal — $C_4H_4O_5^{2-}$; Trt — $C_4H_4O_6^{2-}$; Cit — $C_6H_3O_7^{3-}$.

ИК спектры регистрировали на приборе Инфралюм ФТ-02 в области 4000–350 $см^{-1}$, образцы готовили в виде таблеток с KBr и в вазелиновом масле. Термический анализ проводили на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erday при скорости нагревания 10 град/мин. в интервале температур 20–1 000°C. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре HZG-4B (Cu Kα-излучение, никелевый фильтр).

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа образцов $NdFeO_3$

$NdFeO_3$, полученный обжигом							
оксидов (карта 25-1149)		$NdFe(C_4H_4O_5)_3 \cdot 5{,}6\ H_2O$		$NdFe(C_4H_4O_6)_3 \cdot 17\ H_2O$		$NdFe(C_6H_3O_7)_2 \cdot 7{,}7\ H_2O$	
2θ	I/I_o	2θ	I/I_o	2θ	I/I_o	2θ	I/I_o
22,8	25	22,8	29	22,8	26	22,8	25
25,5	12	25,6	26	25,6	24	25,7	19
		31,4	31	31,4	20		
32,0	25	32,1	24	32,0	30	32,1	32
32,6	100	32,6	100	32,6	100	32,6	100
32,8	25	32,9	36	32,9	32	32,8	53
						33,1	25
34,1	8	34,2	41	34,2	18	34,3	20
39,7	10	39,8	12	39,9	10	40,0	10
40,4	14	40,5	19	40,4	16	40,5	25
41,7	6	41,4	14	41,5	8	41,6	10
46,5	25	46,5	29	46,6	28	46,6	25
48,1	12	48,1	12	48,1	10	48,1	15
52,7	5	52,6	14	52,6	6	52,7	15
52,9	5	52,8	10	52,8	4	53,0	10
53,2	14	53,0	7	53,0	6	53,3	19
54,3	3	54,3	14	54,3	12	54,3	10
57,4	16	57,5	17	57,5	16	57,4	15
57,8	12	58,0	19	57,9	20	57,8	20
58,4	30	58,4	38	58,5	46	58,4	27

2. Обсуждение результатов

Согласно данным химического и термического анализов получены гетероядерные карбоксилаты железа (III) и неодима (III) с яблочной, винной и лимонной кислотами. В ИК-спектрах комплексных соединений наблюдаются полосы поглощения в области 1 500–1 650 см$^{-1}$, свидетельствующие о полной депротонизации кислот при взаимодействии с ионами металлов и образовании средних солей. По данным термического анализа малата железа (III) и неодима (III), цитрата железа (III) и неодима (III) (табл. 1) процессы дегидратации происходят в интервале температур 40–230°C и 40–190°C соответственно, что говорит о наличии как координационной, так и абсорбционной слабосвязанной воды. В случае гетерометаллического тартрата железа (III) и неодима (III) полная дегидратация происходит при 140°C, что свидетельствует о наличии преимущественно абсорбционной воды. Полностью разложение комплексов происходит в интервале 480–600°C с образованием сложных оксидов структуры перовскита.

На основании рентгенофазового анализа сложных оксидов, полученных обжигом в печи при температуре 900°C в течение 2 ч (табл.2), установлено, что продукты пиролиза малата, тартрата и цитрата железа (III) и неодима (III) имеют структуру перовскита, аналогичную структуре $NdFeO_3$ полученного традиционным твердофазным методом [2]. Согласно данным международной картотеки JCPDS (карта 25-1149) сложный оксид железа (III) и неодима (III) структуры перовскита с кубической ячейкой ранее получали обжигом смеси Nd_2O_3 и Fe_2O_3 при 1 400°C в течении 72 ч.

Таким образом, предложенный способ получения сложного оксида $NdFeO_3$ структуры перовскита экономически более выгоден по сравнению с классическими методами с точки зрения энергозатрат. Кроме того, используемые в качестве «предшественников» в синтезе оксида карбоксилаты железа (III) и неодима (III) получают из оксикислот, которые явля-

ются более дешевым и доступным сырьем по сравнению с салицилиденсемикарбозидом [5] и ацетилацетоном [6], применяемых в аналогичных синтезах.

Литература

1. *Гавриленко К. С., Миронюк Т. В., Ильин В. Г., Орлик С. Н., Павлищук В. В.* Подход «от гетероядерного комплекса — к сложному оксиду» в синтезе наноразмерных ферритов $M^{II}Fe_2^{III}O_4$ (M = Mn, Co, Ni) со структурой шпинели и их каталитические свойства // Теорет. и эксперим. химия. 2002. Т. 38. № 2. С. 110–115.
2. Редкоземельные полупроводники / Под ред. В. П. Жузе, И. А. Смирнова. Л.: Наука, 1977. 206 с.
3. Пат. 2191190 РФ, МПК(7) CO7F5/00, CO7C49/92. Способ получения ацетилацетонатов редкоземельных элементов / В. Ю. Фролов, В. Т. Панюшкин, В. И. Зеленов.
4. *Шабанова И. В., Панюшкин В. Т., Стороженко Т. П., Зеленов В. И.* Стандартные энтальпии образования гидратированных и безводных сукцинатов некоторых редкоземельных элементов // Журнал общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 7. С. 1063–1068.
5. *Самусь Н. М.. Цапков В. И., Хорошун И. В., Петренко П. А., Гуля А. П.* Гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие салицилиденсемикарбозидаты редкоземельных элементов // Координационная химия. 2000. Т. 26. № 4. С. 300–304.
6. *Самусь Н. М., Цапков В. И.* Гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие ацетилацетонаты лантана как исходные вещества для получения двойных оксидов структуры перовскита // Координационная химия. 1991. Т. 17. № 2. С. 183–187.

Статья поступила 15 мая 2004 г.
Кубанский государственный университет
© Шабанова И. В., Стороженко Т. П., Зеленов В. И., Фролов В. Ю., Панюшкин В. Т., 2004