

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 79
декабрь
2013

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- БУРЯК М.І., ЯНКО О.Г., ВОЛКОВ С.В. Перетворення комплексних сполук Re(III) на металеві наночастинки у водному і спиртових середовищах 79
- САЛЮЛЕВ О.Б., ЗАКИР'ЯНОВА І.Д., ВОВКОТРУБ Е.Г. Дослідження продуктів взаємодії компонентів у системах $AlCl_3-SCl_4$ і $GaCl_3-SCl_4$ методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла 82
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., ЧИГРИНОВ В.Е., МАГУНОВ І.Р. Область оптичної прозорості сесквісульфідів РЗЕ у дальньому ІЧ-діапазоні спектру 86
- ТЕРЕБІЛЕНКО К.В., МІРОШНІЧЕНКО М.Ю., СЛОБОДЯНИК М.С. Формування оксидних сполук у розплавах системи K-Na-Bi-P-W-O 90
- НЕДІЛЬКО С.А., ЗЕНЬКОВИЧ О.Г., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., АШУЄВ А.А. Синтез та спектроскопічні дослідження фторвмісних Ві-ВТНП сполук 93
- ГОНЧАРУК О.В., МАЛИШЕВА М.Л., ДРАНИС Ю.В., ПАХЛОВ Є.М., СУЛИМ І.Я., МІЩЕНКО В.М. Синтез та визначення гідрофобності високодисперсних кремнеземів, модифікованих триметилсилільними групами 97
- МАЦУКЕВИЧ І.В., КЛИНДЮК А.І. Отримання шаруватого кобальтиту кальцію $Ca_3Co_4O_{9+6}$ розчинними методами та його властивості 104

Електрохімія

- МОЛОТОВСЬКА Л.А., ШАХНІН Д.Б., МАЛИШЕВ В.В. Безструмовий синтез $CrSi_2$ на поверхні хрому в розплавах солей 111
- КАЛУГІН В.Д., ОПАЛЄВА Н.С., СИДОРЕНКО О.В., БЕШЕНЦЕВА О.А. Встановлення відновних властивостей Ox-Red-системи Co(II)/Co(III) у реакції хімічного сріблення діелектриків методом хронопотенциометрії 115

Інформація. Хроніка

- Про виїзне засідання наукової ради НАН України з проблеми "Неорганічна хімія" – 2013 120
- Показчик до тому 79 Українського хімічного журналу за 2013 рік 122

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- БУРЯК Н.И., ЯНКО О.Г., ВОЛКОВ С.В. Превращение комплексных соединений Re(III) в металлические наночастицы в водной и спиртовых средах 79
- САЛЮЛЕВ А.Б., ЗАКИР'ЯНОВА И.Д., ВОВКОТРУБ Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия компонентов в системах $AlCl_3-SCl_4$ и $GaCl_3-SCl_4$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света 82

ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЧИГРИНОВ В.Э., МАГУНОВ И.Р. Область оптической прозрачности сескви- сульфидов РЗЭ в дальнем ИК-диапазоне спектра	86
ТЕРЕБИЛЕНКО Е.В., МИРОШНИЧЕНКО М.Ю., СЛОБОДЯНИК Н.С. Формирование оксидных сое- динений в расплавах системы K-Na-Bi-P-W-O	90
НЕДИЛКО С.А., ЗЕНЬКОВИЧ Е.Г., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., АШУЕВ А.А. Синтез и спектроскопиче- ские исследования фторсодержащих Bi-HTSP соединений	93
ГОНЧАРУК Е.В., МАЛЫШЕВА М.Л., ДРАНИС Ю.В., ПАХЛОВ Е.М., СУЛИМ И.Я., МИЩЕНКО В.Н. Синтез и определение гидрофобности высокодисперсных кремнезёмов, модифицированных триметилсилильными группами	97
МАЦУКЕВИЧ И.В., КЛЫНДЮК А.И. Получение слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ растворными методами и его свойства	104

Электрохимия

МОЛОТОВСКАЯ Л.А., ШАХНИН Д.Б., МАЛЫШЕВ В.В. Бестоковый синтез CrSi_2 на поверхности хрома в расплавах солей	111
КАЛУГИН В.Д., ОПАЛЕВА Н.С., СИДОРЕНКО О.В., БЕШЕНЦЕВА О.А. Установление восстано- вительных свойств Ox-Red-системы Co(II)/Co(III) в реакции химического серебрения ди- электриков методом хронопотенциометрии	115

Информация. Хроника

О выездном заседании научного совета НАН Украины по проблеме "Неорганическая химия" – 2013	120
Указатель к тому 79 Украинского химического журнала за 2013 год	122

Contents № 12

Inorganic and Physical Chemistry

BURYAK N.I., YANKO O.G., VOLKOV S.V. Transformation of Re(III) complex compounds into me- tal nanoparticles in aqueous and alcoholic media	79
SALYULEV A.B., ZAKIRYANOVA I.D., VOVKOTRUB E.G. Study of components interaction pro- ducts in the $\text{AlCl}_3\text{—SCl}_4$ and $\text{GaCl}_3\text{—SCl}_4$ systems by Raman spectroscopy	82
ZINCHENKO V.F., CHYGRYNOV V.E., MAGUNOV I.R. Domain of optical transparency of RE ses- quisulfides in the far IR range of the spectrum	86
TEREBILENKO Ye.V., MIROSHNICHENKO M.Yu., SLOBODYANIK N.S. The formation of complex oxi- des in K-Na-Bi-P-W-O molten system	90
NEDILKO S.A., ZENKOVICH Ye.G., TRACHEVSKII V.V., ASHUEV A.A. Synthesis and spectrosc- opic studies of fluoride-containing Bi-HTSC compounds	93
GONCHARUK Ye.V., MALYSHEVA M.L., DRANYI Yu.V., PAKHLOV Ye.M., SULIM I.Ya., MISHCHENKO V.N. Synthesis and determination of hydrophobicity of fumed silica modified by trimethylsilyl groups	97
MATSUKEVICH I.V., KLYNDYUK A.I. Preparation of the layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ calcium cobaltite by means of solution methods and its properties	104

Electrochemistry

МОЛОТОВСКАЯ Л.А., ШАХНИН Д.Б., МАЛЫШЕВ В.В. Currentless synthesis of CrSi_2 on the chromium surface in molten salts	111
KALUGIN V.D., OPALOVA N.S., SIDORENKO O.V., BESHENTSEVA O.A. Establishing reducing pro- perties Ox-Red-systems Co(II)/Co(III) in the reaction chemical silvering dielectrics by chrono- potentiometry	115

Information. News Items

On the outdoor session of the scientific council of the Ukrainian NAS on the problem "Inorganic Chemistry" – 2013	120
Index of Volume 79 of Ukrainian Journal of Chemistry for 2013	122

УДК 546.719(–022.532):543.42

М.І.Буряк, О.Г.Янко, С.В.Волков

ПЕРЕТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Re(III) НА МЕТАЛЕВІ НАНОЧАСТИНКИ У ВОДНОМУ І СПИРТОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

На основі спектроскопічних досліджень встановлено стан і будову комплексних сполук Re(III) у водному та солянокислому середовищах, етиловому спирті та етиленгліколі при температурах 20–150 °С. Розроблено та охарактеризовано методи синтезу металевих наночастинок ренію шляхом відновлювальної деструкції комплексних сполук Re(III) у рідких середовищах.

ВСТУП. Одержання наночастинок металів [1–4], головним чином золота, срібла та інших благородних металів, є актуальною проблемою. Особливе значення у її вирішенні відіграють методи синтезу та стабілізації наночастинок металів у рідких середовищах при хімічному відновленні їх комплексних сполук. Методи синтезу наночастинок із різних комплексних сполук металів дозволяють контролювати процеси і завдяки цьому можуть забезпечувати високопродуктивні технології створення нових наноматеріалів [1, 3]. У зв'язку з цим отримання наночастинок ренію в різних середовищах при низькотемпературній деструкції утворених комплексів ренію є технологічно важливим.

Мета даної роботи — розробка методів низькотемпературних перетворень комплексних сполук ренію на металеві наночастинок. У дослідженнях застосовували електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-Vis), ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуючу електронну мікроскопію (JEOL-100).

Для визначення стану, будови та перетворення комплексних сполук ренію на металеві наночастинок в рідкому середовищі як розчинники використовували воду, етанол, етиленгліколь.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Реній має електронну будову $[\text{Xe}]5d^56s^2$, тому для нього відомий широкий спектр комплексів починаючи з Re(I) і закінчуючи Re(VII) [5]. Нами проведено пошук сполук ренію, які були б розчинними у різних середовищах, в тому числі і в спиртах — етанолі та етиленгліколі. Такою сполукою виявився кластерний темно-чер-

воний трихлорид ренію — Re_3Cl_9 , що і використувався в якості вихідного реагенту. Re_3Cl_9 — типовий кластер [6], в якому три атоми Re мають електронну будову $[\text{Xe}]5d^4$ і утворюють рівносторонній трикутник з довжиною подвійного зв'язку $\text{Re-Re} \sim 2.48 \text{ \AA}$ (рис. 1). Це угруповання, як відомо, дуже стійке і входить до складу багатьох комплексів [6]. До нього можуть приєднуватися максимум три іони чи молекули у положеннях X, зазначених на рис. 1. Формула таких комплексів $\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{X}_3$. В основному переважають низькоспінові комплекси Re(III). Приєднання до Re_3Cl_9 додаткових лігандів приводить до ослаблення зв'язку Re-Cl [6, 7]. Це і було використано нами при одержанні наночастинок Re в спиртах і водних розчинах.

В ЕСП при розчиненні Re_3Cl_9 фіксуються смуги поглинання з інтенсивностями відповідно: у воді — 24600 см^{-1} , $\epsilon = 10^4 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$; в етанолі — 25000 см^{-1} , $\epsilon = 9 \cdot 10^3 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$; в етиленгліколі — 25200 см^{-1} , $\epsilon = 7.5 \cdot 10^3 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$; у соля-

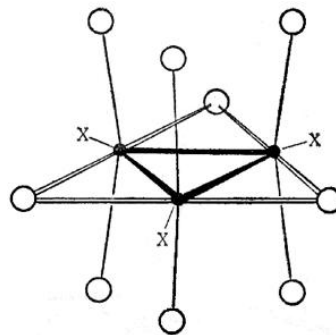


Рис. 1. Схема будови ізолязованого елемента Re_3Cl_9 симетрії D_{3h} . Додаткові ліганди приєднуються в положення, позначені символом X.

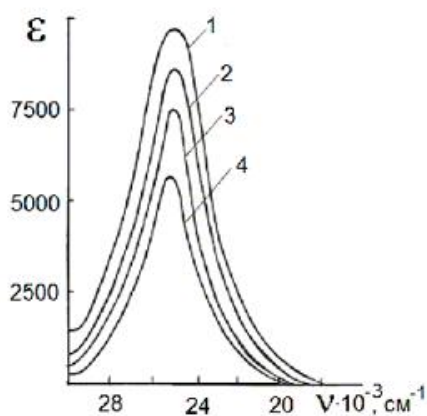


Рис. 2. ЕСП комплексів Re(III) у розчинниках при 20 °С: 1 – H₂O; 2 – C₂H₅OH; 3 – C₂H₆O₂; 4 – 12NHCl.

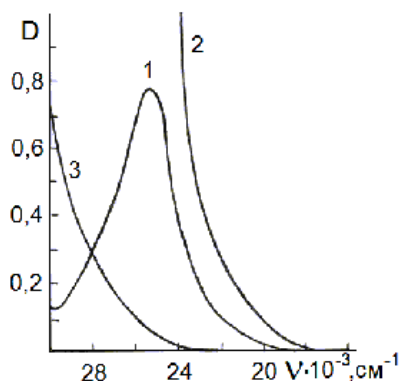


Рис. 3. ЕСП комплексів Re(III) в етанолі з відновником NaH₂PO₂ при температурі: 1 – 20; 2 – 60 °С; 3 – після витримки 60 хв.

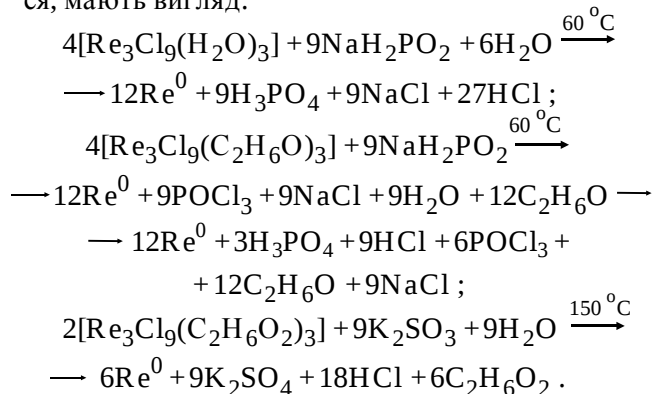
нокислому розчині — 25400 см⁻¹, ε = 6 · 10³ л/(моль · см) (рис. 2). Смуги мають гаусівську форму і відносяться до переходу з переносом заряду від іона хлору до ренію (π(Cl) → δ*(Re)) [6–8].

Зміщення смуги поглинання у залежності від середовища говорить про те, що розчинник координується до атомів ренію у положеннях X (рис. 1) і таким чином приймає участь в утворенні змішаних комплексів. Комплекси мають склад [Re₃Cl₉X₃], де X — H₂O, C₂H₆O, C₂H₆O₂, Cl, і симетрію D_{3h}. Високі коефіцієнти екстинкції для переходу π(Cl) → δ*(Re), особливо у комплексах з водою та етанолом (10⁴ та 9 · 10³ л/(моль · см) відповідно), свідчать про розпушення зв'язку Re–Cl і тим самим його послаблення, що необхідно при синтезі наночастинок металу.

Крім того, з підвищенням температури в ЕСП комплексів [Re₃Cl₉(H₂O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O₂)₃], [Re₃Cl₁₂]³⁻ смуги поглинання переносу заряду π(Cl) → δ*(Re) не змінюють свого положення, але збільшується їх інтенсивність, що також є свідченням розпушення зв'язку Re–Cl [8]. Однак термічного руйнування утворених комплексів та відновлення Re(III) до Re(0) не відбувається.

Внесення відновників (NaH₂PO₂ або K₂S₂O₃) у досліджувані системи при кімнатній температурі (20 °С) не вплинуло на положення смуг переносу заряду π(Cl) → δ*(Re) в ЕСП. Зміни у спектрах спостерігаються при температурі вище 60 °С у воді та етанолі і при 150 °С в етиленгліколі: зникає характерна смуга поглинання для комплексів Re(III) (рис. 3, крива 1) та фіксується цілковите поглинання (рис. 3, крива 2). Це відбувається через руйнування утворених комплексів [Re₃Cl₉(H₂O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O)₃], [Re₃Cl₉(C₂H₆O₂)₃] та відновлення Re(III) до Re(0). У солянокислому середовищі комплекс [Re₃Cl₁₂]³⁻ не відновлюється.

Запропоновано схеми відновлення комплексів Re(III) до Re(0). Процеси, що відбуваються, мають вигляд:



Продукти реакцій — H₃PO₄, HCl, K₂SO₄ ідентифіковано наявністю характерних для них смуг поглинання в ІЧ-спектрах розчинів після відновлення комплексів: 1065 см⁻¹ ν₃(ν_d(P–O)) та 567 см⁻¹ ν₄(δ_d(O–P–O)) для H₃PO₄; 2990 см⁻¹ ω_e для HCl; 1100 см⁻¹ ν₃(ν_d(S–O)) та 610 см⁻¹ ν₄(δ_d(O–S–O)) для K₂SO₄, які співпадають з літературними даними [9].

Рентгенофазовий аналіз осадів, виділених та відмитих після відновлення комплексів, засвідчив утворення металічного ренію у вигляді ульт-

радисперсних частинок. Величина кристалітів ренію, оцінених по фізичному уширенню піків на рентгенограмах [10], становить ~ 5 нм. За даними просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 4) розмір отриманих частинок ренію складає: у H_2O — 15–20 (а), в етанолі — 15–25 (б), в етиленгліколі — 17–30 нм (в).

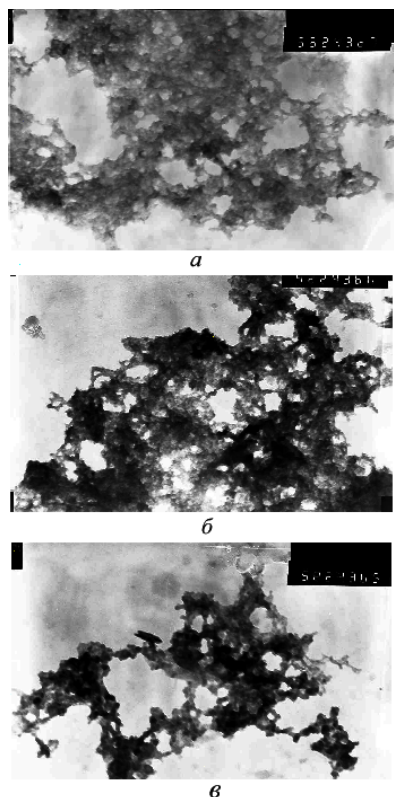


Рис. 4. Мікрофотографії просвічуючої електронної спектроскопії металевих наночастинок ренію 15–30 нм, отриманих відновленням комплексів Re(III) .

Таким чином, шляхом відновлювальної термодеструкції комплексів Re(III) у водному та спиртових середовищах можливе отримання наночастинок металевого ренію різного розміру,

що може стати у пригоді при створенні нових ренійовмісних наноматеріалів.

РЕЗЮМЕ. На основі спектроскопічних досліджень установлено состояние и строение комплексных соединений Re(III) в водной и солянокислой среде, этиловом спирте и этиленгликоле при температурах 20–150 °С. Разработаны и охарактеризованы методы синтеза металлических наночастиц рения путем восстановительной деструкции комплексных соединений Re(III) в жидких средах.

SUMMARY. The state and structure of Re(III) complex compounds in an aqueous and a hydrochloric acid medium, ethyl alcohol and ethylene glycol at 20–150 °C have been determined on the basis of spectroscopic studies. Methods for synthesis of rhenium nanoparticles by the reductive destruction of Re(III) complex compounds in liquid media have been developed and characterized.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: МГУ, 2003.
2. Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S. // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -Р. 6620–6625.
3. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
4. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242–269.
5. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. -М.: Мир, 1964.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. 3.
7. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
8. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1–2.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76–79.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 05.07.2013

УДК [546.6'131+661.23'131]:534.424

А.Б.Салюлев, И.Д.Закирьянова, Э.Г.Вовкотруб

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ
В СИСТЕМАХ $\text{AlCl}_3\text{—SCl}_4$ И $\text{GaCl}_3\text{—SCl}_4$ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света исследованы твердые и жидкие фазы на основе хлорокомплексов серы (IV), образующиеся в результате взаимодействия трихлоридов алюминия и галлия с хлоридами серы при различных температурах в присутствии жидкого и газообразного (при повышенном давлении) хлора. Зарегистрированы спектры расплавленных смесей, содержащих комплексные катионы SCl_3^+ и анионы AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , GaCl_4^- , Ga_2Cl_7^- .

ВВЕДЕНИЕ. Низкоплавкие расплавленные смеси хлоридов серы с хлоридами других элементов перспективны для применения в новых источниках тока и экологически чистых процессах получения благородных и редких металлов [1-4]. Однако взаимодействие компонентов в таких системах изучено ещё недостаточно полно. Сера в соединениях с хлором имеет различную валентность: известны хлориды S_nCl_m с $n=1\text{—}5$, $m=2$ и 4 [1, 5]. Высшее малоустойчивое валентное состояние IV (SCl_4 плавится с разложением на SCl_2 и Cl_2 при $t = -31^\circ\text{C}$) стабилизируется при комплексообразовании в соединениях типа $[\text{SCl}_3]_k[\text{M}_m\text{Cl}_n]^k$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Au}, \text{Os}$ и др. Эти соединения имеют ионную природу: тетрахлорид серы выступает в роли внешнесферного катиона SCl_3^+ , а хлорид поливалентного элемента — комплексного аниона $\text{M}_m\text{Cl}_n^{k-}$ [1-6].

Систематические и разнообразные исследования халькогенхлоридных, в том числе тиохлоридных, комплексов различных поливалентных металлов проведены сотрудниками ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины [1-3]. Несколько новых и известных кристаллических соединений — $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{BeCl}_3]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{AlCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{InCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]$, $[\text{SCl}_3]_2 \cdot [\text{SnCl}_6]$, $[\text{SCl}_3]_2 \cdot [\text{HfCl}_6]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$ — синтезировано нами недавно [7] по оригинальной методике. Эти устойчивые при комнатной температуре хлорокомплексы при нагревании распадаются с отщеплением хлора еще в твердом состоянии. К исключениям относится соединение $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{AlCl}_4]$, которое удалось получить в расплавленном состоянии без существенного разложения, что подтверждают спектры КР жидкой

фазы, зарегистрированные при 125°C [4].

Цель настоящей работы — проверить возможность образования расплавов различных составов, содержащих серу в малоустойчивом состоянии окисления (IV), в бинарных системах $\text{AlCl}_3\text{—SCl}_4$ и $\text{GaCl}_3\text{—SCl}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Трихлориды алюминия и галлия синтезировали по реакции Al (ос.ч.) и Ga (Гл-ООО) с газообразным сухим хлороводородом или хлором, соответственно, и перегоняли сначала в токе HCl или Cl_2 , потом в вакууме в кварцевые ампулы. В ампулы в атмосфере гелия добавляли взвешенные порции сухой серы (ос.ч-14-1), затем конденсировали в них, при охлаждении, заданные количества жидкого хлора и после вакуумирования при температуре кипения жидкого азота запаивали. После размораживания ампул элементарная сера при комнатной температуре постепенно полностью окислялась жидким хлором до дихлорида [5, 7, 8]. Дихлорид серы в среде жидкого хлора, взятого в большом избытке, взаимодействовал с трихлоридами алюминия или галлия с образованием хлорокомплексов серы (IV). Для полного завершения всех возможных реакций запаиваемые ампулы с их содержимым дополнительно прогревали, так же, как в работах [4, 6], в течение 10–20 ч в печи при температурах $110\text{—}200^\circ\text{C}$. Через окно электропечи периодически визуально контролировали поведение веществ при их нагревании. Для стабилизации валентного состояния IV серы при повышенных температурах исследования проводили в присутствии сильнейшего окислителя — жидкого или газообразного (под давлением) хлора.

Спектры комбинационного рассеяния хлоридов регистрировали непосредственно через стенки запаянных реакционных кварцевых ампул с жидким хлором с помощью спектрометров ДФС-24 или Renishaw U1000 (лазеры с длиной волны 532 и 514.5 нм и мощностью 300 и 25 мВ соответственно). В первом случае ампулы с исследуемыми веществами нагревали до фиксированных температур (точность определения ± 1 °C) в печи сопротивления с никелевым блоком и кварцевыми окошками для пропускания падающего и рассеянного света. Во втором — спектры регистрировали при комнатной температуре под микроскопом марки Leica DMLM (объектив $\times 20$) спектрометра, оборудованного notch-фильтром и CCD камерой. Более подробно методика проведения препаративных и спектроскопических исследований описана ранее в работах [7, 9–11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Метод спектроскопии КР позволяет надежно фиксировать образование ионных соединений типа $[\text{SCl}_3]_k \cdot [\text{M}_m\text{Cl}_n]_l$, имеющих низкую растворимость в жидком хлоре, по появлению в спектрах твердых образцов полос входящих в их состав комплексных катионов SCl_3^+ и анионов $\text{M}_m\text{Cl}_n^{k-}$. Величины характеристических колебательных частот последних (в нашем случае $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) достаточно хорошо установлены [4–9, 12–14].

Нами синтезированы известные кристаллические соединения $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{AlCl}_4]$ и $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$ и зарегистрированы их КР-спектры. Колебательные частоты при комнатной температуре близки к приведенным в работах [4, 6]. При нагревании соединения $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$ в присутствии жидкого хлора, а выше критической температуры последнего (144 °C [15]) — в атмосфере газообразного Cl_2 под давлением до 40–50 атм (оценка по законам реальных газов [15]) наблюдали в случае кристаллического вещества уменьшение интенсивности и постепенное уширение колебательных полос катионов SCl_3^+ (C_{3v}): $\nu_1(\text{A}_1)$ — 492, $\nu_2(\text{A}_1)$ — 272, $\nu_3(\text{E})$ — 514, 521, $\nu_4(\text{E})$ — 205, 212 cm^{-1} и анионов GaCl_4^- (T_d): $\nu_1(\text{A}_1)$ — 347, $\nu_2(\text{E})$ — 126, $\nu_3(\text{F}_2)$ — 375 (слабая) и $\nu_4(\text{F}_2)$ — 152 cm^{-1} с незначительным, в пределах 1 cm^{-1} , смещением их максимумов в длинноволновую часть спектра. При плавлении вещества (с образованием прозрачного желтого со слабым оранжевым

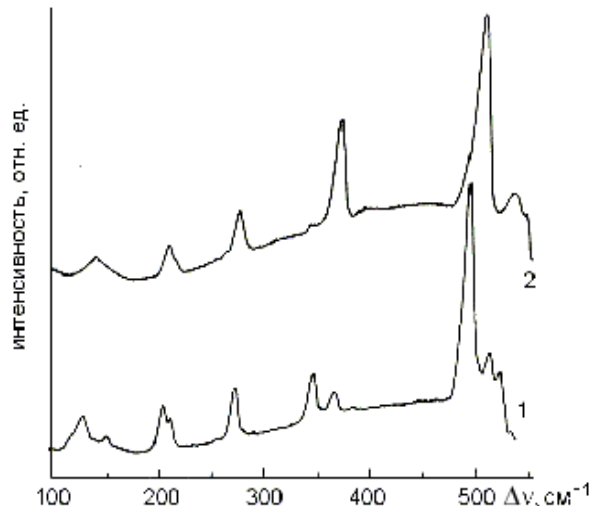


Рис. 1. Спектры КР при 23 °C кристаллов соединения $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$, пропитанных низкотемпературным расплавом (1), и низкотемпературного расплава с мольно-долевым соотношением $\text{SCl}_4/\text{GaCl}_3 = 1/2$ (2). Спектрометр Renishaw U1000.

оттенком расплава) происходят более существенные изменения в спектре: исчезает расщепление колебательных полос ν_3 и ν_4 пирамидальной группировки SCl_3^+ , уменьшается интенсивность и происходит существенное уширение всех полос, обусловленное броуновским вращательным движением входящих в расплав комплексных частиц. Тем не менее в целом спектральная картина свидетельствует о сохранении, в условиях наших опытов, ионов хлоридов серы (IV) и галлия (III) — в спектре КР расплава при 149 °C доминируют полосы ионов SCl_3^+ : ν_1 — 489, ν_2 — 270, ν_3 — 514, ν_4 — 202 cm^{-1} и GaCl_4^- : ν_1 — 343, ν_2 — 121 и ν_4 — 143 cm^{-1} . Таким образом, в атмосфере хлора при повышенных давлениях расплав состоит, так же, как при плавлении комплекса $[\text{SCl}_3]^+ \cdot [\text{AlCl}_4]^-$ [4], из тех же комплексных ионов, что и соответствующее кристаллическое соединение.

К неожиданным результатам проведенных исследований (поскольку сведений о диаграмме плавкости системы $\text{GaCl}_3\text{—SCl}_4$ найти не удалось) можно отнести обнаружение еще одного продукта взаимодействия GaCl_3 с SCl_2 (при мольно-долевом соотношении $\sim 2/1$) в присутствии Cl_2 — ионных расплавов комнатной температуры, содержащих хлорид серы (IV). В их спектрах КР (рис. 1) зафиксированы интенсивные поло-

сы катиона SCl_3^+ (симметрии C_{3v}): $\nu_1(A_1) — 502$, $\nu_2(A_1) — 275$, $\nu_3(E) — 530$, $\nu_4(E) — 208 \text{ см}^{-1}$ и аниона Ga_2Cl_7^- (симметрия D_{3d} или C_{2v}): 393 (слабая), 368 (сильная), 344 (слабая), 266 (слабая), 140 (средняя) см^{-1} [1, 4–7, 12, 13]. В равновесии с указанными прозрачными желтоватого цвета расплавами, находящимися, по-видимому, при комнатной температуре в эвтектической впадине псевдобинарной системы $[\text{SCl}_3][\text{GaCl}_4]—\text{Ga}_2\text{Cl}_6$, в запаянных ампулах присутствуют: несмешивающаяся с ними вторая, молекулярная, жидкость на основе хлора и, в зависимости от мольно-долевого соотношения хлоридов галлия и серы (больше или меньше 2/1), прозрачно-белые кристаллы Ga_2Cl_6 или хлорокомплекса $[\text{SCl}_3][\text{GaCl}_4]$ (рис. 1, спектр 1).

Согласно полученным данным спектроскопических исследований нами установлено, что твердыми фазами в системе $\text{AlCl}_3—\text{SCl}_4$ при обычных условиях являются известные соединения $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ и AlCl_3 . Образование гипотетического кристаллического хлорокомплекса $[\text{SCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ не было обнаружено после переплавления хлоридов серы и алюминия, взятых в мольно-долевом соотношении 1/2, в запаянных ампулах в присутствии жидкого хлора. В спектрах КР солевых плавов (рис. 2) зафиксированы только полосы комплексных катионов SCl_3^+ (симметрия C_{3v}): $\nu_1(A_1) — 497$, $\nu_2(A_1) — 277$, $\nu_3(E) — 519$, 530 , $\nu_4(E) — 210 \text{ см}^{-1}$ и анионов AlCl_4^- (T_d): $\nu_1(A_1) — 353$, $\nu_2(E) — 135$, $\nu_3(F_2) — 485$ (плечо) см^{-1} , а также твердого AlCl_3 (группа симметрии C_{2h} , $z=4$, к.ч.=6): 311, 197 и 172 см^{-1} (типа A_{1g} и E_g) [1, 4–7, 9, 13, 14]. Полоса $\nu_4(F_2)$ слабой интенсивности аниона AlCl_4^- при $\sim 184 \text{ см}^{-1}$, очевидно, перекрыта более интенсивной полосой (197 см^{-1}) твердого AlCl_3 . Увеличение температуры приводило к уменьшению интенсивности колебательных полос с небольшим (в пределах нескольких обратных сантиметров) смещением их максимумов в длинноволновую часть спектра.

В процессе плавления смеси хлоридов указанного состава в хлорной атмосфере при повышенных давлениях (до 60 атм) наблюдали образование прозрачного, с желтым оттенком расплава. В его спектрах КР при различных температурах доминируют интенсивные полосы ионов SCl_3^+ четырехвалентной серы: $\nu_1 — 506$, $\nu_2 — 278$, $\nu_3 — 528$ и $\nu_4 — 207 \text{ см}^{-1}$. Полосы AlCl_4^- и

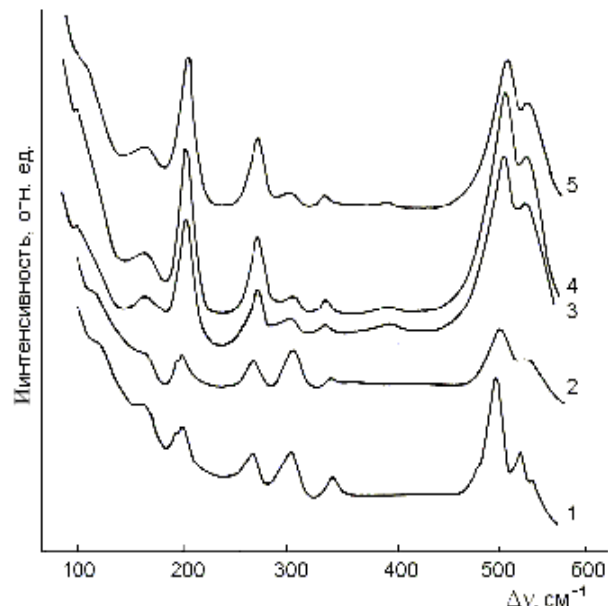


Рис. 2. Спектры КР плава (1, 2) и расплава (3–5) с мольно-долевым соотношением $\text{SCl}_4/\text{AlCl}_3 = 1/2$, при 20 (1), 107 (2), 170 (3), 184 (4) и 20 °C (5). Спектрометр ДФС-24.

твердого AlCl_3 солевого плава в спектре КР расплава замещаются полосами анионов Al_2Cl_7^- (симметрия D_{3d} или C_{2v}): 307, 165 и 96 см^{-1} [13, 14] (рис. 2). Проявляются также наиболее интенсивные полосы молекул Al_2Cl_6 (симметрия C_{3v}) [9, 14], присутствующих в небольшой концентрации: 342 — A_{1g} и 105 см^{-1} — A_{1g} (последняя перекрывается с полосой при 96 см^{-1} Al_2Cl_7^-). При увеличении концентрации трихлорида алюминия в расплавленных смесях относительная интенсивность полос молекул Al_2Cl_6 возрастает. Расплав индивидуального трихлорида алюминия (и трихлорида галлия), как это было установлено ранее нами [9] и другими исследователями [12–14], при невысоких температурах состоит практически только из мостиковых димерных молекул.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально показано, что в бинарных системах $\text{AlCl}_3—\text{SCl}_4$ и $\text{GaCl}_3—\text{SCl}_4$ при определенных условиях — в присутствии жидкого или газообразного (при повышенных давлениях) хлора в широких диапазонах концентраций могут существовать расплавы, содержащие серу в малоустойчивом состоянии окисления IV. Проведенные *in situ* спектроскопические исследова-

дования свидетельствуют о том, что сера в расплавленных смесях находится в составе комплексных катионов SCl_3^+ , а трихлориды алюминия или галлия в диапазоне содержаний от 50 до 100 % мол. — в виде комплексных анионов AlCl_4^- , GaCl_4^- , Al_2Cl_7^- , Ga_2Cl_7^- или молекул Al_2Cl_6 , Ga_2Cl_6 , в зависимости от концентрации.

РЕЗЮМЕ. Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) світла досліджено тверді та рідкі фази на основі хлорокомплексів сірки (IV), що утворюються при взаємодії трихлоридів алюмінію і галію з хлоридами сірки при різних температурах у присутності рідкого та газоподібного (при підвищеному тиску) хлору. Зареєстровано спектри розплавлених сумішей, що містять комплексні катіони SCl_3^+ і аніони AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , GaCl_4^- , Ga_2Cl_7^- .

SUMMARY. Solid and liquid phases on the basis of sulphur(IV) chloride complexes formed at interaction of aluminium and gallium trichlorides with sulphur chlorides at different temperatures in presence of liquid and gaseous at elevated pressures Cl_2 were investigated by Raman spectroscopy. Spectra of molten mixtures containing complex SCl_3^+ cations and AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , GaCl_4^- , Ga_2Cl_7^- anions were registered.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pekhnyo V.I., Volkov S.V., Alexandrova N.G.* Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.Volkov. -Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 2002. -P. 173—192.

2. *Volkov S.V., Fokina Z.A., Yanko O.G.* Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.Volkov. -Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 2002. -P. 321—334.
3. *Волков С.В.* // Координац. химия. -1989. -**15**, № 6. -С. 723—732.
4. *Mamantov G., Marassi R., Poulsen F.W. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1979. -**41**, № 2. -P. 260—261.
5. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, System Nummer 9: Schwefel, Teil B, Lief. 3. -Weinheim, Germany: Verlag Chemie, 1963. -S. 1748—1791.
6. *Poulsen F.W.* // Inorg. Nucl. Chem. Letters. -1980. -**16**, № 6. -P. 355—360.
7. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. -2012. -Вып. 30. -С. 107—113.
8. *Steudel R., Jensen D., Plinke B.* // Z. Naturforsch. -1987. -**42B**. -P. 163—168.
9. *Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д.* // Расплавы. -2009. -№ 5. -С. 55—64.
10. *Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б.* // Аналитика и контроль. -2000. -**4**, № 4. -С. 334—338.
11. *Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Хохлов В.А.* // Вестн. СибГУТИ. -2009. -№ 3 (7). -С. 57—63.
12. *Oye H.A., Bues W.* // Acta Chemica Scandinavica. -1975. -**29A**, № 5. -P. 489—498.
13. *Brooker M.H., Papatheodorou G.N.* Advances in Molten Salt Chemistry / Ed. G.Mamantov. -Amsterdam, Oxford, New York etc.: Elsevier, 1983. -5. -P. 26—184.
14. *Rytter E., Oye H.A., Cyvin S.J. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1973. -**35**, № 4. -P. 1185—1198.
15. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие / Пер. с англ. под ред. Б.И.Соколова. -Л.: Химия, 1982.

Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН, Екатеринбург

Поступила 19.06.2013

УДК 548.75 / (546.221.1 + 546.65)

В.Ф.Зинченко, В.Э.Чигринов, И.Р.Магунов

ОБЛАСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ СЕСКВИСУЛЬФИДОВ РЗЭ В ДАЛЬНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА

Методом ИК-спектроскопии пропускания установлены низкочастотные (длинноволновые) границы областей оптической прозрачности сесквисульфидов РЗЭ (Y, La—Lu), составляющие 420—330 см⁻¹. Наблюдается корреляция в изменении указанной величины и ширины запрещенной зоны. Влияние структуры соединений сказывается в изменении (увеличении) числа пиков (от 2–4 до 6–7) в полосах поглощения при снижении сингонии от кубической к моноклинной.

ВВЕДЕНИЕ. Сульфиды РЗЭ (скандия, иттрия, лантана и лантанидов) состава Ln₂S₃ обладают разнообразной окраской [1], благодаря чему в последнее время некоторые из них широко применяются для изготовления влагостойких пигментов специального назначения [2–4]. Кроме того, они рассматриваются в качестве исходных материалов для создания стекол, прозрачных в ИК-диапазоне [5, 6]. В то время как структурные характеристики сульфидов РЗЭ изучены весьма детально [1], этого нельзя сказать об их оптических характеристиках. Имеются данные о влиянии структуры на оптические свойства, в частности, окраску соединений [1] и, соответственно, ширину запрещенной зоны [7].

В связи с тем, что область собственных (решеточных) колебаний сульфидов РЗЭ лежит за пределами возможностей стандартных ИК-спектрофотометров, то есть в области волновых чисел менее 400 см⁻¹ (или длин волн более 25 мкм), систематические данные об ИК-спектрах поглощения указанных соединений в литературе практически отсутствуют. Так, в монографии [8] приведены данные о колебательных спектрах ограниченного числа сульфидов лантанидов. Недавно авторами [9] также описаны ИК-спектры пропускания La₂S₃, Ce₂S₃ и Nd₂S₃, что является одним из немногих исключений в этом плане.

Представляет интерес установить, каков общий характер изменения в зависимости от порядкового номера ИК-спектров Ln₂S₃ в области собственных (решеточных) колебаний связей Ln–S.

В настоящей работе приведены полученные нами данные об ИК-спектрах пропускания сульфидов РЗЭ, включая структуру полос валентных

колебаний Ln–S для значительного числа сульфидов состава Ln₂S₃ (Ln — Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu) в дальнем ИК-диапазоне вплоть до 200 см⁻¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использованы сесквисульфиды РЗЭ, ранее синтезированные из элементарных металлов и серы высокой степени чистоты в эвакуированных двухзонных реакторах в специально подобранном для каждого из соединений термическом режиме и идентифицированные методом РФА и спектроскопии диффузного отражения [10].

ИК-спектры исследуемых образцов, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты, предварительно прогретого при 180 °С, в соотношении 1:20, снимали в режиме пропускания на Фурье-спектрофотометре Frontier Perkin–Elmer в диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) 4000—200 см⁻¹.

Сесквисульфиды РЗЭ кристаллизуются в структурах различной категории — от высшей (кубическая сингония) до низшей (моноклинная сингония) (таблица). Разнообразная окраска — от желтой различных оттенков для Y₂S₃, La₂S₃, Tm₂S₃, Yb₂S₃ до коричнево-красной (также с различными оттенками) для Ce₂S₃, Nd₂S₃, Sm₂S₃, Gd₂S₃, Tb₂S₃ и черной либо темно-серой для Eu₂S_{3-x}, Lu₂S₃ проявляется даже для одного и того же соединения при изменении его структуры [1, 7]. В свою очередь, цвет соединений связан со значениями оптической ширины их запрещенной зоны (E_g), которая колеблется от 2.8—2.9 эВ для „желтых” сесквисульфидов до 2.1—2.5 эВ для „красно-коричневых” и 1.7 эВ для „черного” Eu₂S_{3-x}. Интересно, что наиболее светлой окраской и, соответственно, наибольшими значениями E_g обладают сульфиды РЗЭ с относитель-

Оптические характеристики сульфидов РЗЭ

M_2S_3 , структура	Цвет	E_g , эВ	r_i , (M^{3+}) Å (N=6)	Положение пиков поглощения, cm^{-1}							
				$\tilde{\nu}_{(max)}$	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$\tilde{\nu}_6$	$\tilde{\nu}_7$
Y_2S_3 , монокл.	Св.-ж.	2.88 [10]	1.04 [12]	416.7	356.5	337.0	270.8	251.6	229.7	206.9	
La_2S_3 , куб.	Ж.	2.85 [1]; 2.82 [10]	1.17 [12]	386.0	319.1	298.7	262.9	237.3			
Ce_2S_3 , куб.	Т.-руб.	2.06 [1]	1.15 [12]	335.4	302.9	251.2*	232.7				
Nd_2S_3 , куб.	Руб.	2.19 [1]; 2.07 [10]	1.12 [12]	340.4	308.0	278.3*	252.7	234.0	221.9		
Sm_2S_3 , куб.	Св.-кор.	2.48 [1]; 2.48 [10]	1.10 [12]	362.5	299.3*	227.1					
Eu_2S_{3-x} , куб.	Ч.	1.72 [10]	1.09 [12] (Eu^{3+}) 1.31 [12] (Eu^{2+})	333.3	315.8	280.7	206.3				
Gd_2S_3 , ромб.	Кор.-кр.	2.07 [10]	1.08 [12]	348.4	314.9	281.3*	264.7	244.3	230.8		
Tb_2S_3 , куб.	Т.-кор.		1.06 [12]	365.6	311.4		265.8	245.1	230.5		
Dy_2S_3 , ромб.	Кр.-кор.	2.10 [10]	1.05 [12]	361.4	312.3	287.3*	266.7	242.1	231.6		
Tm_2S_3 , монокл.	Св.-ж.	2.82 [10]	1.02 [12]	371.9	352.3	329.3	311.5	294.9	263.4	245.9	225.8
Yb_2S_3 , ромб.	Ж.		1.01 [12]	386.6	321.2	299.3*	289.0	255.2	242.1	215.0	
Lu_2S_3 , куб.	Т.-с.		1.00 [12]	378.9	315.8*	290.2	262.2				
Sb_2S_3 , ромб.	Ч.	1.64 [1]; 1.61 [10]	0.90 [12]	356.6	337.1		278.2		241.9		

П р и м е ч а н и я. * — Перегиб (плечо); св.-ж. — светло-желтый; ж. — желтый; т.-руб. — темно-рубиновый; св.-кор. — светло-коричневый; ч. — черный; кор.-кр. — коричнево-красный; т.-кор. — темно-коричневый; кр.-кор. — красно-коричневый; т.-с. — темно-серый.

льно стабильным валентным состоянием $Ln(III)$, в то время как наиболее низкое значение E_g проявляется для „черного” Eu_2S_{3-x} — смешанно-валентного соединения $Eu(II,III)$.

ИК-спектры пропускания большинства из исследованных сульфидов РЗЭ представлены на рис. 1. Как следует из представленных на рис. 1 и в таблице спектральных характеристик, наибольшее число (6–7) пиков проявляется в полосах поглощения Ln_2S_3 , кристаллизующихся в структурах с низкой симметрией (Y_2S_3 , Tm_2S_3 , Yb_2S_3). В то же время для сульфидов РЗЭ с кубической структурой число пиков в полосе поглощения незначительно (в этом плане выделяются Sm_2S_3 и Eu_2S_{3-x} с двумя пиками). Характерным является также повышение интенсивности полос поглощения в ряду $La—Lu$, что, вероятно, обусловлено увеличением силы осцилляторов связей $Ln—S$.

Интересен также вопрос о положении низкочастотной (длинноволновой) границы области оптической прозрачности $\tilde{\nu}_{II}$ (λ_{II}) сульфидов РЗЭ. За ее величину можно принять значение волнового числа ($\tilde{\nu}_{max}$), при котором зависи-

мость пропускания (T) от $\tilde{\nu}$, то есть функция $T=f(\tilde{\nu})$ достигает максимального значения. В ряде случаев (Y_2S_3 , Tm_2S_3) необходимо учитывать наличие оксидной (окисульфидной) примеси в основной фазе Ln_2S_3 , а для La_2S_3 — своеобразной модуляции спектральной кривой в области, примыкающей к полосе поглощения (рис. 1, кривая 1). Как следует из данных таблицы, наибольшими значениями $\tilde{\nu}_{max}$ обладают „желтые” сульфиды, особенно Y_2S_3 с наиболее высоким значением $\tilde{\nu}_{max}$ (417 cm^{-1}). В то же время „красно-коричневые” сульфиды характеризуются промежуточными значениями $\tilde{\nu}_{max}$ (335—365 cm^{-1}), а наиболее продвинутой в дальний ИК-диапазон спектра ($\tilde{\nu}_{max}=330$ cm^{-1}) областью прозрачности обладает „черный” Eu_2S_{3-x} . Эти особенности обусловлены как структурно-энергетическими (энергия, длина) параметрами связей $Ln—S$, так и значениями приведенных масс осцилляторов.

Действительно, как показано нами ранее [11], можно записать выражение для низкочастотной (длинноволновой) границы области прозрачности:

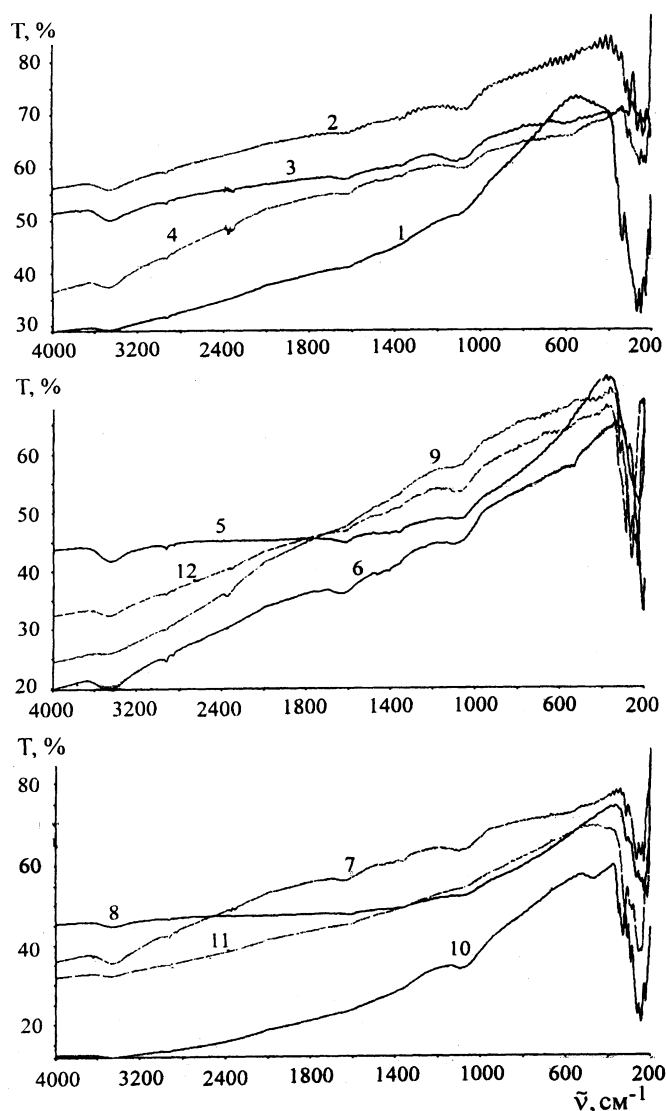


Рис. 1. ИК-спектры пропускания сесквисульфидов РЗЭ: 1 – Y_2S_3 ; 2 – La_2S_3 ; 3 – Ce_2S_3 ; 4 – Nd_2S_3 ; 5 – Sm_2S_3 ; 6 – Eu_2S_{3-x} ; 7 – Gd_2S_3 ; 8 – Tb_2S_3 ; 9 – Dy_2S_3 ; 10 – Tm_2S_3 ; 11 – Yb_2S_3 ; 12 – Lu_2S_3 .

$$\tilde{\nu}_{\max} \sim \tilde{\nu}_1 \approx b/l_{M-S}^0 \sqrt{E_{M-S}/\mu_{M-S}^*},$$

где $\tilde{\nu}_1$ — волновое число, соответствующее колебаниям наиболее жесткой и короткой из связей $M-S$; b — некоторая постоянная; l_{M-S}^0 — длина связи; E_{M-S} — энергия (прочность) связи; μ_{M-S}^* — приведенная масса связи, определяемая соотношением:

$$\mu_{M-S}^* = \frac{\mu_M \cdot \mu_S}{\mu_M + \mu_S}, \quad (2)$$

Рис. 2. Корреляция длинноволновой границы области прозрачности (1) и оптической ширины запрещенной зоны (2) сесквисульфидов РЗЭ.

где μ_M, μ_S — молекулярные массы атомов M, S .

Как следует из рис. 2, для сульфидов РЗЭ наблюдается вполне закономерная корреляция между значениями ширины запрещенной зоны (E_g) и длинноволновой границы ($\tilde{\nu}_{\max}$) области прозрачности в дальнем ИК-диапазоне спектра. Это явление, вероятно, свойственно и соединениям других классов и типов. Так, для сравнения в таблице также приведены данные для сесквисульфида p -металла, а именно, Sb_2S_3 . Как и для сульфидов лантанидов, для указанного соединения наблюдается описанная выше корреляция величин E_g и $\tilde{\nu}_{\max}$. Этот факт обусловлен наличием глубокой взаимосвязи между высокочастотной (коротковолновой) и низкочастотной (длинноволновой) границами области прозрачности вещества. Так, первая из них, как и E_g , определяется энергетической прочностью связи $M-S$ (точнее, $-M=S$). Из всех сульфидов состава M_2S_3 наименьшей прочностью обладает Sb_2S_3 , что, казалось бы, должно приводить к наименьшим значениям $\tilde{\nu}_{\max}$ среди всех соединений этого класса. Однако связь $Sb-S$, судя по значению ионного радиуса Sb^{3+} (таблица), является наиболее короткой, а ее приведенная масса — наименьшей. Это приводит к тому, что Sb_2S_3 обладает промежуточными значениями низкочастотной (длинноволновой) границы области прозрачности. В то же время Y_2S_3 , обладающий одним из наиболее высоких значений энергии связи $M-S$ и, соответственно, наименьших ее длин, а также наи-

меньшим значением приведенной массы, характеризуется наибольшим значением $\tilde{\nu}_{\max}$. В свою очередь, $\text{Eu}_2\text{S}_{3-x}$, вероятно, из-за наличия в нем ионов Eu^{2+} большого радиуса, а также относительно невысокой энергии связи имеет наиболее низкие значения указанного параметра.

ВЫВОДЫ. Установлены закономерности в положении низкочастотных (длинноволновых) границ областей пропускания сульфидов РЗЭ состава Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}—\text{Lu}$), а также Sb_2S_3 . Они лежат в пределах $420—330\text{ см}^{-1}$, сдвигаясь в низкочастотный диапазон с увеличением ионных радиусов металлов и их атомных масс. Положение низкочастотной границы области прозрачности при катионной замене Ln на более тяжелый аналог коррелирует с изменением цвета и ширины запрещенной зоны соединений. Расщепленность полос поглощения в дальнем ИК-диапазоне спектра ($400—200\text{ см}^{-1}$) зависит от кристаллической структуры, изменяясь от 2—4 для Ln_2S_3 кубической сингонии до 6—7 для моноклинной сингонии. Предложено общее соотношение, позволяющее качественно оценить положение низкочастотной границы области прозрачности из структурно-энергетических параметров связей металл–сера.

РЕЗЮМЕ. Методом ІЧ-спектроскопії пропускання встановлено низькочастотні (довгохвильові) межі областей оптичної прозорості сесквісульфідів РЗЕ ($\text{Y}, \text{La}—\text{Lu}$), що становлять $420—330\text{ см}^{-1}$. Спостереігається кореляція в зміні зазначеної величини та ширини забороненої зони. Вплив структури сполук позначається в зміні (збільшенні) числа піків (від 2—4 до 6—7) у смугах поглинання при зниженні сингонії від кубічної до моноклінної.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського
НАН України, Одеса

SUMMARY. By the method of IR transmittance spectroscopy low-frequency (long-wave) borders of domains of an optical transparency of RE sesquisulfides ($\text{Y}, \text{La}—\text{Lu}$), are established at $420—330\text{ см}^{-1}$. Correlation in change of the specified values and width of the forbidden zone is observed. Influence of structure of compounds reveals as in change (increase) in number of peaks (from 2—4 up to 6—7) in bands of absorption at lowering of syngony from cubic to monoclinic one.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. -М.: Металлургия, 1972.
2. Schwarts R.J. High performance pigments / Ed. E.B. Faulkner. -Second, Revised and Expanded Ed. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KGaA, 2009.
3. Pat. №6419736 USA. IPC-7: C01F 17/00; C04B 14/04; C04B 14/20; C09C 1/62. -Publ. 16.07.2002.
4. Pat. №5401309 USA. IPC-7: C09F 1/02. -Publ. 28.03.1995.
5. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. -М.: Наука, 1989.
6. Кертман А.В. 02.00.04 – физическая химия. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Тюмень, 2010.
7. Forster C.M., Whit W.B. // Materials Res. Bul. -2006. -41, № 2. -Р. 448—454.
8. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
9. Westrum E.F., Burriel R., Grube J.B. // J. Chem. Phys. -1989. -91, № 8. -Р. 4838—4848.
10. Зинченко В.Ф. Дис. ... докт. хим. наук. -Одеса, 1999.
11. Зинченко В.Ф. // Оптический журн. -2006. -73, № 12. -С. 72—77.
12. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Пер. с англ. под ред. Б.Д.Степина, Р.А.Лидина. -М.: Химия, 1987.

Поступила 23.11.2012

УДК 546.(786+87)

К.В.Теребіленко, М.Ю.Мірошніченко, М.С.Слободяник

ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ СПОЛУК У РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ K-Na-Bi-P-W-O

Досліджено особливості фазоформування індивідуальних сполук у розплавах системи Na-K-Bi-P-W-O та встановлено області кристалізації $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$, Bi_2WO_6 і $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Показано ефективність використання суміші фосфатів, вольфраматів натрію та калію для вирощування оксидних сполук з розплавів.

ВСТУП. При вирощуванні монокристалів тугоплавких оксидних сполук методом кристалізації з розчинів у розплавах одним із найважливіших питань є правильний вибір розплаву-розчинника, що забезпечує сприятливі умови для розчинення компонентів за відносно низьких температур. Одним з таких універсальних розплавів-розчинників є молібдати (вольфраматні) лужних металів [1, 2], що мають ряд переваг — порівняно низькі температури синтезу, широкі концентраційні і температурні межі кристалізації [3].

Поряд з наведеними перевагами існує ряд недоліків, серед яких помітна леткість MoO_3 і WO_3 (відповідно вище 950 і 1100 °C) та небажане легування сполук компонентами розчинника. Для подолання цих недоліків використовуються бінарні розчини-розплави, що містять одночасно як молібдатну (вольфраматну) компоненту, так і інші кислотні оксиди (B_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5) [4].

Серед відомих двокомпонентних високо-температурних розчинників особливе місце посідають фосфатно-молібдатні (вольфраматні) розплави. Незважаючи на епізодичність досліджень у цих системах [5] вважається, що фосфатна складова є “безпосереднім реагентом”, а молібдатна (вольфраматна) — інертний розчинник або середовище синтезу.

У даній роботі розглядаються особливості взаємодії у розплавленій багатокомпонентній системі K-Na-Bi-P-W-O з метою встановлення взаємовпливу природи лужного елемента та фосфатної чи вольфраматної компоненти на склад отриманих під час кристалізації фаз.

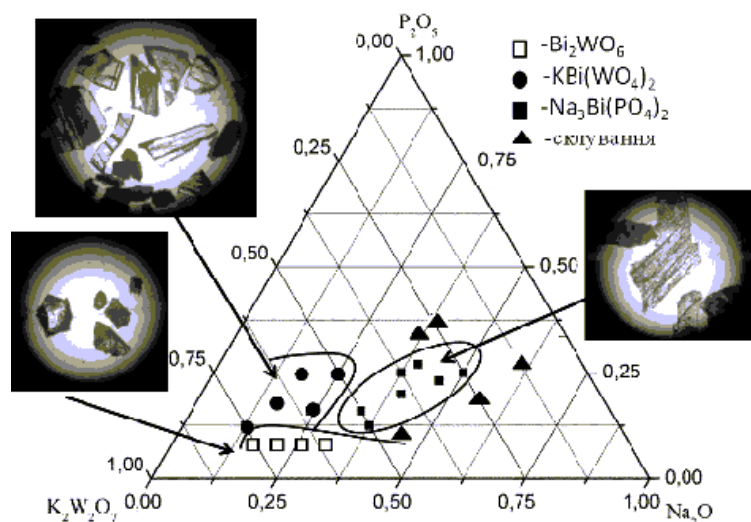
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Процеси кристалізації у розчинах-розплавах системи Na-K-Bi-P-W-O вивчалися для розрізу, що відповідає вмісту Bi_2O_3 — 15 % мол. та співвідношенню K/W = 1. При цьому вміст інших компо-

нентів системи обмежувався діаграмою складу $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$. В якості вихідних компонентів використовувалися WO_3 (ч.д.а.), K_2WO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) та Bi_2O_3 (ч.д.а.), Na_2HPO_4 та NaH_2PO_4 (х.ч.). Відповідні кількості реагентів нагрівали у платинових тиглях до 850 °C. Одержані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 30 °C/год до 670—620 °C залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти відділяли від плаву шляхом декантації та промивання гарячою дистильованою водою закристалізованого продукту.

Інфрачервоні спектри одержаних сполук записані на спектрометрі Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR у діапазоні частот 400—4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з KBr.

Фазовий склад синтезованих зразків встановлено за результатами рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α -випромінювання з $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, використовуючи графітовий монохроматор перед лічильником, θ - θ сканування зі швидкістю 0.3 град/хв, кутовий діапазон 2θ від 5.0 до 70.0).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз отриманих результатів показав, що при використанні бінарних сольових систем, які містять натрій та калій, гомогенність досягається при значно нижчих температурах (560—660 °C) і за менший проміжок часу (30 хв). У загальному випадку розчинність Bi_2O_3 досягає 40 % мол. При детальному розгляді особливостей кристалізації у системі Na-K-Bi-P-W-O було обрано вміст даного оксиду 15 % мол. При кристалізації розплавів у межах наведених концентрацій виявлено формування фосфатів або вольфраматів, а також відмічені області склування. Поля кристалізації, що відповідали формуванню одного типу сполук, об'єднано на діаграмі складу вихідних розчинів-розплавів у спільну область кристалізації (рису-



Кристалізація у розчинах-розплавах системи Na-K-Bi-P-W-O.

нок). Таким чином, виділено три поля кристалізації: вольфраматів — Bi_2WO_6 , $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ та подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

Раніше [6] було показано, що у розчин-розплавах системи Na-Bi-W-P-O спостерігається кристалізація Bi_2WO_6 та $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, причому утворення подвійних вольфраматів не виявлено. На противагу, в аналогічних калійвмісних розплавах спостерігається співкристалізація $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ та Bi_2WO_6 у широких межах [7, 8]. Слід відмітити, що подвійний вольфрамат $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ можна отримати лише у вузькому діапазоні співвідношень компонентів розчину-розплаву системи $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [6], а основним продуктом є вольфрамат Bi_2WO_6 [8]. Далі наведено характеристики отриманих сполук.

Bi_2WO_6 утворюється у діапазоні температур 560—480 °C у вигляді полікристалічних зростків при вмісті $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не менше 60 % мол., а NaPO_3 — не більше 16 % мол. Кристали легко розчиняються при кип'ятінні у розбавлених мінеральних кислотах та нерозчинні у воді. ІЧ-спектр, см^{-1} : 1024п, 840п, 922п, 833с, 739сл, 605сл, 559сл. Рентгенограма індексована у моноклінній сингонії (пр.гр. $Pca2_1$, структурний тип руселіту, параметри елементарної комірки: $a = 5.470$ (2), $b = 16.43$ (1), $c = 5.461$ (3) Å; $\beta = 91.2$ (1)°).

$\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ кристалізується у вигляді світло-жовтих зростків, що нерозчинні у воді. Область утворення подвійного вольфрамату від-

повідає співвідношенням $\text{KW} = 0.8\text{—}1.2$ та вмісті у початковій шихті Bi_2O_3 10—25 % мол. і $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не менше 50 % мол. Максимальний вихід (близько 70 %) спостерігається у випадку вихідного співвідношення $\text{K/W} = 1$ та $\text{W}(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 15$ % мол. ІЧ-спектр, см^{-1} : 950с, 894п, 852с, 734с. Рентгенограма індексована у моноклінній сингонії (пр.гр. $C2/c$). Параметри елементарної комірки: $a = 10.8512$ (7), $b = 10.5782$ (5), $c = 7.6147$ (2) Å, $\beta = 130.746$ (4)°.

$\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується у вигляді прозорих зростків та друз, що нерозчинні у воді і розведених мінеральних кислотах (розкладається при тривалому кипінні з концентрованою нітратною кислотою). Вихід знаходиться у межах 76—82 % мас. (за бісмутом). ІЧ-спектр, см^{-1} : 1150с, 605сл, 552сл і 540сл.

За результатами РФА, $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ належить до моноклінної сингонії з параметрами ґратки: пр. гр $P2_1/c$; $a = 19.860$ (2), $b = 5.353$ (1), $c = 13.960$ (1) Å, $\beta = 110.6$ (1)°, які близькі (практично співпадають) [9].

Слід відмітити, що при співіснуванні калій- та натрійвмісних солей, формування індивідуальних кристалічних фаз, що мають у складі обидва лужних елементи, не виявлено. Це пов'язано зі значними відмінностями у координаційному оточенні даних катіонів у розплаві та високій стійкості калійвмісних вольфраматів і натрійвмісних фосфатів. Більш того, у присутності солей натрію формування складноаніонних оксидних каркасів бісмуту $\text{K}_{6.5}\text{Bi}_{2.5}\text{W}_4\text{P}_6\text{O}_{34}$ [10] також не спостерігається, що, ймовірно, зумовлено значно нижчими температурами його початку кристалізації порівняно з фосфатом $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ та істотним зниженням в'язкості відповідних розплавів.

Таким чином, для комбінованої системи Na-K-Bi-P-W-O вперше досліджені закономірності кристалізації із розчинів-розплавів при вмісті Bi_2O_3 15 % мол. Окреслені та ідентифіковані поля кристалізації Bi_2WO_6 , $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности фазоформирования индивидуальных соединений в расплавах системы Na-K-Bi-P-W-O и установлены области

кристаллизации $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$, Bi_2WO_6 , $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Показана эффективность использования смеси фосфатов, вольфрамов натрия и калия для выращивания оксидных соединений из расплавов.

SUMMARY. The crystallization trends of phosphates and tungstates formation in Na–K–Bi–P–W–O system have been studied. The fields of $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$, Bi_2WO_6 and $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ has been established. The efficiency of molten potassium and sodium phosphates and tungstates application for crystal growth of oxide compounds has been shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bih L., Abbas A., Nadiri H. et al. // J. Molec. Struct. -2008. -**872**, № 1. -P. 1—9.
2. Bih L., Omari ElRüau M.J.M., Nadiri A. et al. // Mat. Let. -2001. -**50**, № 5. -P. 308—317.

3. Iliev K., Peshev P., Nikolov V., Koseva I. // J. Cryst. Growth. -1990. -**100**, №1–2. -P. 225—232.
4. Boudlich D., Bih L., El H.M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -**85**, № 3. -P. 623—630.
5. Koseva I., Nikolov V., Peshev P. // J. Alloys Compd. -2003. -**353**, № 1–2. -P. L1—L4.
6. Теребиленко К.В., Затовский И.В., Слободяник Н.С. и др. // Неорган. материалы. -2007. -**43**, №12. -С. 1483—1487.
7. Berdonosov P.S., Knight K.S., Johnston K.E. et al. // J. Solid State Chem. -2006. -**179**, № 11. -P. 3437—3444.
8. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфрамов / Под ред. Ю.И.Смолина. -Л.: Наука, 1986.
9. El Arbib H., Chaminade J.-P., Darriet J., Elouadi B. // Solid State Sci. -2000. -**182**, № 2. -P. 243.
10. Terebilenko K.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2008. -**181**, № 9. -P. 2393—2400.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.06.13

С.А.Неділько, О.Г.Зенькович, В.В.Трачевський, А.А.Ашуев

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФТОРВМІСНИХ ВІ-ВТНП СПОЛУК

Синтезовано ВТНП-сполуки $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ та $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ з використанням CuF_2 та PbF_2 як фторуєчих реагентів. Методом ЯМР-спектроскопії у твердому тілі встановлено позиції в кристалічній ґратці Bi-2212 , в яких відбувається заміщення кисню на фтор. Структурні зміни у шарах $\{\text{CuO}_2\}$ досліджено методом спектроскопії ЕПР.

ВСТУП. Сполука $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) є перспективним ВТНП-матеріалом і вже використовується в енергетиці та промисловості. Починаючи з моменту відкриття високотемпературної надпровідності у системі Bi-Sr-Ca-Cu-O [1], робилися спроби покращити електрофізичні властивості цієї системи шляхом катіонного чи аніонного заміщення у структурі Bi-2212 . Найбільша увага сьогодні приділяється модифікації аніонної підґратки Bi-2212 шляхом фторування.

Вплив фторування на властивості Bi -вмісних ВТНП є однозначно не встановленим. Стверджується [2–4], що фторування системи Bi-Sr-Ca-Cu-O зумовлює підвищення критичної температури одержаних зразків на 5–10 К. Проте зазначається [5–7], що критична температура отриманих надпровідних зразків суттєво не змінюється, оскільки атоми фтору не входять до складу ланцюгів $\{\text{CuO}_2\}_n$, які відповідають за надпровідні властивості. Виявлено [8] суттєве зниження критичної температури фази (Bi-2223) до 71–75 К при фторуванні.

Неузгодженість результатів досліджень пов'язана з суттєвою залежністю властивостей зразків від способу одержання (умови синтезу, фторуєчі агенти, вихідні речовини та ін.): у роботі [8] був використаний метод низькотемпературного фторування зразків з використанням фториду амонію NH_4F як фторуєчого реагенту; у [3, 4] застосовувався високотемпературний твердофазний синтез з використанням таких фторуєчих реагентів, як CuF_2 та PbF_2 .

Імовірно, що заміщення кисню на фтор відбувається в різних структурних положеннях кристалічної ґратки Bi-2212 при застосуванні різних фторуєчих реагентів.

Метод ЯМР-спектроскопії у твердому тілі успішно застосований [9] для дослідження фто-

рованої Bi -вмісної ВТНП-кераміки; встановлено наявність прийнятної двох нееквівалентних позицій атомів фтору в елементарній комірці ВТНП. Проведене дослідження [10] щодо синтезу зразків фторвмісної Y-123 ВТНП-кераміки; сигнал у ЯМР-спектрі досліджуваної сполуки розкладений на дві криві Лоренца, які були віднесені до атомів фтору у складі ланцюгів $\{\text{CuO}_{2-\delta}\}_n$ та в апікальних відносно них положеннях.

Метод спектроскопії ЕПР застосовується для дослідження структурних змін у складі ВТНП-сполук [11, 12].

Мета роботи — синтез зразків $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ та $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ методом високотемпературного твердофазного синтезу з використанням PbF_2 та CuF_2 в якості фторуєчих реагентів та дослідження структурних змін у структурі Bi-2212 при фторуванні з застосуванням методів ЯМР- та ЕПР-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Усі зразки отримані методом двохлапдйного твердофазного синтезу за методикою [13], що включає стадії: 1) термічної обробки вихідних речовин — карбонатів кальцію та стронцію та оксиду міді; 2) додавання до реакційної суміші оксиду вісмуту (III) та відповідного фторуєчого реагенту.

Таким чином, з використанням PbF_2 як фторуєчого реагенту синтезовані зразки $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ із ступенем заміщення $0 \leq x \leq 0.4$ з одночасним заміщенням Bi^{3+} на Pb^{2+} , а також, при використанні CuF_2 як фторуєчого реагенту, зразки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ із ступенем заміщення $0 \leq x \leq 0.3$. За даними методу РФА усі одержані зразки однофазні та ізоструктурні фази Bi-2212 (рис. 1).

Зразки з вмістом фтору $x \leq 0.3$ мають дифрактограми, аналогічні дифрактограмам не-

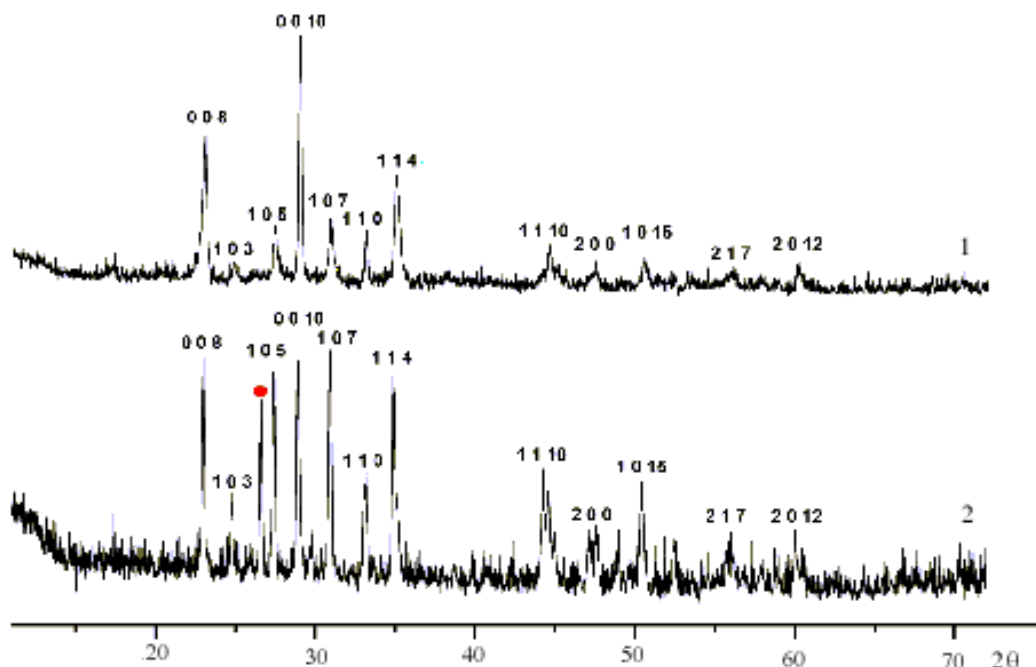


Рис. 1. Дифрактограми зразків складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.6}\text{F}_{0.4}(\text{CuF}_2)$ (1) та $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.4}\text{F}_{0.8}$ (2).

заміщеної Bi-2212 фази. При більш високому вмісті фтору у зразках привертає увагу зміна співвідношень інтенсивностей рефлексів (1 0 5), (1 0 7) та (0 0 10) у зразках, отриманих з додаванням PbF_2 (x 0.3 і 0.4). Це вказує на перерозподіл електронної густини між елементами структури, що сприяє утворенню куперівських пар та приводить до появи ефекту Мейснера відразу після синтезу.

Для дослідження структурних змін, зумовлених фторуванням Bi-2212, зняті спектри ЯМР ^{19}F двох серій зразків. В усіх спектрах спостерігався сигнал, що є суперпозицією декількох складових, які не розділяються внаслідок як диполь-дипольної взаємодії, так і впливу парамагнітних мідь-вмісних фрагментів структури (рис. 2).

Сигнали ЯМР ^{19}F віднесені до ядер фтору у відповідних хімічних оточеннях в ґратці Bi-2212 шляхом порівняння зі спектрами ЯМР ^{19}F модельних сполук [13, 14] (таблиця).

З даних таблиці видно, що заміщення кисню на фтор у складі Bi-2212 за зазначених умов синтезу відбувається в оточенні Cu в ланцюгах

$\{\text{CuO}_2\}_n$; це може привести до покращення електрофізичних властивостей ВНТП Bi-2212 при фторуванні. В усіх одержаних зразках спостерігаються атоми фтору, пов'язані з іонами Sr^{2+} . Це може відповідати або проходженню заміщення кисню на фтор у структурних шарах $\{\text{SrO}\}$ у складі Bi-2212, або утворенню окремої фази SrF_2 [8, 12].

У системі $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ присутні сигнали від атомів фтору в оточенні іонів Bi^{3+}

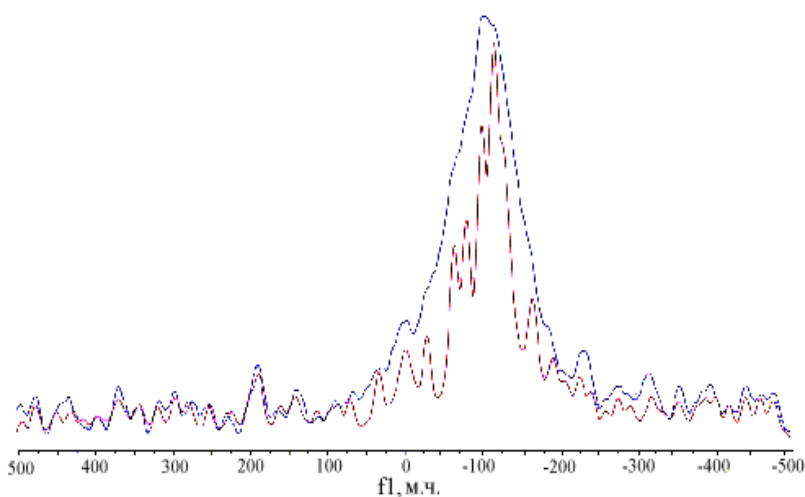


Рис. 2. ^{19}F ЯМР-спектр зразку $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.4}\text{F}_{0.8}$.

Хімічні зсуви ЯМР ^{19}F (δ , ppm) та хімічне оточення ^{19}F у складі Bi-2212 ВТНП

δ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca-Cu}_2\text{O}_{7.8}\text{F}_{0.4}$)	Хімічне оточення ^{19}F	δ ($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca-Cu}_2\text{O}_{7.8}\text{F}_{0.4}$)	Хімічне оточення ^{19}F
-89.73	Sr^{2+}	-65.13	$\text{Bi}^{3+}, \text{Sr}^{2+}$
-111.87	Cu^{3+}	-81.05	Sr^{2+}
-136.78	Cu^{2+}	-100.85	Ca^{2+}
		-116.03	Cu^{3+}
		-129.67	Cu^{2+}

та сигнал, що є суперпозицією сигналів від атомів фтору в оточенні Bi^{3+} та Sr^{2+} ; це може відповідати утворенню замість шарів $\{\text{BiO}\}$ $\{\text{BiOF}\}$, тобто при фторуванні атом фтору потрапляє у простір між шарами $\{\text{BiO}\}$ та $\{\text{SrO}\}$ [8].

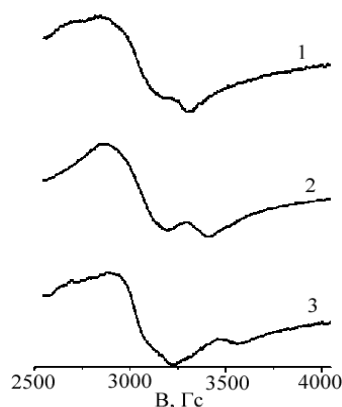


Рис. 3. ЕПР-спектр зразків, отриманих з додаванням фторуєчого реагенту PbF_2 . $\text{Bi}/\text{Pb} = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3).

З метою вивчення особливостей структурних змін ланцюгів $\{\text{CuO}_2\}_n$ при фторуванні залучені дані ЕПР (рис. 3). Співвідношення інтенсивностей компонент спектру корелює із збільшенням вмісту фтору у зразку. Спектр ЕПР вихідної фази Bi-2212 містить ізотропний сигнал з $g = 2.05$ та анізотропний сигнал з $g_{\perp} = 2.05$ та $g_{\parallel} = 2.27$ [11], а спектри зразків, отриманих фторуванням Bi-2212 ВТНП, складаються як мінімум з трьох сигналів з $g_1 = 2.189 \pm 0.005$, $g_2 = 2.041 \pm 0.095$, $g_3 = 2.400 \pm 0.082$, причому зміна значень g_2 та g_3 корелює з вмістом фтору у зразках.

Спектри ЕПР отриманих зразків обумовлені обмінною взаємодією різної ефективності локальних магнітних моментів неспарених елек-

тронів Cu^{2+} , а також їх взаємодією з ядерним спіном іонів міді та фтору. Сигнал з $g_1 = 2.189 \pm 0.005$ пов'язаний з наявністю дефектів у структурних шарах $\{\text{CuO}_2\}_n$ [11, 12], сигнал з $g_2 = 2.041 \pm 0.095$, на нашу думку, обумовлений несиметричним фрагментом структури, а саме — моноімерним блоком $\{\text{CuO}_3\text{F}\}$, який утворюється внаслідок заміщення кисню на фтор у ланцюгах $\{\text{CuO}_2\}$.

Інтенсивність сигналу з $g_2 = 2.041 \pm 0.095$ корелює із ступенем заміщення x у сполуках $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ та $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$. Скоріш за все, такий сигнал відповідає симетричному фрагменту структури $\{\text{CuO}_2\text{F}_2\}$ з містковим зв'язуванням атомів міді через кисень та фтор.

Для зразків з $0 \leq x \leq 0.2$ спостерігається підняття критичної температури надпровідного переходу T_c до 85 К у порівнянні з 79–80 К для незаміщених зразків. При збільшенні ступеня заміщення до $x = 0.3$ значення T_c знову зменшуються. Здається ймовірним, що утворення симетричних структурних фрагментів $\{\text{CuO}_2\text{F}_2\}$ при великих кількостях фторуєчого реагенту починає перешкоджати проходженню надпровідного струму, у той час як утворення $\{\text{CuO}_3\text{F}\}$, навпаки, сприяє покращенню надпровідних властивостей шляхом збільшення густини носіїв заряду — дірок — у ланцюгах $\{\text{CuO}_2\}$.

ВИСНОВКИ. Були синтезовані зразки фторвмісної Bi-2212 ВТНП методом твердофазного високотемпературного синтезу. Показано, що заміщення кисню на фтор відбувається як у складі структурних фрагментів $\{\text{CuO}_2\}$ з утворенням $\{\text{CuO}_2\text{F}_2\}$ і $\{\text{CuO}_3\text{F}\}$, так і в інших позиціях кристалічної ґратки Bi-2212, зокрема, у складі шарів $\{\text{BiO}\}$ та між шарами $\{\text{BiO}\}$ і $\{\text{SrO}\}$.

Зразки фторованої Bi-2212 проявляють в цілому вищу температуру переходу в надпровідний стан у порівнянні з незаміщеною фазою 2212; покращення електрофізичних властивостей одержаних зразків спостерігається при невеликій кількості доданого фторуєчого реагенту.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы ВТСП-соединения $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ с использованием CuF_2 и PbF_2 в качестве фторирующих реагентов. Методом ЯМР-спектроскопии в твердом теле определены позиции в кристаллической решетке Bi-2212, в которых происходит замещение кислорода на фтор. Структурные изменения в слоях $\{\text{CuO}_2\}$ исследованы методом спектроскопии ЭПР.

SUMMARY. HTSC compounds $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ were synthesized with utilization of CuF_2 and PbF_2 as fluorinating agents. The positions in the structure of Bi-2212, where substitution of oxygen atom to fluorine atom takes place, were determined with the method of NMR solid state spectroscopy. Changing of the structural layers $\{\text{CuO}_2\}$ after fluorination were studied by EPR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hiroshi Maeda, Yoshiaki Tanaka, Masao Fukutomi, Toshihisa Asano. // *Physica C*. -1988. -**153**–155. -Pt 1, June. -P. 602–607.
2. Gupta R.P., Khokle W.S., Pachauri J.P. et al. // *Appl. Phys. Lett.* -1989. -**54**, № 6. -P. 570–571.
3. Wei Qin, Zhou Xianghua, Cai Jianguo et al. // *Physica C*. -1993. -**208**. -P. 347–350.
4. Xiao-Hui Gao, Shu-Fen Jiang, De Gao et al. // *Ibid.* -1995. -**245**. -P. 66–68.
5. Jakes Vit., Sykorova D., Smrckova O. // *J. Physics and Chemistry of Solids*. -2007. -**68**. -P. 1014–1016.
6. Amira A., Molinie P., Mosbah M.F., Leblanc A. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. -2005. -**292**. -P. 186–191.
7. Amira A., Saoudel A., Boudjadja Y. // *Physica C*. -2011. -**471**. -P. 1621–1626.
8. Bellingeri E., Grasso G., Gladyshevskii R.E. et al. // *Ibid.* -2000. -**329**. -P. 267–278.
9. Frenkel Ben-Yakar L., Shames A., Bandyopadhyay B., Goren S.D. // *Ibid.* -1997. -**282**–287. -P. 1339–1340.
10. Goren S.D., Korn C., Perrin C. et al. // *Ibid.* -1998. -**304**. -P. 283–292.
11. Owens F.J., Iqbal Z., Zakhidov A.A., Khairullin I.I. // *Ibid.* -1991. -**174**. -P. 309–315.
12. Kadam R.M., Wani B.N., Sastry M.D., Rao U.R.K. // *Physica C*. -1995. -**246**. -P. 262–270.
13. Зенькович О.Г., Неділько С.А., Трачевський В.В., Ашуев А.А. // *Наукові праці ДонНТУ: Хімія і хімічна технологія*. -2013. -**1**, № 20.
14. Fier P.S., Luo J., Hartwig J.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* -2013. -**135**, № 7. -P. 2552–2559.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут металофізики НАН України, Київ

Надійшла 26.06.2013

О.В.Гончарук, М.Л.Малишева, Ю.В.Драніс, Є.М.Пахлов, І.Я.Сулим, В.М.Міщенко

СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОФОБНОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ, МОДИФІКОВАНИХ ТРИМЕТИЛСИЛІЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Методом рідкофазного хімічного модифікування пірогенного кремнезему гексаметилдисалазаном одержано кремнеземи з різним ступенем заміщення поверхневих гідроксильних груп на триметилсилільні. З'ясовано, що ступінь модифікування поверхні кремнезему неістотно впливає на величину теплоти змочування деканом, приведену на 1 г модифікованого кремнезему, в той час як теплота змочування водою суттєво зменшується зі збільшенням ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами. Гідрофобною поверхня кремнеземів стає при ступені покриття триметилсилільними групами 0.7 і більше.

ВСТУП. Інтерес до гідрофобних високодисперсних матеріалів обумовлюється їхнім широким застосуванням як наповнювачів, згущувачів і новими перспективними напрямками застосування в якості сорбентів для видалення органічних забруднень з поверхні води, основ для лікарських засобів [1—4]. Вимогами до таких матеріалів є висока питома поверхня та можливість регулювання ступеня гідрофобності. Проте питання досягнення високої гідрофобності та оцінки гідрофобних властивостей для високодисперсних матеріалів залишаються вивченими недостатньо внаслідок певних утруднень.

По-перше, як відомо з літератури, гідрофобність поверхні визначається не тільки наявністю гідрофобних поверхневих груп і відсутністю гідрофільних, але й текстурою поверхні [5]. Зазвичай “супергідрофобні” поверхні отримують за рахунок дрібношорсткуватої структури поверхні, яка знижує поверхню контакту рідини з поверхнею і поверхневого натягу води вистачає для зберігання краплями практично сферичної форми [6]. Для високодисперсних (порошкових) матеріалів досягнення дрібношорсткуватої структури поверхні кожної окремої частинки є неможливим внаслідок невеликого розміру частинок. Так, для пірогенного кремнезему з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$ розмір первинних частинок складає близько 10 нм [7]. Тобто регулювання гідрофобності поверхні високодисперсних матеріалів може відбуватися переважно за рахунок зміни співвідношення між гідрофільними і гідрофобними центрами поверхні.

По-друге, оцінка гідрофобності поверхні

зазвичай проводиться за величиною контактного кута змочування [4, 8]. Цей метод є коректним для плівкових гідрофобних покриттів, але при дослідженні порошкових високодисперсних матеріалів потребує попередньої підготовки зразка — пресування пласких таблеток, і внаслідок неможливості отримання пресуванням однорідної рівної поверхні може давати недостовірний результат.

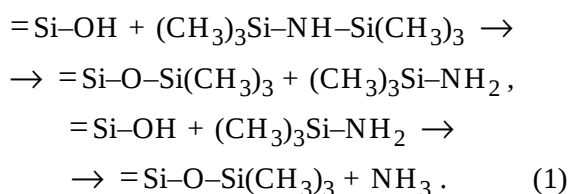
Більш відповідним є метод визначення теплоти змочування водою поверхні високодисперсних матеріалів, який був запропонований ще Думанським [9], але зараз він використовується не дуже широко. Виходячи з умови мінімальної вільної поверхневої енергії при рівновазі контактуючих середовищ, за міру змочування можна прийняти зменшення вільної поверхневої енергії при утворенні міжфазної поверхні між рідиною та твердим тілом. Оскільки змочування супроводжується зменшенням вільної поверхневої енергії, в процесі змочування виділяється тепло. Теплота змочування може слугувати характеристикою здатності рідини змочувати тверде тіло [10]. При закінченні формування першого шару адсорбованої води виділяється 55—70 % теплоти від загальної кількості [11]. Айлер в своєму огляді [1] відмітив залежність теплоти змочування від ступеня гідратації поверхні кремнезему. Так, згідно з його даними, при максимальному ступені гідроксилювання ($4,7 \text{ OH-груп/нм}^2$) теплота змочування може наближатися до значення 200 мДж/м^2 . Робота адгезійних сил води при її контакті з твердою поверхнею складається з таких складових: диспер-

сійних сил (сил Ван-дер-Ваальса), гідратації неіонних полярних центрів (тобто зв'язування молекул води з групами Si–ОН) та дисоціації, тому природа і концентрація полярних центрів поверхні визначає теплоту змочування полярною рідиною (водою). Найбільш повну інформацію дає визначення теплот змочування полярною та неполярною рідиною.

Мета даної роботи — отримання високодисперсних кремнеземів з різним співвідношенням кількості гідрофільних та гідрофобних груп на поверхні та оцінка їх ступеня гідрофобності методами визначення теплоти змочування водою та деканом і коефіцієнта гідрофільності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для досліджень нами було обрано пірогенний кремнезем марки А-300 виробництва Калушського експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України з питомою поверхнею 302 м²/г [12]. Модифікування проводили рідкофазним методом з використанням гексаметилдисилазану (ГМДС) як модифікуючого агенту. При рідкофазному методі синтезу як розчинник використовували гексан хімічно чистий (х.ч.). Змінюючи концентрацію ГМДС у гексані, регулювали ступінь модифікування поверхні. Проводили адсорбцію ГМДС на поверхні кремнезему з розчину гексану при кімнатній температурі, а потім, після висушування і видалення гексану, зразки нагрівали до 130—150 °С протягом 6 год для забезпечення перебігу реакції.

Реакція поверхневих силанольних груп кремнезему з гексаметилдисилазаном перебігає у дві стадії, і внаслідок донорних властивостей азоту аміногрупи відбувається вже при температурі 110 °С [13]. Тому, виходячи з наведеної в літературі [14, 15] концентрації силанольних груп на поверхні 2.25—2.5 ммоль/м² і визначеної нами питомої поверхні пірогенного кремнезему, була розрахована кількість гексаметилдисилазану для проведення повного і часткового модифікування поверхні кремнезему за стехіометрією реакції:



Ступінь модифікування поверхні кремнезему триметилсилільними групами (надалі — ступінь модифікування) визначали за допомогою ІЧ-спектроскопії. Використовували спектрофотометр Spereord M80 з діапазоном хвильових чисел 4000—200 см⁻¹. Для реєстрації ІЧ-спектрів зразки пресувалися в пластинки розміром 28×8 мм і масою приблизно 25 мг. Ступінь модифікування визначали за формулою $\Theta = \Theta_{\max} D_x / D_{\max}$, де D_x і $D_{\max}$ — інтегральна густина аналітичного піку в області 2968 см⁻¹ досліджуваного зразка і зразка з максимальним прищепленням СН₃-груп відповідно, $\Theta_{\max}$ — максимальний ступінь модифікування (прийнятий за 1).

Гідрофобність зразків визначали за допомогою вимірювання теплот змочування водою та деканом методом мікрокалориметрії з використанням калориметру ДАК-1 типу Кальве [16]. Зразки для досліджень готували методом вакуумування і одночасного прожарювання в спеціальних ампулах при температурі 130 °С протягом 2 год для видалення фізично сорбованої води, після чого ампули запаювали та поміщали в комірки калориметра з водою або деканом. Маса зразків в ампулі складала 0.1—0.15 г, рідину для змочування (воду або декан) зразка брали в кількості 3 мл. Для кожного зразка проводили по 2–3 паралельних вимірювання та розраховували середнє значення теплоти змочування водою або деканом. Помилка вимірювання складала не більше 5 %.

Питому поверхню зразків визначали методом низькотемпературної десорбції аргону [17].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В ІЧ-спектрах отриманих зразків модифікованого кремнезему збільшення інтегральної інтенсивності смуги поглинання 2968 см⁻¹ (рис. 1), яка відповідає коливанням С–Н-зв'язків прищеплених до поверхні кремнезему триметилсилільних груп, корелює зі збільшенням кількості ГМДС у реакційній суміші (таблиця). Оскільки в процесі реакції відбувається заміщення силанольних поверхневих груп на триметилсилільні, відповідно знижується інтенсивність смуги поглинання 3750 см⁻¹, яка відповідає коливанням О–Н-зв'язків поверхневих гідроксильних груп кремнезему (рис. 1). Проте для більш коректної оцінки ступеня покриття в таблиці наведено співвідношення інтегральної інтенсивності смуг 2968 та 3750 см⁻¹ до інтегральної інтенсивності смуги

Значення інтегральних інтенсивностей деяких піків в ІЧ-спектрах для модифікованих зразків пірогенного кремнезему, їх питома поверхня, теплоти змочування водою та деканом, коефіцієнт гідрофільності

Зразок	$C_{\text{ГМДС}},$ ммоль/1г SiO ₂	I_{3750}	I_{2968}	I_{1865}	I_{3750}/I_{2968}	I_{3750}/I_{1865}	I_{2968}/I_{1865}	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	Q_w	Q_d	K
									Дж/г		
SiO ₂	0	8.46	0	11.21	—	0.75	0	285	44.0	15.7	2.9
P1	0.0315	7.43	1.18	13.78	6.30	0.54	0.086	282	43.1	14.9	2.8
P2	0.063	5.57	1.81	10.63	3.08	0.52	0.17	275	37.2	13.9	2.7
P3	0.126	3.97	3.81	10.30	1.04	0.39	0.37	270	21.9	13.8	1.6
P4	0.173	6.01	6.26	11.89	0.96	0.51	0.53	275	29.5	15.2	1.9
P5	0.221	2.75	8.21	12.54	0.33	0.22	0.65	250	26.6	13.5	1.9
P6	0.268	5.21	10.82	14.07	0.48	0.37	0.77	245	15.0	13.5	1.1
P7	0.315	0.61	12.46	11.30	0.049	0.054	1.10	250	4.60	12.8	0.36
P8	0.689	0	20.48	16.61	0	0	1.23	243	3.90	12.2	0.32

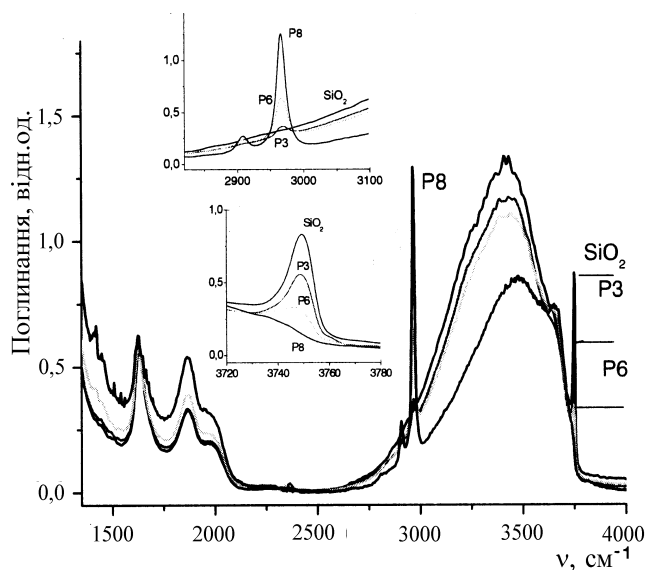


Рис. 1. ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих ГМДС рідкофазним методом, з різним ступенем заміщення силанольних на триметилсилільні групи (умовні позначення зразків – у таблиці).

1865 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням Si–O і визначається загальною кількістю кремнезему. Побічні продукти реакції леткі і легко видаляються при 130 °C (температурі прогріву реакційної суміші), тому зростання інтенсивності смуги 2968 см^{-1} можна віднести тільки до привитих на поверхні метильних груп. Інтегральна інтенсивність смуги 3750 см^{-1} корелює з кількістю полярних силанольних груп на поверхні, а 2968 см^{-1} відповідає кількості неполярних гідрофобних CH_3 -груп.

При аналізі ІЧ-спектру визначали інтегральну інтенсивність обох вищезазначених смуг, нормуючи її на загальну кількість кремнезему (таблиця). Проте в процесі перебігу реакції кількість поверхневих OH- та CH_3 -груп змінюється антибатно, оскільки відбувається заміщення силанольних груп на триметилсилільні.

За співвідношенням I_{3750}/I_{1865} та I_{2968}/I_{1865} визначено ступінь покриття поверхні триметилсилільними групами, приймаючи за 1 зразок, в ІЧ-спектрі якого не спостерігалось смуги 3750 см^{-1} внаслідок повного заміщення поверхневих силанольних груп на триметилсилільні. На рис. 2 наведено залежність ступеня покриття поверхні зразків триметилсилільними групами від кількості доданого в реакційну суміш ГМДС. Результати розрахунків ступеня модифікування поверхні за інтегральною інтенсивністю смуг 3750 та 2968 см^{-1} добре корелюють між собою, проте ступінь покриття поверхні виявився дещо меншим за розрахований за стехіометричним співвідношенням, що може бути пояснено наявністю на поверхні вихідного кремнезему води, здатної до взаємодії з ГМДС. Повного покриття поверхні триметилсилільними групами вдається досягти тільки при надлишку ГМДС у реакційній суміші.

Для модифікованих триметилсилільними групами кремнеземів спостерігається тенденція до зменшення величини питомої поверхні зі збільшенням ступеня покриття поверхні метильними групами (таблиця). Проте таке зниження досить незначне: величина питомої поверхні

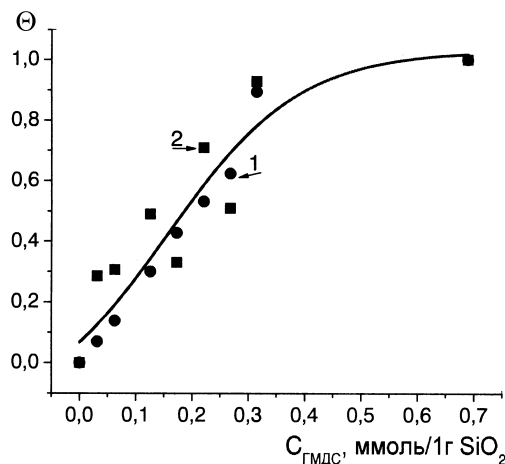


Рис. 2. Залежність ступеня покриття поверхні зразків, отриманих рідкофазним методом, від доданої кількості ГМДС: ступінь покриття розраховано по інтегральній інтенсивності піку 2968 см^{-1} (CH_3) (1) та 3750 см^{-1} (OH) (2) для ІЧ-спектрів, нормованих по піку 1868 см^{-1} (Si-O).

зменшується на 15 % при повному покритті поверхні метильними групами.

Будова поверхні твердого тіла, а саме наявність на поверхні тих чи інших функціональних груп, визначає взаємодію поверхні з іншими речовинами. Зміна функціональних груп поверхні дає можливість змінювати гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні і впливати на змочування поверхні водою або неполярними рідинами. Оскільки полярні силанольні групи поверхні кремнезему носять гідрофільний характер [1], вони будуть давати основний внесок в теплоту змочування полярної рідиною (водою). Як відомо, енергія полярних взаємодій істотно перевищує енергію неполярних [13]. Триметилсилільні групи є групами гідрофобними [1] і їх інтенсивність взаємодії з водою, а відповідно, і теплота змочування є мінімальною. В той же час взаємодія цих груп з неполярним деканом визначається силами Ван-дер-Ваальса, і теплота змочування деканом залежить переважно від питомої поверхні зразка. Тому для модифікованих кремнеземів саме співвідношення між поверхневими силанольними і триметилсилільними групами визначає гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні.

Поверхня твердого тіла змочується рідиною у випадку, якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж

між собою. При повному змочуванні розтікання відбувається доти, поки рідина на покриває всю поверхню твердого тіла, або поки шар рідини не стане мономолекулярним. Якщо молекули рідини взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, розтікання не відбувається. Між цими двома крайніми випадками можливі перехідні випадки неповного змочування, коли крапля утворює з плоскою поверхнею твердого тіла певний рівноважний кут, який називається краєвим кутом, або кутом змочування. Як у плоских поверхнях, так і у високодисперсних матеріалів внаслідок утворення міжфазної поверхні між рідиною та твердим тілом зменшується вільна поверхнева енергія системи. Відповідно, із двох рідин краще змочує дану поверхню та, при розтіканні якої поверхнева енергія системи зменшується на більшу величину. Зменшення поверхневої енергії приводить до виділення тепла в процесі змочування. Теплота змочування 1 см^2 поверхні зазвичай коливається від 10^{-3} до 10^{-5} Дж. Тепловий ефект змочування згідно з рівнянням Гіббса-Гельмгольца дорівнює:

$$q = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (2)$$

де q — тепловий ефект змочування; σ — поверхнева енергія; T — температура.

Оскільки змочування визначається співвідношенням молекулярних сил, що діють між молекулами кожної окремої рідини (поверхневий натяг), з одного боку, і між молекулами рідин і молекулами твердого тіла, з іншого, змочувати поверхню краще буде рідина, полярність молекул якої ближче до полярності поверхні твердого тіла. При заміні полярних силанольних груп поверхні на неполярні метильні групи змінюється полярність поверхні і, відповідно, інтенсивність взаємодії з полярними і неполярними речовинами.

На рис. 3 наведено залежність теплот змочування водою та деканом від ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами. Для теплот, розрахованих на 1 г зразку, спостерігається тенденція до різкого зменшення теплоти змочування водою та незначного зменшення теплоти змочування деканом зі збільшенням ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами (рис. 3,а). Оскільки процес змочування по-

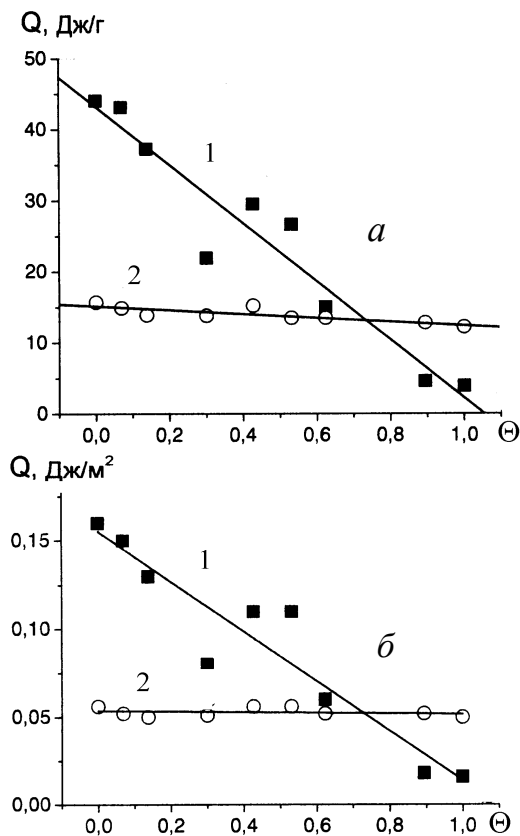


Рис. 3. Залежності теплоти змочування водою (1) та деканом (2), розраховані на 1 г модифікованого кремнезему (а) та 1 м² його поверхні (б), від ступеня покриття поверхні.

в'язаний зі зміною вільної енергії системи внаслідок зміни границі розділу фаз тверде тіло/повітря на тверде тіло/рідина, його величина завжди пропорційна площі поверхні зразка, що взаємодіє з рідиною. Тому для того, щоб відокремити вплив величини питомої поверхні від впливу природи поверхні на теплоту змочування, наведено залежність теплот змочування водою та деканом, розрахованих на 1 м² поверхні досліджуваних зразків (рис. 3, б). В цьому випадку залишається тенденція до зменшення теплоти змочування водою зі збільшенням ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами внаслідок заміни полярних силанольних груп на неполярні триметилсилільні, але теплота змочування деканом, розрахована на 1 м², залишається незмінною для зразків з різним ступенем модифікування.

Крім інтенсивності взаємодії молекул ріди-

ни з твердою поверхнею, на змочування впливає і поверхневий натяг, який визначає взаємодію молекул рідини між собою. Поверхневий натяг декану 23.89 кН/м (20 °С) набагато менший за поверхневий натяг води 72.75 кН/м, що означає, що декан легше змочує тверді поверхні, тобто для змочування деканом твердої поверхні потрібно набагато менша інтенсивність взаємодії між молекулами декану і поверхні. Так, для вихідного кремнезему теплота змочування деканом суттєво нижча за теплоту змочування водою (рис. 3). Це відповідає тому, що на поверхні кремнезему кількість полярних силанольних груп, які інтенсивно взаємодіють з водою, є максимальною. Оскільки теплота змочування може слугувати характеристикою спорідненості рідини і поверхні твердого тіла та здатності рідини змочувати поверхню, можна сказати, що збільшення ступеня модифікування кремнезему зменшує змочуваність поверхні водою. Для повністю модифікованих зразків, як видно з рис. 3, при змочуванні деканом виділяється більше теплоти, ніж при змочуванні водою, з чого випливає, що в даному випадку декан краще змочує поверхню.

Гідрофільно-гідрофобні властивості поверхні зручно характеризувати через коефіцієнт гідрофільності для виключення впливу величини питомої поверхні. Коефіцієнт гідрофільності дорівнює співвідношенню $K = Q_w / Q_d$. Прийнято при значенні $K < 1$ зразки вважати гідрофобними [9]. Оскільки змочування як водою, так і деканом відбувається для зразків з однаковою поверхнею, коефіцієнт гідрофільності залежить тільки від природи поверхні. Зміна балансу між гідрофільними та гідрофобними поверхневими групами істотно впливає на величину коефіцієнта гідрофільності (таблиця).

Як можна побачити з рис. 4, величина коефіцієнту гідрофільності зменшується практично в 10 разів: від 2.9 для вихідного кремнезему до 0.3 для кремнезему зі ступенем модифікування 1.0 (тобто повною заміною силанольних груп на триметилсилільні). В той же час при ступенях модифікування поверхні, менших за 0.7, зразки залишаються гідрофільними ($K > 1$) і стають гідрофобними тільки за умови практично повної відсутності силанольних груп на поверхні. Це свідчить, що екранування поверхневих силанольних груп від їх взаємодії з водою привитими триметилсилільними групами не відбувається,

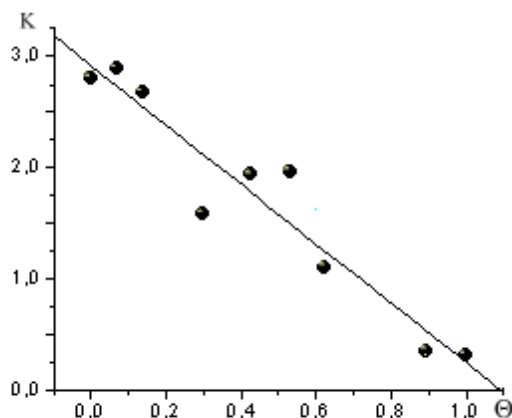


Рис. 4. Залежність коефіцієнта гідрофільності від ступеня модифікування поверхні.

вони повністю доступні для взаємодії з водою в умовах дослідження (при відсутності повітря в ампулі) і внесок полярної взаємодії в загальну теплоту змочування є визначальним.

ВИСНОВКИ. Таким чином, з проведених досліджень випливає, що заміна силанольних поверхневих груп пірогенного кремнезему на триметилсилільні приводить до зниження гідрофільних властивостей кремнезему зі збільшенням ступеня модифікування поверхні, що виражається в істотному зменшенні теплоти змочування водою. При цьому, згідно з величиною коефіцієнта гідрофільності, поверхня стає гідрофобною тільки при ступені покриття поверхні триметилсилільними групами 0.7 і вище. За даними ІЧ-спектроскопії, кількість силанольних груп на поверхні кремнезему при такому ступені модифікування незначна. Для вихідного гідрофільного кремнезему теплота змочування водою вища за теплоту змочування деканом майже в 3 рази, що обумовлено істотним внеском в теплоту змочування полярних взаємодій між силанольними групами поверхні та молекулами води. Для гідрофобного кремнезему з максимальним ступенем покриття поверхні триметилсилільними групами теплота змочування поверхні деканом у 3 рази вища за теплоту змочування поверхні водою, що свідчить про те, що взаємодії з водою гідрофобної поверхні практично не відбувається навіть за умови відсутності повітря. При цьому теплота змочування деканом, розрахована на 1 м^2 , практично не змінюється для кремнеземів з різним ступенем гідрофобності. Тобто декан однаково добре змочує як гідрофі-

льні, так і гідрофобні поверхні за рахунок низького поверхневого натягу, проте теплота змочування невисока і поверхнева енергія системи зменшується менше, ніж у випадку змочування гідрофільної поверхні водою. Інтенсивність взаємодії води з гідрофільною поверхнею, вкритою силанольними групами, набагато вища, ніж при змочуванні такої поверхні деканом, проте, маючи високий поверхневий натяг, вода гідрофобні поверхні не змочує — теплота змочування такої поверхні порівняно з гідрофільною зменшується в 10 разів.

РЕЗЮМЕ. Методом жидкофазного хімічного модифікування пірогенного кремнезему гексаметилдисалазаном отримані образці кремнезему з різною ступенню заміщення поверхневих гідроксильних груп на триметилсилільні. Вияснено, що ступень модифікування поверхні кремнезему несуттєвно впливає на величину теплоти смачивання деканом, приведену на 1 г модифікованого кремнезему, в той час як теплота смачивання водою суттєво зменшується з увеличением ступені покриття поверхні триметилсилільними групами. Гідрофобною поверхню кремнеземов стає при ступені покриття триметилсилільними групами 0.7 і більше.

SUMMARY. By the method of liquid-phase chemical modification of fumed silica by hexametyldysalazan, samples of silica with different degree of substitution of surface hydroxyl groups on the trimethylsilyl groups were obtained. It was found that the degree of surface modification of silica insignificantly affect the value of heat of wetting by decane, adjusted to 1 g of modified silica, while the heat of wetting by water significantly decreases with the increase of the degree of surface coverage by trimethylsilyl groups. Silica surface becomes hydrophobic at the degree of covering by trimethylsilyl groups is 0.7 and more.

ЛІТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1,2
2. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А. // Вестн. МГУ, 2011. -14, № 4. -С. 767—773.
3. Кириченко О.В., Мальований М.С., Крип І.М. Наук. вісн. України: зб. наук.-техн. праць. -Львів: РВВ НЛТУ України. -2009. -19, №11. -С. 60—64.
4. Кремнеземы в медицине и биологии. Сб. науч. тр. под ред. А.А.Чуйко / Ин-т химии поверхности НАНУ, Ставропол. ГМИ. -Киев, 1993.
5. Сумм Б.Д., Горюнов В.Е. Физико-химические осно-

- вы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1976.
6. Алиев А.Д., Бойнович Л.Б., Буховец В.Л. и др. // Российские нанотехнологии. -2011. -6, № 11-12. -С. 57—64.
7. Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2001. -242, № 1. -Р. 90—103.
8. Jarvis N.L., Fox R.B., Zisman W.A., Fowkes F.M. // Amer. Chem. Soc. -1964. -43, № 1. -Р. 317—340.
9. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
10. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей. -Харків: Техніка, 1972.
11. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В.Дерягина. -М.: Химия, 1989.
12. ГОСТ 14922-77. Аэросил. Технические условия. Пирогенный кремнезем марки А-300. -М.: Изд-во стандартов, 1977.
13. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. -М.: Химия, 1986.
14. Вороніна О.Є., Пахлов Є.М., Малишева М.Л. Фізикохімія конденсованих систем і міжфазних границь: Зб. наук. праць. -Київ: Вид.-полігр. центр "Київський університет", 2003. -С. 117—120.
15. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш. шк., 1986.
16. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973.

Київський національний університет
ім.Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка
НАН України, Київ

Надійшла 26.06.2013

УДК 541.124-16:549.5:666.654

И.В.Мацукевич, А.И.Клындюк

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ РАСТВОРНЫМИ МЕТОДАМИ И ЕГО СВОЙСТВА *

При помощи растворных методов (цитратный, полимерный и золь–гель метод) синтезирован слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, представляющий интерес как перспективный материал для высокотемпературной термоэлектроконверсии. С использованием колориметрии, турбидиметрии, термогравиметрии, дифференциального термического и рентгенофазового анализов изучены процессы, протекающие при его синтезе. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура и электротранспортные свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, рассчитаны значения ее фактора мощности. Показано, что применение растворных методов позволяет получить менее пористую и более мелкозернистую керамику, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

ВВЕДЕНИЕ. Теплота, выделяющаяся в окружающей среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может быть непосредственно и эффективно преобразована в электроэнергию при помощи термоэлектрогенераторов. Для создания последних необходимы термоэлектрики — материалы, обладающие одновременно высокими значениями электропроводности и термо-ЭДС и низкой теплопроводностью [1]. Традиционными термоэлектриками являются халькогениды тяжелых металлов, однако эти материалы дорогостоящи, токсичны и, кроме того, неустойчивы на воздухе при высоких температурах.

Слоистый кобальтит $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, устойчив на воздухе при повышенных температурах и имеет относительно низкую стоимость, вследствие чего рассматривается как перспективный материал для высокотемпературной термоэлектроконверсии [2]. Функциональные свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, синтезируемой методом твердофазных реакций, хуже, чем у монокристаллов, но могут быть улучшены при получении кобальтита кальция растворными методами синтеза [3, 4]. С учетом изложенного изучение процессов, протекающих при синтезе кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, растворными методами, а также влияние метода получения на мик-

роструктуру и свойства получаемой керамики представляет значительный научный и практический интерес.

Цель нашей работы — получение слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными растворными методами (цитратным, полимерным и золь–гель методами), исследование процессов, протекающих при его синтезе, а также изучение влияния метода получения на структуру, микроструктуру, физико-химические и термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методом твердофазных реакций (ТФР) в качестве исходных реагентов использовали CaCO_3 (ч.) и Co_2O_3 (ч.), которые смешивали в молярном соотношении 9:4 в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch, Germany) с добавлением этанола, полученную шихту прессовали под давлением 0.13 МПа в диски диаметром 25 мм и толщиной 3–5 мм, которые отжигали в течение 12 ч при 1173 К, перемалывали в мельнице Pulverizette 6 (с добавлением этанола), перепрессовывали под давлением 0.26 МПа в бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали в течение 4–20 ч при 1193 К.

Для синтеза образцов цитратным методом (ЦМ) готовили водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) ($C = 0.6 \text{ M}$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) ($C = 0.8 \text{ M}$) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ч.) ($C = 0.5 \text{ M}$), которые сме-

* Работа выполнена в рамках ГПНИ “Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы”, подпрограмма “Кристаллические и молекулярные структуры” (задание 1.02) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

шивали в объемном соотношении 1:1:5. При использовании полимерного (ПМ) и золь-гель методов (ЗГМ) в реакционную среду добавляли раствор этиленгликоля ($n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) : n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1:1$). При синтезе образцов золь-гель методом pH полученного раствора доводили до значения 2.5, добавляя концентрированный раствор NH_4OH (ос.ч.). pH контролировали при помощи pH-метра pH-150M. Образовавшиеся растворы упаривали на магнитной мешалке с подогревом IKA RH basic 2 при 343—363 K до образования вязкого фиолетового геля. За ходом процессов, протекающих в растворах в ходе их смешивания и упаривания, следили с помощью фотометра КФК-3-01, применяя методы колориметрии и турбидиметрии.

Полученный гель сушили при 423—443 K на электроплитке до образования розового, а в случае полимерного и золь-гель методов — темно-серого ксерогеля. Ксерогели измельчали, высушивали на электроплитке при 473—493 K до образования черного порошка, который отжигали в муфельной печи в течение 4 ч при 873 K, тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые отжигали в течение 10—12 ч в интервале температур 1123—1173 K с последующим спеканием 8 ч при 1183 K.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α -излучение). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) керамики определяли по уравнению Дебая-Шеррера $t = 0.9\lambda/\beta \cos\Theta$, где λ — длина волны рентгеновского излучения; β — уширение рефлекса; Θ — дифракционный угол [5]. Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) находили иодометрически.

Термический анализ смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 , а также порошков прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных при синтезе растворными методами, после высушивания при 403 K проводили при помощи термоанализатора Mettler Toledo (Швейцария) на воздухе в интервале температур 298—1173 K со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экср}}$) определяли

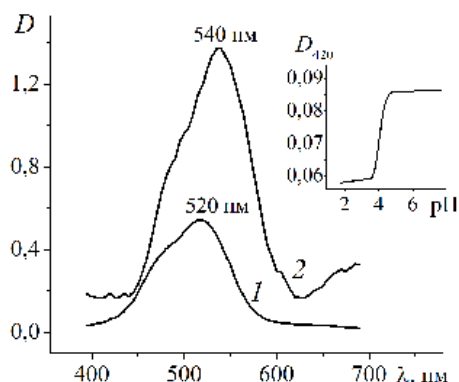


Рис. 1. Спектры поглощения растворов с различными значениями pH и зависимость оптической плотности раствора от величины его pH (вставка): 1 — pH 1.3 (розовая окраска); 2 — pH 8.2 (фиолетовая окраска).

по их массе и геометрическим размерам.

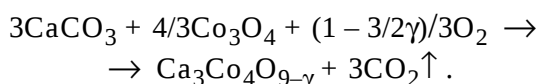
Удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300—1100 K по методикам, описанным в работах [6, 7]. Фактор мощности (P) керамики вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$. Величины кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) образцов находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$.

Спектры поглощения растворов при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ цитратным и полимерным методами в ходе упаривания не изменялись, из чего следует, что “растворная стадия” этих методов сводится только к гомогенизации образцов на молекулярном уровне и не сопровождается химическими превращениями.

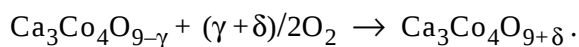
Важным параметром при получении оксидной керамики золь-гель методом является pH среды, поскольку при слишком малых значениях pH золь гидроксида металла не образуется, а при слишком больших pH раствор превращается не в золь, а в суспензию, частицы дисперсной фазы которой оседают на дно сосуда. В наших опытах осадок образовывался при $\text{pH} > 4.5$ (растворы с выпавшим осадком также использовали для получения $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ по описанной выше методике; этот метод синтеза обозначили как метод осаждения (МО)), причем увеличение pH растворов сопровождалось изменением их окраски от розовой ($1 < \text{pH} < 4$) до синей ($5 < \text{pH} < 8$) (рис. 1). Учитывая данные работы [8], батохромный сдвиг максимума поглощения от 520 до 540 нм можно связать с изменением координацион-

ного окружения катионов кобальта от $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Золи рассеивают свет, поэтому их образование из истинных растворов можно контролировать турбидиметрически. Как видно (рис. 1, вставка), образование рассеивающих свет коллоидных частиц в растворе начинается при pH 3.7. Однако в ходе упаривания такого раствора наблюдали выпадение осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Чтобы избежать этого, при упаривании pH раствора понижали до значения 2.5.

Результаты термического анализа прекурсоров представлены на рис. 2. Термогравиметрическую (ТГ) кривую смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 (рис. 2, а, кривая 1) можно разбить на три этапа, причем на первых двух масса навески уменьшается, а на третьем — возрастает. Потеря массы навески на первом этапе невелика ($\approx 0.6\%$ в интервале температур $298 < T < 893 \text{ K}$) и обусловлена, в основном, выделением из порошка адсорбированной и слабосвязанной воды. При 893 K начинается интенсивная (20.1%) потеря массы, сопровождающаяся выраженным эндотермическим эффектом с экстремумом при 1083 K (рис. 2, б, кривая 1) и отвечающая разложению CaCO_3 (которое, согласно [9], начинается вблизи 900 K) с образованием продукта реакции — кобальтита кальция:



Увеличение массы навески на третьем этапе ($1098 < T < 1197 \text{ K}$, $\approx 0.4\%$) сопровождается малым размытым экзотермическим эффектом с экстремумом при 1110 K и обусловлено насыщением кобальтита кальция атмосферным кислородом:



Разложение прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных растворными методами, также протекает в три этапа (рис. 2, кривые 2–4). На первом этапе ($298\text{--}530 \text{ K}$) из образцов выделяется свободная и связанная вода, содержание которой в прекурсорах составляет $3.7\text{--}7.9\%$.

Потеря массы порошками на втором этапе ($530\text{--}850 \text{ K}$) составляет $7.5\text{--}53.5\%$, сопровождается сильными экзотермическими эффектами при температурах $558\text{--}687 \text{ K}$ (ЦМ), 634 K (ПМ), $574\text{--}649 \text{ K}$ (ЗГМ) и обусловлена окислением органических компонентов прекурсоров атмосферным кислородом, а также кислородом, выде-

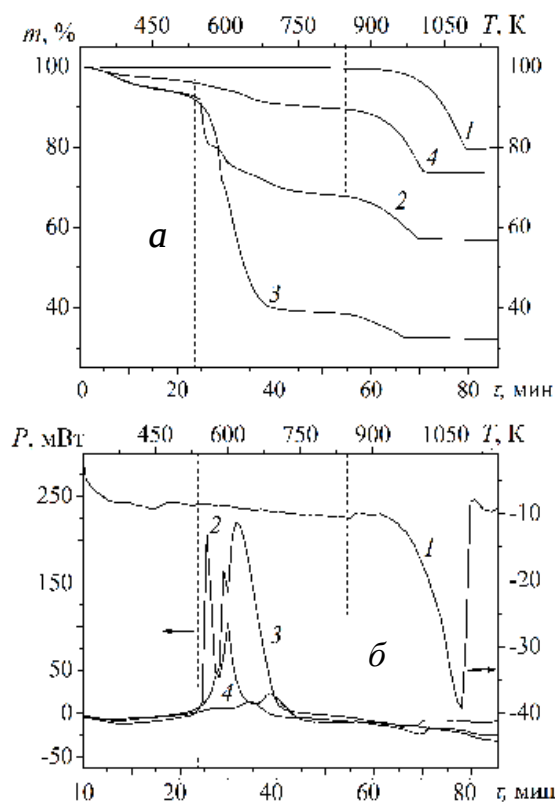


Рис. 2. Результаты термического анализа смеси порошков карбоната кальция CaCO_3 и оксида кобальта Co_3O_4 (1) и прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных цитратным (2), полимерным (3) и золь-гель (4) методами: а — кривые ТГ; б — кривые ДСК.

ляющимся при разложении нитратов кальция и кобальта, до CaCO_3 и Co_3O_4 . Отметим, что потеря массы прекурсором ПМ намного превышает потерю остальными образцами и сопровождается очень большим тепловыделением ($P_{\text{макс}} \approx 225 \text{ мВт}$). Причина этого, по всей видимости, заключается в том, что органические компоненты (лимонная кислота, этиленгликоль) растворов, используемых в цитратном и золь-гель методах, при выпаривании растворов частично переходят в газовую фазу; при использовании же полимерного метода синтеза между компонентами раствора протекают реакции поликонденсации, приводящие к образованию прочной полимерной матрицы.

Потеря массы прекурсорами на третьем этапе ($850\text{--}1173 \text{ K}$) сопровождается слабым размытым эндотермическим эффектом при 997 K (ЦМ), 962 K (ПМ) и 999 K (ЗГМ), составляет $6.3\text{--}16.0\%$

и отвечает разложению карбоната кальция с образованием продукта реакции — $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Потеря массы всеми прекурсорами на третьем этапе равна приблизительно 20 % от массы конечного продукта, из чего следует, что после второго этапа разложения кальций в образцах находится в виде карбоната (CaCO_3), а не в другом виде, например, оксалата (CaC_2O_4) или гидроксида ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Полученный цитратным методом ксерогель имел крупноячеистую структуру, в которой ячейки размером около 40 мкм разделены более крупными пустотами (рис. 3); структура ксерогелей, полученных золь-гель методом и методом осаждения, также была ячеистой и состояла из пузырьков, имеющих размеры около 10–20 мкм, причем в узлах ксерогеля МО располагались

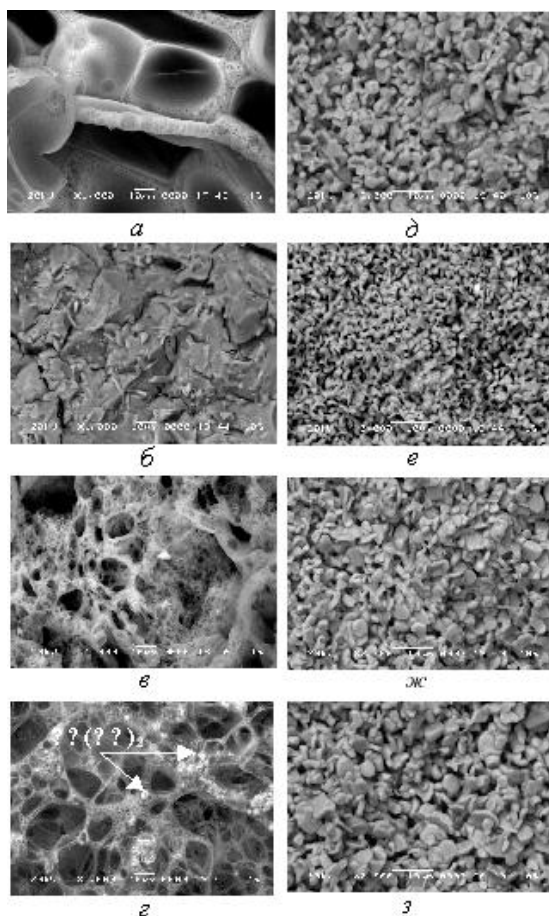


Рис. 3. Микроструктура ксерогелей (а–г) и поверхности сколов (д–ж) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной цитратным (а, д), полимерным (б, е), золь-гель (в, ж) методами и методом осаждения (г, з).

частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ размером около 1–2 мкм, более или менее равномерно распределенные по объему ксерогеля. Ячеистость структуры ксерогеля, полученного полимерным методом, на микрофотографии не проявляется (рис. 3, б), что, вероятно, обусловлено прочностью полимерной матрицы, разрушающейся при более высоких температурах.

Полученный методом ТФР образец после термообработки при 1173–1193 К был, в пределах точности РФА, однофазным и представлял собой кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а параметры его кристаллической структуры составили: $a = 0.4836$, $b_1 = 0.4561$, $b_2 = 0.2821$, $c = 1.083$ нм и $\beta = 98.19^\circ$, что находится в хорошем согласии с литературными данными [10].

Образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в порошкообразных смесях, полученных растворными методами, начинается при 873 К (рис. 4, линия 2) и почти завершается после отжига керамики в течение 4 ч при 1123 К (линия 3) (при использовании полимерного метода рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ наблюдаются уже после термообработки порошка при 473–493 К, тогда как на дифрактограммах порошка, полученного ЗГМ с той же термической предысторией, наблюдаются выраженные рефлексы полупродуктов синтеза (фаз CaCO_3 и Co_3O_4), отсутствующие в порошке, полученном ЦМ (линия 1)). Таким образом, использование растворных методов позволяет уменьшить температуру и сократить время синтеза $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

После спекания при температуре 1183 К керамические образцы кобальтита кальция, полученные растворными методами, были, в пределах точности РФА, однофазными, и имели структуру $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [10] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.4820$ – 0.4835 ; $b_1 = 0.4554$ – 0.4571 ; $b_2 = 0.2802$ – 0.2885 ; $c = 1.085$ – 1.088 нм; $\beta = 97.82$ – 98.37° . Величина индекса кислородной нестехиометрии (δ) образца, полученного методом ТФР, составила 0.29, а образцов, полученных растворными методами, была несколько выше ($\delta = 0.35$ – 0.58), что обусловлено более низкой температурой их термообработки. Как видно, параметры кристаллической структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученного различными методами, с учетом различия в их кислородной нестехиометрии, находятся в хорошем согласии между собой.

Размеры ОКР керамики, полученной различными методами, близки и составляют около 40

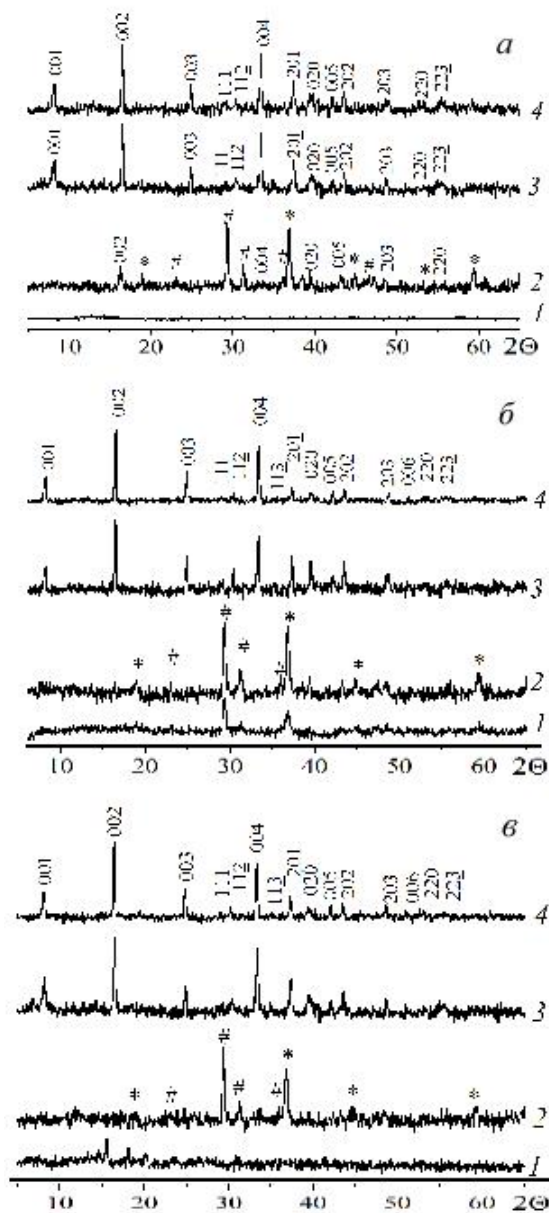


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных цитратным (а), золь-гель (б) и полимерным (в) методами: 1 — образец, высушенный при 473–493 К; 2 — образец, отожженный 4 ч при 873 К; 3 — образец, отожженный 4 ч при 1123 К; 4 — образец, отожженный 10 ч при 1123 К и 8 ч при 1183 К; * — CaCO_3 ; # — Co_3O_4 .

нм (для образца, полученного золь-гель методом, — около 50 нм). Таким образом, на основании результатов РФА можно заключить, что кристаллоструктурные характеристики керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ слабо зависят от метода ее получе-

ния. Кристаллиты керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ анизометрические, имеют форму пластинок (чешуек), толщина которых, как правило, меньше микрона, а размеры изменяются в пределах 1–10 мкм (рис. 3, д–з) и являются наименьшими для керамики, полученной полимерным методом.

Пористость керамики составила 30 % для образца, полученного методом твердофазных реакций, и 14–17 % — для образцов, полученных растворными методами. Следовательно, применение растворных методов синтеза позволяет получить менее пористую и более мелкозернистую керамику, причем с меньшими энергозатратами, чем при использовании метода твердофазных реакций.

Результаты исследования электротранспортных и термоэлектрических свойств керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной различными методами, представлены на рис. 5. Как видно, полученные в работе материалы являются полупроводниками *p*-типа, характер электропроводности которых выше 800–900 К изменяется на металлический, что вызвано выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема керамики в окружающую среду.

Величина проводимости керамики, полученной растворными методами, была, в целом, выше, чем керамики, полученной методом ТФР (рис. 5, а), причем наибольшей электропроводностью характеризовалась керамика, полученная полимерным и золь-гель методами: ($\sigma_{\text{ПМ}}/\sigma_{\text{ТФР}} \approx \sigma_{\text{ЗГМ}}/\sigma_{\text{ТФР}} \approx 1.25$), что, очевидно, обусловлено ее меньшей пористостью. Значения E_A образцов изменялись в пределах 0.060–0.69 эВ, и для керамики, полученной с помощью растворных методов, были несколько ниже. Таким образом, результаты измерений электропроводности позволяют заключить, что использование растворных методов при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ дает возможность получить более электропроводящую керамику, перенос заряда в которой требует меньших энергозатрат.

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ возрастали при увеличении температуры; при этом при высоких температурах величина термо-ЭДС керамики, полученной растворными методами, была, в целом, несколько выше, чем для керамики, полученной методом твердофазных реакций (рис. 5, б). Величина фактора мощности исследованной керамики так-

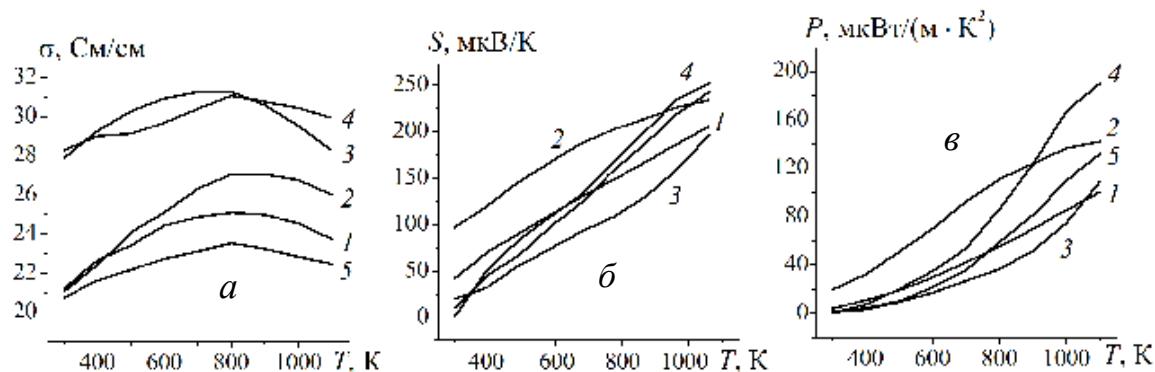


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной твердофазным (1), цитратным (2), полимерным (3), золь-гель (4) методами и методом осаждения (5).

же увеличивалась с ростом температуры и при высоких температурах для всех образцов, полученных с использованием растворных методов, была выше, чем для керамики, полученной методом ТФР (рис. 5, в), что обусловлено более высокими значениями как электропроводности, так и термо-ЭДС этих материалов. Наибольшее значение фактора мощности имела полученная золь-гель методом керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ — 190 мВт/(м·К²) при температуре 1100 К, что более чем в два раза выше, чем для керамики, полученной методом ТФР (90 мВт/(м·К²) при той же температуре).

Таким образом, при помощи различных растворных методов синтезирована керамика на основе слоистого кобальтита кальция. С использованием комплекса независимых методов изучены процессы, протекающие при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура, кислородная стехиометрия и электротранспортные свойства полученных материалов, проанализировано влияние метода получения на структурные, электротранспортные и термоэлектрические характеристики керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Установлено, что при помощи растворных методов можно получить менее пористую и более мелкозернистую керамику на основе слоистого кобальтита кальция, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

РЕЗЮМЕ. За допомогою розчинних методів (цитратний, полімерний і золь-гель метод) синтезовано шаруватий кобальтит кальцію $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, що пред-

ставляє інтерес як перспективний матеріал для високотемпературної термоелектроконверсії. З використанням колориметрії, турбідиметрії, термогравіметрії, диференціального термічного та рентгенофазового аналізів вивчено процеси, що протікають при його синтезі. Досліджено кристалічну структуру, микроструктуру і електротранспортні властивості кераміки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, розраховано значення її фактора потужності. Показано, що застосування розчинних методів дозволяє отримати менш пористу і більш дрібнозернисту кераміку, що характеризується вищими значеннями електропроводності і фактора потужності.

SUMMARY. By means of solution methods (citrate, polymeric and sol-gel method) the layered calcium cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ was prepared, which is in interest as prospective material for high-temperature thermoelectroconversion. Using colorimetry, turbidimetry, thermogravimetry, differential thermal analysis and X-ray analysis the processes occurring at its preparation were studied. The crystal structure, microstructure and electrotransport properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics were investigated and the values of their power factor were calculated. It is shown that usage of solution methods let us obtain less porous and more fine-grained ceramics, which is characterized by higher values of electrical conductivity and power factor.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Oxide Thermoelectrics. -Trivandrum: Research Signpost, India, 2002.
2. Zhang Y.F., Zhang J.X., Lu Q.M. et al. // Mater. Lett. -2006. -60. -P. 2443—2446.
3. Lerssongkram N., Pinitsoontorn S., Keawprak N. // KKU Res. J. -2011. -16, № 1. -P. 11—19.
4. Румянцева М.Н., Булова М.И., Чареев Д.А. и др.

- // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. -2001. -**42**, № 3. -С. 348—355.
5. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Дятлова Е.М. // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. III. Химия и технол. неорганич. веществ. -2010. -Вып. XVIII. -С. 99—102.
6. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Сазанович Н.В. и др. // Термоэлектричество. -2009. -№ 3. -С. 76—84.
7. Green D.C., Glatzel S., Collins A.M. et al. // Adv. Mater. -2012. -**24**, № 42. -Р. 5648—5654.
8. Абрамычева Н.Л., Архангельская О.В., Бернад В.Б. и др. Практическое пособие по общей и неорганической химии. -М.: Изд-во МГУ, 2003. -Ч. 2. -С. 86.
9. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. -М.: Мир, 1983. -С. 190.
10. Masset A.C., Michel C., Maignan A. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -**62**, № 1. -Р. 166—175.

Белорусский государственный
технологический университет, Минск

Поступила 26.06.2013

УДК 621.793.4

Л.А.Молотовська, Д.Б.Шахнін, В.В.Малишев

БЕЗСТРУМОВИЙ СИНТЕЗ CrSi_2 НА ПОВЕРХНІ ХРОМУ В РОЗПЛАВАХ СОЛЕЙ

Здійснено безструмове осадження покриттів дисиліциду хрому на поверхні металічного хрому із хлоридно-фторидних кремнійвмісних розплавів у присутності елементарного кремнію. Методом електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено структуру отриманих покриттів. Параметри кристалічної ґратки, $a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å, можна віднести до гексагональної фази CrSi_2 . Методами диференціальної скануючої калориметрії і термогравіметричного аналізу вивчено стійкість одержаних осадів до окиснення на повітрі при високих температурах.

ВСТУП. Антикорозійні і антиоксидаційні властивості чистих металів можуть бути значно покращені нанесенням на їх поверхню невеликої кількості кремнію. Оскільки кремній може проникнути лише в поверхню металу з подальшим утворенням на поверхні силіциду цього металу, покращення фізико-хімічних властивостей відбувається без будь-якого механічного пошкодження всього об'єму металу [1].

Для отримання силіцидних покриттів застосовуються методи вакуумного осадження [2], хімічного парового осадження [3] та метод пакування [4]. На відміну від цих методів, застосування яких потребує інкапсуляції, довгого реакційного часу, високого тиску парів при температурах до 1273—1473 К, отримання силіцидів металів безструмовим осадженням з розплавів солей є дуже простим і економічним та не вимагає зовнішніх затрат електроенергії.

Методи нанесення покриттів, які потребують використання розплавів солей, поділяються на дві категорії: електролітичне і безструмове нанесення покриттів. Одним з варіантів синтезу силіцидів хрому є безструмове осадження силіцію на підкладку хрому. Розплави солей є сприятливим середовищем для нанесення кремнію на металічні підкладки. Автори роботи [5] осаджували електролітичне покриття на залізню підкладку з розплаву $\text{LiCl—KCl—LiF—K}_2\text{SiF}_6$ при 723 К. Були отримані осади дендритного, або порошкоподібного характеру. Пізніше, в роботі [6] описаний метод одержання гладкого силіцидного шару товщиною близько 200 мкм шляхом простого занурення залізної підкладки в роз-

плав $\text{NaCl—KCl—NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—Si(SiO}_2\text{)}$.

Велика кількість робіт по безструмовому перенесенню силіцію на метали в іонних розплавах виконана Ілющенком із співробітниками [7]. Автори досліджували перенесення кремнію на ніобієвий сплав ВН-2 у хлоридно-фторидних розплавах. Додавання NaF у розплав сприяє зв'язуванню силіцію у фторидні комплекси і спричиняє утворення іонів силіцію нижчого ступеня окиснення Si^{2+} , що в свою чергу приводить до диспропорціонування іонів силіцію на металевій поверхні з утворенням силіцидів. Пізніше встановлено, що введення в розплав силіциєвмісних іонів ще більше прискорює перенесення кремнію на метали [8]. В усіх зазначених розплавах перенесення силіцію на ферум, кобальт, нікель, купрум, молібден, вольфрам, ніобій, тантал і платиноїди відбувалося за схемою безструмового перенесення. Згідно з даними металографічного та рентгеноструктурного аналізів, дифузійні силіцидні покриття цілком складаються з дисиліцидів.

У роботах [9–11] здійснено безструмове осадження кремнію і показано, що при осадженні з розплаву $\text{NaCl—KCl—Na}_2\text{SiF}_6$ при температурі 973—1123 К на відкритому повітрі на поверхні Nb, Mo і Cr формуються багаті кремнієм дисиліцидні шари (MSi_2). Одержаний при температурі 1073 К однофазний MoSi_2 має гексагональну структуру та однакову товщину силіцидного шару близько 10 мкм. Під дією високої температури на межі між Mo і MoSi_2 додатково формується шар Mo_5Si_3 [9]. Аналогічним способом у роботі [10] отримано NbSi_2 . Товщина силіцидного шару та параметри кристалічної ґратки були такі самі,

як і у випадку MoSi_2 . У роботі [11] безструмове осадження проводили на поверхні Cr, Fe, Co та Ni. На межі розділу фаз CrSi_2 та Cr сформувався шар силіциду CrSi товщиною < 1 мкм. У той самий час на поверхні Fe, Co та Ni утворювалися бідні кремнієм шари (MSi_n , $n < 2$), зокрема Fe_3Si . Автори пояснювали таку різницю відмінностями коефіцієнтів дифузії Si через силіцидний шар всередину відповідного металу.

Мета цієї роботи— визначення оптимальних параметрів безструмового осадження кремнію на поверхню хрому із розплавленої системи солей $\text{KCl}—\text{NaCl}—\text{NaF}—\text{Na}_2\text{SiF}_6—\text{Si}$ для отримання покриття дисиліциду хрому та дослідження його фізико-хімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Схему експериментальної комірки наведено на рис. 1.

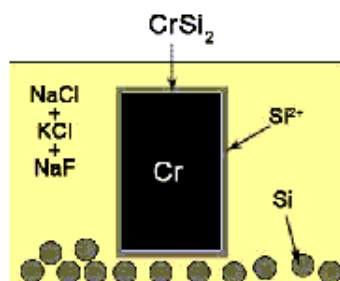
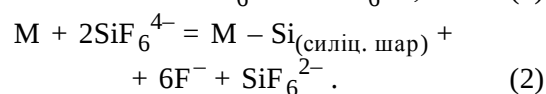
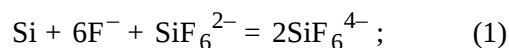


Рис. 1. Схема комірки для безструмового одержання CrSi_2 .

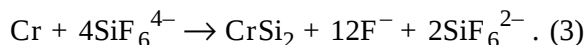
Розплав солі масою близько 150 г, що складався з (% мол.): 36.58 NaCl, 36.85 KCl, 21.95 NaF та 4.89 Na_2SiF_6 , змішали з порошком силіцію (21.85 % мол. від маси всієї суміші). Суміш солей помістили в корундовий тигель і занурили в нього чисту пластинку хрому. Розплав солі витримували при температурі 1173 K протягом 15 год в атмосфері повітря. Після видалення та відмивки пластинки хрому від розплаву солі, поверхню та поперечний переріз зразка дослідили за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕМ-100 та рентгенівського мікроаналізатора JEOL Superprobe 733 (Japan) у характеристичному випромінюванні хрому та кремнію. Елементний аналіз показав, що вміст елементарного кремнію у зразку < 0.001 %. Рентгенофазовий аналіз отриманого покриття був здійснений з допомогою дифрактометра ДРОН-4 в CuK_α -випромінюванні з довжиною хвилі 1.54178 Å. Термогравіметричний аналіз проводили на термо-

аналізаторі Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфері повітря при температурі до 1273 K при швидкості зміни температури $10^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Детальний механізм процесу безструмового осадження кремнію з розплавів солей був вивчений раніше [12]. При додаванні до суміші солей хлоридів Na_2SiF_6 та порошку Si на поверхні металічної основи відбуваються наступні реакції репропорціонування та диспропорціонування між Si та Si^{4+} :



У випадку утворення дисиліциду хрому реакція набуває вигляду:



Осаджений Si з Si^{2+} дифундує в поверхню металу (Cr) і утворює сплав з металічною основою. Структуру поверхні отриманого зразка зображено на рис. 2. Представлено також поперечний переріз зразка (рис. 3, 4), на якому за допомогою скануючої електронної мікроскопії в харак-



Рис. 2. Мікрофотографія поверхні CrSi_2 .

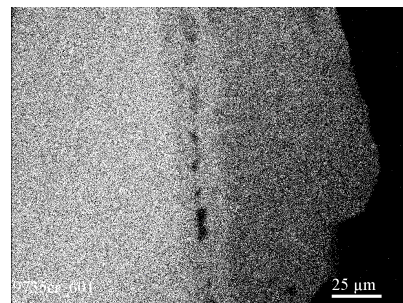


Рис. 3. Поперечний переріз покриття CrSi_2 в характеристичному випромінюванні для хрому.

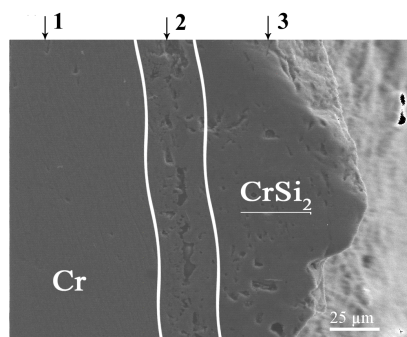


Рис. 4. Скануюча електронна мікрофотографія покриття CrSi_2 .

теристичному випромінюванні можна виділити 3 зони (рис. 4): підкладка хрому (1), зона Кіркендала (2) та силіцидний шар (3). У характеристичному випромінюванні для хрому (рис. 3) чітко видно наявність зон, які відрізняються за співвідношенням хрому та кремнію в їх складі. При цьому чітко простежується співвідношення хрому і кремнію за густиною розташування світлих точок, що відповідають хрому. Основа хрому (1) не містить в своєму складі кремнію. Зона Кіркендала (2) має проміжне забарвлення між металічною підкладкою і силіцидним шаром товщиною < 25 мкм. Силіцидний шар (3) має найменшу густину розташування світлих точок, що відповідають хрому, тому можна припустити, що утворений в результаті безелектролізного осадження силіцидний шар має склад CrSi_2 .

Дані РФА підтвердили припущення щодо складу отриманого силіцидного покриття. Результати аналізу свідчать, що всі дифракційні піки рентгенограм кристалів можна віднести до гексагональної фази дисиліциду хрому (рис. 5). Параметри кристалічної ґратки ($a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å) відповідають літературним даним ($a = 4.422$, $c = 6.351$ Å). Домішки Si та Cr за результатами рентгенофазового аналізу не виявлені.

CrSi_2 характеризується високою температурою плавлення (1763 K) та термостійкістю. Для визначення стійкості до окиснення зразка, отриманого в даній роботі, були проведені термогравіметричний аналіз (ТГА) та диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) в атмосфері повітря до 1273 K (рис. 6). Результати показали, що маса синтезованого CrSi_2 до температури 873 K майже не змінюється, тобто покриття CrSi_2 не піддається окисненню. При подальшому під-

вищенні температури спостерігається незначне окиснення поверхні порошків (5.27 %). При температурі близько 973 K на кривій ДСК спостерігається один значний екзотермічний пік. Кореляція даних кривих ТГА і ДСК дозволяє припустити, що покриття CrSi_2 до 873 K майже не піддається окисненню. Процес окиснення відбувається при температурі близько 973 K, що повністю узгоджується з літературними даними для цієї сполуки [13]. Згодом на поверхні утворюється захисний оксидний шар SiO_2 .

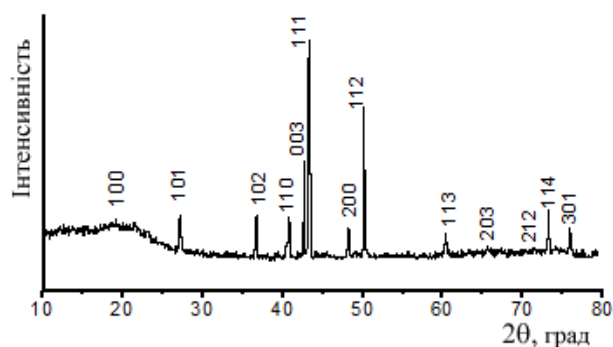


Рис. 5. Рентгенофазовий аналіз CrSi_2 .

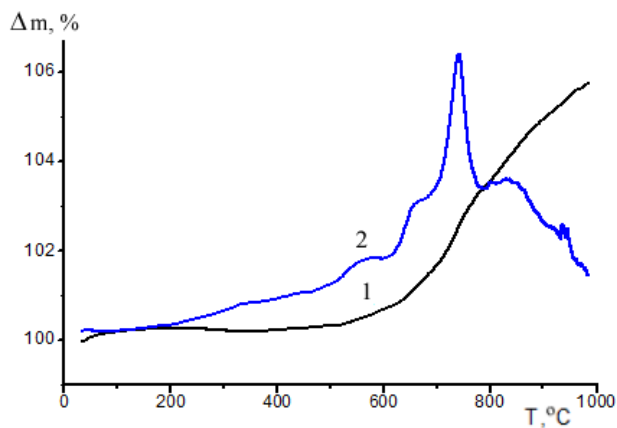


Рис. 6. Криві термогравіметричного аналізу (1) та диференціальної скануючої калориметрії (2).

ВИСНОВКИ. Дисиліцид хрому може бути отриманий методом безструмового осадження при температурі 1073—1173 K на підкладку хрому за допомогою реакцій репропорціонування-диспропорціонування кремнію та його сполук різних ступенів окиснення в розплавленій системі солей KCl — NaCl — NaF — Na_2SiF_6 з додаванням елементарного кремнію. Як показали результати ска-

нуючої електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу, склад отриманого покриття товщиною < 25 мкм відповідає формулі CrSi_2 . Параметри кристалічної ґратки відносяться до гексагональної фази дисиліциду хрому. За допомогою ДСК і ТГА аналізів досліджено окисаційну стійкість покриття до 1273 К. Встановлено, що покриття стійке до температури 873 К.

РЕЗЮМЕ. Реализовано бестоковое осаждение покрытий дисилицида хрома на поверхности металлического хрома из хлоридно-фторидных кремнийсодержащих расплавов в присутствии элементарного кремния. Методом электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследована структура этих покрытий. Параметры кристаллической решетки, $a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å, можно отнести к гексагональной фазе CrSi_2 . Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа изучена устойчивость полученных осадков к окислению на воздухе при повышенных температурах.

SUMMARY. Currentless deposition of chromium disilicide coating onto the surface of metallic chromium from chloride-fluoride silicon containing melts in the presence of elemental silicon was studied. Electron microscopy and X-ray powder diffraction was used to study the structure of coatings obtained. The lattice parameters are $a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å, indicated the hexagonal CrSi_2 . The stability of the obtained deposits to oxidation in air at elevated temperatures was studied by

differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis methods.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтупоплавких металлов. -М.: Атомиздат, 1977.
2. Racette G.W., Frost R.T. // J. Crystal Growth. -1979. -47. -P. 384—388.
3. Li W., Meng E., Matsushita T. et al. // Ibid. -2013. -№ 365. -P. 11—18.
4. Xiao L., Cai Z., Yi D. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. -2006. -16. -P. 239—244.
5. Ueda T., Goto T., Ito Y. // Surf. Finish. Soc. Jpn (Hyohmen Gijutsu). -1995. -46, № 12. -P. 1173—1179.
6. Li Y., Soboyejo W.O., Rapp R.A. // Metallurgical and Materials Transactions B. -1999. -3, № 30B. -P. 495—504.
7. Ілющенко Н.Г., Беляева Г.И., Анфіногенов А.И. Защитные покрытия на металлах. -Киев: Наук. думка, 1977. -С. 94—96.
8. Ілющенко Н.Г., Анфіногенов А.И., Шуров И.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. -М.: Наука, 1991.
9. Suzuki R.O., Ishikawa M., Ono K. // J. Alloys and Compounds. -2000. -№ 306. -P. 285—291.
10. Suzuki R.O., Ishikawa M., Ono K. // Ibid. -2002. -№ 336. -P. 280—285.
11. Tatemoto K., Ono Y., Suzuki R.O. // J. Phys. Chem. Solids. -2005. -№ 66. -P. 526—529.
12. Gay A.G., Quakernaat J. // J. Less-Commun. Metals. -1975. -№ 40. -P. 21—28.
13. Самсонов Г.В., Лавренко В.А., Глебов Л.А. // Порошк. металлургия. -1974. -133, № 1. -С. 46—49.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 30.04.2013

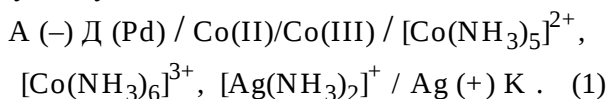
В.Д.Калугін, Н.С.Опалєва, О.В.Сидоренко, О.А.Бешенцева

ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОХ-RED-СИСТЕМИ Co(II)/Co(III) У РЕАКЦІЇ ХІМІЧНОГО СРІБЛЕННЯ ДІЕЛЕКТРИКІВ МЕТОДОМ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

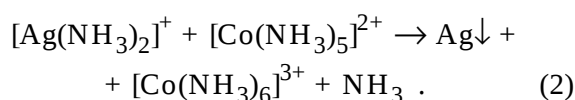
За допомогою методу хронопотенціометрії встановлено явище значного зниження (практично до 0) швидкості хімічного відновлення срібла (V_{Ag}) з розчину його аміачних комплексів у присутності Ох-Red-системи Co(II)/Co(III), яке пов'язане з перерозподілом лігандів L (NH_3) від Ag^+ і Co^{2+} до Co^{3+} -іонів у процесі сріблення. Перерозподіл L приводить до зворотності потенціалів підсистем і повного припинення процесу металізації ($V_{Ag}=0$).

ВСТУП. Під час дослідження особливостей прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості хімічного осадження срібла на активованому діелектрику (Д) (скло) з лужно-аміачних розчинів нітрату срібла у присутності Ох-Red-системи Co(II)/Co(III) встановлено, що процес відбувається за автокаталітичним механізмом. При цьому в об'ємі розчину відсутні продукти хімічного відновлення (дисперсії срібла з продуктами окислення відновника). Проте швидкість відновлення Ag^+ -вмісних комплексних частинок мала, процес здійснюється досить повільно і через годину-півтори практично повністю припиняється [1, 2].

Така специфіка процесу проявляється у зв'язку з тим, що іони Co(II) в лужно-аміачних розчинах утворюють стійкі комплекси типу $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ [1, 2]. Тому потенціал стандартної Ох-Red-системи Co(II)/Co(III), що дорівнює +1.84 В [2], різко зміщується в область менш позитивних значень, переходячи зону потенціалів відновлення $[Ag(NH_3)_2]^+$ -катіонів, стає ще негативніше зазначеної зони. У цьому випадку в розчині формується загальна Ох-Red-система, електрохімічний ланцюг якої можна записати в наступному вигляді:



Електрохімічна система (1) працює на основі термодинамічного дозволу реакції відновлення $[Ag(NH_3)_2]^+$ -комплексів, яка локалізується лише на поверхні активованого Д (у діапазоні рН 8—12) і протікає за автокаталітичним механізмом у відповідності з рівнянням [1]:



Експериментально було встановлено, що осадження срібла на Д інтенсивно відбувається в перші 20—30 хв після зливання розчинів відновника і окислювача. Потім забарвлення розчину від малиново-червоного ($[Co(NH_3)_5]^{2+}$) переходить до темно-коричневого ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$), після чого швидкість відновлення різко знижується і стає близькою до нуля вже після 1.5—2.0 год стояння. При цьому виявляється, що явища зміни кольору розчину і різкого зниження швидкості осадження Ag абсолютно подібні за кількісними показниками (τ , V_{Ag} , δ_{Ag}) як у випадку дослідів осадження Ag з однієї порції розчину, так і з нових порцій розчинів, для кожного значення часу спостереження.

Мета нашої роботи — вивчення особливостей процесу хімічного сріблення Д методом хронопотенціометрії на каталітично активному твердому металевому електроді з розчинів, що містять систему Co(II)/Co(III), і порівняння цих результатів з даними хронопотенціометричних досліджень, виконаних у розчинах компонентів даної розчинної системи металізації. Порівняльний аналіз характеру зміни E - τ -залежностей дозволяє пояснити причини зниження часу і швидкості металізації, висловити уявлення про процеси рекоординації лігандів у процесі реакції металізації.

У методичному відношенні для досягнення поставленої мети означені два завдання: зіставлення E - τ -залежностей у розчинах Co(II) з різною лігандною координацією, знятих на

Т а б л и ц я 1

Стандартні (E^0) та стаціонарні ($E_{\text{стан}}$) потенціали різних металів у розчинах різноманітної хімічної природи

Me/Me ⁿ⁺ , $a=1$	E^0 , В [4]	Me/MeL _m ⁿ⁺ , $a=1$	E^0 , В [4]	ΔE , В
а) Pt/Pt ²⁺	+1.190	б) Pt/[Pt(NH ₃) ₆] ²⁺	+0.521	0.669
Ag/Ag ⁺	+0.800	Ag/[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	+0.373	0.427
Ni/Ni ²⁺	-0.250	Ni/[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	-0.490	0.240
Co/Co ²⁺	-0.277	Co/[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	-0.420	0.143
Me/Me ⁿ⁺ (C), L ₁ (C), L ₂ (C)			$E_{\text{стан}}$, В	ΔE , В
в) 1. Pt/CoSO ₄ (0.15 М)			+0.515	0.390
2. Ni/CoSO ₄ (0.15 М)			+0.100	
3. Co/CoSO ₄ (0.15 М)			-0.200	
г) 1. Pt/CoSO ₄ (0.15 М) + NH ₄ HSO ₄ (0.50 М)			+0.615	0.285
2. Ni/CoSO ₄ (0.15 М) + NH ₄ HSO ₄ (0.50 М)			+0.135	
3. Co/CoSO ₄ (0.15 М) + NH ₄ HSO ₄ (0.50 М)			-0.085	
д) 1. Pt/CoSO ₄ (0.15 М) + NH ₄ NSO ₄ (0.50 М) + NH ₃ (2.00 М)			+0.125	0.125
2. Ni/CoSO ₄ (0.15 М) + NH ₄ NSO ₄ (0.50 М) + NH ₃ (2.00 М)			-0.150	
3. Co/CoSO ₄ (0.15 М) + NH ₄ NSO ₄ (0.50 М) + NH ₃ (2.00 М)			-0.325	

Pt-, Co-, Ni-електродах та порівняльний аналіз динаміки зміни E - t -залежностей, знятих на Pt-електроді в розчинах компонентів і в розчині сріблення.

МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Хронопотенціометрія на Pt-, Co-, Ni-електродах у різних розчинах виконана за допомогою високоомного катодного вольтметра потенціостата П-5827. Електрод порівняння — насичений каломельний електрод. Потенціали всіх електродів перераховували щодо стандартного водневого електрода. У розчинах з солями кобальту використовували електролітичний ключ, заповнений насиченим розчином KCl. У розчинах з солями срібла, крім моста з KCl, використовували місток, заповнений насиченим розчином KNO₃ (для запобігання утворення в робочому розчині ВРС — AgCl). Методика попередньої підготовки Pt-, Co-, Ni-електродів включала знежирення шляхом протирання їх поверхні ватним тампоном у концентрованому розчині Na₂CO₃; промивку спочатку в проточній, потім у дистильованій воді. Pt-, Co-електроди травили в суміші складу HNO₃_{конц} : H₂O (1:1) протягом 5 с і промивали у дистильованій воді. Ni-електрод протравлювали в суміші HCOOH : H₂O : H₂O₂, взятих у

співвідношенні (об'ємні частки) 45:45:10 [3] протягом 10 хв. Потім також проводили операції промивки спочатку в проточній, а далі — у дистильованій воді. Всі розчини готували на дистильованій воді з реактивів х.ч. або ч.д.а., при цьому враховували рекомендований порядок розчинення компонентів. Розчини готували безпосередньо перед вимірюванням ЕРС ланцюгів. Кожен вимір здійснювали в новій порції розчину, по 3—5 вимірювань ЕРС ланцюга в розчині заданого складу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для обґрунтування структури електрохімічного ланцюга, який в режимі термодинамічного дозволу працював би на відновлення Ag⁺ до Ag⁰, треба проаналізувати ряд стандартних електродних потенціалів металів у розчинах їх простих солей і комплексів, які можуть входити до складу Ох-Red-систем, що грають роль активних відновників. У цьому випадку мова може йти по відношенню до Ag-іонів, принаймні, про Ni і Co (табл. 1, а, б). З цих даних видно, що значення E^0 для цих металів у простих (а) і комплексних (б) лужно-аміачних розчинах з активністю $a=1$, мають тенденцію до зниження [4]. Координування атомів металів-комплексотворювачів лігандни-

ми групами ($L - NH_3$) приводить до значного збільшення поляризації розряду металокомплексів (ΔE), яка для Pt, Ag, Ni і Co має значення 0.669, 0.427, 0.240 і 0.143 В відповідно [4]. Якщо говорити конкретно про пару Ag–Co, то в розчинах їх солей (особливо комплексів) стандартна ЕРС гетерогенного електрохімічного ланцюга типу $(-) Co/[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag (+)$ складає: $0.373 - (-0.420) = 0.793$ В.

У цьому зв'язку необхідно проаналізувати динаміку зміни потенціалу різних електродів (Pt, Ni, Co) у розчинах, що містять $CoSO_4$ і компоненти розчину хімічного сріблення (табл. 1, в–д). З цієї причини для Pt-, Ni- і Co-електродів наведені конкретні концентрації $CoSO_4$ і компонентів розчину хімічного сріблення, але без іонів $[AgL_2]^+$. Дані табл. 1, в–д показують, що на Pt-електроді в розчинах реального процесу металізації формується потенціал (+0.125 В), який повинен бути менш позитивним, ніж потенціал електродної системи $Pt/[AgL_2]^+$, тобто в розчині, що містить $AgNO_3$, NH_4HSO_4 і NH_3 .

Для підтвердження цієї ситуації, що забезпечує можливість хімічного відновлення $[AgL_2]^+$ у присутності $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, на Pt проведені хронопотенціометричні дослідження, результати яких зведені в табл. 2, а–в. Одержані дані показали, що при введенні L-вмісних компонентів розчину сріблення потенціали металу в розчинах $[AgL_2]^+$ (табл. 2, а,3) і $[CoL_6]^{2+}$ (табл. 2, б,3)

стають менш позитивними і приймають значення +0.265 і +0.125 В відповідно. Тобто теоретично ЕРС системи металізації спочатку дорівнює 0.140 В, що цілком достатньо для ефективного і тривалого протікання процесу сріблення. Проте вирішальним чинником є реальна ЕРС (ΔE), отримана на Pt у розчині повного складу сріблення, тобто у присутності $AgNO_3$ і $CoSO_4$. Виявилося, що в цьому випадку $E_{Pt} = +0.245$ В (табл. 2, в,1) і реальна ЕРС реального ланцюга системи хімічної металізації складає всього $0.265 - 0.245 = 0.020$ В. Тому в розчині сріблення вказаного складу реакція металізації здійснюється, але з малою швидкістю, яка знижується в часі. Зниження швидкості металізації супроводжується поступовим зміщенням E системи (табл. 2, в,1) в область більш позитивних значень, що виявляється позитивніше, ніж E системи (табл. 2, а,3), і тому через 30–35 хв процес відновлення практично припиняється (коли $E_{Pt/[AgL_2]^+} > E_{[CoL_6]^{2+}}$).

Характер зміни потенціалу Pt-електрода в розчинах компонентів і розчині сріблення представлений на рисунку. Момент фактичної зупинки процесу сріблення D показаний колом, в якому спостерігається перетин залежностей електродних потенціалів Pt для 6 і 7 розчинів.

Більш точна інтерпретація області перетину залежностей потенціалів підсистем а, 3 і в, 1 табл. 2 наведена в табл. 3. З неї видно, що при

$\tau > 25$ хв потенціал підсистеми в,1 виявляється позитивніше потенціалу системи а,3, тому процес хімічного сріблення D практично припиняється. Спостережуване явище зворотності електродних потенціалів підсистем в,1 і а,3, швидше за все, пов'язано з перерозподілом лігандних груп у процесі відновлення. При цьому можливо, що звільняються ліганди (NH_3 -групи), з одного боку — підсилюють координацію їх біля $Ag(NH_3)_2^{2+}$ -частинок, що залишилися, а з іншого — слабшає координація L навколо Co^{2+} -частинок з переходом їх у координаційні сполуки типу $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Безумовно, що ці

Т а б л и ц я 2

Реальні потенціали ($E_{ст}$) Pt-електрода в розчинах хімічного сріблення та його компонентів

Підсистема	№ систем	Робоча електродна система $Me(Pt)/Me^{n+} (c), L_1 (c), L_2 (c)$	$E_{ст}, В$	$\Delta E, В$
а	1	Pt/ $AgNO_3$ (0.03 М)	+0.4	0.425
	2	Pt/ $AgNO_3$ (0.03 М) + NH_3 (2.00 М)	+0.2	
	3	Pt/ $AgNO_3$ (0.03 М) + NH_4HSO_4 (0.50М) + NH_3 (2.00 М)	+0.2	
б	1	Pt/ $CoSO_4$ (0.15 М)	+0.5	0.140
	2	Pt/ $CoSO_4$ (0.15 М) + NH_4HSO_4 (0.50 М)	+0.4	
	3	Pt/ $CoSO_4$ (0.15 М) + NH_4HSO_4 (0.50 М) + NH_3 (2.00 М)	+0.2	
в	1	Pt/ $AgNO_3$ (0.03 М) + NH_3 (2.00 М) + NH_4HSO_4 (0.50 М) + $CoSO_4$ (0.15 М)	+0.245	0.020

два процеси приводять до часткової або повної зворотності потенціалів підсистем в,1 і а,3, в результаті чого процес металізації частково або повністю припиняється.

Для підтвердження викладених уявлень про причини зворотності електродних потенціалів підсистем в, 1 і а, 3 (табл. 2, 3) проаналізовано константи стійкості (β) комплексів з катіонами металів: Ag^+ , Co^{2+} і Co^{3+} у розчинах з іонною силою $I = 0.2-0.5$. У табл. 4, згідно з [5], представлені константи стійкості комплексоутворюючих (КУ) іонів з максимальним і попереднім йому координаційними числами (КЧ).

Т а б л и ц я 3

Динаміка зміни E_{Pt} (В) підсистем а,3 і в,1 (табл. 2) під час дослідів (τ)

Підсистема	τ , хв					
	0	5	15	25	35	60
а, 3	0.265	0.263	0.265	0.262	0.260	0.260
в, 1	0.245	0.255	0.260	0.265	0.265	0.275

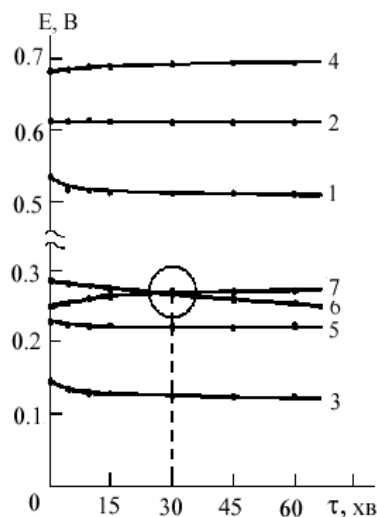
Т а б л и ц я 4

Константи стійкості деяких іонних рівноваг

КО	КЧ	Реакції комплексоутворення (іонні рівноваги)	$\lg \beta$
Ag^+	1	$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	3.31
	2	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7.22
Co^{2+}	5	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	5.13
	6	$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	4.39
Co^{3+}	5	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	5.07
	6	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35.21

П р и м і т к а. L — NH_3 .

Раніше ми експериментально підтвердили, що система $\text{Pt}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ має менш позитивний потенціал, ніж система $\text{Pt}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (рисунок, криві 7 і 4). Термодинамічний дозвіл процесу окислення $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(\text{III})$ і подальший розряд $\text{Ag}(\text{I})$ до $\text{Ag}(\text{O})$ приводять до звільнення молекул L — (NH_3) від $\text{Ag}(\text{I})$ і $\text{Co}(\text{II})$ і переходу їх в структуру утвореної КС — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, в результаті чого відношення концентрацій $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$



Хронопотенціометрія Pt-електрода в розчинах різноманітного складу (моль/л): 1 — CoSO_4 (0.15); 2 — CoSO_4 (0.15) + NH_4HSO_4 (0.50); 3 — CoSO_4 (0.15) + NH_4HSO_4 (0.50) + NH_3 (2.00); 4 — AgNO_3 (0.03); 5 — AgNO_3 (0.03) + NH_3 (2.00); 6 — AgNO_3 (0.03) + NH_3 (2.00) + NH_4HSO_4 (0.50); 7 — AgNO_3 (0.03) + NH_3 (2.00) + NH_4HSO_4 (0.50) + CoSO_4 (0.15).

збільшується, що підтверджується і співвідношенням $[\beta(\text{Co}(\text{III})) \cdot \beta(\text{Ag}(\text{I}))] / \beta(\text{Co}(\text{II}))$.

Такий характер поведінки NH_3 -груп у процесі хімічного відновлення Ag^+ -іонів підтверджується рівнянням Нернста для потенціалу електрода в нестационарних умовах [6]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (3)$$

Для нашої системи співмножник другого доданка в (3) відповідає запису:

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}} \quad (4)$$

З рівняння (4) випливає, що зі зменшенням концентрацій $[\text{Ag}^+]$ і $[\text{Co}^{2+}]$ і зі збільшенням $[\text{Co}^{3+}]$ -іонів, другий доданок рівняння (3) приймає більш негативні значення, і в результаті потенціал системи стає менш позитивним.

Ці розрахунки показали, що потенціал системи дещо знижується, але при $[\text{Ag}^+] = 0$ потенціал знову зростає в результаті зміни природи потенціалвизначальних іонів у розчині, коли він повністю визначається наявністю Ох-Red-системи $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$.

ВИСНОВКИ. Для встановлення причин протікання процесу хімічного відновлення срібла з малою швидкістю на діелектрику з розчинів аміачних комплексів срібла в присутності Ох-Red-системи Co(II)/Co(III) використаний метод хронопотенціометрії на Pt-електроді.

На основі зіставлення характеру зміни потенціалів Pt-електрода в розчинах підсистем висловлено припущення, що зниження швидкості сріблення у часі (аж до нуля) пов'язане з перерозподілом лігандних груп (NH_3) від Ag^+ і Co^{2+} -іонів-комплексотворювачів (у момент відновлення та окислення їх відповідно) до Co^{3+} -катионів (утворюються комплекси $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). Методом хронопотенціометрії показано, що перерозподіл L-груп приводить до зворотності електродхімічних потенціалів підсистем, що визначає можливість подальшого здійснення процесу хімічного сріблення діелектриків за автокаталітичним механізмом.

РЕЗЮМЕ. С помощью метода хронопотенциометрии установлено явление значительного снижения (практически до 0) скорости химического восстановления серебра (V_{Ag}) из раствора его аммиачных комплексов в присутствии Ох-Red-системы Co(II)/Co(III), которое связано с перераспределением лигандов L (NH_3) от Ag^+ и Co^{2+} к Co^{3+} -ионам в процессе сере-

брения. Перераспределение L приводит к обратимости потенциалов подсистем и полному прекращению процесса металлизации ($V_{\text{Ag}}=0$).

SUMMARY. Using the method set chronopotentiometry effect a significant reduction (almost to 0) the rate of chemical reduction of silver (V_{Ag}) from its solution in the presence of ammonia complexes of Ох-Red systems Co(II)/Co(III), which is associated with a redistribution of the ligands L (NH_3) from the Ag^+ and Co^{2+} to Co^{3+} -ions in the process of silvering. L leads to a redistribution of the potential reversibility of the subsystems and complete cessation process less metallization ($V_{\text{Ag}}=0$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Калугін В.Д., Лук'яненко В.В., Опалєва Н.С. та ін. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 11. -С. 35—40.
2. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В.Свиридова. -Минск: Изд-во "Университетское", 1987.
3. Грилихес С.Н. Обезжиривание, травление и полирование металлов. -Л.: Машиностроение, 1977.
4. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского.- М.; Л.: Химия, 1964. -Т. 3.
5. Бугаєвський О.А., Решетняк О.О. Таблиці констант хімічних рівноваг, що застосовуються в аналітичній хімії. -Харків: Вид-во Харків. націон. ун-ту, 2000.
6. Яцимирський В.К. Фізична хімія. Підручник для студ. вищ. навч. закл. -Київ; Ірпінь: ВТФ "Перун", 2007.

Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна

Надійшла 21.05.2013

Про виїзне засідання наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія” – 2013

26 вересня 2013 року на базі Таврійського національного університету ім. В.І.Вернадського (ТНУ) в Севастополі було проведено виїзне засідання наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”, в якому взяли участь більше п'ятидесяти науковців, у тому числі — двадцять членів наукової ради.

Відкриваючи засідання, голова наукової ради академік НАН України С.В.Волков відзначив, що воно присвячується двом датам — 150-річчю від дня народження видатного вітчизняного вченого і суспільного діяча академіка В.І.Вернадського і 95-річчю утворення Національної академії наук України. Учасникам засідання була представлена монографія В.І.Вернадського (третій том українського видання його праць) “Хімічна будова біосфери Землі та її оточення”, яку Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України видав до ювілею автора. С.В.Волков передав кілька екземплярів книги в дарунок ТНУ ім. В.І.Вернадського та молодим науковим співробітникам і аспірантам — кращим доповідачам II Міжнародної конференції “Прикладна фізико-неорганічна хімія”, що водночас відбувалась там же.

Згідно з програмою члени ради та присутні на засіданні вчені заслухали й обговорили дві доповіді за матеріалами докторських дисертацій, що готуються до захисту: К.В.Теребіленко “Синтез, структура і люмінесцентні властивості подвійних фосфатів лантанідів” (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) і О.М.Гусєва “Координаційні сполуки функціоналізованих 1,2,4-триазолів” (ТНУ).

У доповіді К.В.Теребіленко розглянуті основні закономірності одержання, будови та люмінесцентних властивостей каркасних, шаруватих і острівних фосфатів лантанідів, ключові фактори впливу на тип каркасу, його викривленість і спектральні характеристики в світлі ізовалентного заміщення. Показано, що при легуванні іонами лантанідів відбувається перебудова кристалічного каркасу з підвищенням симетрії, що визначається координаційними ви-

могами і геометрією лужного металу. Розроблено підхід до цілеспрямованого синтезу складних оксидних сполук з певним типом сполучення поліедрів лантанідів, що може бути використано для спрямованої зміни оптичних властивостей люмінофорів при контрольованій концентрації активатора і обліку можливих структурних змін.

Робота О.М.Гусєва пов'язана з одержанням, дослідженням будови і властивостей комплексів функціоналізованих піридилтриазолів. Основна увага приділена цілеспрямованому синтезу високоефективних фото-, трибо- і електролюмінофорів на основі координаційних сполук *d*- і *f*-металів. Наведено результати синтезу й дослідження магнітних властивостей поліядерних кластерів на основі функціоналізованих триазолів. Обидві роботи відрізняються актуальністю тематики, насичені сучасними методами досліджень, мають цільову та перспективну направленість. Доповідачам було задано багато питань і висловлені цінні поради і побажання.

Академік НАН України С.В.Волков ознайомив зібрання з новим складом наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”, затвердженим Бюро відділення хімії НАН України (протокол №2, п.2. від 19.02.2013 р.), який нараховує 59 осіб: 12 — члени Національної академії наук України, 41 — доктори хімічних і технічних наук, у тому числі й молоді вчені. Наукова рада охоплює колективи академічних інститутів і вузів України, що проводять дослідження з проблеми “Неорганічна хімія”, всіх регіонів нашої країни.

До складу ради входять відомі хіміки-неорганіки з наукових закладів Києва: з ІЗНХ НАН України — члени академії НАН України С.В.Волков, А.Г.Білоус, В.М.Беляков, В.М.Огенко, В.І.Пехньо, доктори наук О.А.Варзацький, Т.А.Мирна, О.К.Трунова; з ІФХ НАН України — члени-кореспонденти В.В.Павлішук, П.Є.Стрижак, доктори наук С.В.Колотилов, Я.Д.Лампека, П.А.Манорик; з хімічного факультету Київського національного університету ім. Тараса Шевченка — члени-кореспонденти М.С. Сло-

бодяник, В.М.Зайцев, доктори наук В.М.Амірханов, О.А.Голуб, К.В.Домасевич, В.М.Кокозей, Р.Д.Лампека, С.А.Неділько, І.О.Фрицький. З вузів Києва в раду увійшли професори О.О.Андрійко (НТУУ “КПІ”), В.О.Калібабчук (Національний медичний університет ім. О.О.Богомольця), Н.М.Антрапцева (Національний університет біоресурсів і природокористування України).

Східний і центральний регіони в раді представляють науковці Харкова, Донецька, Луганська, Дніпропетровська, Полтави — академік НАНУ Б.В.Гриньов, доктори наук В.Л.Чергинець, О.В. Шишкін з Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України; доктори наук М.О.Мчедлов-Петросян, Ю.В.Холін, О.М.Калугін з Харківського національного університету ім.В.Н.Каразіна; доктори наук Л.Л.Товажнянський, Г.Д.Семченко, Г.І.Гринь (НТУ “ХПІ”); Є.І.Гетьман з Донецького національного університету; В.В.Приседський з Донецького національного політехнічного університету; О.В.Штеменко (УДХТУ); В.В.Соловйов (ПНТУ ім. Ю.Кондратюка); професор М.Д.Аптекарь з Краснодарського факультету інженерії та менеджменту.

Від західного регіону до складу ради входять член-кореспондент НАНУ Р.Є.Гладишевський (Львівський національний університет

ім. І.Франка), М.М.Ваків (“Карат”, Львів), професори І.Є.Барчій, Є.Ю. Переш, С.Ю.Чундак з Ужгородського національного університету, І.Д.Олексюк і О.В.Парасюк з Волинського національного університету, П.М.Фочук з Чернівецького національного університету.

Південь України в раді представлений ученими з Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН України — це академік НАНУ Г.Л.Камалов, доктори наук В.П.Антонович, В.П.Доценко, Н.П. Єфрюшина, В.Ф.Зінченко, з Одеського національного університету ім. І.І.Мечнікова — доктори наук І.Й.Сейфулліна, Т.Л.Ракитська, О.Е.Марцинко, з Таврійського національного університету ім. В.І.Вернадського — проректор В.Ф.Шульгін.

Відповідно до плану роботи ради XIX Українську конференцію з неорганічної хімії за участю закордонних учених передбачається провести в Одесі на базі Одеського національного університету та Фізико-хімічного інституту НАН України в першій декаді вересня 2014 року. Тематика конференції з наголосом на фундаментальну та прикладну мету запропонована така: координаційна, в тому числі фармацевтна хімія; фізико-неорганічна хімія та нанохімія; хімія твердого тіла; хімія “м’якого” тіла (хімія розчинів, полімерів і т.п.).

Л.Коваль