Исследование стехиометрического состава кобальтитов редкоземельных элементов

О.В.Гайдук, Р.П.Панталер

НТК “Институт монокристаллов” Национальной академии наук Украины,
61001, г. Харьков; просп. Ленина, 60, gayduk@isc.kharkov.com

Поступила: Май 26, 2011 г. / Принята к публикации: Июнь 9, 2011 г.

Изучены условия определения редкоземельных элементов, щелочноземельных элементов и кобальта различной степени окисления в совместном присутствии. Разработаны титриметрические и спектрофотометрические методики определения катионного состава кобальтитов редкоземельных элементов, легированных щелочноземельными элементами. По результатам анализа образцов кобальтитов разного состава рссчитаны массовая доля каждого катиона, его стехиометрический индекс в формуле и индекс кислорода. Обнаружена корреляция между величиной проводимости и содержанием Co(IV) в образцах гольмиевых и эрбиевых кобальтитов, легированных стронцием, что позволило сделать вывод о перспективности использования таких образцов в качестве термоэлектрических преобразователей.

GAYDUK O.V., PANTALER R.P. INVESTIGATION OF STOICHIOMETRICAL COMPOSITION OF RARE-EARTH ELEMENTS COBALTITES - The conditions of determination of rare-earth, alkali-earth elements and cobalt in the different oxidation degrees were studied in the cobaltites. Titrimetric and spectrophotometric techniques for cations determination in the cobaltites of the rare-earth elements doped by alkali-earth elements were developed. The percentage of every ion, his stoichiometrical index in a formula and oxygen index were calculated.

Ключевые слова: спектрофотометрия, кобальт, *о*-фенантролин, индигокармин, молибдофосфорная кислота.

Key words: spectrophotometry, cobalt, *o*-phenanthroline, indigocarmine, molybdophosphoric acid.

Функциональные материалы (ФМ) на основе фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) широко используют в оптическом приборостроении, электронике, лазерной технике [1–5].

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в купратах и гигантского магнетосопротивления в манганатах привлекло внимание исследователей к другим сложным оксидам переходных 3d-металлов. Сложные оксиды кобальта (кобальтиты) отличаются большим разнообразием состава и обладают богатым набором физических свойств, как известных для купратов и манганатов, так и присущих только им.

В последнее время кобальтиты стали исследоваться во всем мире в связи с большой научной и практической значимостью результатов исследований. Кобальтиты являются перспективными материалами для создания высокоэффективных и экологически чистых твердотельных оксидных источников питания, дешевых, по сравнению с благородными металлами, катализаторов, кислородных мембран, термоэлектрических преобразователей и запоминающих устройств. Поиск новых кобальтсодержащих материалов и изучение их свойств является важной задачей как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического использования.

Синтезировано большое количество кобальтитов с частичным замещением редкоземельного элемента, которые являются более перспективными с практической точки зрения, чем незамещенные кобальтиты. Перовскитоподобные кобальтиты состава $LnCoO_3$ с частичным замещением редкоземельного элемента могут быть разделены на две группы. В первой группе в качестве заместителя выступает изовалентный редкоземельный элемент с другим ионным радиусом, в другой – двухвалентный щелочноземельный элемент. Физические свойства замещенного кобальтита зависят от радиуса иона-допанта и спинового состояния ионов кобальта. Частичное замещение РЗЭ щелочноземельным элементом, имеющим больший ионный радиус, приводит к зарядовой диспропорционализации ионов кобальта: $Co^{3+} = Co^{2+} + Co^{4+}$ [1,2], появлению ионов Co в различных спиновых состояниях и возникновению в связи с этим необычных электрических и магнитных свойств.

С целью изучения зависимости физических свойств кобальтитов от их химического состава были проведены исследования по определению полного стехиометрического состава кобальтитов редкоземельных элементов, легированных щелочноземельными элементами, общей фор-

мулы $Ln_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$, где Ln = Ho или Er, а M = Ca или Sr.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а. Все растворы готовили с использованием деионизированной воды. Стандартный раствор Co(II) готовили из нитрата, концентрацию контролировали комплексонометрически. Ацеатные буферные растворы (1 М) готовили, смешивая растворы уксусной кислоты и ацетата натрия. Использовали 0,05 М раствор *о*-фенантролина в 0,2 М HCl. Раствор метилового красного ($8\cdot10^{-3}$ моль/л) готовили, растворяя навеску реагента в 1 М растворе гидроксида калия и разбавляя водой. Использовали $6\cdot10^{-3}$ М раствор индигокармина и $3.2\cdot10^{-3}$ М раствор молибдофосфорной кислоты (МФК) в воде. Титрованием по методу Фишера установлено, что молекула используемой МФК содержит 16 молекул воды: $H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot16\ H_2O$, M = 2149,52 г/моль.

Для измерения pH использовали иономер И-160. Спектры растворов снимали на спектрофотометре СФ-2000, светопоглощение растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Суммарное содержание **Co и РЗЭ** в кобальтитах определяли прямым комплексонометрическим титрованием при pH = 6 с индикатором ксиленоловым оранжевым после растворения образца в хлороводородной кислоте.

В отдельной аликвотной части анализируемого раствора определяли сумму металлов обратным комплексонометрическим титрованием в щелочной среде. Из ряда опробованных индикаторов наилучшие результаты и наиболее четкие переходы окраски получены при использовании метилтимолового синего. Массовую долю РЗЭ и ЩЗЭ в образце устанавливали расчетным путем, учитывая результат определения общего содержания кобальта, полученный спектрофотометрическим методом.

Для определения общего содержания кобальта мы использовали спектрофотометрический метод, основанный на окислительно-восстановительном взаимодействии фенантролиновых комплексов кобальта(II) и железа(III) [3,4]. В присутствии *о*-фенантролина потенциал редокс-системы $Co(Phen)_3^{3+}/Co(Phen)_3^{2+}$ снижается до 0,38 В, а системы $[Fe_2(Phen)_4(OH)_2]^{4+}/Fe(Phen)_3^{2+}$ увеличивается до 1,19 В [5], и Co(II) может быть легко окислен до трехвалентного состояния:

$$[Fe_2(Phen)_4(OH)_2]^{4+} + 2Co(Phen)_3^{2+} + 2HPhen^{+} \longrightarrow 2Fe(Phen)_3^{2+} + 2Co(Phen)_3^{3+} + 2H_2O$$

Это дает возможность фотометрически определять Co(II), измеряя светопоглощение красного комплекса $Fe(Phen)_3^{2+}$ при 510 нм. Концентрация *о*-фенантролина должна превышать начальную концентрацию Co(II) не менее чем в 6 раз, так как он образует комплексы с ионами и кобальта, и железа. Оптимальной выбрана величина pH 3,3–3,5, которую поддерживали ацетатным буферным раствором. Как показали исследования, при растворении навески образца кобальтита в хлороводородной кислоте происходит количественное восстановление Co(III) и Co(IV) до Co(II), и нет необходимости в прибавлении восстановителя.

Для определения ионов кобальта высоких степеней окисления предложен дифференциально-спектрофотометрический метод, основанный на восстановлении Co(III,IV) бромид-ионами. Выделившийся в результате реакции бром окисляет метиловый красный до бесцветных продуктов, что приводит к уменьшению интенсивности окраски раствора (рис. 1) [6].

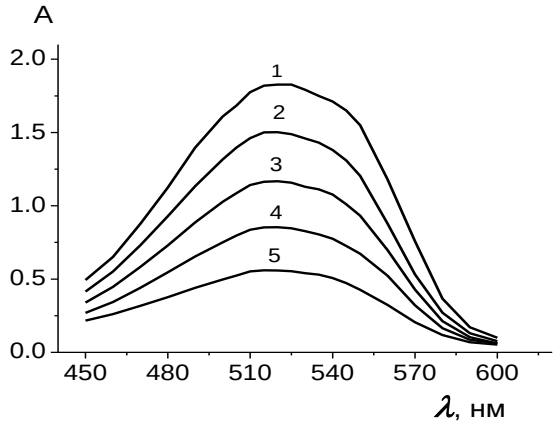


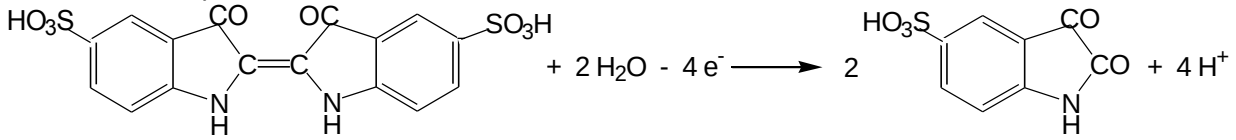
Рис. 1. Изменение светопоглощения $2\cdot10^{-3}$ М растворов метилового красного в зависимости от молярной концентрации эквивалента Br_2: $5{,}0\cdot10^{-4}$ (1); $5{,}2\cdot10^{-4}$ (2); $5{,}4\cdot10^{-4}$ (3); $5{,}6\cdot10^{-4}$ (4); $5{,}8\cdot10^{-4}$ (5) моль/л.

Предложено растворять навеску образца кобальтита в смеси растворов метилового красного ($1{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л) и бромоводородной кислоты (0,35 М), что исключает потери брома и обеспечивает количественное окисление азокрасителя выделившимся бромом. Градуировочный график, строили в координатах: уменьшение интенсивности светопоглощения ΔA – молярная концентрация эквивалента брома, равная молярной концентрации эквивалента Co(III). Так как молярная масса эквивалента Co(IV) в реакции с бромид-ионом вдвое меньше, чем Co(III), то полученный результат равен суммарному содержанию Co(III) + 2Co(IV), что позволяет в дальнейшем вычислить массовую долю каждого иона в образце кобальтита.

Кобальтиты с высоким содержанием редкоземельных элементов не растворяются в слабокислой среде. Для определения ионов Co(III,IV)

© О.В.Гайдук, Р.П.Панталер

в таких образцах предложен индигокармин (индигодисульфонат натрия) – порошок интенсивно синего цвета, который легко окисляется в сильнокислой среде с образованием изатинсульфокислоты [7,8]:



Экспериментально установлено, что для полного взаимодействия Co(III,IV) с индигокармином необходим двукратный избыток реагента и 5–7 М хлороводородная кислота. Разработана простая методика, основанная на растворении навески образца в солянокислом растворе индигокармина и последующем титровании избытка реагента раствором бромата калия [9]. В выбранных условиях взаимодействие индигокармина с броматом калия происходит быстро и количественно. Продукт окисления индигокармина желтого цвета, что дает возможность проводить титрование до изменения синей окраски в желтую без использования индикатора. Образовавшийся в результате реакции с индигокармином Co(II) не окисляется броматом калия, так как в кислой среде в отсутствие комплексообразователей он не взаимодействует с окислителями [10].

Определение Co(II) в присутствии Co(III) представляет определенную сложность**,** так как ион Co(III) очень неустойчив и в растворе очень быстро восстанавливается, что приводит к завышению результатов. Для определения содержания Co(II) в кобальтитах мы использовали реакцию восстановления молибдофосфорной кислоты до молибденовой сини. Восстановление МФК кобальтом(II) возможно только в присутствии ЭДТА, когда, благодаря высокой прочности комплексоната трехвалентного кобальта, окислительно-восстановительный потенциал системы Co^{3+}/Co^{2+} снижается от 1,95В до 0,49В [5].

При восстановлении молибдофосфорной кислоты могут образоваться разные ее формы, что подтверждается различающимися оптическими характеристиками [11]. Состав восстановленной МФК зависит от многих факторов: природы и концентрации кислоты, концентрации реагентов, и особенно, от природы и концентрации восстановителя. Для восстановления МФК были детально изучены различные восстановители, кобальт(II) практически не исследовался. Нами проведено изучение условий восстановления молибдофосфорной кислоты кобальтом(II) с целью использования этой реакции для его спектрофотометрического определения [12].

Известно, что при восстановлении ГПК введение нового компонента или небольшое изменение условий могут совершенно изменить ход реакции [13]. Поэтому оптимизацию условий определения Co(II) в.кобальтитах проводили непосредственно на образцах. Для ускорения реакцию восстановления молибдофосфорной кислоты проводили в термостате при 60ºС. На рис. 2 представлены спектры восстановленной МФК. Увеличение светопоглощения при 500–630 нм объясняется присутствием в образце кобальтита ионов Co(III).

Образующийся в результате реакции красно-фиолетовый комплексонат Co(III) имеет максимум светопоглощения при 543 нм, в области длин волн более 700 нм не поглощает и определению кобальта(II) не мешает. Светопоглощение анализируемых растворов измеряли при 775 нм.

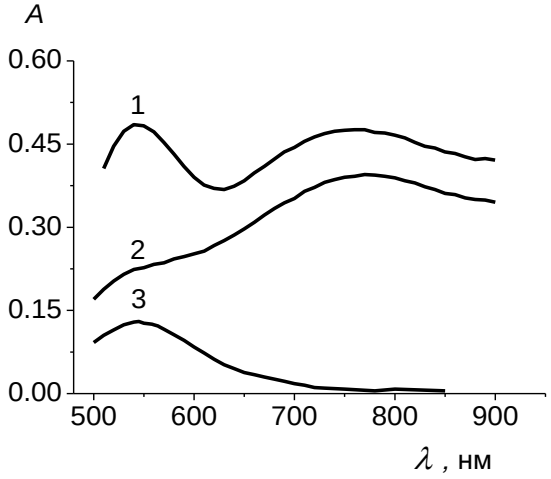


Рис. 2. Спектры поглощения молибденовой сини, полученной на образце $Er_{0.65}Sr_{0.35}CoO_{3-\delta}$ (1) и на $1{,}7\cdot10^{-4}$ М растворе хлорида кобальта (2), 3 – спектр $1{,}5\cdot10^{-4}$ М раствора Co(III) – ЭДТА.

Как показали исследования, оптимальные условия, выбранные на образцах кобальтитов, отличаются от условий определения Co(II) в чистых растворах $CoCl_2$. Из рис. 3 видно, что оптимальный интервал pH при анализе образцов равен 3,50–3,75, увеличение светопоглощения в более кислой среде можно объяснить снижением устойчивости комплексоната Co(III) и его частичным восстановлением. Концентрация ЭДТА при анализе кобальтитов должна быть выше, так как часть его расходуется на взаимодействие с РЗЭ и Co(III). Экспериментально установлено также, что для получения правильных результатов следует соблюдать постоянным соотношение концентраций ЭДТА:МФК = 3–4, так как при большом избытке ЭДТА может взаимодействовать с Mo(VI).

Таблица 1. Характеристика спектрофотометрических методов определения Co различной степени окисления в кобальтитах РЗЭ.

Определ. элемент	Реагент	λ_{max}, нм	pH	Диапазон измеряемых концентраций	Уравнения градуировочных графиков	Коэфф. корреляции
$Co_{общ.}$	*о*-фенантролин	510	3,5	1 – 10 мкг/мл	A = 0,0971 c **	0,9999
Co(III,IV)	метиловый красный*	540	1,8	$(5,0\text{-}5,6)\cdot10^{-5}$ моль/л	$\Delta A=7,004\cdot10^{4}$ c-3,505	0,9995
Co(II)	молибдофосфорная кислота*	670	3,6	10 – 24 мкг/мл	ΔA=0.0271 c - 0.268	0,9997

* – дифференциальная спектрофотометрия,
** – величина свободного члена незначима.

Таблица 2. Результаты проверки разработанных методик на образцах кобальтитов методом варьирования навесок (n = 3–5, p = 0,95).

Образец	Определяемый ион	Реагент	Навеска, мг.	Найдено, %	s_r
$Er_{0,25}Sr_{0,75}CoO_{3-\delta}$	$Co_{общ}$	*о*-фенантролин	10 20 30	26,2 ± 0,3 26,3 ± 0,2 26,3 ± 0,2	0,011 0,008 0,007
$Ho_{0,25}Sr_{0,75}CoO_{3-\delta}$	$Co_{общ}$	*о*-фенантролин	10 20 30	26,6 ± 0,1 26,5 ± 0,3 26,5 ± 0,4	0,002 0,005 0,006
$Er_{0,65}Sr_{0,35}CoO_{3-\delta}$	Co(III)+2Co(IV)	индигокармин	7 9 11	9,1 ± 0,5 9,1 ± 0,4 9,1 ± 0,4	0,03 0,05 0,03
$Ho_{0,75}Ca_{0,35}CoO_{3-\delta}$	Co(III)+2Co(IV)	индигокармин	10 15	3,5 ± 0,3 3,6 ± 0,3	0,03 0,04
$Er_{0,05}Sr_{0,75}CoO_{3-\delta}$	Co(II)	МФК	8 9 10	6,0 ± 0,2 6,1 ± 0,1 5,8 ± 0,2	0,03 0,02 0,03
$Er_{0,25}Sr_{0,75}CoO_{3-\delta}$	Co(II)	МФК	8 9 10	7,0 ± 0,4 6,8 ± 0,3 6,7 ± 0,3	0,03 0,04 0,02

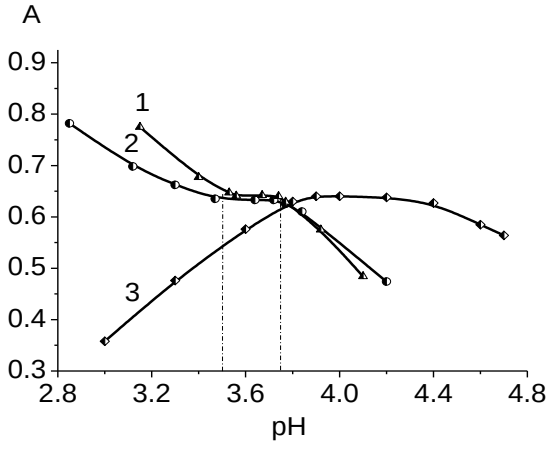


Рис. 3. Зависимость светопоглощения растворов молибдофосфорной сини от pH, полученная: 1–на образце кобальтита $Ho_{0.25}Sr_{0.75}CoO_{3-\delta}$, 2 – на образце $Er_{0.05}Sr_{0.95}CoO_{3-\delta}$, 3 – на $2\cdot10^{-4}$ М растворе $CoCl_2$.

По результатам проведенных исследований был разработан ряд методик для определения катионного состава кобальтитов редкоземельных элементов, легированных щелочноземельными элементами. Характеристика спектрофотометрических методов определения кобальта различных степеней окисления приведена в табл. 1. Правильность разработанных методик проверяли способом варьирования навесок (табл. 2). Результаты проверки свидетельствуют об отсутствии значимых систематических погрешностей.

По разработанным методикам было проанализировано более 30 образцов кобальтитов. Рассчитаны процентное содержание ионов РЗЭ, ЩЗЭ, Co(II), Co(III) и Co(IV), их стехиометрические индексы в формуле кобальтита и кислородный индекс **(**табл. 3). Исследования показали, что варьируя валентное и спиновое состояние ионов кобальта при помощи легирования образцов щелочноземельными элементами,

© О.В.Гайдук, Р.П.Панталер

можно изменять физические, а значит и функциональные, свойства материала.

Обнаружена корреляция между величиной проводимости и содержанием Co(IV) в образцах гольмиевых и эрбиевых кобальтитов, легированных стронцием, что позволило сделать вывод о перспективности использования таких образцов в качестве термоэлектрических преобразователей [14].

Таблица 3. Результаты определения стехиометрического состава кобальтитов

Образец	Содержание в образце, %						Стехиометрические индексы					
	РЗЭ	ЩЗЭ	$Co_{общ.}$	Co^{2+}	Co^{3+}	Co^{4+}	РЗЭ	ЩЗЭ	Co^{2+}	Co^{3+}	Co^{4+}	O^{2-}
$Ho_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$	9,0	35,8	27,7	6,4	1,9	19,4	0,12	0,87	0,23	0,07	0,70	2,79
	17,2	31,0	26,9	6,6	7,2	13,3	0,23	0,77	0,24	0,26	0,50	2,74
	44,8	11,3	23,0	15,2	2,2	5,6	0,70	0,31	0,66	0,09	0,24	2,65
	51,6	7,6	23,8	15,9	6,2	1,7	0,78	0,22	0,67	0,26	0,07	2,59
	56,1	4,1	22,7	17,1	4,5	1,1	0,88	0,12	0,75	0,20	0,05	2,59
$Ho_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$	50,9	4,6	24,9	22,9	1.8	0,2	0,73	0,27	0,92	0,07	0,01	2,41
$Er_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$	46,7	11,0	23,9	16,5	4,2	3,2	0,69	0,31	0,69	0,17	0,14	2,57
	56,1	4,4	22,7	19,4	1,8	1,5	0,87	0,13	0,85	0,08	0,07	2,54
$Er_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$	51,7	6,8	25,5	22,5	2,1	0,9	0,71	0,29	0,88	0,08	0,04	2,54
	54,1	4,7	24,7	22,0	2,4	0,3	0,77	0,23	0,89	0,10	0,01	2,50

ЛИТЕРАТУРА

1. Khirnyi V.F., Kozlovskii A.A., Semenov A.V., Puzikov V.M. The spin states of cobalt ions and termo-e.m.f. in erbium and holmium cobaltites. // Functional Materials. – 2009. 16, № 2 .– P. 150–154.

2. Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Ерёмин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах. // Успехи физ. наук. – 2009. – 179, № 8. – С. 837–860.

3. Vydra F., Přibil R. New redox systems. – II. Oxidation of $cobalt^{II}$ with $iron^{III}$ chloride in 1:10-phenanthroline solutions // Talanta. – 1960. – 5. – P. 44–52.

4. Гайдук О.В., Панталер Р.П. Количественная оценка общего содержания кобальта в кобальтитах // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – 75, №.3. – С. 14–15.

5. Турьян Я И. Окислительно-восстановительные потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 234 с.

6. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Дифференциально-спектрофотометрическое определение Co(III) метиловым красным. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – 74, № 7. – С. 22–24.

7. Индикаторы. / Под ред. Э. Бишопа: В 2 т. – М.: Мир, 1976. – Т. 2. – 445 с.

8. Коренман И.М. / Новые титриметрические методы. – М.: Химия, 1983. – 173 с.

9. Гайдук О.В., Панталер Р.П. Быстрый метод определения кобальта (III,IV) индигокармином // Аналитика и контроль. – 2010. – 14, № 1. – С. 25–28.

10. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965. 260 с.

11. Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С., Ананьевская М.П., Замараев В.П. Аналитическая химия фосфора. – М.: Наука, 1974. 219 с.

12. Гайдук О.В., Панталер Р.П. Молибдофосфорная кислота как реагент для определения кобальта (II) // Аналитика и контроль. – 2009. – 13, № 1. – С. 40–43.

13. Алимарин И.П., Семеновская Е.Н., Басова Е.М. // Журн. аналит. химии. – 1981. – 36, вып. 12. – С. 2435–2456.

14. Хирный В.Ф., Козловский А.А., Цзян Ю.Н., Шевченко О.Г., Пузиков В.М., Семенов А.В., Гайдук О.В. Влияние спинового состояния ионов Co на термо-эдс соединений $Ho_x(Er_x)Sr_{1-x}(Ca_{1-x})CoO_{3-\delta}$ // Нові технології. Науковий вісник Кременчуцького ун-ту. – 2008. – 19,№ 1, с.11–13.