

LA-V

VIII

Ln - V - O

1968.

авс

viii 3619

Арбитр Э.А., Серебрянников В.В.

Тр. Томского ун-та, 1968, 192, 40-43.

Изучение некоторых кристаллохимических свойств ванадатов редкоземельных элементов и изотопов.

РХ, 1970, 95597.

© МЛ 6

1968

LaVO₃
LaNbO₃

15 Б476. Рентгенографическое исследование ванадата и ниобита лантана. Sieler Joachim, Kressner Brigitte, Holzappel Heinz. Röntgenographische Untersuchungen an Lanthanvanadat (III) und Lanthannioibat (III). «Z. Chem.», 1968, 8, № 1, 33 (нем.)

Нагреванием смеси окислов La₂O₃ и V₂O₅ и La₂O₃, NbO и NbO₂ в вакууме при т-ре 1100—1400° получены и рентгенографически исследованы (метод порошка) соединения LaVO₃ (I) и LaNbO₃ (II). Параметры решетки: I тетрагон., a 5,554, c 7,85 Å (искаженный структурный тип перовскита); II кубич., a 4,02. Приведены результаты расшифровки рентгенограммы порошка II.

С. В. Рыкова

x. 1968. 15

15

1968

La VO₄

18 Б834. Дифференциальный термический анализ окислов ванадия и ванадатов лантана. Sieler Joachim, Kressner Brigitte, Holzapfel Heinz. Differentialthermoanalyse von Vanadinoxiden und Lanthanvanadaten. «Z. Chem.», 1968, 8, № 1, 32—33 (нем.)

Исследовано поведение V_2O_5 и $LaVO_4$ при нагревании в атмосфере различных газов с последующим определением состава [титрованием 0,05н. р-ром $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$] и рентгенографич. определением структуры промежуточных и конечных продуктов. При нагревании V_2O_5 (скорость 5 град/мин) в атмосфере H_2 на кривой ДТА при 540° наблюдается пик, обусловленный экзотермич. эффектом восстановления V_2O_5 до V_2O_3 . Восстановление $LaVO_4$ до $LaVO_3$ происходит сравнительно медленно при $600-950^\circ$, причем скорость восстановления зависит от

Kp

X. 1968. 18

скорости потока H_2 . На воздухе процесс окисления V_2O_3 и LaVO_3 протекает одинаково для обоих соединений. Окисление LaVO_3 протекает без образования промежуточных продуктов с резким экзотермич. эффектом окисления при 470° , в случае V_2O_3 — при 420° . На кривой ДТА окисления LaVO_3 небольшой экзотермич. эффект наблюдается также при 325° (высота пика в 17 раз меньше, чем при 470°). Термогравиметрич. анализ показал, что при $>200^\circ$ происходит хемосорбция O_2 на поверхности кристаллов, более характерная для LaVO_3 , чем для V_2O_3 . Этот эффект усиливается в потоке O_2 (при 380° в течение 3 мин. происходит почти полное окисление до V_2O_5 и LaVO_4 соответственно).

Н. С. Радионова

$\ln(XO_n)$, $X = P, As, V$

VIII 3451

1969

Hintzmann W., Müller-Vogt G.

J. Crystal Growth, 1969, 5, 274-278.

Crystal growth and lattice ~~key~~ parameters of rare-earth doped yttrium phosphat, arsenate and vanadate prepared by the oscillating temperature flux technique.
PX, 15617 (1970). $\textcircled{\Phi}$ U.

VIII

$\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$

IVIII 3846

1969.

авс

Заречнюк О.С., Змес-Мисенко О.И.

Вісник Львівськ. ун-ту. Сер. хім., 1969, вип. II,
II-13.

Рентгеноструктурне дослідження еле-
ми лантан-вакадій-алюміній в області
0-33 ат. % Лантану.

ЕОТ: О.П.

РХ, 1969, 18Б752.

⊕

ИВИ

2104 (красн. сукт.) 8 1971

Баца Е.Г., Аumonino P.Г., VIII 5208

Z. anorg. und allg. Chem.,
1971, 383, N2, 220-225 (нем.)

или Xanthoxorthovanadat.

Рис. Рис., 1972, 3D 708 6

1973

VIII

ВФ-5812-VIII

LaVO₃

Д) 3 Б782. Калориметрическое исследование фазового превращения в ортованадате лантана. Базуев Г. В., Борухович А. С., Швейкин Г. П. В сб. «Шестая Всес. конф. по калориметрии, 1973. Расшир. тезисы докл.» Тбилиси, «Мецниереба», 1973, 423—427

фазовое
превращ.

В интервале т-р 51—300° К калориметрич. и рентгенографич. методами исследован LaVO₃ (I). I синтезирован восстановлением LaVO₄ в токе очищенного H₂. Определены параметры тетрагон. элементарной ячейки: $a_{\text{тетр}} = 5,547$ и $c_{\text{тетр}} = 7,851$ А. На кривой зависимости $C_p(T)$ обнаружены две λ -точки: $T_N = 133,40 \pm 0,05$ и $T_N = 135,70 \pm 0,05^\circ \text{K}$. Авторы предполагают, что T_N отвечает т-ре антиферромагнитного упорядочения в I, а T_{N_1} соответствует магнитострикц. эффекту, приводящему к структурному переходу. Оба превращения относятся к магнитным фазовым переходам 2-го рода. С помощью приближения $C_p \sim aT^{3/2}$ ($a = 5,65 \cdot 10^2$ дж/моль·град^{5/2}) зависимость $C_p(T)$ экстраполирована к 0° К и рассчитаны $H^0_{298} - H^0_0 = 23,165 \pm 0,232$ кдж/моль и

Х. 1974 №3

$S^0(298^\circ \text{ K}) = 146,9 \pm 1,5$ дж/моль·град. Оценены термодинамич. параметры спин-упорядоченного состояния I. Считая, что при $T > T_N$ $C_p = C_{\text{магн.}} + C_{\text{реш.}} = \alpha(T - T_N)^{-2} + \beta(T) \cdot T^3$ и пренебрегая возможной разницей энергий крист. решеток до и после перехода, авторы нашли $\alpha = 1,5 \cdot 10^3$ дж·град/моль, $\beta(T) = \text{const} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ дж/моль·град⁴ (для $140 \leq T \leq 150^\circ \text{ K}$). Т. обр. $C_{\text{реш.}}$ I описывается до $\sim 150^\circ \text{ K}$ законом Дебая ($C_{\text{реш.}} = 2,5 \cdot 10^{-5} T^3$, при $\theta_D = 735 \pm 10^\circ \text{ K}$). Магнитный вклад в теплоемкость

I при $T < T_N$ определяли как разность $C_p - C_{\text{реш.}}$. Полученная кривая $C_{\text{магн.}}(T)$ имеет характерный для фазовых переходов 2-го рода λ -образный вид. Интегрированием зависимости $C_{\text{магн.}}(T)$ рассчитана магнитная энергия и энтропия I, равные, соотв., $3,552 \pm 0,032$ кдж/моль и $45,14 \pm 0,24$ дж/моль·град.

Л. Журавлева

LaVO₃

VIII-5703

1973

D 97667q Heat capacity and magnetic phase transition in Lanthanum orthovanadate. Borukhovich, A. S.; Bazuev, G. V.; Shveikin, G. P. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 1973, 15(7), 2203-5 (Russ). Heat capacity was measured of LaVO₃ at $0.38 \leq T/T_N \leq 2.2$ including the point of magnetic disordering $T_N = 133.70^\circ\text{K}$. The dependence of heat capacity on temp. shows the presence of 2 λ -points close to T_N . This can be due to the magnetostrictional effect accompanying antiferromagnetic disordering.

A. Libackyi

(T_N ; C_p)

C.17.1973 EN 16

1973

5045-5403
VIIILaVO₃

24 Б918. Теплоемкость и магнитный фазовый переход в LaVO₃. Борухович А. С., Базуев Г. В., Швейкин Г. П. «Физ. твердого тела», 1973, 15, № 7, 2203—2205

Измерена теплоемкость C_p ортованадита лантана LaVO₃ в области т-р $0,38 \leq T/T_{N_2} \leq 2,2$, включающей точку магнитного разупорядочения, к-рая по данным выполненного исследования оказалась равной $T_{N_2} = 133,70^\circ \text{ К}$. Полученные результаты представлены на графике. Характерной особенностью зависимости $C_p(T)$ для LaVO₃ является наличие двух λ -точек, разделенных т-рным интервалом $\Delta T \simeq 2,3^\circ \text{ К}$. Анализ низкот-рной теплоемкости показывает, что в области т-р вплоть до $0,75 T_{N_1}$ она хорошо описывается законом Блоха $C_p = aT^{3/2}$. Следовательно, 1-ое превращение, происходящее при $T_{N_1} = 133,40 \pm 0,05^\circ \text{ К}$, относится к магнитному фазовому переходу 2-го рода и T_{N_1} является точкой Нееля, характеризующей переход LaVO₃ из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Пред-

Cp;

T₁; T₂-T₀

x. 1973

N 24

положено, что 2-е превращение, наблюдаемое при $T_{N_2} = 135,70 \pm 0,05^\circ \text{ K}$, отражает кристаллографич. переход, происходящий с изменением симметрии решетки и являющийся фазовым переходом 2-го рода. Рассчитаны энтальпия $H_{298^\circ \text{ K}}^\circ = 23,165 \pm 0,232 \text{ кдж/моль}$ и энтропия $S_{298^\circ \text{ K}}^\circ = 146,9 \pm 1,5 \text{ дж/моль} \cdot \text{град.}$ А. М.

LaVO_4

1973

15 В4. Диморфный ортованадат лантана.
Ropp R. C., Carroll B. Dimorphic lanthanum orthovanadate. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1973, 35, № 4, 1153—1157 (англ.)

(T_{tz})
Добавлением NH_4OH к водн. р-ру, содержащему ионы La^{3+} , VO^{2+} и Cl^- , в присутствии H_2O_2 для окисления ванадия получена тетрагон. (структурный тип циркона) модификация LaVO_4 (I). Параметры решетки I a 7,441, c 6,50А. При нагревании до 200—300° I переходит в монокл. (структурный тип монацита) модификацию с параметрами решетки a 7,01, b 7,24, c 6,70А, β 104°56'. На основе анализа зависимости радиуса $\text{Ln}^{3+}-\text{X}^{5+}$, где $\text{Ln}=\text{PЗЭ}$, $\text{X}=\text{Эл-т 5 группы}$, для соединений LnXO_4 , характеризующихся диморфизмом, предсказано, что PmAsO_4 также должен быть диморфен.

М. Б. Варфоломеев

Х. 1973 N15

V-Sc, V-Y, V-Pz, V-Nd, V-Ho, 1973
V-La, V-Ce, V-Sm, V-Gd, V-Er, XVIII 128
Nb-Sc, Nb-La, Nb-Ce, Nb-Sm, Pb-La,
Pb-Sm (физ. групп., Т+2).

Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В.,
Редкозем. мет., сплавы и соедин.
материалы 7²⁰ совет. 1972 (публ. 1973)
310-16.

1.

(см. на обороте) 7²⁰
АЛ (СФ)

18

С.А. 1974. 81 Nb. 30331 v

La VO₃

1973
Zubkov V. G.

(Tr)

Tr. Mezhdunar Konf
etiagn. 1973 (Pub 1974)
5, 265-9 (russ)

(cu VO₃; I

LaVO₃

VIII - 5894

1973

47120k Magnetic structure of lanthanum orthovanadate

(LaVO₃). Zubkov, V. G.; Bazuev, G. V.; Perelyaev, V. A.; Shveikin, G. P. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 1973, 15(5), 1610-12 (Russ). A neutron diffraction and magnetic investigation was carried out on LaVO₃. The magnetic susceptibility was measured by the Faraday method at 77-650°K. In the entire temp. range the magnetic susceptibility obeys the Curie-Weiss law except in the region of the Neel point $T_N = 144^\circ\text{K}$. The effective magnetic moment of V³⁺ is 3.8 μB . Neutron diffraction shows that the magnetic superstructure reflections are (100) and (102). This is caused by the fact that V³⁺ magnetic moments are located antiferromagnetically in the planes (001) and (002) and ferromagnetically in the planes (010) and (020). The temp. of magnetic ordering is $140 \pm 2^\circ\text{K}$.

A. Libackyj

Neel

C. A. 1973. 79N8

40701.7823

ИТУ, Гл, X, Ф

$LaVO_3(TiO_2)_{0.12}$ 01

1974

XVIII 19

Электрические и магнитные свойства перов-
скитов TiO_3 , YVO_3 и $LaVO_3$. Базуев Г.Б.
Переляев В. А., Швейкин Г.П. "Изв. АН
СССР. Неорган. материалы", 1974, 10, № 6,
1066-1070.

5(9)

0139

I2I I24

1 3 1

ВИНИТИ

ВФР-219-XVIII

1974

 LaVO_3 $(T+2)$

х. 1975. №

6 Б802. Кристаллографические, магнитные и электрические свойства ортованадата лантана LaVO_3 . Dougi-
er P., Hagenmuller P. Propriétés cristallographiques,
magnetiques, et electriques de l'orthovanadite de
lanthane LaVO_3 . «J. Solid State Chem.», 1974, 11, № 3,
177—183 (франц.)

Проведены рентгеновские исследования LaVO_3 (I),
измерены магнитная проницаемость, электропроводность
и термо-э. д. с. в интервале t -р 77—700°K на двух ти-
пах препаратов I: в виде порошков, полученных р-цией
в тв. фазе между полуторными окислами лантана и
ванадия при длительной термич. обработке, а также в
виде небольших монокристаллов, выращенных по Чох-
ральскому из расплава окислов лантана и ванадия. Со-
став I подтвержден хим. анализом. Показано, что I име-
ет структуру типа перовскита; при 139°K обнаружен
переход высокот-ной кубич. формы I в низкот-рную
тетрагон. Отмечено, что электропроводность прессован-
ных образцов и монокристаллов различается мало.

З. С. Медведева

LaVO_3

термогум.

св-ва

1978

Borukhovich A.S., et al

Fiž. Tverd. Tela

(Leningrad) 1978,

20(6), 1816-21



(см. CeVO_3 ; I)

~~LaVO₄~~

Энгрову $\delta = 35,2 \pm 0,5$

(Орму) а ле ТКВ до LaVO₄ (к, рен.)
нрмал!

$$H_{\text{гас}} - H_0 = 5520 \pm 60$$

$$\delta_{\text{гас}} = 35,2 \pm 0,5$$

$$C_{\text{гас}} = 29,6 \pm 0,03$$



LaVO₃

XVIII-87

1974

6 E1006. Магнитная теплоемкость ортованадата лантана. Борухович А. С., Базуев Т. В. «Физ. твердого тела», 1974, 16, № 1, 273—276

Методом высокотемпературного разложения выполнено разделение измеренной в области t -р 50—300° К теплоемкости антиферромагнетика LaVO_3 (I) на магн. и решеточную составляющие. Соединение характеризуется наличием на кривой $C_p(T)$ двух последовательных λ -точек при $T_{N1}=133,40^\circ \text{ К}$ и $T_{N2}=135,70^\circ \text{ К}$. Если T_{N2} представляет собой, по-видимому, t -ру антиферромагн. упорядочения ионов V^{3+} , то T_{N1} обусловлена, скорее всего, магнитострикционным эффектом, приводящим к структурному переходу. Найдено, что закон Блоха для

ф. 1974 № 6

магн. теплоемкости I удовлетворительно выполняется лишь до $0,22 T_{N1}$. Рассчитанные магн. характеристики таковы: магн. энергия (энтальпия) $H_M = (3,552 \pm \pm 0,032)$ кдж/моль, энтропия $S_M = (45,14 \pm 0,24)$ дж/моль·град, что составляет 15,3 и 30,7%, соответственно, от их значений при 298°K . Проведена оценка обменных параметров I в спин-упорядоченном состоянии, из результатов которой следует, что косвенный обмен V—O—V как для ближайших магн. ионов, так и для следующих за ними приводит к антиферромагнетизму.

Автореферат

19/10

2 Б926. Устойчивость перовскитной фазы LaBO_3 ($\text{B}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в восстановительной атмосфере. 1. Экспериментальные результаты. Nakamura Tetsuro, Petzow G., Gauckler L. J. Stability of the perovskite phase LaBO_3 ($\text{B}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in reducing atmosphere. I. Experimental results. «Mater. Res. Bull.», 1979, 14, № 5, 649—659 (англ.)

С помощью ТГА и дифрактометрии изучена термич. устойчивость перовскитных фаз LaBO_3 ($\text{B}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) при 1000° в восстановительной атмосфере (смеси CO_2+H_2 , O_2+CO_2 или O_2+Ar) при давл. 1 бар с контролируемым давл. кислорода. LaCrO_3 (I), LaMnO_3 (II), LaFeO_3 (III) и LaCoO_3 (IV) приготовлены из порошков La_2O_3 , Cr_2O_3 , $\text{MnCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 и Co_3O_4 при нагревании в течение нескольких час. при t -ре 900° . Гомогенизация образцов заключалась в последующем истирании, прессовании в таблетки и нагреве на воздухе при 1200° в течение 12—24 час. LaVO_3 (V)

пол.
ан'

LaVO_3
 LaCrO_3
 LaMnO_3
 LaFeO_3
 LaCoO_3
 LaNiO_3
 (ав, дн, дс)
 2.10.80.112

был получен из La_2O_3 и V_2O_5 при 1200° в течение 12 час. в среде $\text{CO}_2\text{—H}_2$ ($P_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ бар). LaNiO_3 (VI) получен нагреванием смеси $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ и NiO при 1000° в течение 34 час. в чистом кислороде ($P_{\text{O}_2} = 1$ бар). Приведены константы решетки полученных фаз: V — тетрагон., a 0,5547 (2); b 0,5547 (2); c 0,7840 (3) нм; I — орторомбич., a 0,5478 (1); b 0,5511 (1); c 0,7752 (2); II — орторомбич., a 0,5535 (2); b 0,5743 (2); c 0,7693 (3); III — орторомбич., a 0,5554 (2); b 0,5565 (2); c 0,7855 (3); IV — ромбоэдрич., a 0,5376 (1); α $60^\circ 48'$ (1'); VI — ромбоэдрич., a 0,5394 (1); α $60^\circ 51'$ (1'). Разл. перовскитных фаз происходит по разным механизмам: V окисляется с образованием V^{5+} , II разлагается на La_2O_3 и MnO , III — La_2O_3 и Fe , IV — La_2CoO_4 и CoO , VI — La_2NiO_4 и NiO . Все в-ва при разл. выделяют кислород. Из величины P_{O_2} рассчитаны термодинамич. константы для р-ций разл.: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

Л. Г. Титов

$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$

1979

✓92: 83403g Physicochemical study of interaction in the lanthanum oxide-boron oxide-vanadium pentoxide pseudobinary system. Rza-Zade, P. F.; Muganlinskaya, G. M.; Akhmedova, D. A. (Inst. Neorg. Fiz. Khim., Baku, USSR). *Azerb. Khim. Zh.* 1979, (3), 106-10 (Russ). Microhardness, DTA, IR spectral, microstructural, and x-ray phase anal. data were used to construct the $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ phase diagram. A region of solid solns. occurs on the V_2O_5 side. The previously reported ternary compd. $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (incongruently melting) is not shown on the phase diagram.

разоб.
групп.

CA 1980 92 N10

LnVO_4

(T_m)

1980
6 Б911. Равновесия в двойных системах оксид ванадия (V) — оксид гольмия и эрбия. Рыкова Г. А., Усталова О. Н., Скориков В. М., Тананасев И. В. «Ж. неорганич. химии», 1980, 25, № 12, 3378—3381

Методом ДТА, рентгенофазового, хим. анализов и ИК спектроскопии исследованы фазовые равновесия в двойных системах оксид ванадия(5+) — оксид гольмия и эрбия во всем интервале т-р и конц-ий. В каждой из систем образуются два соединения: конгруэнтно плавящийся при 1670 и 1680° ортованадат LnVO_4 и инконгруэнтно плавящийся при 1800 и 1880° соотв. и существующий в двух полиморфных модификациях оксидованадат гольмия и эрбия состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Ln}_2\text{O}_3$. Резюме

Х. 1284. N6

1980

LaVO₃

92: 138930j Successive phase transitions in lanthanum orthovanadite (LaVO₃). Zubkov, V. G.; Bazuev, G. V.; Shveikin, G. P. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Kristallografiya* 1980, 25(1), 180-1 (Russ). The phase transitions in LaVO₃ from room temp. to 1400 K were studied by x-ray diffraction. At room temp the crystals are cubic with a 7.851(3) Å. At 1113 ± 5 K, they transform to orthorhombic and at 1280 ± 10 K they transform to simple cubic structures.

(Tr)

C.A. 1980.92, 11/6

1980

LaVO₃

Д 6 E737. Последовательные фазовые переходы в LaVO₃. Зубков В. Г., Базуев Г. В., Швейкин Г. П. «Кристаллография», 1980, 25, № 1, 180—181

С целью изучения структурных изменений при высокотемпературных фазовых переходах в LaVO₃ (I) принято его рентгенографич. исследование в интервале т-р от комнатной до 1400° К. При комн. т-ре I имеет кубич. перовскитоподобную ячейку с удвоенным параметром ($a=7,851 \text{ \AA}$). Параметр a возрастает до т-ры $1113 \pm 5^\circ \text{ К}$, выше которой наблюдается трансформация удвоенной кубич. ячейки в ромбоэдрическую. При $1280 \pm \pm 10^\circ \text{ К}$ наблюдается переход к неискаженной кубич. структуре типа перовскита с пр. гр. $R\bar{3}m$ и параметром $a=3,950 \text{ \AA}$. Природа высокотемпературных фазовых переходов в I связана с неустойчивостью кристаллич. структуры типа перовскита к нормальным колебаниям решетки, отвечающим точке R зоны Бриллюэна. Конденсация (обращение в нуль) частоты таких колебаний приводит к превращению II рода, характеризующемуся в структуре перовскита взаимным разворотом октаэдров VO₆.

С. Ю. Стефанович

T_{TC}

ср 1980 № 6

LaVO_3

фазовые
переходы

1980

12 Б897. Последовательные фазовые переходы в LaVO_3 . Зубков В. Г., Базуев Г. В., Швейкин Г. П. «Кристаллография», 1980, 25, № 1, 180—181
С помощью приставки ГПВТ-1500 к дифрактометру ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при т-рах от комн. до 1373 К исследованы рентгенометрич. характеристики $\text{LaVO}_{3,010}$. Показано, что при комн. т-ре это в-во имеет куб. крист. решетку с параметром $7,851 \pm 0,003$ А. Параметр увеличивается с ростом т-ры и при 1103 К составляет 7,190 А. При 1113 ± 5 К происходит трансформация куб. решетки в ромбоэдр., к-рая при 1273 К по величине октаэдрич. напряжения ($-0,018$) и полярного угла растяжения ($7,48^\circ$) относится к пр. гр. $R\bar{3}c$. При т-рах ~ 1280 К имеется второй переход, к простой куб. решетке типа перовскита с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ и параметром $3,950 \pm 0,003$ А. Предполагается, что оба фазовых перехода относятся к переходам 2-го рода. Э. Г. Раков

2.1980. N12

LaVO₄

Ommuck 10286

1980

44f 93: 193053w Determination of the heats of formation of certain rare earth orthovanadates by differential thermal analysis. Zielinski, S.; Skupin, W. (Inst. Chim., Univ. Poznan, Grundwaldzka, Pol.). *J. Therm. Anal.* 1980, 19(1), 61-7 (Fr). The heats of formation of LnVO₄-type salts (where Ln = Y, La, Sm, Nd, Gd, and Dy) were detd. by thermal anal. of the reactions of melts of stable lanthanides and V₂O₅ in a 1:1 mol ratio. Heats of formation of LnVO₄-type-salts can be detd. by using non-stoichiometric mixts. of the substrates as well. With the aid of DTA, the apparent activation energies of the syntheses of the orthovanadates of these lanthanides were calcd.

(+5) ☒

C.A. 1980, 93 N 20

Оттиск 10286

1980

4 Б861. Определение энтальпий образования орто-ванадатов некоторых редкоземельных элементов методом дифференциально-термического анализа. Zie-
liński S., Skupin W. Determination des chaleurs
de formation des orthovanadates de certains éléments
des terres rares par la méthode d'analyse thermique
différentielle. «J. Therm. Anal.», 1980, 19, № 1, 61—67
(франц.; рез. англ., нем., рус.)

Энтальпии образования тв. ортованадатов РЗЭ со-
става LnVO_4 [$\text{Ln}=\text{La}$ (I), Nd (II), Sm (III), Gd (IV),
 Dy (V) и Y (VI)] определены методом ДТА по эн-
тальпиям р-ции $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{LnVO}_4$ (1). Кривые
ДТА снимались на дериватографе MOM при скорости
нагрева 6 град/мин в интервале 20—1200°. На
термограммах максимумы экзотермич. пиков образова-
ния I—VI наблюдались при 690, 690, 707,5, 705, 710 и
705° соотв. Рентгенофазовый анализ продуктов р-ции
(1) показал, что стехиометрич. смеси дают только

LaVO_4

NdVO_4

SmVO_4

GdVO_4

DyVO_4

YVO_4

(ΔHf)

(+5) 18

2.1981.114

LnVO_4 , при избытке окисла $\text{P}\ddot{\text{Z}}\ddot{\text{E}}$ образуются соединения $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ($n=4, 5, 6$) и при избытке V_2O_5 получается смесь LnVO_4 с V_2O_5 . Отмечено, что т-ры образования I—VI близки к т-ре плавления V_2O_5 . Энтальпии процесса (1) составили: —31,78, —40,16, —37,47, —46,27, —39,03 и —31,02 ккал/моль для I—VI соотв. С использованием справочных данных об энтальпиях образования и теплостемкостях реагентов вычислены энтальпии образования I—VI при 298 К, равные —416,52, —422,58, —422,14, —426,54, —428,87 и —429,72 ккал/моль соответственно. П. М. Чукуров

1981

 LnVO_3Cl

2 ВЗ. Синтез и изучение оксогалогенованадатов редкоземельных элементов. Молодкин А. К., Богатов Ю. Э., Курилкин В. В., Москаленко В. И. «12-й Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 1». М., 1981, 78

Спеканием оксида ванадия (3+) с соотв-щим хлоридом РЗЭ в вакууме при 1500°C и продолжительности спекания 20—100 час. синтезированы оксованадаты РЗЭ. Установлено, что в атмосфере O_2 процесс окисления начинается выше 700°C , причем т-ра окисления возрастает с увеличением порядкового номера РЗЭ. Взаимодействие оксованадатов РЗЭ с хлором протекает в интервале $400\text{—}550^\circ\text{C}$ и характеризуется сильным экзотермич. эффектом. Образующиеся оксованадаты РЗЭ отвечают ф-ле LnVO_3Cl , кристаллизуются в структурном типе циркона и имеют параметры крист. решеток, близкие к значениям для соотв-щих оксованада-

синтез,
кристал.
структура

X. 1982, 19B, N2.

тов (5+). Процесс бромирования оксованадатов (3+) протекает при t -рах, близких к t -рам взаимодействия их с кислородом. Образующиеся оксобромванадаты имеют состав $LnVO_3Br$ и также кристаллизуются в структурном типе циркона. По резюме

1981

 LnVO_4 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Ln}_2\text{O}_3$ T_m

3 Б1217. Системы оксид ванадия (V) — оксид диспрозия (Тулия). Рыкова Г. А., Усталова О. Н., Скориков В. М., Тананаев И. В. «Ж. неорг. химии», 1981, 26, № 11, 3084—3088

Методами ДТА, рентгенофазового, хим. анализов и инфракрасной спектроскопии исследованы фазовые равновесия в двойных системах оксид ванадия (5+) — оксид диспрозия и тулия во всем интервале т-р и конц. В каждой из систем образуются два соединения: конгруэнтно плавящийся при 1670 и 1800°С ортованадат LnVO_4 и инконгруэнтно плавящийся при 1830 и 1900°С соотв. и существующий в двух полиморфных модификациях оксиванадат диспрозия и тулия состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Ln}_2\text{O}_3$. Резюме

(11) □



X. 1982, 19, №3.

LaVO_3

1982

17 Б781. Фазовые равновесные соотношения в си-

стеме $\text{V}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3$. Guha J. P., Gaberšček S., Kolar D. Phase equilibrium relations in the $\text{V}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3$ system. «J. Mater. Sci.», 1982, 17, № 3, 803—807 (англ.)

С помощью дифрактометрии и металлографич. исследований изучены фазовые соотношения в системе V_2O_3 (I) — La_2O_3 (II). Исходный I получен термич. разл. метаванадата аммония при 500°C с последующим восстановлением водородом при 1000°C в течение 10 ч. Исходный II был 99,99% чистоты. Образцы в системе I—II были приготовлены аргоннодуговой плавкой с предв. прокалкой прессованных образцов в течение длительного времени. Представлена фазовая диаграмма системы I—II. В системе образуется одно двойное соединение LaVO_3 (III), к-рое образует эвтектику с I при 19 мол.% II с т. пл. 1750°C и с II при 75 мол.% II с т. пл. 1765°C . III плавится конгруэнтно при т-ре 2080°C (по лит. данным). В системе не отмечено значит. примости в тв. состоянии.

Л. Г. Титов

Х. 1982, 19, № 17.

T_m

$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$

1982

97: 45141r Phase diagram of the lanthanum(dysprosium) oxide-vanadium(III) oxide system. Molodkin, A. K.; Belan, V. N.; Bogatov, Yu. E.; Moskalenko, V. I. (Univ. Druzhby Nar., Moscow, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1982, 27(4), 1033-6 (Russ). The phase diagrams were constructed from chem. anal., DTA, and x-ray phase anal. data. The compds. $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, and $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ congruently m. 2240, 2190, and 2100°, resp. Eutectics occur at La_2O_3 18, 63, 85 mol% and 1890, 2180, 1925° and at Dy_2O_3 18, 81 mol% and 1800, 1900°, resp.

T_m ;

(H) $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$

C.A. 1982, 97, 46 ●

1982



15 Б724. Диаграммы плавкости систем оксид лантана (диспрозия) — оксид ванадия (III). Молодкин А. К., Белан В. Н., Богатов Ю. Э., Москаленко В. И. «Ж. неорганич. химии», 1982, 27, № 4, 1033—1036

Изучены диаграммы плавкости систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3$ (2). Установлено, что в системе (1) образуются два соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, плавящиеся конгруэнтно при 2240 и 2190°С соотв. В системе (2) образуется одно соединение состава $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Резюме.

$$T_m$$

Х. 1982, 19, № 15.

LaVO₃

1982

3 Б410. Исследования реакций редкоземельных сесквиоксидов с диоксидом ванадия при высоком давлении. Studies on the high-pressure reaction of rare-earth sesquioxides with vanadium dioxide. Shin-Ike Tsutomu, Adachi Gin-ya, Shiokawa Jiro, Shimada Masahiko, Koizumi Mitsue. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1982, 55, № 7, 2094—2096 (англ.)

Исследованы р-ции взаимодействия Ln₂O₃ (Ln=La, Nd, Sm, Y, Ho—Lu) с VO₂ при 1400° и 30—50 кбар, в процессе прохождения к-рых V⁴⁺ восстанавливается и образуются LnVO₃. Последние могут существовать в структурных типа арагонита (А), перовскита (П), ватерита (В) и кальцита (К), причем превращения А→П наблюдаются через В или К при уменьшении ионного радиуса Ln³⁺. Для LaVO₃ (I, тип А) приведены данные I, d, hkl и параметры ромбич. решетки (a 5,869, b 8,261, c 5,103 Å). Сходные с I параметры решетки имеют NdVO₃ (II) и SmVO₃ (III): a 5,703 и 5,661, b 8,032 и 7,992, c 5,011 и 5,028 Å для I и III соотв. I—III изоструктурны с LaBO₃. Ниже Тс YVO₃

Тс,

параметры
решетки

№ 1983, 19,

и 3

(75) 19

(IV), HoVO_3 (V) и ErVO_3 (VI), кристаллизующиеся по типу В, обнаруживают ферромагнитное упорядочение. В интервале $T_N > T > T_C$ IV—VI антиферромагнитны, выше T_N магнитная восприимчивость IV—VI подчиняется закону Кюри-Вейса. T_N для IV—VI 30—65, T_C 16—12 К. Величины магнитных моментов при 4,5 К для V^{3+} (1,2—1,6 μ_B) заставляют принять гипотезу превращения при T_C антиферромагнитно упорядоченных ионов V^{3+} в ферромагнитное состояние. Параметры решетки IV—VI: a 3,779 (IV); 3,783 (V) и 3,762 (VI), c 8,809; 8,792 и 8,790 Å.

В. Б. Калинин

$\text{La}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ От 16762 1983
 $\text{La}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_{3,38}$ 19 Б952. Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ при 1200°C . Phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ system at 1200°C . Kitayama K., Zoshima D., Katsura T. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1983, 56, № 3, 689—694 (англ.)

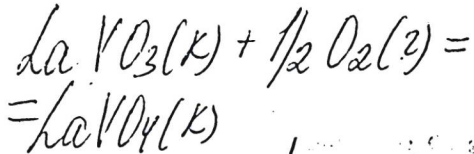
Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ при 1200°C определены для парц. давл. O_2 (P_{O_2}) от 0,21 до 10^{-13} атм с помощью методов хим. и рентгеновского анализа, а также ТГА. Установлено, что при условиях эксперимента в системе стабильны соединения: $\text{La}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_{3,38}$, La_3VO_7 , $\text{La}_{1,42}\text{V}_{0,58}\text{O}_{3,58}$, LaVO_4 , LaVO_3 , $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=2\text{--}7$) и VO_2 , причем фазы LaVO_3 , LaVO_4 , $\text{La}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_{3,38}$, La_3VO_7 и $\text{La}_{1,42}\text{V}_{0,58}\text{O}_{3,58}$ имеют нестехиометрич. составы. Выведены выражения, связывающие состав тройных нестехиометрич. соединений и величину P_{O_2} . Соединение

К, Р

Х. 1983, 19, № 19

$\text{La}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_{3,38}$ имеет монокл. решетку с параметрами
 a 11,18; b 9,12; c 17,0А; β 99,4° для P_{O_2} 0,21 атм и
 a 11,2; b 9,07; c 16,9А; β 99,2' для P_{O_2} $10^{-11,5}$ атм.
 Рассчитаны величины свободной энергии образования
 $\text{La}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_{3,38}$, La_3VO_7 , $\text{La}_{1,42}\text{V}_{0,58}\text{O}_{3,58}$, LaVO_4 рав-
 ные соотв. —64,0 кДж (P_{O_2} $10^{-11,95}$ атм), —55,8 кДж
 (P_{O_2} $10^{-10,51}$ атм), —21,6 кДж (P_{O_2} $10^{-9,68}$ атм)
 и —131,5 кДж (P_{O_2} $10^{-9,35}$ атм). Л. В. Шведов

1983



1. The system lanthanum vanadate
 was prepared by the reaction of
 lanthanum oxide and vanadium pentoxide
 at 1300°C for 18 hours. The product
 was a single phase of lanthanum
 vanadate. The density was measured
 at 298 K. The heat of formation
 of lanthanum vanadate from the
 elements was calculated to be
 -1425 kJ/mol.

 $\Delta f^\circ;$
C.A. 1984, 101, N8

La₂O-V₂O₃-V₂O₅ (Om. 16762) 1983

98: 205124p Phase equilibria in the lanthanum oxide-vanadium(III) oxide-vanadium(V) oxide system at 1200°C. Kitayama, Kenzo; Zoshima, Daizo; Katsura, Takashi (Fac. Sci., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, Japan 152). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56(3), 689-94 (Eng). The phase equil. in the La₂O-V₂O₃-V₂O₅ system were established at 1200 ° by changing O partial pressures. On the basis of the phase equil., the Gibbs energies of the reactions (1) 31/50 La₂O₃ + 19/50 LaVO₃ + 19/100 O₂ = La_{1.62}V_{0.38}O_{3.38}; (2) 50/31 La_{1.62}V_{0.38}O_{3.38} + 12/31 LaVO₃ + 6/31 O₂ = La₃VO₇; (3) 21/50 La₃VO₇ + 4/25 LaVO₃ + 2/25 O₂ = La_{1.42}V_{0.58}O_{3.58}; and (4) LaVO₃ + 1/2 O₂ = LaVO₄ were detd. as -64.0, -55.8, -21.6, and -131.5 kJ, resp.

правил
группа,

Dr H;

c. A. 1983, 98, N 24

LaVO₃

1986

20 Б3050. Теплоемкость и фазовые переходы в редкоземельных ортованадатах. Борухович А. С., Базуев Г. Б., Зубков В. Г. «11 Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинам., Новосибирск, 17—19 июня, 1986. Тез. докл. Ч. 2». Новосибирск, 1986, 103—104

Проведен теорет. анализ зависимостей $C_p(T)$ в ортованадатах РЗЭ от LaVO₃ до LuVO₃. Аномалии C_p указывают на 2 типа фазовых превращений: при низких T -рах они связаны со структурными переходами стрикц. явлениями, а при высоких T -рах с магн. превращениями. Разность T -р этих превращений колеблется в пределах 2—12 К. Установлена ТС низкот-рной аномалии в LaVO₃ и LnVO₃, вызванная бифуркацией пика C_p . Опытные данные интерпретированы как следствие ян-теллеровского характера иона V³⁺, имеющего конфигурацию 3d² в структуре искаженного перовскита, и

(44) X

X. 1986, 19, N 20

LaVO₃, PrVO₃, NdVO₃
наб?

сильного спин-орбитального взаимодействия. При сжатии октаэдров VO_6 с отношением $c/a < 1$ орбиталь с $l = 0$ оказывается низкоэнергетич., при растяжении октаэдров низкоэнергетич. оказывается орбиталь с $l = \pm 1$. Магн. упорядочение и спин-орбитальное взаимодействие приводят к снятию вырождения и кооперативному упорядочению орбиталей. Высокие значения $\Delta_{\text{trs}}H$ LnVO_3 позволяют отнести эти соединения к термостабилизирующим материалам электронной техники.

Л. А. Резницкий

PrVO_3 , SmVO_3 , EuVO_3 , GdVO_3 , TbVO_3 , DyVO_3 ,
 HoVO_3 , ErVO_3 , TmVO_3 , YbVO_3 , LuVO_3

$V_{1-x}La_xO_{1.5}$

1989

5 Б3111. Синтез и электрические свойства твердых растворов $V_2O_5-La_2O_3$ / Миллер В. М., Демидов В. П., Сыргалиев Е. О. // Состояние и перспективы развития ассортимента хим. реактивов для важн. отраслей нар. х-ва и науч. исслед.: 3 Всес. совещ. по хим. реактивам, 19—23 сент., 1989: Тез. докл. Т. 3.— Ашхабад, 1989.— С. 120.— Рус.

T_2

Изучены т-рные зависимости электропроводности (80—300 К) и эффекта Холла тв. р-ров $V_{1-x}La_xO_{1.5}$, полученных по керамич. технологии. При $x=0,01-0,45$ обнаружен фазовый переход (ФП) металл—полупроводник (МП), т-ра ФП, T_n , изменяется соотв. от 136 до 176 К. Вблизи $x=0,055$ наблюдается резкое изменение T_n . Величина скачка проводимости при этом увеличивается на три порядка, активац. характер проводимости сменяется на чисто металлич., миним. значение прово-

Х. 1990, N5

димости составляет величину порядка $10^3 \text{ (Ом/см)}^{-1}$. Измерение эффекта Холла подтвердили, что скачок сопротивления при ФМП связан со скачкообразным изменением конц-ии, а не подвижности носителей тока. Увеличение x приводит к увеличению ширины петли гистерезиса и уменьшению подвижности носителей тока. Из резюме

LaVSx

F: LaVSx

1995

P: 1

11B257. Структура одномерного неупорядоченного композитного кристалла (LaS)[1,18]VS[2]. Struktur des eindimensional fehlgeordneten Kompositkristalls (LaS)[1,18]VS[2] / Kato K., Onoda M., Sato A., Cho N.-W., Kikkawa S., Kanamaru F., Ohsumi K., Takase T., Uchida M., Jarchow O., Frieze K. // Z. Kristallogr. - 1995. - 210, N 6. - С. 432-437. - ем.; рез. англ.

Дифракцией монохроматических рентгеновских лучей синхротронного источника изучена одномерная неупорядоченная структура композитного кристалла (LaS)[1.18]VS[2] (I). Упорядоченная проекция (100) уточнена на основе 94 независимых отражений до R 0,067 и wR 0,084. Структура I состоит из окружающих друг друга слоев LaS и VS[2], каждый из которых образует субструктуру, описываемую на основе С-центрированной ромбической решетки с параметрами а[1] 5,705, b 5,828, c 22,32 Å; Z 8 для LaS и а[2] 3,366, b 5,288, c 22,32 Å; Z 4 для VS[2]. В обеих субструктурах оси b и c общие. 'ро' (выч.) 4,806. Структура проекции (100) изотипна со структурой ромбического (PbS)[1.18]TiS[2].

X. 1996, N 11

Атомы La и S в LaS распределены подобно атомам Na и Cl в NaCl. Атомы V октаэдрически окружены 6 атомами S. Слои LaS связаны друг с другом винтовой осью 2-го порядка, параллельной [100], тогда как ближайшие слои VS[2] соединены плоскостью скольжения, перпендикулярной [001]. Стохастические измерения знаков трансляций определяют одномерный беспорядок в I.. Кристаллическая структура.

LaVO₃
LaVO₄

1995

123: 154022d Thermodynamic stabilities of LaVO₃ and LaVO₄ by e.m.f. methods. Pankajavalli, R.; Sreedharan, O. M. (Metallurgy Division, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, Tamil Nadu, 603 102 India). *Mater. Lett.* 1995, 24(4), 247-51 (Eng). The emf. of the galvanic cell: Pt, La₂O₃, LaF₃, O₂ (1 atm) | CaF₂ | O₂ (1 atm), LaF₃, LaVO₄, V₂O₅ (s or l), Pt, was measured as a function of temp. The melting temp. and the std. enthalpy of fusion of V₂O₅ was derived (957 K and 68.5 kJ/mol in agreement with the literature). The std. Gibbs energies of formation (over the range 960-1073 K) $\Delta G_{f,ox}$ of LaVO₃ and LaVO₄ from the constituent binary oxides were calcd. By using the literature data on the binary oxides, the ΔG_f of LaVO₃ was calcd. to be -1269 kJ/mol at 1273 K (by extrapolation) and found to exhibit a systematic trend with other LaMO₃ compds. (where M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) when plotted against the at. no. of the transition metal. A phase diagram of La-V-O system at 1073 K is suggested, based on the obtained results.

(SfP)

C.A. 1995, 123, N/2

LAND

Am. 39650

1998

Helene Heim and Helmer
Fjellvåg[†],

curious

u
phys. co-la

Acta Chem. Scand.,
1998, 52 ● N 9, 1096-1103