

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 78
декабрь
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- АСАУЛА В.М., МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., ВОЛКОВ С.В. Фазові діаграми бінарних систем капронату кадмію з капронатами одно- і двовалентних металів 83
- КОЗАЧКОВА О.М., ДУДКО А.В., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.І., НОВОТОРЦЕВ В.М., СРЕМЕНКО І.Л. Синтез та молекулярна будова гетерометалічних Pd(II)–Co(II) та Pd(II)–Ni(II) сполук з 1-аміно-2-метилпропіліденом-1,1-дифосфоновою кислотою 87
- ДОРОШЕНКО М.М., ЖЕЛІЗНОВА Л.І., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., МАЗУРЕНКО Є.А. Синтез і властивості дигідрокси-*bis*-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандіонату германію(IV) — прекурсора для отримання германієвих наноструктур 94
- ГЕТЬМАН Є.І., ЯБЛОЧКОВА Н.В., САВАНКОВА Т.М., ІГНАТОВ О.В., ПАСІЧНИК Л.В., ГАВВА М.М. Синтез та мікроструктура $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ 98
- ПОГОДІН А.І., КОХАН О.П., БАРЧІЙ І.Є. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $CuI-Cu_2S-Cu_6PS_5I$ 102
- ГОРІЧОК І.В. Ентальпії утворення домішково-вакансійних комплексів у кристалах A_2B_6 107

Аналітична хімія

- ЦИМБАЛЮК К.К., ДЕНЬГА Ю.М., АНТОНОВИЧ В.П. Оптимізація процедури визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у біоті 11
- ЮРЧЕНКО О.І., ТИТОВА Н.П., ЧОРНОЖУК Т.В., ДОБРІЯН М.О., ЛАРІН В.І. Атомно-абсорбційне і рентгенофлуоресцентне визначення ртуті в ґрунтах і водах з використанням димедонату меркурію(I) в якості стандартного зразка складу 118
- Показчик до тому 78 Українського хімічного журналу за 2012 рік 122

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- АСАУЛА В.М., МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., ВОЛКОВ С.В. Фазовые диаграммы бинарных систем капроната кадмия с капронатами одно- и двухвалентных металлов 83
- КОЗАЧКОВА А.Н., ДУДКО А.В., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.И., НОВОТОРЦЕВ В.М., ЕРЕМЕНКО И.Л. Синтез и молекулярное строение гетерометаллических Pd(II)–Co(II) и Pd(II)–Ni(II) соединений с 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-дифосфоновой кислотой 87

ДОРОШЕНКО М.Н., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., МАЗУРЕНКО Е.А. Синтез и свойства дигидроксо-бис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионата германия(IV) — прекурсора наноструктур	94
ГЕТЬМАН Е.И., ЯБЛОЧКОВА Н.В., САВАНКОВА Т.М., ИГНАТОВ А.В., ПАСЕЧНИК Л.В., ГАВВА М.Н. Синтез и микроструктура $Pb_8Na_2(VO_4)_6$	98
ПОГОДИН А.И., КОХАН А.П., БАРЧИЙ И.Е. Физико-химическое взаимодействие в квазитройной системе $CuI-Cu_2S-Cu_6PS_5I$	102
ГОРИЧОК И.В. Энтальпии образования примесно-вакансионных комплексов в кристаллах A_2B_6	107

Аналитическая химия

ЦЫМБАЛЮК К.К., ДЕНЬГА Ю.М., АНТОНОВИЧ В.П. Оптимизация процедуры определения полициклических ароматических углеводородов в биоте	111
ЮРЧЕНКО О.И., ТИТОВА Н.П., ЧЕРНОЖУК Т.В., ДОБРИЯН М.А., ЛАРИН В.И. Атомно-абсорбционное и рентгенофлуоресцентное определение ртути в грунтах и водах с применением димедоната ртути(II) в качестве стандартного образца состава	118

Указатель к тому 78 Украинского химического журнала за 2012 год	122
---	-----

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

ASAULA V.M., MIRNAYA T.A., YAREMCHUK G.G., VOLKOV S.V. Phase diagrams of binary systems of cadmium capronate with capronates of mono- and bivalent metals	83
KOZACHKOVA A.N., DUDKO A.V., TSARYK N.V., PEKHYNO V.I., NOVOTORTSEV V.M., YEREMENKO I.L. Synthesis and molecular structure of heterometallic Pd(II)-Co(II) and Pd(II)-Ni(II) compounds with 1-amino-2-methylpropylidene-1,1-diphosphonic acid	87
DOROSHENKO M.N., ZHELEZNOVA L.I., MAZURENKO Ye.A. Synthesis and properties of dihydroxy-bis-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionate germanium(IV) — precursors for nanostructures	94
GETMAN Ye.I., YABLOCHKOVA N.V., SAVANKOVA T.M., IGNATOV A.V., PASECHNIK L.V., GAVVA M.N. Synthesis and microstructure of $Pb_8Na_2(VO_4)_6$	98
POGODIN A.I., KOHAN A.P., BARCHII I.Ye. Physicochemical interaction in the quasi-ternary system $CuI-Cu_2S-Cu_6PS_5I$	102
GORICHOK I.V. Enthalpy of formation of impurity-vacancy complexes in crystals A_2B_6	107

Analytical Chemistry

TSYMBALIUK K.K., DENGHA Yu.M., ANTONOVICH V.P. Optimization of procedure of the polycyclic aromatic hydrocarbons determining in biota	111
YURCHENKO O.I., TITOVA N.P., CHERNOZHUK T.V., DOBRIYAN M.A., LARIN V.I. Atomic absorption and roentgen-fluorescent detection of mercury in soil and water with application of mercury(II) dimedonate as standard composition sample	118

Index of Volume 78 of Ukrainian Journal of Chemistry for 2012	122
---	-----

УДК 532.783 : 541.48

В.М.Асаула, Т.А.Мирна, Г.Г.Яремчук, С.В.Волков

**ФАЗОВІ ДІАГРАМИ БІНАРНИХ СИСТЕМ КАПРОНАТУ КАДМІЮ
З КАПРОНАТАМИ ОДНО- І ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ**

Методами диференційного термічного аналізу та поляризаційної політермічної мікроскопії досліджено фазові рівноваги в бінарних системах капронату кадмію з капронатами літію, натрію, калію, цинку і стронцію. У всіх системах утворюються граничні чи проміжні рідкокристалічні розчини смектичної А модифікації. Встановлено, що індукування рідкокристалічної фази в бінарних системах з немезогенними капронатами літію та цинку відбувається внаслідок латентного мезоморфізму капронату кадмію. Визначено концентраційні інтервали утворення оптично ізотропних і анізотропних стекол.

ВСТУП. У даний час проводиться інтенсивний пошук та дослідження властивостей нових композиційних матеріалів на основі полімерів, стекол та рідких кристалів, допованих наночастинками різноманітної природи [1]. Рідкі кристали привертають увагу дослідників можливістю використання їх в якості нанореакторів для одержання наночастинок бажаної форми та розміру.

Алканоати металів є представниками йонних металмезогенів, для яких характерно формування термотропних і ліотропних смектичних мезофаз, мезоморфних стекол. Системи на основі алканоатів металів є перспективними середовищами для одержання наночастинок різноманітної природи [2], а також для створення анізотропних матеріалів з особливими оптичними та нелінійно-оптичними властивостями для оптоелектроніки і лазерної техніки.

Серед алканоатів металів найбільш низькими температурами плавлення і здатністю до переохолодження і стеклування володіють алканоати деяких двовалентних металів, такі як свинець та кадмій [3]. Проте в літературі відсутні дані про систематичне дослідження термофізичних властивостей систем на основі алканоатів кадмію.

Нами вивчено фазові діаграми бінарних систем немезоморфного капронату кадмію з капронатами одно- та двовалентних металів з метою встановлення температурно-концентраційних областей утворення рідких кристалів та стекол.

Відомо [4, 5], що алканоати двовалентних металів, зокрема кадмію, мають здатність до переохолодження, яка повинна посилюватися при

утворенні сумішей солей, особливо з асиметрично зарядженими катіонами.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Капронати літію, натрію, калію і стронцію отримували шляхом взаємодії карбонатів металів із капроновою кислотою в метанолі, а одержані солі перекристалізовували із гарячого метанолу. Капронат цинку отримували шляхом взаємодії оксиду цинку із капроновою кислотою і багаторазово промивали метанолом. Капронат кадмію синтезували по методиці, описаній у роботі [6]. Всі солі сушили у вакуумній шафі при 50 °С протягом однієї доби.

Дані ІЧ-спектрів синтезованих солей свідчили про відсутність у них води та карбонової кислоти. Зважені в необхідному мольному співвідношенні компоненти ретельно механічно перемішували і плавили в атмосфері аргону для запобігання можливому розкладу зразків.

Температури фазових рівноваг у бінарних системах вивчали методами політермічної поляризаційної мікроскопії і ДТА. Використовували дериватограф Паулік–Паулік–Ердей Q-1500 D (Угорщина) з платина-платинородієвою термопарою, стандартна речовина Al_2O_3 . Швидкість нагріву у всіх експериментах 2,5 град/хв.

Поляризаційний мікроскоп Амплівал з нагрітим столиком застосовували для ідентифікації можливої мезофази, а також оцінки температур фазових рівноваг: кристал—мезофази ($T_{\text{пл}}$) і мезофази—ізотропна рідина ($T_{\text{пр}}$).

Температури фазових переходів синтезованих у даній роботі індивідуальних солей добре

узгоджуються із літературними даними [7, 8]. Так, капронат літію $C_5H_{11}COOLi$ плавиться при $279^\circ C$ без утворення мезофази. Капронати натрію ($C_5H_{11}COONa$) і калію ($C_5H_{11}COOK$) плавляться з утворенням смектичної мезофази при 223 і $308^\circ C$ та переходять в ізотропну рідину при 366 і $452^\circ C$ відповідно. Капронат цинку плавиться при $146^\circ C$ без утворення мезофази. Капронат стронцію в літературі не описаний і за нашими даними плавиться при $186^\circ C$ з утворенням смектичної мезофази та переходить в ізотропну рідину при $253^\circ C$. Капронат кадмію за нашими даними плавиться при $142^\circ C$ без утворення мезофази. Проте, згідно з правилом йонної мезогенності [2], він повинен володіти прихованими мезоморфними властивостями.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1–5 представлено фазові діаграми досліджених бінарних систем у режимі нагрівання, оскільки спостерігалось переохолодження та утворення стеккол. У всіх системах виявлено існування рідкокристалічної фази типу смектик А.

На рис. 1 наведено діаграму фазових станів бінарної системи $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COOLi)\}$, яка свідчить про утворення при $x = 20\%$ мол. інконгруентної сполуки імовірно-

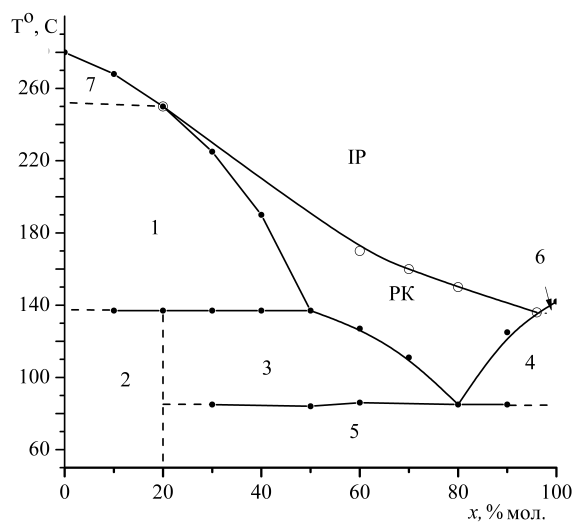


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COOLi)\}$: IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів; 1 — (PK+ K_{Li}), 2 — (K_{Li} + K_p), 3 — (PK+ K_p), 4 — (PK+ K_{Cd}), 5 — (K_p + K_{Cd}), 6 — (K_{Cd} +IP), 7 — (K_{Li} +IP) — двофазні області, де K_{Li} , K_{Cd} — тверді фази капронатів натрію та кадмію відповідно, K_p — тверда фаза сполуки, яка плавиться інконгруентно.

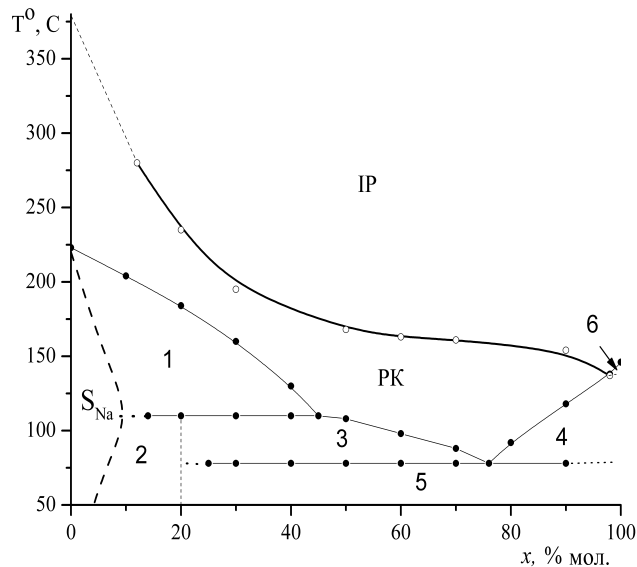


Рис. 2. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COONa)\}$: IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (смектик А); 1 — (PK+ K_{Na}), 2 — (K_{Na} + K_p), 3 — (PK+ K_p), 4 — (PK+ K_{Cd}), 5 — (K_p + K_{Cd}), 6 — (K_{Cd} +IP) — двофазні області, де K_{Na} , K_{Cd} — тверді фази капронатів натрію та кадмію, K_p — тверда фаза сполуки, яка плавиться інконгруентно, S_{Na} — твердий розчин на основі капронату натрію.

го складу $(C_5H_{11}COO)_2Cd \cdot 4(C_5H_{11}COOLi)$. Проміжні рідкокристалічні розчини утворюються по евтектичній реакції між твердими фазами капронату кадмію та сполуки, що плавиться інконгруентно. Евтектична точка встановлена при $84^\circ C$, $x = 80\%$ мол., а перитектична точка — при $138^\circ C$, $x = 50\%$ мол. Особливістю даної бінарної системи є те, що вона складається із двох немезоморфних компонентів, з яких потенційно мезоморфним є капронат кадмію. Як видно з рисунку, в системі існують дві метатекичні точки при $150^\circ C$, $x = 20\%$ мол. і при $136^\circ C$, $x = 96\%$ мол. відповідно. У даних інваріантних точках тверда фаза знаходиться в рівновазі з рідкими ізотропною та рідкокристалічною фазами. При охолодженні утворюються мезоморфні стекла в концентраційній області $70 < x \leq 90\%$ мол.

У системі $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COONa)\}$ утворюється граничний рідкокристалічний розчин типу смектика А по евтектичній реакції між твердими фазами капронату кадмію та інконгруентної сполуки при $78^\circ C$, $x = 78\%$ мол. (рис. 2). Фазова діаграма свідчить про ут-

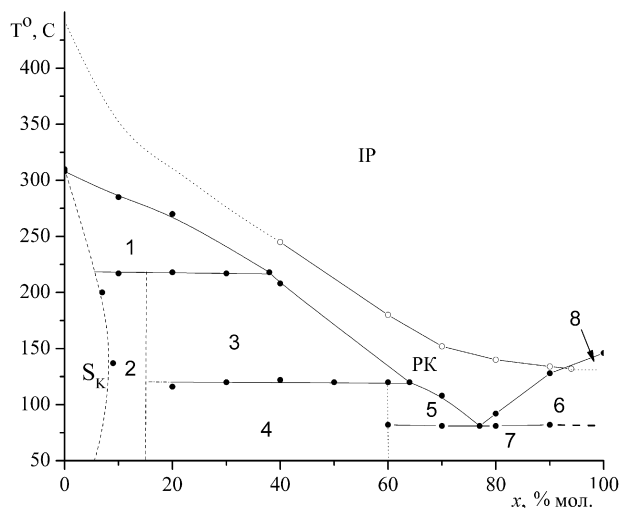


Рис. 3. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})\}$: IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (сметик А); 1 — (PK+K_K), 2 — (K_K+K_{P1}), 3 — (PK+K_{P1}), 4 — (K_{P1}+K_{P2}), 5 — (PK+K_{P2}), 6 — (PK+K_{Cd}), 7 — (K_{P2}+K_{Cd}), 8 — (IP+K_{Cd}) — двофазні області, де K_K, K_{Cd} — тверді фази капронатів калію та кадмію відповідно, K_{P1}, K_{P2} — тверді фази сполук, які плавляться інконгруентно, S_K — твердий розчин капронату калію.

ворення при $x=20\%$ інконгруентної сполуки імовірного складу $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa})$. Перитектична точка встановлена при 110°C , $x=46\%$ мол. Для даної системи виявлено одну метатектичну інваріантну точку при 136°C , $x=96\%$ мол.

Переохолодження та утворення оптично анізотропних стекел спостерігали в концентраційному інтервалі $30 < x \leq 90\%$ мол.

На рис. 3 подано діаграму фазових рівноваг бінарної системи $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})\}$, яка свідчить про утворення двох інконгруентних сполук. Граничний рідкокристалічний розчин, визначений як сметик А, утворюється по евтектичній реакції між твердими фазами капронату кадмію та інконгруентної сполуки K_{P2} при 81°C , $x=77\%$ мол. Сполуки P1 і P2 імовірного складу $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 6(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})$ та $2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})$ утворюються при $x=15\%$ (P1) та $x=60\%$ (P2), а дві перитектичні точки розташовані при 217°C , $x=38\%$ мол. та 119°C , $x=64\%$ мол. відповідно. Лінія просвітлення мезофази перетинає криву плавкості в одній метатектичній точці при 134°C , $x=93\%$ мол.

При охолодженні утворюються оптично анізотропні стекла в концентраційному інтервалі $40 < x \leq 100\%$ мол.

У системі $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ утворюється проміжний рідкокристалічний розчин типу сметика А по евтектичній реакції між вихідними сполуками та існує в концентраційному інтервалі $60 < x \leq 100\%$ мол. (рис. 4). Евтектичну точку встановлено при 90°C , $x=78\%$ мол.

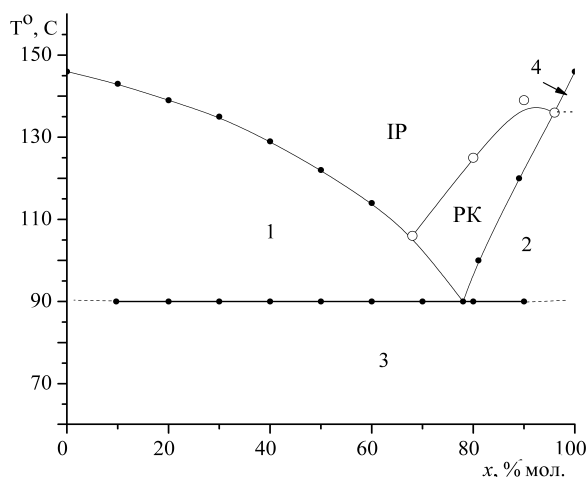


Рис. 4. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Zn}\}$: IP, PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (сметик А); 1 — (PK+K_{Zn}), 2 — (PK+K_{Cd}), 3 — (K_{Zn}+K_{Cd}), 4 — (K_{Cd}+IP) — двофазні області, де K_{Zn}, K_{Cd} — тверді фази капронатів цинку та кадмію відповідно.

Лінія просвітлення мезофази перетинає криву плавкості в двох метатектичних точках: при 106°C , $x=67\%$ мол. та при 136°C , $x=96\%$ мол. При охолодженні в системі утворюються оптично ізотропні стекла в концентраційному інтервалі $60 < x \leq 90\%$ мол.

На рис. 5 наведено діаграму фазових рівноваг бінарної системи $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Sr}\}$. У системі утворюється граничний рідкокристалічний розчин по евтектичній реакції між твердими фазами мезоморфного капронату стронцію та потенційно мезоморфного капронату кадмію. Встановлено евтектичну точку при 92°C , $x=78\%$ мол. Лінія просвітлення мезофази перетинає криву плавкості в точці метатектики при 136°C , $x=97\%$ мол.

Переохолодження та утворення оптично

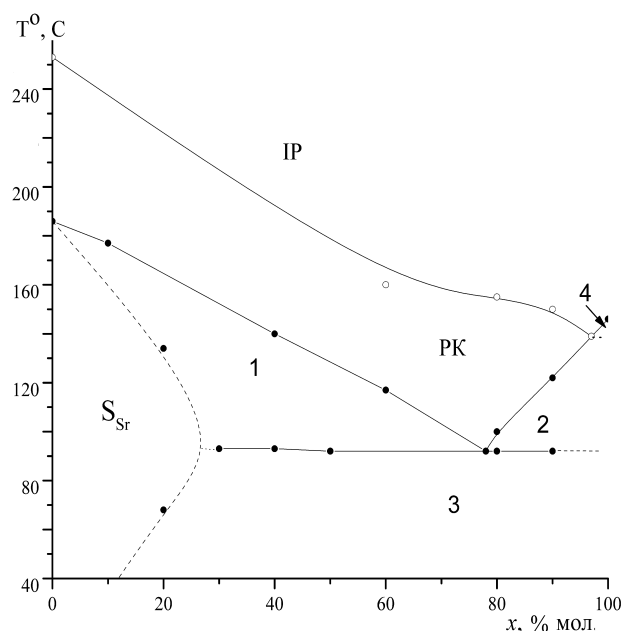


Рис. 5. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Sr}\}$: IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (сметтик А); 1 — (PK+K_{Sr}); 2 — (PK+S_{Cd}); 3 — (K_{Sr}+S_{Cd}); 4 — (K_{Cd}+IP) — двофазні області, де K_{Sr}, K_{Cd} — тверді фази капронатів стронцію та кадмію відповідно, S_{Sr} — твердий розчин на основі капронату стронцію.

анізотропних стекел спостерігали в концентраційному інтервалі $0 < x \leq 90\%$ мол.

ВИСНОВКИ. Таким чином, вивчення фазових рівноваг у бінарних системах на основі капронату кадмію показало, що заміна двозарядного катіону кадмію на однозарядний катіон металу (літій, натрій, калій) приводить до утворення комплексних сполук, які мають інконгруентний характер плавлення. Встановлено, що в системах із мезогенними капронатами натрію, калію, стронцію утворюються граничні рідкокристалічні розчини, а в системах з немезогенними компонентами — капронатами літію та цинку — проміжні рідкокристалічні розчини, тобто проявляється ефект індукування мезофази, оскільки капронат кадмію є потенційно мезоморфним компонентом. Наявність широких областей мезофазо- та склоутворення зумовлює можливість використання даних бінарних систем як основу для

отримання нелінійно-оптичних рідкокристалічних нанокompозитів.

РЕЗЮМЕ. Методами диференціального термічного аналізу і поляризационної політермічної мікроскопії дослідовані фазові рівноваги в бінарних системах капронату кадмію з капронатами літію, натрію, калію, цинку та стронцію. Во всіх системах образуються граничні або проміжні жидкокристалічні розчини сметтичної А модифікації. Обнаружено індукцію жидкокристалічної фази в бінарних системах з немезогенними капронатами літію та цинку за рахунок прихованого мезоморфізму капронату кадмію. Визначені концентраційні інтервали формування оптично ізо트로пних і анізотропних стекел.

SUMMARY. Phase equilibria in binary systems of cadmium capronate with lithium, sodium, potassium, zinc and strontium capronates have been studied by differential thermal analysis and polythermal polarizing microscopy. Limited or intermediate liquid crystalline solutions smectic A modification are formed in all binary systems. Mesophase induction has been appeared in binary systems with nonmesogenic capronates of lithium and zinc due to cadmium capronate potential mesomorphism. Concentration intervals of formation of optical isotropic and anisotropic glasses was established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hegmann T., Qi H., Marx V.M. // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. -2007. -17, № 3. -P. 483—508.
2. Mirnaya T.A., Volkov S.V. // Green industrial application of ionic liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.V.Volkov. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439—456.
3. Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R. // Liquid Crystals. -1995. -18, № 3. -P. 431—441.
4. Роусон Г. Неорганіческие стеклообразующие системы. -М.: Мир, 1970.
5. Angell C.A., Tucker J.C. // Abstr. Richardson conf. on Phys. Chem. Process Metallurgy. -London: Mining Metallurgy Publ., 1974. -P. 207.
6. Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Толочко А.С. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 1. -С. 24—27.
7. Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L., Franzosini P. Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts. IUPAC Chemical Data Ser. № 28 / Eds. P.Franzosini, M.Sanesi. -Oxford: Pergamon Press, 1980.
8. Taylor R.A., Ellis H.A. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2007. -68. -P. 99—107.

А.Н.Козачкова, А.В.Дудко, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, В.М.Новоторцев, И.Л.Еременко

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd(II)–Co(II) и Pd(II)–Ni(II) СОЕДИНЕНИЙ С 1-АМИНО-2-МЕТИЛПРОПИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Синтезированы биметаллические соединения Pd(II)–Co(II) (I) и Pd(II)–Ni(II) (II) с 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-дифосфоновой кислотой (АМПДФ) с молярными соотношениями Pd : Co : АМПДФ = 1:2:4 в соединении I и Pd : Ni : АМПДФ = 3:8:16 — в II. По результатам рентгеноструктурного анализа монокристаллов определены их кристаллические структуры. Кристаллическая структура I построена из изолированных молекул $[Pd(AMPF)_2]$, молекул гетероядерного Pd(II)–Co(II) комплекса с АМПДФ, NO_3^- -групп и молекул кристаллизационной воды. Кристаллическая структура II состоит из изолированных молекул $[Pd(AMPF)_2]$, молекул гетероядерного Pd(II)–Ni(II) комплекса с АМПДФ, гексаакваиона Ni(II), NO_3^- -групп и молекул кристаллизационной воды. В молекулах бислигандных и гетерометаллических комплексов палладий(II) находится в плоско-квадратном окружении, образованном при бидентатной координации двух молекул АМПДФ атомами азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы в цис-положении с замыканием двух пятичленных $[PdNCPO]$ -циклов. Октаэдрическое окружение кобальта(II) в гетерометаллическом комплексе составляют атомы кислорода молекул воды и атом кислорода монодентатно координированной фосфоновой группы АМПДФ, входящей в состав бислигандного комплекса $[Pd(AMPF)_2]$. Никель(II) в гетерометаллическом комплексе координирует две фосфоновые группы одной молекулы АМПДФ, входящей в состав бислигандного комплекса $[Pd(AMPF)_2]$, с замыканием шестичленного цикла $[NiO_2P_2C]$. Оставшиеся позиции в октаэдрическом окружении никеля(II) занимают атомы кислорода молекул воды.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к гетерометаллическим комплексам обусловлен возможностью получения на их основе новых материалов с заданными свойствами, необходимыми для решения ряда практических задач [1–4]. Использование для синтеза гетерометаллических комплексов аминодифосфоновых кислот, которые являются полидентатными лигандами, и металлов разной природы может приводить к образованию комплексов разнообразного состава и геометрии, что важно для развития стереохимических представлений в области координационной химии. Кроме того, объединение в результате комплексообразования в составе одной молекулы биологически активных металлов и аминодифосфоновой кислоты является перспективным направлением создания новых лекарственных препаратов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию гетерометаллических комплексов Pd(II)–Co(II) и Pd(II)–Ni(II) с 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-дифосфоновой кислотой (АМПДФ, H_4L).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали $PdCl_2$ фирмы Merck (Pd — 59 %), $AgNO_3$

(ч.д.а), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а) и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) после перекристаллизации. Синтез 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-дифосфоновой кислоты проводили согласно методике [5].

Синтез гетерометаллических соединений Pd(II)–Co(II) (I) и Pd(II)–Ni(II) (II) с 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-дифосфоновой кислотой (АМПДФ) осуществляли из растворов в две стадии. На первой стадии получали раствор $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, в который добавляли двойной избыток АМПДФ. Для этого к раствору H_2PdCl_4 , полученному при растворении навески $PdCl_2$ в стехиометрическом количестве HCl, добавляли нитрат серебра. Затем осадок $AgCl$ отфильтровывали и к фильтрату добавляли двукратный избыток АМПДФ. На второй стадии синтеза к полученному раствору добавляли эквимольные палладию(II) количества $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. После растворения нитратов кобальта(II) и никеля(II) получали раствор розового и желто-зеленого цветов соответственно. В результате медленного упаривания при комнатной температуре из растворов, содержащих Pd(II) и Co(II), получены монокристаллы розового цвета, Pd (II) и Ni(II) — желто-зеленого цвета, кото-

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа соединений I и II

Формула	Найдено/вычислено, %						
	Co	Ni	Pd	P	C	H	N
$C_{32}H_{138}N_9O_{73}P_{16}Pd_4Co_2$ (I)	4.25/4.37	—	14.70/14.90	17.20/17.35	13.60/13.45	4.96/4.83	4.29/4.41
$C_{64}H_{216}N_{18}O_{116}P_{32}Pd_8Ni_3$ (II)	—	3.31/3.44	16.50/16.65	19.50/19.38	15.25/15.03	4.12/4.23	4.81/4.93

рые были пригодны для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА). На основании результатов элементного анализа выделенных соединений (табл. 1) установлены молярные соотношения Pd : Co : лиганд = 2:1:4 в соединении I и Pd : Ni : лиганд = 8:3:16 — в соединении II.

РСА монокристаллов проведен на дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по квадратам структурных амплитуд с использованием комплекса программ SHELXTL [6]. Все атомы водорода в молекуле локализованы из геометрических соображений в идеализированных позициях и уточнены в модели „наездника” (соотношение тепловых параметров принимали равным $U_{\text{изо}}(H) = 1.5U_{\text{эkv}}(X)$ ($X = CH$) и $U_{\text{изо}}(H) = 1.2U_{\text{эkv}}(X)$ ($X = CH_2$). Низкая интенсивность полученных рефлексов не позволяла определить объективно из ряда Фурье атомы водорода при атомах кислорода фосфоновых групп. В процессе уточнения в кристаллических структурах соединений I и II положения молекулы кристаллизационной воды смоделировать не удалось по причине их высокой степени разупорядоченности. Для корректировки

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Характеристика	Соединение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{16}H_{36}CoN_{4.50}O_{37}P_8Pd_2$	$C_8H_{29.25}N_{2.25}O_{14}P_4PdNi_{0.38}$
Молекулярный вес	1402.98	641.38
Сингония	Триклинная	Триклинная
Температура, К	293(2)	293(2)
Размер, мм	0.40×0.03×0.03	0.40×0.10×0.10
a, Å	10.9375(5)	11.0496(3)
b, Å	12.8113(6)	19.2802(6)
c, Å	19.0606(9)	25.1051(8)
V, Å ³	2536.9(2)	4876.44(3)
Пр. гр.	P-1	P-1
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.837	1.747
Z	2	8
m, мм ⁻¹	1.368	1.368
F(000)	1397	2604
$\varphi_{\text{макс}}$, град	26.46	26.46
Диапазон h, k, l	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 23$	$-13 \leq h \leq 13$ $-24 \leq k \leq 24$ $-31 \leq l \leq 31$
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число независимых рефлексов	9976	20065
Количество уточняемых параметров	697	1087
Фактор недовосторности($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0475$, $wR_2 = 0.1207$, $S = 0.971$	$R_1 = 0.0805$, $wR_2 = 0.1886$, $S = 0.971$

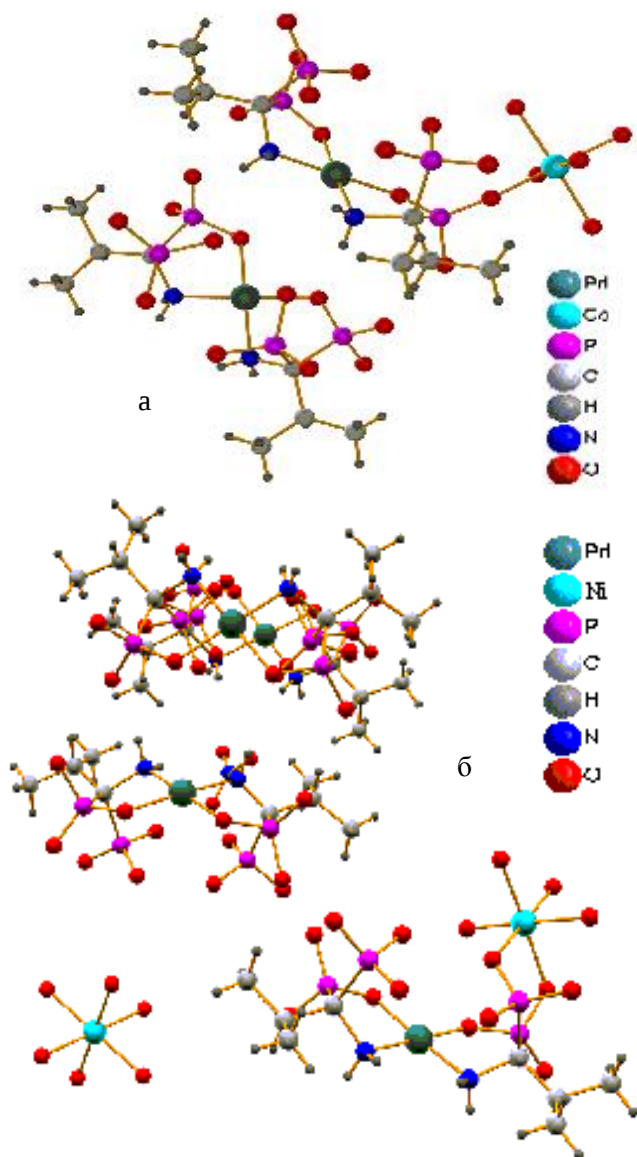


Рис. 1. Молекулярное строение гетерометаллических комплексов Pd(II)–Co(II) (а) и Pd(II)–Ni(II) (б) с АМПДФ (молекулы кристаллизационной воды и NO₃[–]-группа не приведены).

модели применен алгоритм SQUEEZE [7] в программном комплексе PLATON [8]. Уточнение модели соединения I проводили с учетом полисинтетического двойника, матрицу которого определяли с помощью программы CELLNOW [9]. Набор экспериментальных интенсивностей реинтегрировали, дифференцируя отражения от двух кристаллических доменов по набору алгоритмов SAINT-PLUS [10]. Поглощение учтено по массиву эквивалентных отражений с исполь-

зованием программы TWINABS [11] в случае соединения I и SADABS [12] — для соединения II. Полученные кристаллографические и экспериментальные данные соединений I и II представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По результатам РСА монокристалла соединения I установлено, что молекулярная упаковка образована изолированными молекулами бислигандного комплекса [Pd(АМПДФ)₂], гетероядерного комплекса Pd(II)–Co(II) с АМПДФ, кристаллизационной воды и NO₃[–]-групп (рис. 1, а). Кристаллографически независимая часть содержит по одной молекуле бислигандного комплекса [Pd(АМПДФ)₂] и гетероядерной частицы комплекса Pd(II)–Co(II) с АМПДФ, NO₃[–]-группу и молекулы воды. Палладий(II) в бислигандном [Pd(АМПДФ)₂] и гетерометаллическом Pd(II)–Co(II) комплексах координирует две молекулы АМПДФ с образованием двух пятичленных циклов [PdNCPO] с конформацией „полукресла” и формирует плоско-квадратное координационное окружение из донорных атомов кислорода фосфоновых групп и азота аминокислотных групп в цис-положении.

Геометрические параметры координационного полиэдра палладия(II) в моноядерном бислигандном комплексе и гетерометаллическом комплексе Pd(II)–Co(II) с АМПДФ практически идентичны (табл. 3). Фосфоновые группы в этих комплексах имеют тетраэдрическую структуру, как и в исходном комплексоне. Длины связей Р–О в координированном лиганде находятся в диапазоне 1.489(6)—1.572(8) Å, что свидетельствует о незначительном влиянии координированных атомов кобальта(II) на координационное окружение палладия(II) в гетерометаллическом комплексе по сравнению с моноядерным бислигандным комплексом.

В молекулярной структуре соединения I один атом кобальта(II) находится в общей позиции. Октаэдрический комплексный катион кобальта(II) построен из пяти атомов кислорода молекул воды и атома кислорода фосфоновой группы АМПДФ, входящей в состав бислигандного комплекса [Pd(АМПДФ)₂]. Второй атом кислорода связанной с кобальтом(II) фосфоновой группы координирован к палладию(II) (рис. 2).

Длина связей и значение углов для полиэдра кобальта(II) хорошо согласуются с литерату-

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей (d) и величины валентных углов в гетерометаллическом комплексе Pd(II)–Co(II) с АМПДФ

Связь	d , Å	Угол	Величина угла, °
Pd(1)–O(1)	2.034(5)	N(1)–Pd(1)–N(2)	95.7(2)
Pd(1)–O(7)	2.034(5)	N(2)–Pd(1)–O(7)	84.8(2)
Pd(1)–N(1)	2.016(6)	N(1)–Pd(1)–O(1)	84.8(2)
Pd(1)–N(2)	1.993(6)	O(7)–Pd(1)–O(1)	94.8(2)
Pd(2)–N(4)	2.013(6)	N4–Pd2–N3	96.8(2)
Pd(2)–N(3)	2.015(6)	N4–Pd2–O19	84.8(2)
Pd(2)–O(19)	2.021(5)	N3–Pd2–O13	84.4(2)
Pd(2)–O(13)	2.031(5)	O19–Pd2–O13	93.95(19)
Co(1)–O(21)	2.011(6)	O21–Co1–O26	89.3(2)
Co(1)–O(27)	2.071(7)	O27–Co1–O26	90.6(3)
Co(1)–O(26)	2.098(6)	O21–Co1–O29	88.7(3)
Co(1)–O(29)	2.102(7)	O27–Co1–O29	91.4(3)
Co(1)–O(28)	2.143(9)	O21–Co1–O28	92.2(3)
Co(1)–O(25)	2.153(8)	O27–Co1–O28	88.8(3)
		O26–Co1–O28	86.3(3)
		O29–Co1–O28	92.9(4)
		O21–Co1–O25	88.4(3)
		O27–Co1–O25	90.5(3)
		O26–Co1–O25	90.5(3)
		O29–Co1–O25	90.3(4)

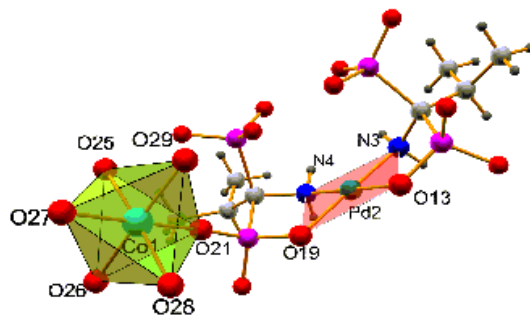


Рис. 2. Координационные полиэдры атомов Co(II) и Pd(II) в гетерометаллическом комплексе Pd(II)–Co(II) с АМПДФ.

ными данными для подобного типа соединений [13] и находятся в пределах 2.102(7)–2.153(8) Å и 86.3(3)–92.2(3)°.

Полное исследование молекулярной упаковки посредством водородных связей в кристаллической структуре I невозможно вследствие большой разупорядоченности молекул воды (рис. 3).

Кристаллическая структура соединения II молекулярная и состоит из изолированных молекул

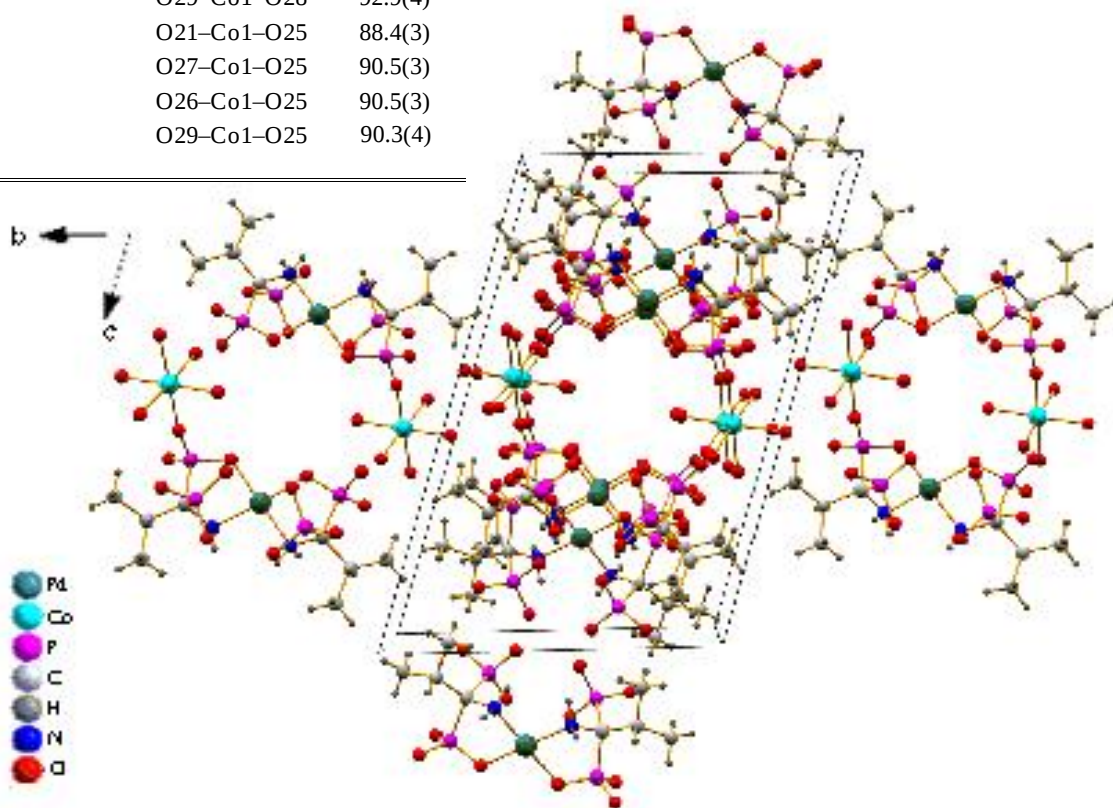


Рис. 3. Молекулярное строение соединения I, проекция в направлении оси a .

бислигандного комплекса $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$, гетероядерного комплекса $\text{Pd}(\text{II})\text{--Ni}(\text{II})$ с АМПДФ, гексаакваиона $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, кристаллизационной воды и NO_3^- -групп (рис. 1, б). Как видно из рисунка, ион палладия(II) в молекулах мономерного бислигандного $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$ и гетерометаллического $\text{Pd}(\text{II})\text{--Ni}(\text{II})$ комплексов имеет плоско-квадратное координационное окружение, образованное при бидентатной координации двух молекул АМПДФ в цис-положении атомами кислорода фосфоновых групп и азота аминогрупп.

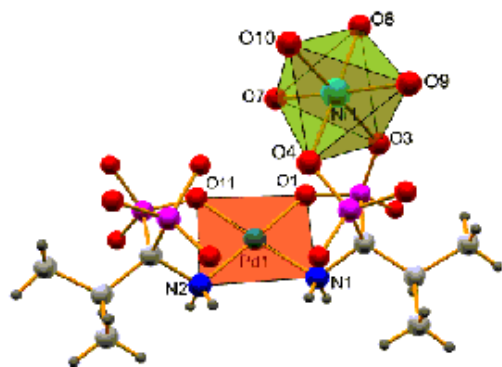


Рис. 4. Координационные полиэдры атомов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Pd}(\text{II})$ в гетерометаллическом комплексе $\text{Pd}(\text{II})\text{--Ni}(\text{II})$ с АМПДФ.

При этом длины связей и значения углов в пятичленных $[\text{PdNCPO}]$ -циклах в мономерном и гетерометаллическом комплексе имеют схожие значения (см. табл. 4).

В структуре соединения II выявлены два независимых атома никеля(II). Геометрические параметры внешнесферного катиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ находятся в стандартных границах для подобного типа структур. Координационное окружение Ni (1) октаэдрическое, с незначительным отклонением от идеального октаэдра (табл. 3). Как видно из рис. 4, $\text{Ni}(1)$ координирует два атома кислорода двух фосфоновых групп одной молекулы АМПДФ, входящей в состав бислигандного комплекса $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$, с образованием шестичленного $[\text{NiO}_2\text{P}_2\text{C}]$ -цикла с конформацией “твист”.

Длины связей $\text{Ni}(1)\text{--O}$ отвечают литературным данным для подобного типа соединений [14]. Величины валентных углов $\text{O--Ni}(1)\text{--O}$ незначительно отклоняются от 90° (табл. 4), что объясняется особенностью геометрии шестичленного цикла.

Молекулярное строение соединения II приведено на рис. 5.

ВЫВОДЫ. Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что в кри-

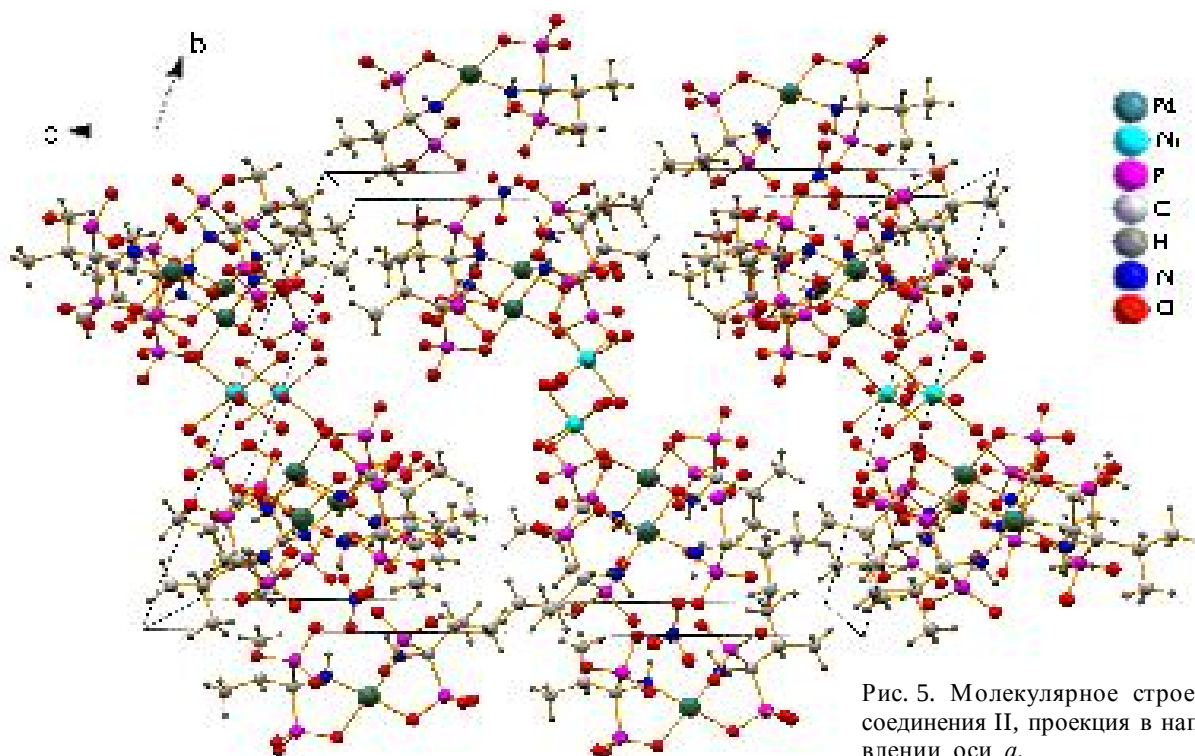


Рис. 5. Молекулярное строение соединения II, проекция в направлении оси a .

Т а б л и ц а 4

Основные длины связей (d) и величины валентных углов в гетерометаллическом комплексе Pd(II)–Ni(II) с АМПДФ

Связь	d , Å	Угол	Величина угла, °
Pd(1)–N(2)	2.004(9)	N2–Pd(1)–N1	96.7(4)
Pd(1)–N(1)	2.013(9)	N1–Pd(1)–O1	84.7(3)
Pd(1)–O(1)	2.018(7)	N2–Pd(1)–O11	85.3(3)
Pd(1)–O(11)	2.032(7)	O1–Pd(1)–O11	93.4(3)
Ni(1)–O(10)	2.037(8)	O10–Ni1–O7	91.3(3)
Ni(1)–O(7)	2.058(8)	O10–Ni1–O4	89.0(3)
Ni(1)–O(4)	2.075(8)	O7–Ni1–O4	92.2(3)
Ni(1)–O(8)	2.075(9)	O10–Ni1–O8	89.4(3)
Ni(1)–O(9)	2.079(8)	O7–Ni1–O8	87.4(3)
Ni(1)–O(3)	2.099(7)	O10–Ni1–O9	91.8(3)
		O4–Ni1–O9	92.7(3)
		O8–Ni1–O9	87.8(3)
		O7–Ni1–O3	89.9(3)
		O4–Ni1–O3	86.4(3)
		O8–Ni1–O3	95.2(3)
		O9–Ni1–O3	87.4(3)

таллах соединений I и II имеются как гетеро-Pd(II)–Co(II) и Pd(II)–Ni(II) комплексы с АМПДФ, так и моноядерные $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$. В гетерометаллическом комплексе Co(II) координирует атом кислорода фосфоновой группы АМПДФ, входящей в состав бислигандного комплекса $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$, тогда как Ni(II) координирует два атома кислорода двух фосфоновых групп одной молекулы АМПДФ, входящей в состав бислигандного комплекса $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано біметалічні сполуки Pd(II)–Co(II) (I) та Pd(II)–Ni(II) (II) з 1-аміно-2-метилпропілден-1,1-дифосфоновією кислотою (АМПДФ) з мольярними співвідношеннями Pd:Co:АМПДФ = 1:2:4 у сполуці I та Pd:Ni:АМПДФ = 3:8:16 — у II. За результатами рентгеноструктурного аналізу монокристалів визначено їх кристалічні структури. Кристалічна структура I побудована з ізольованих молекул комплексу $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$, молекул гетероядерного комплексу Pd(II)–Co(II) з АМПДФ, NO_3^- -груп та молекул кристалізаційної води. Кристалічна структура II складається з ізольованих молекул $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$, молекул

гетероядерного комплексу Pd(II)–Ni(II) з АМПДФ, гексаакваіона Ni(II), NO_3^- -груп та молекул кристалізаційної води. У молекулах біслігандних та гетерометалічних комплексів паладій(II) знаходиться в плоско-квадратному оточенні, утвореному при бідентатній координації двох молекул АМПДФ атомами азоту аміногрупи та кисню фосфоновієї групи в цис-положенні із замиканням двох п'ятичленних циклів $[\text{PdNCPO}]$. Октаедричне оточення кобальту(II) в гетерометалічному комплексі складають атоми кисню молекул води та атом кисню монодентатно координованої фосфоновієї групи АМПДФ, що входить до складу біслігандного комплексу $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$. Нікель(II) у гетерометалічному комплексі координує дві фосфонові групи однієї молекули АМПДФ, що входить до складу біслігандного комплексу $[\text{Pd}(\text{АМПДФ})_2]$, із замиканням шестичленного циклу $[\text{NiO}_2\text{P}_2\text{C}]$. Позиції, що залишилися в октаедричному оточенні нікелю(II), займають атоми кисню молекул води.

SUMMARY. Bimetallic Pd(II)–Co(II) (I) and Pd(II)–Ni(II) (II) compounds with 1-amino-2-methylpropylidene-1,1-diphosphonic acid (AMPDPA) with the molar ratios Pd:Co:AMPDPA = 1:2:4 in I and Pd:Ni:AMPDPA = 3:8:16 in II have been synthesized. On the basis of the results of an X-ray structural analysis of single crystals, their crystal structures have been determined. The crystal structure of I is composed of isolated $[\text{Pd}(\text{AMPDPA})_2]$ molecules, the molecules of heteronuclear Pd(II)–Co(II) complex with AMPDPA, a Ni(II) hexaaqua ion, NO_3^- groups and crystal water molecules. In the molecules of bisligand and heterometallic complexes, palladium(II) is in a square-planar environment, which is formed on the bidentate coordination of two AMPDPA molecules by the nitrogen atom of amine group and oxygen atom of phosphonic group in cis-position with closure of two five-membered $[\text{PdNCPO}]$ rings. The octahedral environment of cobalt(II) in the heterometallic complex is composed of the oxygen atoms of water molecules and the oxygen atom of the monodentately coordinated phosphonic group of AMPDPA, which is part of the bisligand complex $[\text{Pd}(\text{AMPDPA})_2]$. Nickel(II) in the heterometallic complex coordinates two phosphonic groups of one AMPDPA molecule, which is part of the bisligand complex $[\text{Pd}(\text{AMPDPA})_2]$, with closure of six-membered $[\text{NiO}_2\text{P}_2\text{C}]$ ring. The other positions in the octahedral environment of nickel(II) are occupied by the oxygen atoms of water molecules.

ЛИТЕРАТУРА

- Марков А.А., Клягина А.П., Долин С.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2009. -54, № 6. -С. 950—957.
- Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В. и др. // Рос. нанотехнологии. -2008. -3, № 3-4. -С. 100—114.

-
3. *Zhang J.-S., Lin Y.-J., Jin G.-X.* // Dalton Transaction. -2009. -**38**, №1. -Р. 111—118.
 4. *Мусеев И.И., Варгафтик М.Н.* // Рос. хим. журн. -2006. -**Л**, № 4. -С. 72—81.
 5. *Пат. на полезную модель № 47927, Украина, МПК C07F 9/00.* -Опубл. 25.02.2010.
 6. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. -2008. -**A64**. -Р. 112—122.
 7. *Spek A.L.* PLATON.- University of Utrecht, the Netherlands, 2002.
 8. *Spek A.L.* // J. Appl. Cryst. -2003. -**36**. -Р. 7—13.
 9. *Sheldrick G.M.* Cell-now. -University of Gottingen, Germany, 2003.
 10. *Bruker. SAINT-Plus.* -Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007.
 11. *Bruker. TWINABS.* -Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2001.
 12. *Bruker. SADABS.* -Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2001.
 13. *Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N. et al.* // Acta Cryst. -2010. -**E66**. -Р. m537—m538.
 14. *Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N. et al.* // Ibid. -2010. -**E66**. -Р. m591—m592.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

Поступила 16.10.2012

УДК 542.973: 542.92: 546.289

М.Н.Дорошенко, Л.И.Железнова, В.В.Трачевский, Е.А.Мазуренко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИГИДРОКСО-БИС-1,1,1,5,5,5-ГЕКСАФТОР-2,4-ПЕНТАНДИОНАТА ГЕРМАНИЯ (IV) — ПРЕКУРСОРА НАНОСТРУКТУР

Проведены синтез и диагностика дигидроксо-бис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионата германия (IV) — прекурсора наноструктур. С помощью элементного анализа показано, что в составе соединения молярное соотношение $\text{Ge(IV)} : \text{лиганд} = 1:2$. На основании совокупности данных, полученных методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и масс-спектрометрии, определены строение комплекса (германий во внутренней координационной сфере представлен фрагментом Ge(OH)_2^{2+} , хелатирующим β -дикетонны через два атома кислорода) и его термические характеристики (температура сублимации 90—110 °С, температура разложения 140 °С и выше), делающие $\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$ перспективным для использования в качестве прекурсора синтеза германийсодержащих наноструктур.

ВВЕДЕНИЕ. Германий, как и кремний, традиционно является базовым материалом для современной микроэлектроники. При переходе от микро- к наноразмерам изменяются фундаментальные свойства германия (ширина запрещенной зоны, проводимость и т.д.), что, в свою очередь, может привести к созданию новых функциональных материалов на его основе. Результаты теоретического моделирования германийсодержащих наноструктур, а в последнее время и первые работы по их синтезу, подтвердили высказываемые предположения [1–6]. Германиевые наноструктуры (ГНС), а именно нанотрубки и нанопроволоки, могут служить компонентами нанoeлектроники (например, как наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства), адсорбентами, катализаторами и т.д.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и его разновидности являются наиболее распространенными методами синтеза неорганических наноструктур элементов IVA группы. Одна из главных проблем CVD-процесса — корректный выбор прекурсора с соответствующими термическими характеристиками. Известными соединениями германия(IV), которые могут выступать в роли прекурсоров, являются герман и его гомологи, а также галогениды германия [2–5]. Главные недостатки германа — его токсичность и неустойчивость на воздухе, а галогениды германия(IV) обладают повышенной температурой разложения (~750 °С). Поэтому актуальной является задача поиска легколетучих соединений германия(IV) с пониженными значе-

ниями температур сублимации и разложения, удовлетворяющих требованиям прекурсоров для CVD-синтеза ГНС.

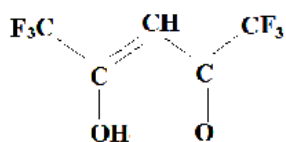
Наиболее приемлемыми соединениями для получения ГНС могут быть комплексы германия с β -дикетонами, поскольку β -дикетонаты металлов обладают способностью переходить в газовую фазу при низких температурах (~120—150 °С), имеют достаточно широкий температурный интервал устойчивого существования в газовой фазе (30–100 °С) с последующим разложением и образованием химически активных ион-радикалов, дальнейший термолит которых (150—550 °С) приводит к образованию твердой фазы в виде металла или его соединений (оксиды, оксикарбиды, карбиды, нитриды и т.д.).

В то же время практически нет работ, посвященных синтезу и диагностике β -дикетонатов германия(IV). Известен синтез галогенсодержащих производных Ge(IV) с ацетилиацетоном и бензоилацетоном [7–9].

Нами впервые синтезированы и исследованы β -дикетонаты Ge(IV) на основе фторпроизводного ацетилацетона (Наа) — гексафторацетилацетона (Hhfa). Предпосылкой к этому является тот факт, что при фторировании Наа происходит частичное или полное замещение атомов водорода на атомы фтора. Последние, обладая повышенной электроотрицательностью, обуславливают смещение электронной плотности в лиганде, и, как результат, ослабляют связи кислород—германий, что, в свою очередь, вызывает снижение температуры разложения комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез гексафторацетилацетоната германия(IV) проведен экстракционным методом. Этот способ получил широкое распространение в лабораторной практике, особенно при использовании β -дикетонных как аналитических реагентов [10]. Обычно, согласно этому методу, из водного раствора соли или оксида металла, при определенном значении pH, экстрагируют интересующий ион металла раствором β -дикетона в органическом растворителе (или чисто в β -дикетоне). Образовавшийся β -дикетонат металла, не растворимый в воде, переходит в органическую фазу, из которой его выделяют после отгонки растворителя. Синтезированный комплекс в дальнейшем очищают перекристаллизацией или фракционной сублимацией.

Для получения комплекса Ge(IV) с Nhfa использовали диоксид германия (GeO_2), х.ч. и 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандион (гексафторацетилацетон), ос.ч. (енольная форма):



Синтез комплекса осуществляли по следующей методике. К 300 мл водного раствора, содержащего 0.02 моль (2.092 г) GeO_2 , добавляли 100 мл раствора хлороформа, содержащего 0.04 моль Nhfa (8.24 г), и проводили экстракцию иона Ge при pH 2. Образовавшийся β -дикетонат германия(IV) ($\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{hfa})_2$) переходил в органическую фазу (хлороформ), из которой его выделяли после отгонки растворителя упариванием при нормальных условиях. Выход продуктов реакции составил 15 % от теоретически рассчитанного. Содержание германия в синтезированном комплексе определяли масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) анализатора Element-2 (Германия). В качестве внутреннего стандарта использовали индий (^{115}In).

Спектры ЯМР ^{13}C со спиновой развязкой от протонов записаны на спектрометре AVANCE 400 на частоте 100.6 МГц в режиме накопления при температуре 295 К. Хлороформный раствор реагента и водный раствор комплекса помещали в ампулу с внешним диаметром 5 мм. Значения

химических сдвигов (δ , м.д.) определены относительно сигнала тетраметилсилана.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Nicolet Nexus 670 FTIR в диапазоне 4000—400 см^{-1} в таблетках с KBr (безводный). Содержание образцов в смесях составляло 0.1 % мас. (около 1 мг).

С помощью комплекса приборов — дериватографа NETZSCH STA 409 и квадрупольного масс-спектрометра QMS403/4 (Balzers), проводили одновременно термический и не количественный масс-спектроскопический анализ комплексов, регистрируя увеличение парциального давления газообразных продуктов сгорания. При этом одновременно регистрировали кривые ТГ, ДТГ и ДТА, а также масс-спектры продуктов разложения комплексов. Образцы ~100 мг в смеси с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (безводный) нагревали в атмосфере воздуха (расход воздуха 75 мл/мин) в температурном диапазоне 20—530 $^{\circ}\text{C}$ (скорость нагрева 5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) с последующим анализом полученных газообразных продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходя из результатов элементного анализа установлено, что при взаимодействии диоксида германия с 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионом образуется комплекс с мольным соотношением Ge(IV) : Nhfa = 1:2, который отвечает формуле $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{F}_{12}\text{Ge}$ (Ge, %: найдено — 10.80; рассчитано — 13.94).

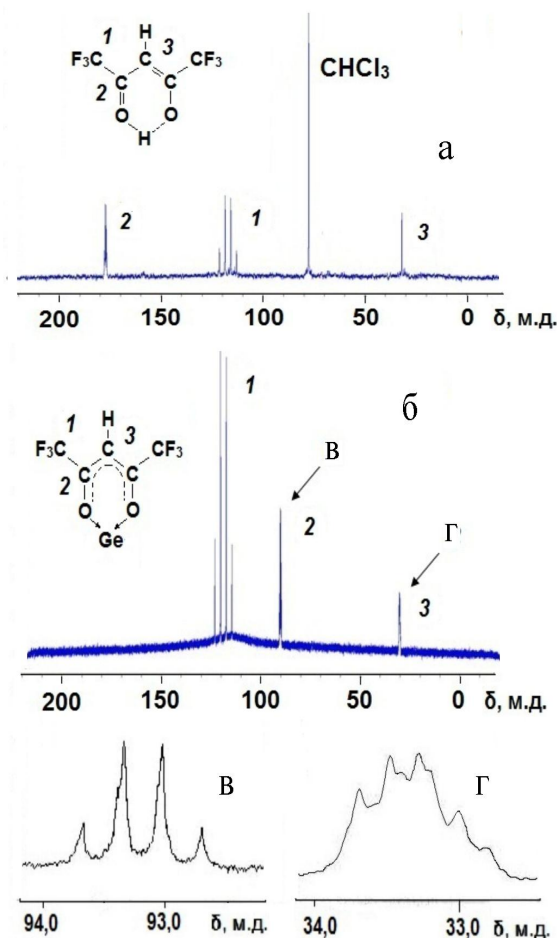
В спектре ЯМР ^{13}C лиганда наблюдаются три сигнала, соответствующие группам CF_3 , C—O, CH в составе молекулы с внутримолекулярной водородной связью (рисунок, табл. 1).

Из спектра ЯМР ^{13}C комплекса следует, что взаимодействие в системе Ge(IV)—Nhfa— H_2O сопровождается замещением лабильных атомов водорода в молекуле реагента и формировании

Т а б л и ц а 1
Параметры ЯМР ^{13}C хелатного комплекса Ge(IV) с Nhfa

Группа	Химический сдвиг, δ , м.д.		J^* , Гц	
	Nhfa	Комплекс	Nhfa	Комплекс
CF_3	114.5	121.9	281.77	287.09
C—O	177.1	93.20; 93.23	38.30	32.80; 32.78
CH	31.8	33.3; 33.4	—	19.18; 19.62

* J — Константа спин-спинового взаимодействия (ССВ).



Спектры ЯМР ^{13}C системы $\text{Ge(IV)}-\text{HL}-\text{solv}$: а — HL в CHCl_3 ; б — Ge(IV) в D_2O ; в, г — фрагменты 2, 3 спектра ЯМР ^{13}C Ge(IV) в D_2O соответственно

ем германийсодержащего шестичленного хелатного цикла. Как видно, комплексообразование (преобразование молекулы Nhfa в анион и входение его в координационную сферу Ge(IV)) приводит к существенному перераспределению электронной плотности в системе связей лиганда (в сравнении с исходной молекулой, табл. 1).

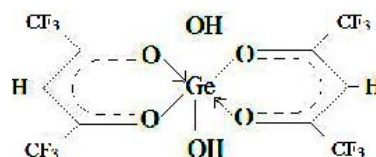
Следует отметить распределение сигналов атомов углерода в составе хелатного цикла, что может указывать на неэквивалентность позиций, занимаемых лигандами в координационной сфере изомерных форм Ge(IV) . Можно предположить возможность существования твердого комплекса Ge(IV) с hfa^- в виде полимера.

При сравнительном анализе ИК-спектров синтезированных комплексов и исходных веществ получена информация о способе координации

центрального атома с донорными атомами лигандов (табл. 2).

При рассмотрении ИК-спектров обратим внимание на полосы поглощения, соответствующие связям Ge(IV) с атомами кислорода, формирующими координационную сферу. На образование связи Ge(IV) с атомами кислорода лиганда hfa^- указывает наличие в ИК-спектрах комплекса полосы поглощения при 625 см^{-1} , которая претерпевает сильный сдвиг в высокочастотную область по сравнению с исходным диоксидом германия (522 см^{-1}). Наличие у чистого Nhfa полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ при 1707 см^{-1} (кетонная форма) и отсутствие таковых в спектрах комплекса свидетельствует о переходе лиганда в енольную форму и образовании хелатного цикла Ge(IV) с двумя атомами кислорода. Присутствие в ИК-спектре $\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$ полосы поглощения при 875 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связей $\text{Ge}-\text{OH}$, свидетельствует о том, что в комплексе Ge(IV) находится в частично гидролизованной форме. Это подтверждается и наличием в спектрах комплекса полосы $\nu(\text{OH})$ 3440 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах исходных соединений.

Таким образом, учитывая соотношение $\text{Ge} : \text{hfa} = 1:2$ в составе комплекса, а также совокупность спектроскопических данных, структурную формулу для соединения Ge(IV) с hfa^- можно представить следующим образом:



Термический анализ комплекса $\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$ показал, что потеря массы образца начинается при температуре 80°C , связанной с началом сублимации комплекса. При 95°C на кривой ДТА зафиксировано начало эндотермического эффекта, а потеря массы комплекса составляет приблизительно 20 %. При 105°C на кривой ДТА наблюдался максимум эндоэффекта. Примерно до 120°C потеря массы составляла около 96.1 %. Дальнейшее повышение температуры сопровождалось незначительным изменением массы образца (3 %). Таким образом, для комплекса $\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$ оптимальной температурой сублимации является значение в интервале $90-110^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах GeO_2 , Hhfa и его комплекса с Ge(IV) (область $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{Ge-O})$	$\delta(\text{Ge-OH})$	$\nu_{as}(\text{C-O})$	$\nu_s(\text{C-O}) + \nu_{as}(\text{C-C})$	$\nu_s(\text{C=O})$
GeO_2	—	522	—	—	—	—
Hhfa	—	—	—	1483	1635	1707
$\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$	3440	625	875	1471	1638 сл	—

Т а б л и ц а 3

Данные масс-спектрометрического исследования комплекса $\text{Ge(OH)}_2(\text{hfa})_2$

$\Delta t, ^\circ\text{C}$	m/z , а.е.м.	Фрагмент комплекса
140–235	18	$-\text{H}_2\text{O}$
250–270	29	$-\text{CO}^-$
250–270	44	$-\text{CO}_2$
250–270	78	$-\text{CF}_2\text{CO}^{2-}$

На масс-спектрах в диапазоне температур $140\text{—}270^\circ\text{C}$ наблюдается серия сигналов, относящихся к продуктам разложения комплекса (табл. 3). Из полученных результатов следует, что процесс деструкции комплекса начинается при температуре 140°C и проходит не только по пути последовательной фрагментации одного лиганда, но и включает стадии отщепления более низкомолекулярных нечетно-электронных фрагментов, таких как CH_3CO^- , CON^- , OH^- и четно-электронных фрагментов — $\text{CF}_2\text{CO}^{2-}$.

ВЫВОДЫ. Разработана методика синтеза и синтезирован комплекс Ge(IV) с гексафторацетилацетоном. Методами ЯМР-, ИК-спектроскопии установлено, что ион германия в комплексе находится в гидролизованной форме Ge(OH)_2^{2+} и координирует два аниона лиганда hfa^- через атомы кислорода. При этом образуется плоско-квадратный комплекс, в котором лиганды расположены в экваториальной плоскости. Особенно-стью синтезированного β -дикетонатного комплекса Ge(IV) являются низкие температуры сублимации ($90\text{—}110^\circ\text{C}$) и разложения (140°C и выше), что удовлетворяет требованиям, выдвигаемым к прекурсорам CVD-синтеза наноструктур германия.

РЕЗЮМЕ. Проведено синтез і діагностику дигідрокси-*bis*-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандіонату германію(IV) — прекурсора наноструктур. За допомогою елементного аналізу показано, що у складі сполуки мольне співвідношення Ge : ліганд = 1:2. На основі сукупності даних, отриманих методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії, термогравіметрії і мас-спектрометрії, визначено будову комплексу, спосіб координації лігандів, термічні характеристики і встановлено особливості деструкції комплексу, що робить його перспективним для використання в якості прекурсора синтезу германійвмісних наноструктур.

SUMMARY. The synthesis and diagnostics dihydroxy-*bis*-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionate germanium(IV) — the precursor of nanostructures is carried out. Elemental analysis showed that the composition of the compound molar ratio Ge : ligand = 1:2. The data obtained methods of NMR, IR spectroscopy, thermogravimetry and mass spectrometry allowed us to determine the structure of the complex, the mode of coordinating ligands, thermal characteristics and to establish features of destruction of the complex, making it promising for use as a precursor in the synthesis of germanium nanostructures.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mei Y.F., Siu G.G., Li Z.M. et al. // J. Cryst. Growth. -2005. -**285**, №1–2. -P. 59–65.
2. Heath J.R., Le Goues F.K. // Chem. Phys. Lett. -1993. -**208**, № 3–4. -P. 263–267.
3. Greytak A.B., Lauhon L.J., Gudixsen M.S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2004. -**84**, № 21. - P. 4176–4182.
4. Dailey J.W., Taraci J., Clement T. et al. // J. Appl. Phys. -2004. -**96**, № 12. -P. 7556–7563.
5. Kamins T.I., Li X., Williams R.S. // Nano Lett. -2004. -**4**, № 2. -P. 503–507.
6. Seifert G., Kuhler Th., Hajnal Z. et al. // Solid State Commun. -2001. -**119**, № 12. -P. 653–657.
7. Morgan G.T., Moss N.W. // J. Chem. Soc. -1914. -**105**, № 1. -P. 189–195.
8. Johnson O.H. // Chem. Rev. -1951. -**48**, № 2. -P. 259–297.
9. Осипов О.А., Шелепина В.Л., Шелепин О.Е. / Журн. общ. химии. -1966. -**36**, № 2. -С. 264–269.
10. Nakamoto K., Shobatake K. // Chem. Commun. -1969. -**24**, № 24. -P. 1451–1452.

Є.І.Гетьман, Н.В.Яблочкова, Т.М.Саванкова, О.В.Ігнатів, Л.В.Пасічник, М.М.Гавва
СИНТЕЗ ТА МІКРОСТРУКТУРА $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$

Рентгенофазовим аналізом встановлені умови синтезу ванадієвого апатиту натрію-свинцю керамічним методом і з водних розчинів. Синтез із розчинів відбувається при нижчій температурі і в більш широкому її інтервалі ($500^\circ\text{C} \leq t < 650^\circ\text{C}$), ніж керамічним методом ($600^\circ\text{C} \leq t < 650^\circ\text{C}$), а полікристали мають більш розвинену внутрішню та зовнішню поверхню. Але вміст свинцю на поверхні зразків, одержаних з водних розчинів, перевищує на 3.7—5.2 % мас. теоретичне значення для цієї сполуки, що значно менше, ніж при керамічному методі (0.4—2.3 % мас.).

ВСТУП. Сполуки зі структурою апатиту мають склад $\text{M}_{10}(\text{EO}_4)_6(\text{Z})_2$, де М — одно-, дво- і тривалентні катіони (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , іони лантанідів та ін.), Е — чотири-, п'яти- і шестивалентні катіони (Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} та ін.), Z — аніони OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} і вакансії ($\bullet$).

В останні роки зацікавленість дослідників до таких сполук не слабшає. По-перше, їм притаманний комплекс практично значимих властивостей, тому вони можуть бути використані, наприклад, в якості твердих стабільних форм для утилізації радіоактивних відходів, сорбентів [1], у якості твердих електролітів [2], каталізаторів [3], люмінофорів, лазерних матеріалів [4] і в багатьох інших випадках. По-друге, для них характерний широкий спектр ізоморфних заміщень, що дозволяє шляхом введення ізоморфних компонентів регулювати їх властивості. Зокрема, шляхом часткового заміщення в структурі апатиту іонів двовалентних елементів на іони рідкісноземельних та інших елементів одержують люмінісцентні й лазерні матеріали [5].

Не останнє місце серед цих сполук займає ванадієвий апатит свинцю $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$. При модифікуванні рідкісноземельними елементами (РЗЕ) він може стати люмінофором [6, 7], лужними металами — твердим електролітом з більш високою іонною провідністю, ніж $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ [8].

Однак на відміну від апатитів лужно-земельних елементів в апатиті свинцю заміщення за схемою $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-}$ у значних межах не реалізується, тому що в каналах структури, куди повинні йти аніони кисню, розташовані не тільки аніони OH^- , але й активні електронні пари свинцю (аналогічно [9]). При част-

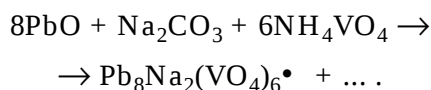
ковій заміні свинцю на натрій за схемою $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \bullet$ сполука зберігає структуру апатиту і має склад $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$, але в каналах структури будуть відсутні аніони OH^- , а активних електронних пар стане менше. В цьому випадку сполуку $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ можна модифікувати РЗЕ за схемою $\text{Pb}^{2+} + 1/2\bullet \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{O}^{2-}$ [5].

Окрім того, ванадат натрію-свинцю має температуру синтезу значно нижчу, ніж ванадати лужно-земельних металів, що спрощує методику його синтезу та дозволяє одержати полікристали менших розмірів [8, 10]. Але в роботах, присвячених вивченню цих сполук, тільки наводиться температура твердофазного синтезу без обґрунтування її вибору. Тому метою даної роботи став вибір умов синтезу $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. Рентгенофазовий аналіз проводили на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) з електронним управлінням і обробкою результатів на ЕОМ. Швидкість обертання лічильника при оглядовій зйомці для визначення фазового складу складала $2^\circ/\text{хв}$. Ідентифікацію сполук здійснювали з використанням програми Match і бази даних PDF-2 (ICCD) (International Centre for Diffraction Data).

Оцінку розмірів зерен, напівкількісний хімічний аналіз поверхні (похибка до 3 % [11]) і визначення рівномірності розподілу елементів по поверхні частинок проводили методом растрової електронної мікроскопії із застосуванням рентгенівського мікроаналізу на растровому електронному мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія) за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англія).

Вихідні компоненти для видалення адсорбованої води просушували і розраховували таким чином, щоб маса наважки складала 1 г. Вважали, що реакція відбувається за схемою:



ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При керамічному методі синтезу суміш реагентів у необхідних кількісних співвідношеннях перемішували в агатовій ступці протягом 30 хв і прожарювали в інтервалі температур 500—700 °С. Час прожарювання зразку при 500 °С складав 6 год. Подальше прожарювання відбувалось протягом 15 год при 600 °С з поступовим підвищенням температури через кожні 50 °С. Після прожарювання при кожній із температур зразок гомогенізували й досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) для визначення його фазового складу.

За результатами РФА встановлено, що при синтезі вихідної сполуки на першій стадії взаємодії при 500 °С протягом 6 год утворюється фаза, що відповідає ортованадату свинцю (рис. 1). Структура апатиту починає кристалізуватись після прожарювання при 600 °С і за цієї температури 15 год достатньо для утворення однофазного зразку. Подальше підвищення температури показало, що досліджувана сполука $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ є термічно нестійкою вже при 650 °С, оскільки прожарювання за цієї температури приводить до появи у зразку невеликої домішки фази, яку можна віднести до ортованадату свинцю (рис. 2), при 700 °С інтенсивність цієї фази ще більше зростає. Таким чином, запропонована в роботі [10] методика синтезу при кінцевій температурі прожарювання 700 °С не дозволить одержати $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ без домішок ортованадату свинцю. Використання її в [10] виправдане тим, що продукт синтезу був прекурсором для отримання монокристалів шляхом наступного плавлення його при 900 °С і охолодження зі швидкістю 5 °С/год.

Оскільки інтервал температур синтезу і, отже, температур спікання виявився дуже вузьким (600 °С $\leq t <$ 650 °С), зроблена спроба одержання $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ з використанням розчинів вихідних компонентів.

Даний спосіб синтезу включає три етапи:

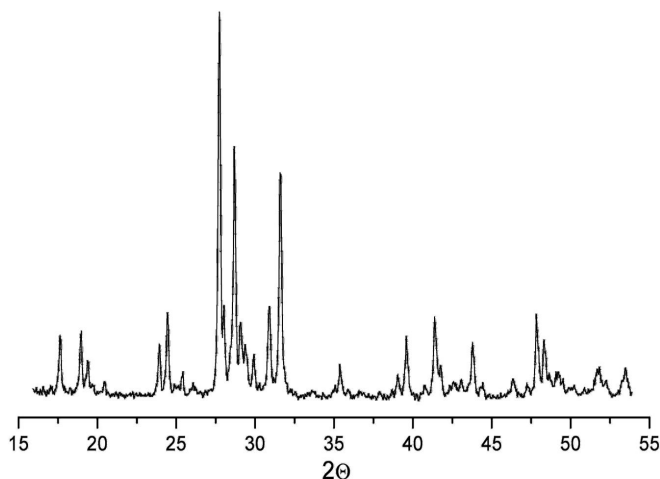


Рис. 1. Рентгенограма суміші $8\text{PbO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_4\text{VO}_3$, випаленої 6 год при 500 °С.

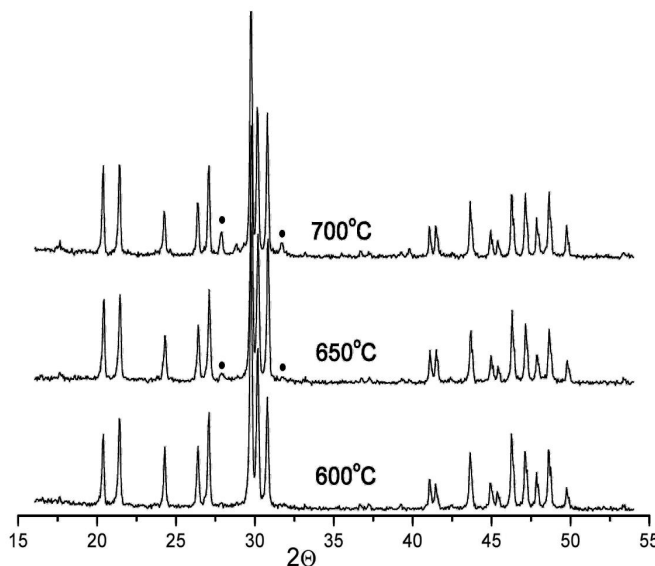


Рис. 2. Рентгенограми зразка $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$, прожареного за різних температур.

приготування розчину, його випаровування й додаткову термічну обробку сухого залишку. Розчини готували розчиненням оксиду свинцю і карбонату натрію у воді з додаванням мінімальної кількості азотної кислоти, а метаванадату амонію — у водному розчині пероксиду водню. Отримані розчини змішували і повністю випаровували, сухий залишок подрібнювали протягом 10—15 хв у агатовій ступці, потім прожарювали, починаючи з температури 350 °С впродовж 5 год, далі при 500 і 600 °С протягом 8 год при кожній температурі.

Методом РФА встановлено, що прожарювання при 500 °С на протязі 8 год приводить до утворення сполуки зі структурою апатиту без домішок. Таким чином, при використанні розчинів утворення апатиту відбувається при більш низькій температурі, а температура синтезу знижується до 500 °С.

Одержані за двома методами зразки були вивчені методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Всього було проаналізовано по 5—6 точок на 6 фрагментах поверхні для кожного з методів синтезу. Типові результати елементного напівкількісного аналізу по одному з фрагментів поверхні наведені в таблиці. Як видно з наведених даних, для зразків, одержаних керамічним методом, різниця між розрахованими та середніми експериментальними значеннями хімічного складу не перевищує потрібне стандартне відхилення, а хімічні елементи практично рівномірно розташовані по поверхні зразків (рис. 3).

Взагалі по 6 фрагментам середні значення вмісту свинцю склали: 69.9, 71.5, 70.2, 70.3, 69.9 та 69.6 %, що відрізнялось від розрахованого зна-

Елементний склад (% мас.) фрагменту поверхні $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$, одержаного керамічним методом і з використанням розчинів

Номер точки	Na	V	Pb
Керамічний метод			
1	1.90	13.59	70.00
2	2.02	13.90	70.47
3	1.95	13.23	71.44
4	2.01	13.28	69.75
5	2.00	13.88	68.99
6	1.68	13.83	69.29
Середнє значення	1.93	13.62	69.99
Стандартне відхилення	0.13	0.30	0.88
Розраховано	1.92	12.80	69.20
Використання розчинів			
1	1.39	13.66	74.41
2	1.76	13.33	72.43
3	1.63	13.88	74.53
4	1.54	13.61	72.97
5	1.49	13.63	73.49
Середнє значення	1.56	13.62	73.57
Стандартне відхилення	0.14	0.19	0.91
Розраховано	1.92	12.80	69.20

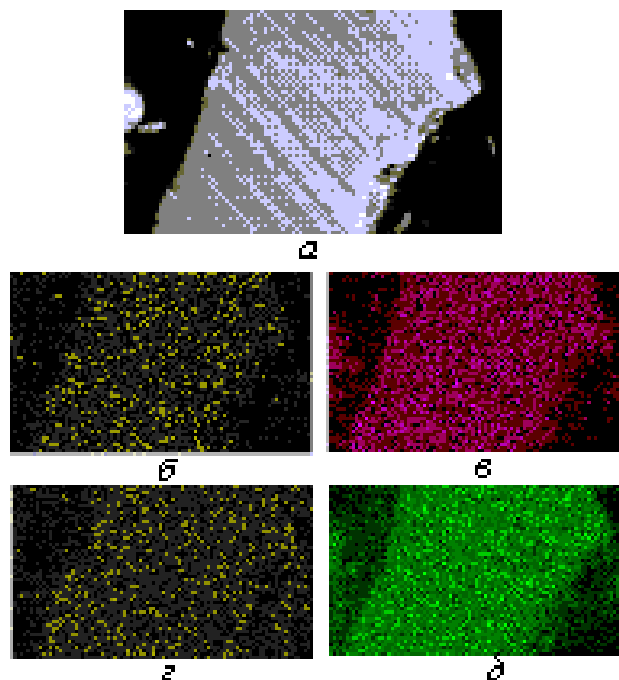


Рис. 3. Електронне зображення поверхні зразка $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ (а) та розподілення окремих елементів: кисню (б); натрію (в); ванадію (г); плюмбуму (д).

чення менше потроєного стандартного відхилення.

У разі зразків, одержаних з розчинів, різниця між розрахованими та середніми експериментальними значеннями хімічного складу поверхні частинок менше потрібного стандартного відхилення тільки для Na, і перевищує для V і Pb, причому середній вміст Pb у наведеному зразку перевищує розрахований на 4.37 %.

Взагалі по 6 фрагментам середні значення вмісту свинцю склали: 74.4, 73.4, 73.6, 73.5, 72.9 і 73.8 %, що у всіх випадках перевищувало розраховане значення більше, ніж потроєне стандартне відхилення.

Типові оглядові мікрофотографії для зразків, одержаних з розчинів і керамічним методом, наведені відповідно на рис. 4, а і б. Як видно з фото, на перший погляд вони мало відрізняються. Кількість більших за розмірами агрегатів переважає в зразках, одержаних за керамічним методом, але їх розміри практично однакові.

На зразках, одержаних керамічним методом (рис. 4, а), також набагато більше малих частинок. На деяких частинках, одержаних з розчинів (рис. 4, б), ледь помітні виходи відкритих пор або каналів.

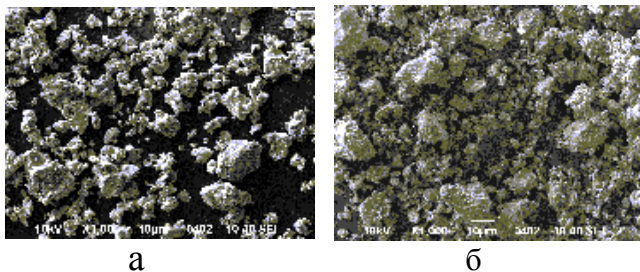


Рис. 4. Оглядові мікрофотографії зразків, одержаних із розчинів (а) та керамічним методом (б).

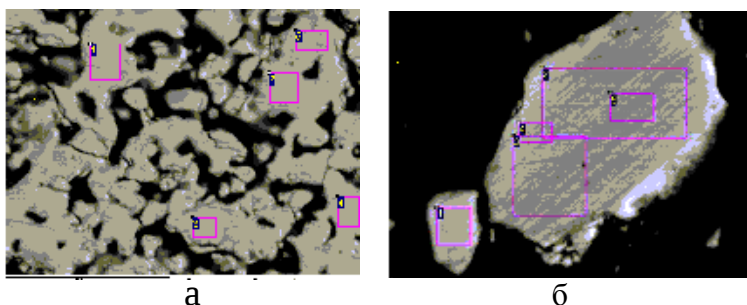


Рис. 5. Мікрофотографії окремих частинок, одержаних із розчинів (а) та керамічним методом (б).

При зйомці з великим збільшенням частинки, одержані з розчинів (рис. 5, а) і керамічним методом (рис. 5, б), суттєво відрізняються. Як видно з фото, частинки, отримані з розчинів, мають розвинену внутрішню і зовнішню поверхню. Вони насичені великою кількістю тріщин, відкритих пор або порожнин. Очевидно, вони утворились внаслідок випарювання розчину, що привело не тільки до розпушення частинок, але і до міграції Pb і збільшення його кількості на поверхні. На мікрофотографіях окремих частинок, одержаних керамічним методом (рис. 5, б), їх практично немає.

ВИСНОВКИ. Розроблені два варіанти синтезу сполуки $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ традиційним керамічним методом та випарюванням з використанням розчину, що дозволяють отримати однофазні полікристалічні зразки при більш низькій температурі, ніж описано раніше. Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що поверхня зерен сполуки більш розвинена при синтезі з використанням водних розчинів.

РЕЗЮМЕ. Рентгенофазовим аналізом установлені умови синтезу ванадиевого апатита натрія-свинця керамічним методом і из водных растворов. Синтез из растворов происходит при более низкой температуре и в более широком ее интервале ($500^\circ\text{C} \leq t < 650^\circ\text{C}$), чем керамическим методом ($600^\circ\text{C} \leq t < 650^\circ\text{C}$), а у поликристаллов больше развита внутренняя и внешняя поверхности. Но содержание свинца на поверхности образцов, полученных из водных растворов, превышает на 3.7—5.2 % мас. теоретическое значение для этого соединения, которое значительно меньше, чем при керамическом методе (0.4 — 2.3 % мас.).

SUMMARY. Conditions of synthesis of lead sodium vanadate with apatite structure were established using X-ray diffraction. Both method of solid-phase reaction and semicrystalline method were investigated. Synthesis from aqua solution was carried out at 500°C ; at the same time solid-phase synthesis was carried out at 600°C . In first case polycrystals have more advanced inside and outside surface.

ЛІТЕРАТУРА

1. Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. // Amer. Miner. -2000. -**85**. -P. 932—942.
2. Laperche V., Logan T.J., Gaddam P. et al. // Environ. Sci. Technol. -1997. -**31**. -P. 2745—2753.
3. Yamashita K., Owada H., Kanazawa T. et al. // Solid State Ionics. -1990. -**35**. -P. 401—404.
4. Blasse G. // J. Solid State Chem. -1975. -**14**. -P. 181—184.
5. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. et al. // Optical Materials. -1999. -**13**, № 1. -P. 71—79.
6. Blasse G. // Materials Chemistry and Physics. -1985. -**12**. -P. 551—556.
7. Haiping Z. // J. Alloys and Compounds. -2005. -**396**, № 1—2. -P. 243—246.
8. Chakroun-Ouadhour E. // Materials Res. Bull. -2008. -**43**. -P. 2451—2456.
9. Siidra O., Britvin S., Krivovichev S. et al. // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemi. -2010. -**636**. -P. 595—599.
10. Azrour M.M., Ammari L.E. // J. Solid State Chem. -1998. -**141**. -P. 373—377.
11. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 57—64.

УДК 546.561+546.15+546.221+546.185+544.015.3

А.І.Погодін, О.П.Кохан, І.Є.Барчій

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Методами диференційного термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено фазові рівноваги на квазібінарних перерізах $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{CuI}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Встановлено, що системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{CuI}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ належать до евтектичного типу, а $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}$ — до перитектичного. З використанням методів математичного моделювання вивчено фізико-хімічну взаємодію в квазіпотрійній системі $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, побудовано просторову діаграму. Квазіпотрійна система відноситься до евтектичного типу і характеризується формуванням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Утворення нових складних сполук у квазіпотрійній системі не зафіксовано.

ВСТУП. Сполуки зі структурою аргіродиту викликають значний інтерес завдяки прояву суперіонних властивостей. Це дає змогу використовувати їх як ефективні матеріали для створення суперконденсаторів, хімічних джерел струму, іон-селективних електродів, іонних перемикачів тощо. Особливістю галогенхалькогенідів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [1], що кристалізуються у структурі аргіродиту, є висока рухливість іонів купруму(I) у твердій фазі, тому вони характеризуються високою іонною провідністю [2]. Одним із шляхів покращення властивостей є одержання твердих розчинів на основі сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$, що може сприяти підвищенню іонної провідності завдяки структурному розупорядкуванню, зниженню потенціальних бар'єрів дифузії іонів купруму(I) в катіонній підґратці.

Для встановлення утворення твердих розчинів на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ необхідно вивчити фізико-хімічну взаємодію в системах за участю цих сполук. Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідні бінарні і тетрарні сполуки синтезували із простих високочистих речовин: міді М-000, фосфору В-4, сірки ос.ч.15-3, йоду ос.ч.20-4 у вакуумованих (0.13 Па) кварцевих ампулах.

Синтез CuI проводили двохтемпературним методом з простих речовин, очистку — методом вакуумної дистиляції. Cu_2S синтезували однотемпературним методом зі стехіометричних кількостей вихідних компонентів. Тетрарну $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ одержували однотемпературним методом із міді, фосфору, сірки і бінарного CuI , взятих у стехіометричних кількостях. Режим синте-

зу: нагрівання до 673 К із швидкістю 50 К/год, витримка 24 год, подальше нагрівання до 1340 К (30 К/год), витримка 4 год, охолодження до 573 К (50 К/год), витримка 100 год, подальше охолодження до кімнатної температури (100 К/год).

Сплави системи синтезували з бінарних CuI , Cu_2S та тетрарної $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ методом твердофазного спікання у вакуумованих кварцевих ампулах при 923 К протягом 120 год. Для приведення сплавів системи у рівноважний стан їх відпалювали при температурі 573 К протягом 120 год. Охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/год.

Одержані сплави досліджували методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. ДТА проводили за кривими нагрівання експериментальних взірців з використанням Pt/PtRh термопари, швидкість нагрівання 8—12 К/хв. Дифрактограми сплавів отримували на дифрактометрі ДРОН 4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$, Ni-фільтр.

За допомогою РФА встановлено фазові поля та концентраційні межі областей гомогенності вихідних компонентів системи.

Сполука $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ характеризується конгруентним характером плавлення і утворюється в квазіпотрійній системі $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. При тріангуляції системи [3] встановлено 4 квазібінарні перерізи, що поділяють її на 4 вторинних квазіпотрійних систем: $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{CuI}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{P}_2\text{S}_5$.

Вторинна квазіпотрійна система $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ утворюється трьома квазібінарними перерізами $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{CuI}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Автори [4] при дослідженні системи

CuI—Cu₂S встановили утворення широкої області твердих розчинів на основі CuI. Проведене дослідження іонної провідності твердих розчинів в діапазоні температур 327—580 K показало, що максимум іонної провідності ($10^{-3} \Omega^{-1}\text{см}^{-1}$) спостерігається для твердого розчину складу (Cu_{1.4}I_{0.6}S_{0.4}) при 298 K і спадає для граничного твердого розчину складу “Cu₃SI” ($10^{-4} \Omega^{-1}\text{см}^{-1}$).

Система CuI—Cu₂S (рис. 1, а) є квазібінарним перерізом загальної квазіпотрійної системи CuI—Cu₂S—P₂S₅ і відноситься до IV типу діаграм стану за Розебомом. У системі утворюються граничні тверді розчини: α , α' та α'' на основі низько- (нзм), середньо- (стзм) та високо- (взм) температурних модифікацій бінарного купрум (I) йодиду; β та β' — на основі нзм- та взм-модифікацій купрум(I) сульфід. Ліквідус системи утворюють гілки первинних кристалізацій α'' - та β' -фаз, які перетинаються в перитектичній точці p1 (рівноважний процес $L + \beta' \leftrightarrow \alpha''$) з координатами: 85 % мол. CuI, 954 K.

Даний перитектичний процес $L + \beta' \leftrightarrow \alpha''$ в інтервалі концентрацій 18—50 % мол. CuI проходить з повним вичерпанням розплаву L, у надлишку залишаються β' -кристали. При збільшенні концентрації CuI в інтервалі концентрацій 50—85 % мол. CuI він відбувається з вичерпанням β' -кристалів, у надлишку залишається розплав L. Солідус системи утворюють криві закінчення кристалізацій вихідних бінарних компонентів і частина неваріантної перитектичної горизонталі (18—50 % мол. CuI). У підсолідусній частині система характеризується проходженням трьох евтектоїдних неваріантних процесів: на основі поліморфного перетворення купрум(I) йодиду — $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \beta$ при 445 K та $\alpha'' \leftrightarrow \alpha' + \beta$ при 492 K, а також на основі купрум(I) сульфід — $\beta' \leftrightarrow \beta + \alpha''$ при 621 K. При температурі перитектичної реакції граничні тверді розчини на основі високотемпературних модифікацій Cu₂S та CuI досягають 18 та 50 % мол. відповідно, при температурі гомогенізуючого відпалу граничні тверді розчини на основі низькотемпературних модифікацій Cu₂S та CuI не перевищують 10 та 40 % мол. відповідно.

Система Cu₂S—Cu₆PS₅I (рис. 1, б) характеризується проходженням евтектичного неваріантного процесу (V тип діаграм стану за Розебомом). У системі утворюються граничні твер-

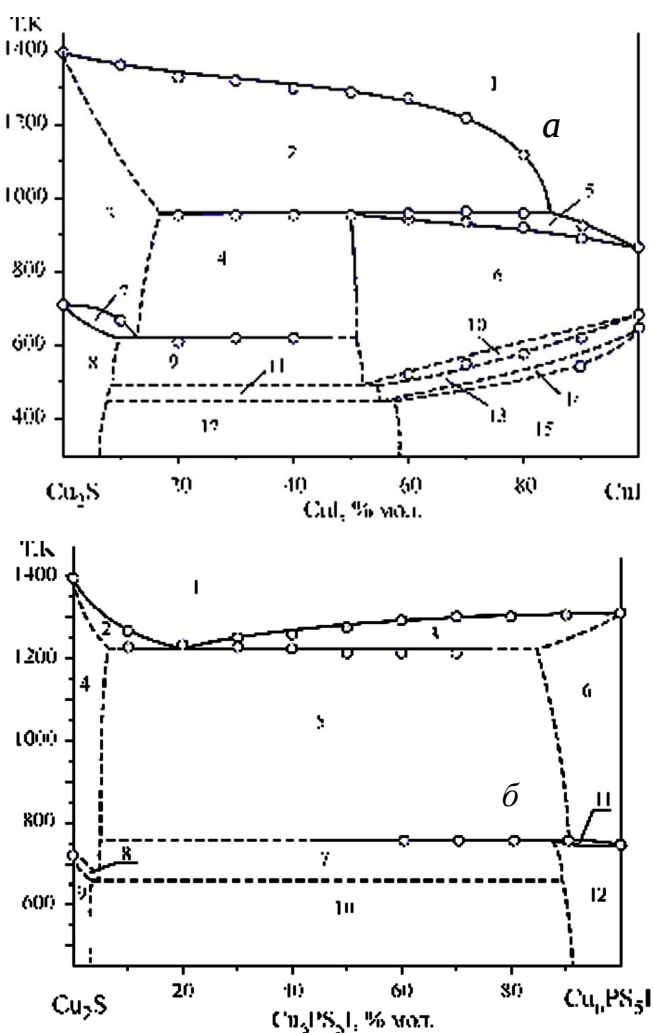
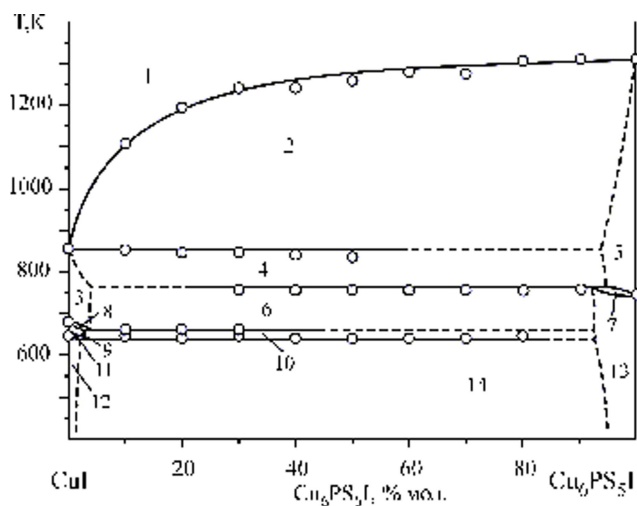


Рис. 1. Діаграма стану систем CuI—Cu₂S (а) та Cu₂S—Cu₆PS₅I (б).

ді розчини β , β' на основі нзм- та взм-модифікацій бінарного купрум(I) сульфід та γ , γ' — на основі нзм- та взм-модифікацій тетрарної сполуки Cu₆PS₅I. Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці e1 (нваріантний рівноважний процес $L \leftrightarrow \beta' + \gamma'$) з координатами 20 % мол. Cu₆PS₅I, 1233 K. Нижче температури евтектичного перетворення 1233 K у твердому стані в системі відбуваються перитектоїдний неваріантний процес на основі поліморфного перетворення Cu₆PS₅I — $\gamma' + \beta' \leftrightarrow \gamma$ при 756 K, а також евтектоїдний неваріантний процес на основі поліморфного перетворення купрум(I) сульфід — $\beta' \leftrightarrow \beta + \gamma$ при 655 K.

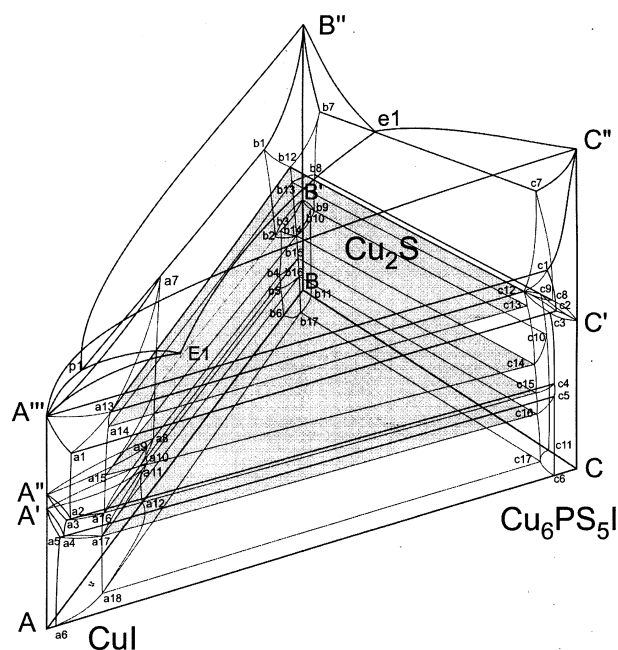
Рис. 2. Діаграма стану системи CuI—Cu₆PS₅I.

При температурі евтектичного перетворення граничні тверді розчини на основі високотемпературних модифікацій Cu₂S та Cu₆PS₅I досягають 8 та 12 % мол. відповідно, з пониженням температури граничні тверді розчини на основі низькотемпературних модифікацій Cu₂S та Cu₆PS₅I не перевищують 5 та 10 % мол. відповідно.

Система CuI—Cu₆PS₅I (рис. 2) відноситься до евтектичного типу. Евтектика вироджена в точці плавлення купрум(I) йодиду. Система характеризується утворенням граничних твердих розчинів α , α' , α'' на основі нтм-, стм-, втм-модифікацій бінарного CuI та γ , γ' — на основі нтм-, втм-модифікацій тетрарної сполуки Cu₆PS₅I. Ліквідус утворює протягом всього концентраційного інтервалу гілка первинної кристалізації втм-модифікації Cu₆PS₅I. Підсолідусна частина характеризується проходженням двох евтектоїдних неваріантних процесів: на основі поліморфного перетворення купрум(I) йодиду — $\alpha' \leftrightarrow \alpha' + \gamma$ при 641 К та $\alpha'' \leftrightarrow \alpha'' + \gamma$ при 663 К, а також перитектоїдного неваріантного процесу на основі поліморфного перетворення Cu₆PS₅I — $\gamma' + \alpha'' \leftrightarrow \gamma$ при 756 К. Області гомогенності на основі вихідних CuI та Cu₆PS₅I при температурі гомогенізуючого відпалу не перевищують 10 % мол.

Квазіпотрійна система CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I характеризується евтектичними типом взаємодії (рис. 3). Сторони системи утворюють дві квазіподвійні системи евтектичного типу: — Cu₂S—Cu₆PS₅I (евтектика відповідає 20 % мол. Cu₆PS₅I,

1233 К), CuI—Cu₆PS₅I (евтектика вироджена в точці плавлення CuI, 866 К) і систему CuI—Cu₂S, яка характеризується широкою областю твердих розчинів, що перитектично розкладаються при 954 К. Ліквідус складається із трьох полів первинних кристалізацій, а саме α'' -кристалів (обмежено лініями CuI— $p1$ — $E1$ —CuI), β' -кристалів (обмежено лініями Cu₂S— $e1$ — $E1$ — $p1$ —Cu₂S), γ' -кристалів на основі тетрарної сполуки Cu₆PS₅I (обмежено лініями Cu₆PS₅I— $e1$ — $E1$ —CuI—Cu₆PS₅I), які перетинаються вздовж ліній моноваріантних рівноваг $e1$ — $E1$ (рівноважний процес $L \leftrightarrow \beta' + \gamma'$), $p1$ — $E1$ (рівноважний перитектичний процес $L + \beta' \leftrightarrow \alpha''$), CuI— $E1$ (рівноважний процес $L \leftrightarrow \alpha'' + \gamma'$). Дані ліній моноваріантних рівноваг сходяться у неваріантній евтектичній точці $E1$ ($L \leftrightarrow \alpha'' + \beta' + \gamma'$) на евтектичній площині $a13b12c12a13$, що є однією із поверхонь солідусу даної системи. Математична обробка результатів термічного аналізу симплексним методом дозволила встановити координату і температуру кристалізації даної потрібної евтектики: 75 % мол. CuI, 21 % мол. Cu₂S, 4 % мол. Cu₆PS₅I, 853 К. Детальний хід ліній моноваріантних рівноваг знаходили за допомогою поліноміального аналізу. Рівноважні процеси на лініях моноваріантних рів-

Рис. 3. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I.

новаг відбуваються в інтервалах температур 1233—853 К ($e1-E1$), 866—853 К ($A'''-E1$), 954—853 К ($p2-E1$).

Точка $a7$ перитектичної рівноваги $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ є особливою точкою на діаграмі стану квазі-подвійної системи $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}$. Її особливість полягає в тому, що в ній перитектичний процес $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ відбувається з повним вичерпанням як розплаву L , так і кристалів β' -фази. Наявність моноваріантного перитектичного процесу в середині квазіпотрійної системи $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ приводить до того, що в полі $a7-E1-p1-a7$ після закінчення первинної кристалізації β' -фази на основі втм Cu_2S (двофазна область $L+\beta'$) проходить первинна кристалізація α'' -фази (двофазна область $L+\alpha''$), а потім вторинна (трифазна область $L+\alpha''+\beta'$) і третинна кристалізації.

Процес первинної кристалізації у потрійній конденсованій системі є диваріантним ($C=K-\Phi+1=3-2+1=2$) і проходить в об'ємах, яких за кількістю компонентів є три: $L+\alpha''$, $L+\beta'$, $L+\gamma'$. Дані об'єми зверху обмежені поверхнею ліквідусу, а знизу — лінійчатими поверхнями початку вторинних виділень. Об'єми вторинних виділень $L+\beta'+\gamma'$ і $L+\alpha''+\gamma'$ утворюються сторонами конодних трикутників, які рухаються від евтектичних горизонталей $b7-c7$ і $A'''-c1$ квазі-подвійних систем $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і $\text{CuI}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ у напрямку потрійної евтектики $E1$. Об'єм вторинної кристалізації $L+\alpha''+\beta'$ також утворюється рухом конодного трикутника, велика сторона якого спирається на перитектичну горизонталь $p1-b1$ квазіподвійної системи $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}$, а малі сторони — на поверхні закінчення первинної кристалізації $L+\beta'$ ($a7-b1$) та початку первинної кристалізації $L+\alpha''$ ($p1-a7$). Трифазні об'єми вторинних виділень обмежені знизу конодними трикутниками, що розташовані на евтектичній площині (трикутники $a13-E1-b12-a13$, $b12-E1-c12-b12$, $a13-E1-c12-a13$), і є кінцями вторинних виділень. Солідус системи утворюється трьома поверхнями закінчення кристалізації α'' -кристалів ($A'''-a1-a13-A'''$), β' -кристалів ($B''-b1-b12-b3-B''$), γ' -кристалів ($C''-c1-c12-c7-C''$), трьох поверхонь закінчення сумісної кристалізації $\alpha''+\gamma'$ ($A'''-c1-c12-a13-A'''$), $\beta'+\gamma'$ ($b7-c7-c12-b12-b7$), $\alpha''+\beta'$ ($a7-b1-b12-a13-a7$), а також поверхні третинної кристалізації $\alpha''+\beta'+\gamma'$ (евтектична площина $a13-b12-c12-a13$). За тем-

ператур, нижчих температури потрійної евтектики 853 К, знаходяться площини, які відповідають поліморфним перетворенням втм- $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} \leftrightarrow$ нтм- $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ($a14-b13-c13-a14$) при 767 К, втм- $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow$ нтм- Cu_2S ($a15-b14-c14-a15$) при 613 К, втм- $\text{CuI} \leftrightarrow$ стм- CuI ($a16-b15-c15-a16$) при 486 К та стм- $\text{CuI} \leftrightarrow$ нтм- CuI ($a17-b16-c16-a17$) при 437 К. Тільки для тетрарної сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ збільшення концентрації бінарних компонентів приводить до підвищення температури поліморф-

Рівноважні процеси у квазіпотрійній системі $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Характеристика процесу	Процес (T , К)
Плавлення втм CuI (точка A''')	$\alpha''_{\text{sol}} \leftrightarrow \alpha''_{\text{liq}}$ (866 К)
Cu_2S (точка B'')	$\beta'_{\text{sol}} \leftrightarrow \beta'_{\text{liq}}$ (1396 К)
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (точка C'')	$\gamma'_{\text{sol}} \leftrightarrow \gamma'_{\text{liq}}$ (1311 К)
ПП нтм $\text{CuI}_{\text{sol}} \leftrightarrow$ стм CuI_{sol} (точка A')	$\alpha \leftrightarrow \alpha'$ (647 К)
ПП стм $\text{CuI}_{\text{sol}} \leftrightarrow$ втм CuI_{sol} (точка A'')	$\alpha' \leftrightarrow \alpha''$ (684 К)
ПП нтм $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{sol}} \leftrightarrow$ втм $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{sol}}$ (точка B')	$\beta \leftrightarrow \beta'$ (711 К)
ПП нтм $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{\text{sol}} \leftrightarrow$ втм $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{\text{sol}}$ (точка C')	$\gamma \leftrightarrow \gamma'$ (751 К)
Подвійний евтектичний процес (точка $e1$)	$L \leftrightarrow \beta'+\gamma'$ (1233 К)
(точка A''')	$L \leftrightarrow \alpha''+\gamma'$ (866 К)
Подвійний перитектичний процес (точка $a7$)	$L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ (954 К)
Подвійний евтектоїдний процес (точка $a2$)	$\alpha' \leftrightarrow \alpha+\gamma$ (641 К)
(точка $a4$)	$\alpha'' \leftrightarrow \alpha'+\gamma$ (663 К)
(точка $a8$)	$\alpha' \leftrightarrow \alpha+\beta$ (445 К)
(точка $a10$)	$\alpha'' \leftrightarrow \alpha'+\beta$ (492 К)
(точка $b2$)	$\beta' \leftrightarrow \beta+\alpha''$ (621 К)
(точка $b9$)	$\beta' \leftrightarrow \beta+\gamma$ (655 К)
Подвійний перитектоїдний процес (точка $c2$)	$\gamma'+\beta' \leftrightarrow \gamma$ (756 К)
(точка $c2$)	$\gamma'+\alpha'' \leftrightarrow \gamma$ (756 К)
Моноваріантний евтектичний процес (лінія $e1-E1$)	$L \leftrightarrow \beta'+\gamma'$ (1233–853 К)
(лінія $A'''-E1$)	$L \leftrightarrow \alpha''+\gamma'$ (866–853 К)
Моноваріантний перитектичний процес (лінія $p2-E1$)	$L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ (954–853 К)
Потрійний евтектичний процес (точка $E1$)	$L \leftrightarrow \alpha''+\beta'+\gamma'$ (853 К)

ного перетворення від 751 до 767 К. Для бінарних CuI та Cu₂S спостерігається пониження температур поліморфних перетворень. Усі рівноважні процеси, що характеризують фізико-хімічну взаємодію у квазіпотрійній системі CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I, наведені у таблиці.

Область гомогенності на основі CuI досягає 40 % мол. (вздовж перерізу CuI—Cu₂S), області гомогенності на основі Cu₂S та Cu₆PS₅I не перевищують 10 % мол. Утворення нових проміжних складних сполук у системі CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов изучены фазовые равновесия на квазибинарных разрезах CuI—Cu₂S, Cu₂S—Cu₆PS₅I, CuI—Cu₆PS₅I. Установлено, что системы Cu₂S—Cu₆PS₅I и CuI—Cu₆PS₅I относятся к эвтектическому типу, а CuI—Cu₂S — к перитектическому. С использованием методов математического моделирования изучено физико-химическое взаимодействие в квазитройной системе CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I, построена пространственная диаграмма состояния. Квазитройная система относится к эвтектическому типу и характеризуется образованием ограниченных твердых растворов на основании исходных компонентов. Образование но-

вых сложных соединений в квазитройной системе не зафиксировано.

SUMMARY. Phase relations in the systems CuI—Cu₂S, Cu₂S—Cu₆PS₅I, CuI—Cu₆PS₅I were carried out by differential thermal analysis and X-ray powder diffraction methods. The systems Cu₂S—Cu₆PS₅I and CuI—Cu₆PS₅I belong to eutectic type with phase transitions in solid state, while the system CuI—Cu₂S belongs to peritectic type. By using of simplex lattice design methods physico-chemical interactions in quasyternary system CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I have been investigated, the space diagram has been built. Quasyternary system belongs to eutectic type with limited solid solutions forming on base of primery components. Formation of new compounds in quasyternary system CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I was not fixed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nilges T., Pfizner A. // Z. Kristallogr. -2005. -**220**. -P. 281—294.
2. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R. // Phys. Chem. Solids. -2003. -**64**. -P. 1261—1264.
3. Погодін А.І., Кохан О.П. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. -2011.-Вип. 26. -С. 23—25.
4. Tachez M., Mercier R., Malugani J.P. // Solid State Ionics. -1984. -**14**. -P. 175—180.

І.В.Горічок**ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ****ДОМІШКОВО-ВАКАНСІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ У КРИСТАЛАХ A_2B_6**

Визначено ентальпії утворення комплексів точкових дефектів, що складаються з атома домішки, який заміщує у матриці катіон чи аніон, та аніонної або катіонної вакансії у сусідньому вузлі. Розрахунок проведено для кристалів ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, легованих елементами першої (Cu, Ag, Au) та сьомої (Cl, Br, I) груп періодичної таблиці. На основі отриманих результатів проведено порівняльний аналіз ймовірності утворення зазначених комплексів у кристалах A_2B_6 .

ВСТУП. Одним з основних методів зміни концентрації вільних носіїв заряду у напівпровідниках є легування різними донорними або акцепторними домішками [1—3]. Проте їх концентрація не завжди відповідає такій же концентрації утворених електронів чи дірок у кристалі. Йонізація атомів домішки зумовлює виникнення процесів самокомпенсації. Суть цього явища полягає у виникненні власних дефектів із зарядом, протилежним до заряду введеного у кристал атома, що призводить до пониження енергії кристалу на величину, приблизно рівну ширині забороненої зони напівпровідника. Окрім ізольованих власних точкових дефектів, легування може призводити до утворення асоціатів — дефектних комплексів, у склад яких входять як власні, так і домішкові дефекти.

При легуванні сполук A_2B_6 найбільш ймовірним є утворення асоціатів, що складаються з атома домішки, який заміщує у матриці катіон чи аніон, та аніонної або катіонної вакансії у сусідньому вузлі: $C_A V_B$, $V_A C_B$ [1—3]. Виникненню такого комплексу сприяє зміна енергій зв'язку біля атома заміщення, що зумовлено збільшенням або зменшенням міжатомних відстаней через неоднаковість ковалентних радіусів заміщуючого та заміщуваного атомів [1].

Для визначення концентрації комплексів необхідна інформація про ентальпії їх утворення. Проте для більшості кристалів A_2B_6 такі дані відсутні. Тому метою роботи є визначення ентальпій утворення вакансійних комплексів і проведення на основі отриманих результатів порівняльного аналізу можливості комплексоутворення у кристалах групи A_2B_6 .

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Ймовірність утво-

рення пари домішка—вакансія якісно можна оцінити шляхом порівняння електронегативностей заміщуючого та заміщуваного атомів [4], оскільки відмінність в їх значеннях визначає відхилення в бік посилення чи ослаблення хімічних зв'язків. У цьому випадку можливість утворення і стійкість домішково-вакансійного комплексу визначається умовою [4]:

$$\Delta X = X_C - X_{A,B}, \quad (1)$$

де X_C — електронегативність домішки; $X_{A,B}$ — електронегативність атома матриці (металу А чи халькогену В).

Оскільки при утворенні дефекту заміщення найбільш суттєві зміни хімічних зв'язків відбуваються в межах першої координаційної сфери, то, згідно з роботою [4], варто використовувати значення електронегативностей елементів для молекулярного стану. Такі величини, визначені у роботі [6] на основі детального аналізу різних систем електронегативностей (енергетичних, геометричних спектроскопічних), представлено у табл. 1.

Використовуючи величини електронегативностей X з табл. 1, розраховано їх різниці ΔX для елементів, що можуть утворювати комплекси $C_A V_B$, $V_A C_B$ (табл. 2). Окрім домішок першої та сьомої груп періодичної таблиці, наведено різниці електронегативностей для ізовалентних домішок та антиструктурних дефектів, які теж утворюють комплекси з вакансіями [7]. Проте використання даної оціночної процедури до дефектів типу A_B і V_A є досить грубим, оскільки в цьому випадку відбувається заміщення металом неметалу (чи навпаки), що приводить до значно радикальнішої перебудови хімічних зв'язків,

Т а б л и ц я 1

Тетраедричні ковалентні радіуси r , стискуваності x та електронегативності X елементів

Елемент	r , Å [5]	$x \cdot 10^9$, ГПа ⁻¹ [6]	X [6]
Zn	1.31	0.018	1.6
Cd	1.48	0.023	1.5
Se	1.14	0.059	2.5
Te	1.32	0.048	2.2
Cu	1.35	0.007	1.7
Ag	1.53	0.009	1.6
Au	1.50	0.006	1.7
Cl	0.99	0.076	3.0
Br	1.11	0.070	2.85
I	1.28	0.069	2.5

аніж у випадку, коли неметал заміщується неметалом (чи метал металом).

Як впливає з результатів, представлених у табл. 2, при заміщенні Zn чи Cd у своїх вузлах атомами Cu, Ag, Au ймовірність утворення комплексу типу $C_A V_B$ є значно меншою, аніж у випадку заміщення галогенами халькогенів з утворенням комплексу $V_A C_B$. Виняток становить атом йоду у ZnSe та CdSe, для якого $\Delta X = 0$. Цей результат цілком закономірний і має експериментальне підтвердження [1–3, 8–9]. Незважаючи на те, що утворення домішково-вакансійних комплексів можливе як у випадку легування сполук металами першої групи, так і галогенами [2], надійні емпіричні дані, що свідчать про утворення таких асоціатів, є лише для останніх [1, 2, 8, 9]. У легованих же металами кристалах компенсація частіше відбувається комплексами типу $C_A C_i$ [2,3], де C_i — домішковий атом у міжвузлі.

Т а б л и ц я 2

Різниці електронегативностей ΔX атомів заміщення та атомів матриці (у дужках наведено ΔX для антиструктурних дефектів A_B і B_A)

Сполука	Cu	Ag	Au	Cl	Br	I	Zn	Cd	Se	Te
ZnSe	0.1	0.0	0.1	0.5	0.35	0	(-0.9)	-0.1	(0.9)	-0.3
ZnTe	0.1	0.0	0.1	0.8	0.65	0.3	(-0.6)	-0.1	0.3	(0.6)
CdSe	0.2	0.1	0.2	0.5	0.35	0	0.1	(-1.0)	(1.0)	-0.3
CdTe	0.2	0.1	0.2	0.8	0.65	0.3	0.1	(-0.7)	0.3	(0.7)

Для кожної бінарної сполуки, як це видно з табл. 2, ймовірність утворення домішково-вакансійних комплексів за участю атомів галогенів зростає в послідовності I – Br – Cl, що також має експериментальне підтвердження. Зокрема, при дослідженні кристалів кадмій телуриду [8] авторами зроблено висновок про те, що компенсація донорної дії домішки галогену домішково-вакансійним комплексом явно виражена тільки для кристалів кадмій телуриду, легованих хлором, тоді як у легованому йодом матеріалі цей процес не є настільки ж активним.

Варто зауважити, що отримані значення ΔX суттєво залежать від вибору системи величин електронегативностей, яких є кілька (термохімічні, йонізаційні та ін.) [6]. Особливо великі відмінності для X спостерігаються у випадку металів та елементів з d -електронами, що беруть участь у формуванні зв'язків [6].

Висновки, зроблені на основі порівняння електронегативностей, підтверджуються розрахунками числових значень ентальпій утворення комплексів ΔH . Внаслідок зміни енергій міжатомних зв'язків біля атома заміщення відбувається зміна ентальпії утворення вакансії у сусідньому вузлі, яка може бути обчислена за формулою [1]:

$$\Delta H \approx \frac{6\pi(r_{Te} - r_A)^2 r_A}{(1 - \alpha) x_{Te}}, \quad \alpha = \frac{(1 + \eta) x_A r_A}{2(1 - \eta) x_{Te} r_{Te}}, \quad (2)$$

де r_A , r_{Te} — ковалентні радіуси домішкового атома та атома, що заміщується; x_A , x_{Te} — стискуваності домішкового атома та атома, що заміщується; η — коефіцієнт Пуассона матриці (табл. 3).

В якості стискуваностей для кристалів A_2B_6 було взято усереднені по напрямках [111] та [100] значення.

У випадку, коли комплекс утворюють йонізовані дефекти, необхідно враховувати їх електростатичну взаємодію. Зміна ентальпії за рахунок кулонівських сил при утворенні комплексу з двох заряджених дефектів може бути записана у вигляді [1]:

$$\Delta H_K = \frac{z_{C_A(C_B)} z_{V_B(V_A)} e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{AB}}, \quad (3)$$

де z — заряди дефектів; r — відстань між ними; e — заряд електрона; ϵ_0 — електрична ста-

Т а б л и ц я 3

Відносні діелектричні проникності ϵ (статичні), між-атомні відстані r_{AB} , коефіцієнт Пуассона η та стискуваність χ кристалів сполук A_2B_6

Сполука	ϵ [1]	r_{AB} , Å [2]	η [10]	$\chi \cdot 10^9$, ГПа ⁻¹ [6]
ZnSe	9.1	2.454	0.38	0.016
ZnTe	10.1	2.643	0.36	0.020
CdSe	9.4	2.81	0.41	0.018
CdTe	10.6	2.62	0.41	0.023

ла; ϵ — відносна діелектрична проникність. При цьому, як було показано у роботі [1], для розрахунку необхідно використовувати саме статичну діелектричну проникність.

Отже, ентальпія утворення комплексу представляється сумою двох доданків, які визначаються формулами (2) та (3).

Так, ентальпія утворення вакансії халькогену зростає при заміщенні атомами першої групи періодичної таблиці атома цинку чи кадмію (табл. 4). Для вакансій металу при легуванні галогенами величина ΔH зменшується. Причому найбільшими ці зміни є у випадку легування хлором і зменшуються при переході до бромі і йоду. Для ізовалентних домішок заміщення та антиструктурних дефектів зміни в ентальпії утворення вакансій не відповідають закономірностям, спостережуваним при якісному аналізі на основі порівняння електронегативностей. Проте, зважаючи на можливість використання різних способів визначення електронегативностей, напевно, більш доцільно аналізувати закономірності, які простежуються у отриманих числових значеннях ΔH .

Якщо комплекс утворюють однократно йонізовані дефекти, то для визначення ентальпій

утворення комплексу до значень, представлених у табл. 4, необхідно додати ентальпію кулонівської взаємодії. Використовуючи дані, представлені у табл. 1, визначені ΔH_K , eВ (для одиничних зарядів на відстані r_{AB}) становлять -0.65 у ZnSe, -0.54 у ZnTe, -0.59 у CdSe, -0.49 у CdTe.

Отримані величини узгоджуються з відомими літературними даними [11—14]. Зокрема, у роботі [14], використовуючи метод квазіхімічних реакцій Крегера для пояснення донорного впливу галогенів на електричні властивості кадмій телуриду, для комплексів $V_{Ca}^{2-} Cl_{Te}^{+}$ та $V_{Cd}^{2-} Br_{Te}^{+}$ отримано ентальпії утворення 2.50 та 1.50 eВ відповідно. Розраховані ж ентальпії утворення цих комплексів за формулами (2), (3) становлять 2.1 та 1.46 eВ відповідно, що, зважаючи на наближений характер використаних формул, є задовільним результатом. Також отримане у роботі [11] значення ентальпії утворення нейтрального комплексу $E = 1.13$ eВ точно співпадає із значенням, представленим у табл. 4.

При заміщенні металів цинку або кадмію атомами третьої групи (Al, Ga, In, Tl) та халькогенів атомами п'ятої групи (P, As, Sb, Bi) також можуть утворюватись вакансійні комплекси. Проте при утворенні цих дефектів та їх йонізації заряд вакансії у сусідньому вузлі та заряд атома заміщення матимуть однакові знаки, що приведе до відштовхування точкових дефектів та, відповідно, зменшення ймовірності утворення домішково-вакансійного комплексу. У літературі, при інтерпретації експериментальних даних, розглядаються також комплекси типу $C_A V_A$, $C_B V_B$ [1—3], тобто вакансія утворюється у другій координаційній сфері. Ентальпія їх утворення буде визначатись тільки кулонівським членом ΔH_K [1], який для однократно йонізованих дефектів становитиме, eВ: -0.39 для ZnSe,

Т а б л и ц я 4

Зміна ентальпій утворення вакансії біля атома заміщення ΔH (eВ), розрахована за формулою (2) (у дужках наведено ΔH для комплексів антиструктурний дефект—вакансія $A_B V_A$ і $B_A V_B$)

Сполука	Cu	Ag	Au	Cl	Br	I	Zn	Cd	Se	Te
ZnSe	+0.13	+8.11	+3.05	-0.18	-0.01	-0.17	(-2.54)	-1.56	(-0.38)	-0.44
ZnTe	+0.08	+3.95	+2.01	-1.25	-0.54	-0.02	(+0.06)	-2.65	-0.51	(+0.06)
CdSe	+3.46	+30.7	+10.7	-0.17	-0.01	-0.16	-17.2	(-4.56)	(-1.71)	-0.42
CdTe	+0.70	+0.15	+0.02	-1.13	-0.49	-0.02	+4.5	(-2.28)	-0.46	(-0.57)

–0.33 для ZnTe, –0.36 для CdSe, –0.30 для CdTe.

Більш вірогідним у кристалах, легованих елементами третьої та п'ятої груп, є компенсація електричної дії домішки *X*-центрами [15–18], утвореними внаслідок зміщення атома домішки зі свого вузла вздовж напрямку [111] в область міжвузля. В результаті зміщення відбувається розрив зв'язку з оточуючими атомами та захоплення додаткового носія заряду [16]. Зважаючи на низьку ентальпію їх утворення, концентрації *X*-центрів можуть бути значно вищі, аніж вакансійних комплексів типу $C_A V_A$, $C_B V_B$. Зокрема, для телуриду кадмію, ентальпія утворення *DX*-центрів становить, еВ [15]: –0.42 для Al, 0.08 для Ga, –0.04 для In. Для цинк телуриду [15]: 0.2 для Al, 0.4 для Ga, 0.34 для In.

ВИСНОВКИ. Отже, на основі співставлення якісного аналізу ймовірності утворення домішково-вакансійних комплексів з урахуванням електронегативностей заміщуваного та заміщуючого атомів, а також оцінки ентальпії їх утворення, можна стверджувати, що комплексоутворення при легуванні сполук A_2B_6 металами першої групи є малоімовірним у порівнянні з випадком легування даних сполук галогенами. Заміщення атомами Cu, Ag, Au атомів матриці (Zn, Cd) приводить до збільшення ентальпії утворення вакансії у сусідньому вузлі, тоді як заміщення галогенами Cl, Br, I халькогенів Se, Te — до її зменшення. У легованих галогенами кристалах ентальпія утворення домішково-вакансійних комплексів зростає в послідовності I – Br – Cl. Відзначені закономірності та розраховані значення ентальпії утворення комплексів узгоджуються з відомими літературними даними і можуть бути використані для оцінки концентрації цих дефектів у кристалах.

РЕЗЮМЕ. Определены энтальпии образования комплексов точечных дефектов, состоящие из атома примеси, замещающего в матрице катион или анион, и анионной или катионной вакансии в соседнем узле. Расчет проведен для кристаллов ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, легированных элементами первой (Cu, Ag, Au) и седьмой (Cl, Br, I) группы периодической таблицы. На основе полученных результатов проведен сравнительный анализ вероятности образования указанных комплексов в кристаллах A_2B_6 .

SUMMARY. Determined the enthalpy of formation of complexes of point defects consisting of impurity atoms, which replaces the matrix cation or anion, and anionic or cationic vacancies in the neighboring node. The calculation was carried out for crystals ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, doped elements first (Cu, Ag, Au) and seventh (Cl, Br, I) groups of the periodic table. Based on the results of comparative analysis of the probability of formation of these complexes in A_2B_6 crystals.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сакалас А., Янушкявичюс З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. -Вильнюс: Мокслас, 1988.
2. Медведев С.А. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. -М.: Мир, 1970.
3. Георгобуани А.Н., Шейкман М.К. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$. -М.: Наука, 1986.
4. Городниченко О.К. // Физика твердого тела. -1989. -**31**, № 3. -С. 171—174.
5. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. -М.: Высш. шк., 1970.
6. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.
7. Berding M.A., Sher A. // J. Vac. Sci. Technol. -1987. -**A5**. -P. 3009—3013.
8. Kauppinen H., Baroux L., Saarinen K. // J. Phys.: Condens. Matter. -1997. -**9**. -P. 5495—5505.
9. Mochizuki K. // J. Crystal Growth. -2000. -**214/215**. -P. 9—13.
10. Сергеева Л.А. // Неорган. материалы. -1980. -**16**, №.8. -С. 1346—1351.
11. Su-Huai W., Zhang S. // Phys. Rev. -2002. -**B66**. -P. 1552111—15521110.
12. Hoschl P., Moravec P., Franc J. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. -1992. -**A322**. -P. 371—374.
13. Bell R.O. // Solid State Communications. -1975. -**16**. -P. 913—916.
14. Горічок І.В. Дис. ... канд. хім. наук. -Івано-Франківськ, 2010.
15. Boze D.N., Bhunia S. // Bull. Mater. Sci. -2005. -**28**, №.7. -P. 647—650.
16. Ткачук П.Н. // Физика тв. тела. -2002. -**44**, №12. -С. 2113—2116.
17. Park C.H., Chadi D.J. // Phys. Rev. B. -1995. -**52**, №.16. -P. 11884—11890.
18. Onopko D.E., Ryskin A.I. // Phys. Lett. -1995. -**A208**. -P. 244—250.

УДК 543.64:543.635.6:504.064

К.К.Цымбалюк, Ю.М.Деньга, В.П.Антонович**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БИОТЕ**

Проведена оптимизация процедуры определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в образцах биоты (рыбы, мидии, водоросли) методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Показано преимущество использования для экстракции ПАУ бинарных смесей органических растворителей. Оптимизированная методика апробирована на стандартных образцах биоты: SRM IAEA – 140 и 142.

ВВЕДЕНИЕ. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) — ограниченно-летучие стойкие органические загрязнители — обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным, гепатотоксическим действиями. Они способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов и вызывать тяжелые заболевания. Группа полициклических ароматических углеводородов насчитывает более 10000 соединений, а в объектах окружающей среды определяют более 100 ПАУ. Основными антропогенными источниками эмиссии полиаренов в окружающую среду являются выбросы промышленных предприятий (образуются при высокотемпературной переработке органического сырья), автотранспорт (в выхлопных газах автомобилей обнаружено более 150 ПАУ), авиация, судоходство, добыча и транспортировка нефти [1, 2]. Из природных источников, создающих фоновый уровень ПАУ, следует отметить их синтез некоторыми растениями и микроорганизмами [3], лесные пожары, вулканическую активность.

Среди 16 приоритетных ПАУ наиболее токсичным является бенз(а)пирен, который можно обнаружить в табачном дыме, питьевой воде и продуктах питания. Сложность защиты окружающей среды и человека от ПАУ связана с низкими концентрациями этих веществ в природных водах, донных отложениях и биоте.

Рекомендуемые различной нормативно-аналитической документацией методики определения микроколичеств ПАУ в биоте [4, 5] предусматривают использование достаточно больших навесок анализируемых образцов (до 10—20 г),

продолжительную и трудоемкую предварительную процедуру извлечения аналитов, большой расход дорогостоящих высокочистых органических растворителей (гексан, дихлорметан и др.), сложные стадии отделения суммы полиаренов от нецелевых органических веществ.

Как правило, для определения ПАУ используются методы газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Разделение приоритетных 16 ПАУ, достаточное для количественного анализа, достигается применением либо капиллярных колонок в газовой хроматографии, либо высокоэффективных колонок, используемых в ВЭЖХ [6, 7]. Необходимо учитывать, что колонка, хорошо разделяющая калибровочные смеси шестнадцати ПАУ, не гарантирует того же на фоне сопутствующих органических соединений в исследуемых пробах. В целях упрощения анализа, а также для достижения высокого качества получаемых результатов большинство аналитических процедур содержит этап предварительного отделения (фракционирования) ПАУ от сопутствующих соединений в пробах. Чаще всего в этих целях используют методы колоночной хроматографии с применением в качестве сорбентов силикагеля и оксида алюминия. Однако в полученных очищенных экстрактах (особенно в экстрактах биоты) могут содержаться алкилпроизводные ПАУ, бифенилы, ароматические производные дибензодиоксана и дибензофурана, а также много других соединений. В связи с тем, что разделительный потенциал хроматографических колонок ограничен, достоверность

идентификации соединений может быть дополнительно повышена применением высокоселективных детекторов, например, масс-селективных.

Цель работы — оптимизация процедуры подготовки проб биоты при определении в них 16 приоритетных полиаренов. Идентификацию и количественное определение индивидуальных ПАУ в их сложных смесях проводили с помощью наиболее эффективного для таких задач метода хромато-масс-спектрометрии после предварительного выделения и концентрирования суммы полиаренов из анализируемых объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали следующие приборы и вспомогательное оборудование: хромато-масс-спектрометр Agilent 7890A/5975C, термостат на шесть мест Electromantle ME, а также растворители — гексан, дихлорметан, ацетон, толуол, метанол, гептан, этилацетат — производства фирмы Sigma Aldrich, квалификации Pesticide Residue Analysis, оксид алюминия и силикагель для колоночной хроматографии, сульфат натрия производства фирмы Merck. Для градуировки хромато-масс-спектрометра применяли стандартную смесь, содержащую 16 полиаренов, производства фирмы Supelco (№ 4-9156) с концентрацией каждого компонента 2000 мкг/мл, растворенных в смеси ацетон:бензол (1:1), из которой были приготовлены калибровочные смеси с концентрациями каждого компонента 0.1, 1.0, 10.0, 100.0 и 500 нг/мл. Интервал определяемых концентраций ПАУ составляет от 0.1 до 500 мкг/кг. В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный пирен (pyrene- d_{10}) производства Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA).

Пробы биоты (гомогенат мидий, водоросли) высушивали до воздушно-сухого состояния с помощью лиофильной сушки в аппарате CHRIST ALPHEA 1-4. Исследуемый образец массой 2 г перемешивали с элементной медью и добавляли раствор внутреннего стандарта, после чего проводили экстракцию ПАУ в аппарате Сокслета органическими растворителями и их смесями. Полученный экстракт упаривали на ротационном испарителе до 5 мл, затем до 1 мл под током азота. ПАУ в биоте, как правило, находятся в относительно низких концентрациях по сравнению с алифатическими углеводородами, содержание которых на 2—3 порядка выше. Поэтому упаренный экстракт подвергали фракци-

онированию на колонке, последовательно заполненной силикагелем, оксидом алюминия и сульфатом натрия. Первую фракцию элюировали 20 мл гексана. В ней преимущественно содержатся алифатические углеводороды. Вторую фракцию, в которой содержатся ПАУ, элюировали 30 мл смеси гексан:дихлорметан (9:1). Упаривали под слабым током азота до 1 мл и подвергали качественному и количественному анализу на хромато-масс-спектрометре. Условия хромато-масс-спектрометрического анализа приведены в табл. 1.

Использование инжектора с программируемой температурой ввода (ПТИ) позволяет сни-

Т а б л и ц а 1

Условия хромато-масс-спектрометрического анализа 16 приоритетных ПАУ

Параметр	Характеристика
Капиллярная колонка	HP-5MS (30 м·0.25 мм·0.25 мкм)
Инжектор	ПТИ
Режим работы инжектора	С отгонкой растворителя
Объем вводимой пробы	10 мкл
Температурная программа инжектора	
Начальная температура	40 °С
Выдержка	0.5 мин
Скорость нагрева	700 °С/мин
Вторая температура	350 °С
Выдержка	2 мин
Конечная температура	300 °С
Время отгонки растворителя	0.5 мин
Скорость вентилирования	100 мл/мин
Температурная программа термостата	
Начальная температура	40 °С
Выдержка	4 мин
Скорость нагрева	20 °С/мин
Вторая температура	120 °С
Выдержка	1 мин
Скорость нагрева	7 °С/мин
Конечная температура	280 °С
Выдержка	20 мин
Условия работы масс-селективного детектора	
Температура интерфейса	285 °С
Температура источника ионов	230 °С
Тип ионизации	ЭУ, 70 эВ
Метод сбора данных	СИМ

Т а б л и ц а 2

Характеристические ионы полиаренов (m/z)

№	Соединение	Ион для обсчета	Дополнительные ионы	№	Соединение	Ион для обсчета	Дополнительные ионы
1	Нафталин	128	127; 129	9	Бенз(<i>a</i>)антрацен	228	229; 114
2	Аценафтилен	152	153; 151	10	Хризен	228	229; 114
3	Аценафтен	154	153; 152	11	Бенз(<i>b</i>)флуорантен	252	253; 126
4	Флуорен	166	165; 167	12	Бенз(<i>k</i>)флуорантен	252	253; 125
5	Фенантрен	178	176; 179	13	Бенз(<i>a</i>)пирен	252	253; 126
6	Антрацен	178	89; 179	14	Индено(1,2,3- <i>cd</i>)пирен	276	138; 227
7	Флуорантен	202	203; 101	15	Дибенз(<i>a,h</i>)антрацен	278	139; 279
8	Пирен	202	203; 101	16	Бензо(<i>g,h,i</i>)перилен	276	138; 277

зить пределы обнаружения определяемых ПАУ и, соответственно, уменьшить навески анализируемых образцов и объем Сокслет-экстрактора (объем растворителей). В предварительных опытах было установлено, что такие изменения не ухудшают метрологические характеристики методики (относительные стандартные отклонения не превышали 30—35 %).

Идентификацию ПАУ проводили по временам удерживания и характеристическим ионам определяемых соединений (табл. 2). В режиме селективной регистрации ионов (СИМ) для каждого соединения использовали 3 иона: ион для обсчета и 2 дополнительных иона для повышения надежности идентификации пика.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сокслет-экстракцию широко и успешно применяют для извлечения не только ПАУ, но и полихлорированных бифенилов, хлорорганических пестицидов и др. Полнота извлечения аналитов из различных матриц (объектов анализа) в аппарате Сокслета зависит от природы используемого растворителя и времени экстракции. Эти параметры, рекомендуемые нормативно-аналитической документацией [4], установлены, как правило, эмпирически без учета гидрофобно-гидрофильного баланса аналитов в анализируемых пробах и растворителей.

Нами для экстракции ПАУ были испытаны 8 различных систем, состоящих из индивидуальных растворителей и их сме-

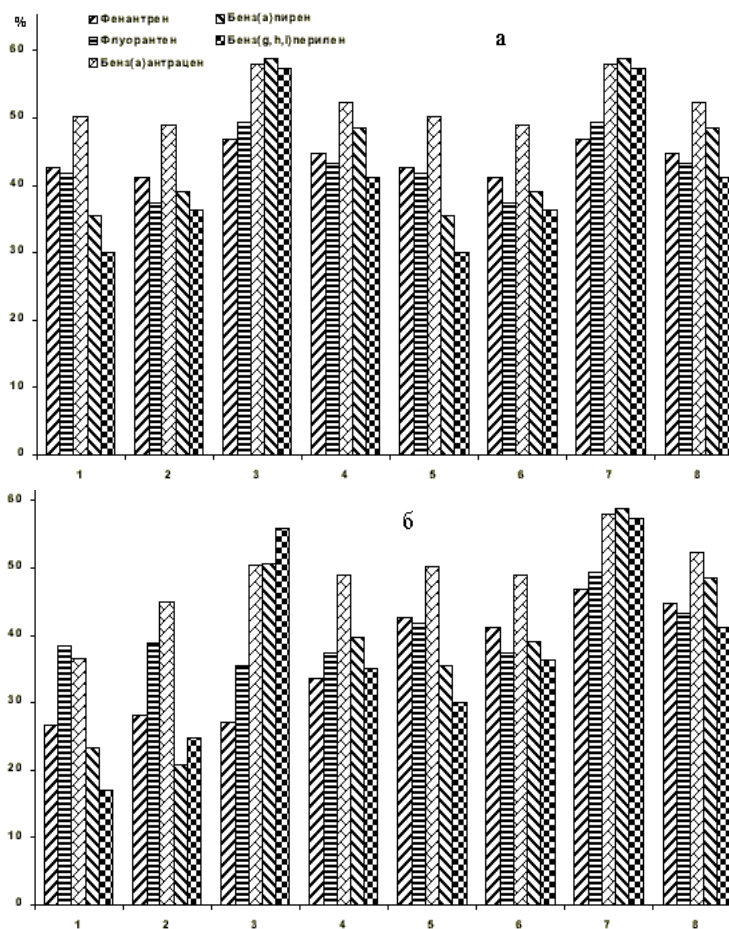


Рис. 1. Эффективность извлечения ПАУ различными растворителями и их смесями за 4 ч из стандартного образца состава гомогенатов мидий IAEA-142 (а) и водорослей IAEA-140 (б). 1 — гексан; 2 — циклогексан; 3 — толуол; 4 — дихлорметан; 5 — гексан : ацетон (3:1); 6 — циклогексан : ацетон (3:1); 7 — циклогексан : дихлорметан (1:1); 8 — дихлорметан : метанол (3:1).

сей — дихлорметан, гексан, циклогексан, толуол, гексан:ацетон (3:1), циклогексан:ацетон (3:1), дихлорметан:метанол (3:1), циклогексан:дихлорметан (1:1). На рис. 1 показаны степени извлечения 5 полиаренов, достигнутые за 4 ч экстракции из стандартного образца состава гомогената мидий IAEA-142 (а) и водорослей IAEA-140 (б) с аттестованным содержанием ПАУ.

Из приведенных данных следует, что за 4 ч экстракции не удается достичь количественного извлечения ПАУ. Лучшие результаты для гомогената мидий на уровне 30—40 % в случае “легких” ПАУ дают дихлорметан (ДХМ), циклогексан, толуол, а также смеси циклогексан:ацетон (3:1)

и ДХМ:метанол (3:1). В случае “тяжелых” ПАУ наибольшие степени извлечения достигаются при использовании смесей циклогексан : ацетон (3:1) и ДХМ:метанол (3:1). Из-за сложностей работы с толуолом (высокая температура кипения) этот растворитель в дальнейшей работе не применяли. В случае гомогената водорослей при использовании для извлечения ПАУ индивидуальных растворителей их эффективность такая же, как и в случае с гомогенатом мидий, но при применении смеси циклогексан : дихлорметан (1:1) удалось достичь 50—60 % извлечения за 4 ч.

В дальнейшем для экстракции полиаренов из гомогената мидий использовали дихлорме-

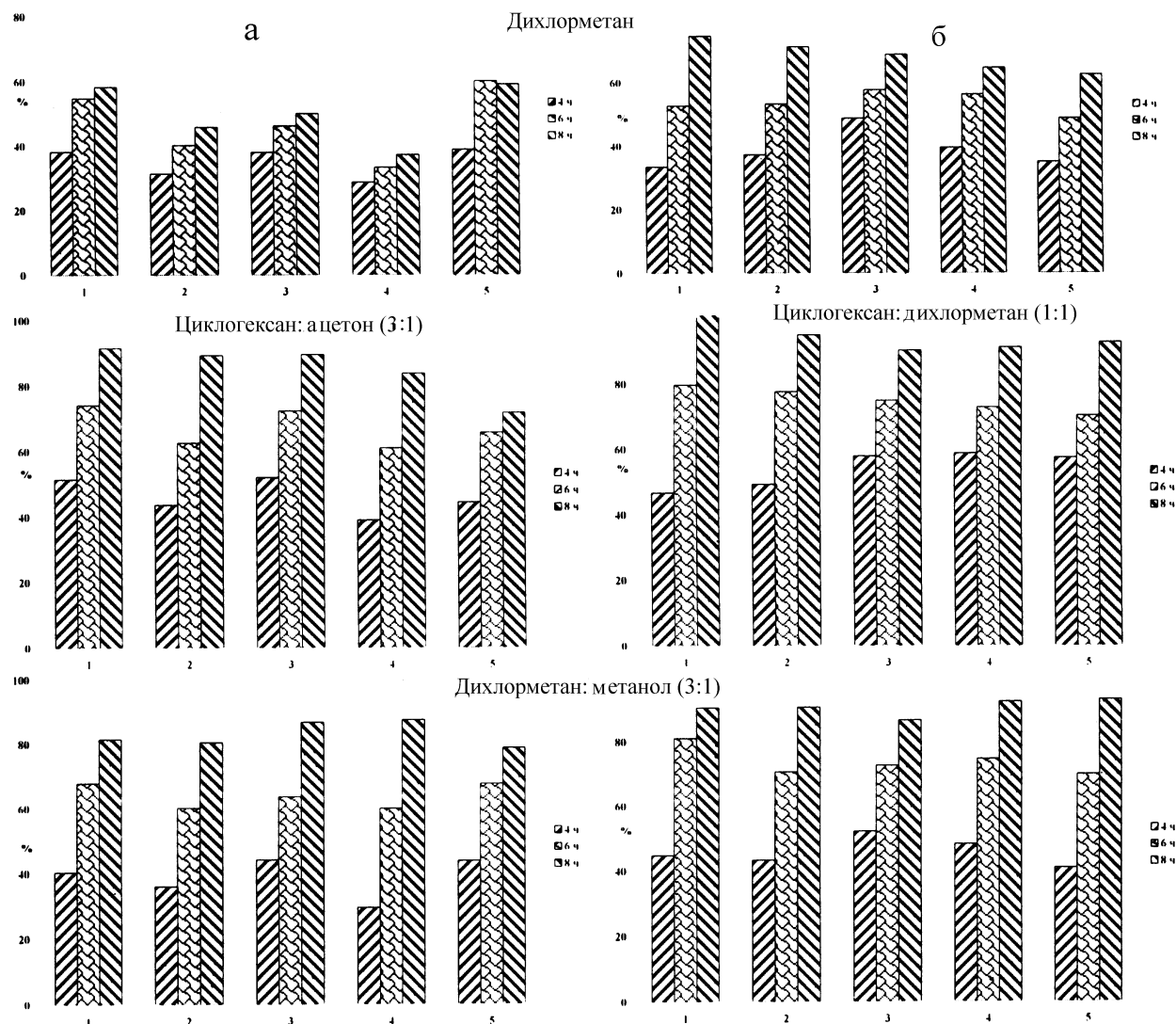


Рис. 2. Степени извлечения ПАУ за 4, 6, 8 ч растворителями и их смесями из гомогенатов мидий (а) и водорослей (б): 1 — фенантрен; 2 — флуорантен; 3 — бензо(а)антрацен; 4 — бензо(а)пирен; 5 — бензо(г,и,и)периллен.

тан, гексан:ацетон (3:1) и ДХМ:метанол (3:1), а из гомогената водорослей — дихлорметан, циклогексан:дихлорметан (1:1) и ДХМ:метанол (3:1).

На рис. 2 показаны степени извлечения 16 полиаренов из гомогенатов мидий IAEA-142 и водорослей IAEA-140 за 4, 6, 8 ч экстракции. Как видно из рис. 2, а, наивысшие степени извлечения 72—92 % за 8 ч в случае гомогената мидий получены при использовании смесей гексан:ацетон (3:1) и дихлорметан:метанол (3:1), степени извлечения составляли 79—88 %. В случае экстракции из образцов водорослей (рис. 2, б) наивысшие степени извлечения 93—101 % за 8 ч получены для смеси циклогексан:дихлорметан (1:1), а при использовании смеси дихлорметан:метанол (3:1) степени извлечения составляли 87—94 %. Лучшие степени извлечения ПАУ из образцов водорослей, по всей видимости, можно объяснить меньшим содержанием липидов в матрице.

При экстракции смесью гексан:ацетон (3:1) из гомогената мидий извлечение высших ПАУ хуже, чем из смеси дихлорметан:метанол (3:1). В случае экстракции из водорослей степени извлечения высших и низших ПАУ сопоставимы. Следует отметить, что степень извлечения бензо(*g,h,i*)перилена во всех случаях ниже степеней извлечения более “легких” ПАУ. Одним из объяснений этого факта может быть мешающее влияние коэкстрагируемых соединений, время выхода которых на масс-хроматограммах совпадает с временем выхода бензо(*g,h,i*)перилена.

Низкие степени извлечения, полученные при экстракции дихлорметаном, по сравнению со смесями с полярными растворителями, по-видимому, обусловлены тем, что гидрофобные растворители хуже проникают в частицы биоты, где сорбированы ПАУ, а добавка полярных гидрофильных растворителей облегчает этот доступ.

Обычно Сокслет-экстракцию ПАУ из биоты проводят в течение 24 ч [4]. Полученные нами результаты позволяют сделать вывод о возможности сокращения времени экстракции до 8 ч при использовании смеси гексан:ацетон (3:1) для гомогената мидий и циклогексан:дихлорметан (1:1) в случае гомогената водорослей.

Последовательность операций оптимизированной в данном исследовании методики определения ПАУ в биоте представлена на рис. 3.

Для контроля правильности результатов,

получаемых по разработанной методике определения полиаренов в биоте, которая включает оптимизированную процедуру пробоподготовки, анализировали международные стандартные

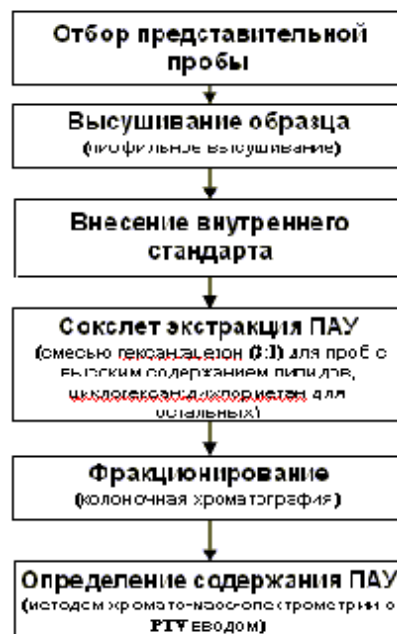


Рис. 3. Схема определения ПАУ в биоте.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения ПАУ в SRM IAEA-140 (мкг/кг)

Соединение	Аттестованное значение	Доверительный интервал	Полученное значение
Нафталин	17	9–43	22.3
Аценафтен	3.4	3.3–7	4.1
Флуорен	6.5	4.6–16	4.9
Фенантрен	76	40–113	65.7
Антрацен	14	4–93	22.9
Флуорантен	88	57–110	103.5
Пирен	67	46–79	54.6
Бенз(<i>a</i>)антрацен	25	14–32	19.5
Хризен	40	25–49	44.7
Бенз(<i>b</i>)флуорантен	36.5	33–37	36.6
Бенз(<i>k</i>)флуорантен	19	15–27	22.4
Бенз(<i>a</i>)пирен	20	16–22	17.4
Индено(1,2,3- <i>cd</i>)пирен	33	20–53	29.1
Дибенз(<i>a,h</i>)антрацен	4.5	2.6–16	6.4
Бензо(<i>g,h,i</i>)перилен	20	17–35	23.3

образцы состава гомогенатов морских водорослей SRM IAEA-140 и мидий SRM IAEA-142 с аттестованным содержанием ПАУ. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Все полученные нами данные укладываются в соответствующие доверительные интервалы. Это указывает на возможность применения предложенной в этой работе методики определения приоритетных полициклических ароматических углеводородов в образцах биоты.

Предложенная нами методика определения полиаренов применена для установления содержания 16 приоритетных ПАУ в мидиях, отобранных на станциях мониторинга “УкрНЦЭМ” и “Аркадия”. Полученные данные приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, в наибольших концентрациях в мидиях на двух станциях обнаружены нафталин (от 44.5 до 66.1 мкг/кг), фенантрен (56.1 до 77.4 мкг/кг) и флуорантен (от 69.1 до 88.3 мкг/кг). Близкие значения по содержанию ПАУ в мидиях на станциях мониторинга “УкрНЦЭМ” и “Аркадия” можно объяснить их географической близостью расположения.

Согласно предложенной методике, были определены концентрации полиаренов в икре черноморского бычка и в гомогенате его мышечной ткани. Бычки выловлены в районе станции мо-

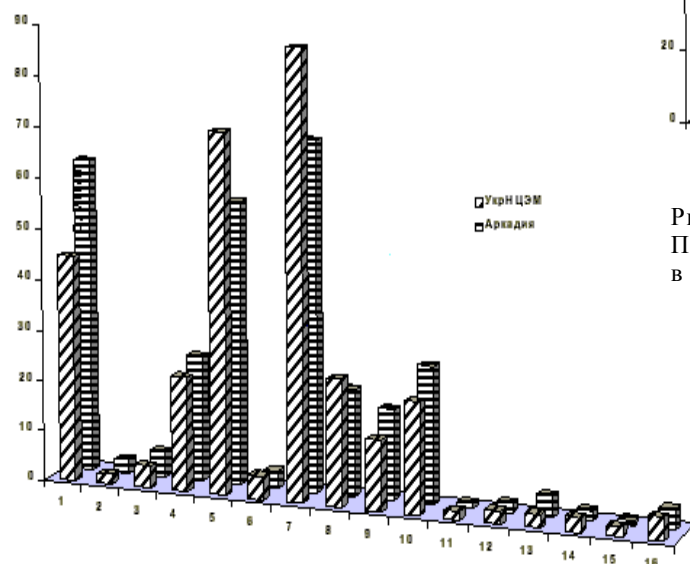


Рис. 4. Результаты определения 16 приоритетных ПАУ в мидиях, отобранных на станциях мониторинга УкрНЦЭМ и Аркадия. Здесь и на рис. 5 цифры под рисунком соответствуют номерам соединений в табл. 2.

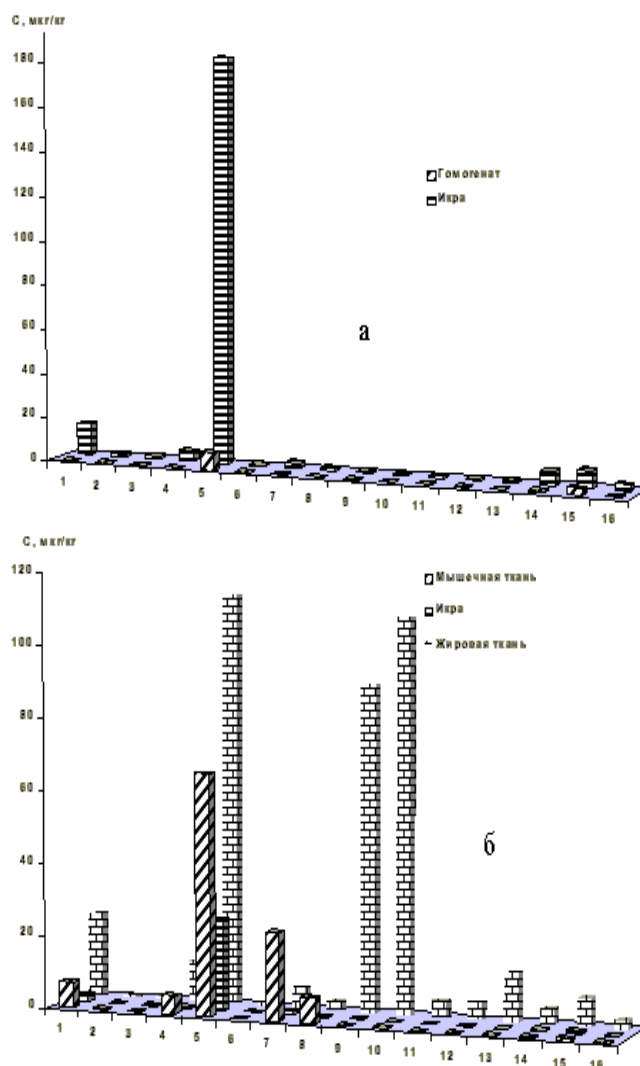


Рис. 5. Результаты определения 16 приоритетных ПАУ в гомогенате и икре черноморского бычка (а); в икре и тканях пеленгаса (б).

иторинга УкрНЦЭМ. Результаты определения представлены на рис. 5, а.

Как следует из полученных данных, концентрация ПАУ в икре бычка значительно выше, чем в гомогенате мышечной ткани. Установлено, что в икре бычка содержание фенантрена в 24 раза, а нафталина — в 140 раз выше, чем в мышечной ткани. Накопление липофильных полиаренов в икре черноморского бычка можно объяснить ее высокой жирностью. В ходе исследования состояния Хаджибейского лимана в 2011 году в районе сброса сточных вод со станции биологической очистки

были выловлены образцы рыб (пеленгаса), в икре и тканях (мышечная, жировая) которой определены 16 приоритетных полиаренов согласно разработанной нами методике. На рис. 5, б представлены соответствующие результаты определения.

Наибольшие концентрации приоритетных ПАУ (фенантрен, бенз(а)антрацен и хризен) выявлены в жировой ткани. Интересен тот факт, что установленные концентрации большинства ПАУ в икре были меньше, чем в жировой ткани. В мышечной ткани концентрации ПАУ самые низкие. Данные для большинства ПАУ позволяют представить следующую схему накопления полиаренов в органах рыб: жировая ткань > икра > мышечная ткань. Полученные нами результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными о концентрациях и распределении (преимущественном накоплении) ПАУ в рыбах [8, 9].

ВЫВОДЫ. Использование в качестве экстрагента полиаренов смесей органических растворителей позволило в 3 раза сократить время, необходимое для 80—95 %-го извлечения суммы 16 приоритетных ПАУ. Необходимо отметить, что сугубо инструментальные улучшения чувствительности конечной стадии анализа (за счет ввода большого объема пробы, РТВ-инжекции, режима селективного мониторинга ионов) дает возможность уменьшить навески анализируемых образцов биоты (с 20 до 2 г), сократить объем расходуемых растворителей (с 250—400 до 100 мл).

РЕЗЮМЕ. Проведено оптимізацію процедури визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у зразках біоти (риби, мідії, водорості) методом га-

зової хроматографії з мас-селективним детектуванням. Показано перевагу використання для екстракції ПАВ бінарних сумішей органічних розчинників. Оптимізована методика апробована на стандартних зразках біоти: SRM IAEA-140 та 142.

SUMMARY. Optimization of procedure of the polycyclic aromatic hydrocarbons determining in samples of biota (fish, mussels, algae) by gas chromatography with mass selective detection was made. It was shown the advantage of organic solvents binary mixtures using for extraction of PAH. The optimized method was tested on standard samples of biota: SRM IAEA-140 and 142.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jacob J. // Pure Appl. Chem. -1996. -**68**, № 2. -Р. 301.
2. Harrion R.M., Smith D.J.T., Luhana L. // Environ. Sci. Technol. -1996. -**30**, № 3. -Р. 825.
3. Филатов В.А., Худoley В.В. // Журн. эколог. химии. -1993. -**2**, № 4. -С. 313.
4. Wenzl T., Simon R., Kleiner J., Anklam E. // Trend. Analyt. Chem. -2006. -**25**, № 7. -Р. 716.
5. Deutsche Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach 35 LMBG: Bestimmung von Benzo(a)pyren in (geraucherten) Fleischerzeugnissen (Screening-Verfahren) Methode I. LMBG L 07.00-26 (1983); Bestimmung von Benzo(a)pyren in (geraucherten) Fleischerzeugnissen (Screening-Verfahren) Methode II. LMBG L 07.00-27 (1983); Bestimmung von Benzo(a)pyren in (geraucherten) Fleischerzeugnissen (Screening-Verfahren) Methode II. LMBG L 07.00-40 (1989).
6. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. // Методы и объекты химического анализа. -2011. -**6**, № 2. -С. 110.
7. Burgess R. M., Terletskaia A.V., Milyukin M.V. et al. // Marine Pollution Bull. -2011. -**62(11)**. -Р. 2442.
8. Oost R., Beyer J., Vermeulen N. // Environ. Toxicol. Pharmacol. -2003. -**13**. -Р. 57.
9. Fang J., Wu R., Zheng G. et al. // Sci. Total Environ. -2009. -**407**. -Р. 4327.

Украинский научный центр экологии моря, Одесса
Физико-химический институт им. А. В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 22.01.2012

УДК 543.25.257.1

О.И.Юрченко, Н.П.Титова, Т.В.Черножук, М.А.Добряня, В.И.Ларин

**АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
РТУТИ В ГРУНТАХ И ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИМЕДОНАТА РТУТИ (I)
В КАЧЕСТВЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА**

Показано, что применение димедоната ртути (I) позволяет улучшить метрологические характеристики методик анализа. Определено общее содержание ртути в природных водах и почвах атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами. Проведено сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами. Установлено, что расхождение средних значений незначимо и оправдано случайным разбросом.

ВВЕДЕНИЕ. К настоящему времени накопилось достаточно много данных о вредном воздействии тяжелых металлов на человека, животных, растений. Прежде всего к этой группе относятся ртуть, кадмий, хром, свинец и другие элементы. Источники эмиссии тяжелых металлов и пути их проникновения в окружающую среду отличаются разнообразием, но в основном имеют техногенное происхождение, являясь последствием урбанизации и индустриализации. Развитие промышленности, сельского хозяйства, энергетики и транспорта, интенсивная добыча полезных ископаемых — все это привело к поступлению в воздух, воду, почву, растительный и животный мир сотен высокотоксичных химических веществ, в том числе и “металлических” загрязнителей.

Определение ртути в природных объектах и искусственных материалах основывается на использовании разных методов, в основе которых лежат физические и химические методы анализа: атомная абсорбция и флуоресценция, химические, спектральные, гравиметрические, электрохимические, рентгеновские, масс-спектрометрические и др. [1]. Нахождению следов кадмия, свинца, ртути в природных водах придают большое значение, особенно в связи с проблемой техногенного загрязнения [2]. Растворенные и взвешенные формы элементов часто определяют атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами с электротермической атомизацией непосредственно в твердых образцах взвесей, концентратах или суспензиях, что значительно упрощает пробоподготовку [3]. Для решения задач в геологии одним из эффектив-

ных является рентгенофлуоресцентный метод анализа, который успешно применяется для определения количественного содержания большого числа элементов в различных типах горных пород, почв, отложений и растительных материалов. Успешному применению рентгенофлуоресцентного метода анализа в аналитике способствует хорошо разработанная теория, а также наличие автоматизированных систем на основе многоканальных и сканирующих спектрометров, оснащенных вычислительными комплексами [4]. Актуальными являются вопросы дальнейшего повышения качества аналитических исследований, а также вопросы объективной метрологической оценки применяемых и вновь разрабатываемых методик анализа. В значительной мере эти задачи можно решить с помощью стандартных образцов состава, которые позволяют определять метрологические характеристики различных методов количественного анализа, градуировать и поверять измерительные приборы, контролировать качество выполненных анализов, а также обеспечивать необходимую правильность измерений [5, 6].

Цель работы — определение содержания ртути в водах и почвах атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами с применением димедоната ртути (I) в качестве стандартного образца состава.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. К пробе воды в кварцевый стакан добавляют раствор HNO_3 и HCl , стакан выдерживают 30 мин при температуре 60°C , охлаждают, раствор количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной во-

дой. Аликвоту полученного раствора подвергают анализу. Градуировочные растворы готовят двумя способами: разбавлением неорганических образцов ГСОМ-1, ГСОМ-15 и из насыщенного раствора димедоната ртути (I) в воде. Использовали свежеприготовленные растворы сравнения и проб. Определение ртути проводили методом “холодного пара” на спектрометре Сатурн на ртутной приставке для спектрометра.

Рентгенофлуоресцентное определение ртути в почвах проводили на спектрометре VRA-30 при следующих условиях: $R\ddot{o}Mo$, $V=35$ кВ, $I=30$ мА; LiF 200, $L_{\alpha 1} \cdot 2\Theta=35.92$. Время экспозиции 60 с. Ртуть вносили в виде димедоната ртути (I) и $HgCl_2$. В первом случае аналитический сигнал стабилен, а при использовании $HgCl_2$ он линейно понижается во времени при облучении.

Место и время отбора проб воды определяют в зависимости от цели анализа в наиболее характерных точках системы водоснабжения: перед поступлением воды в распределительную сеть, в наиболее удаленных местах от насосной станции, на возвышенных и тупиковых участках сети, а также в точках, где качество воды вызывает сомнение. Пробы отбирают в емкости из химически стойкого стекла с притертыми пробками или пробками из полимерных материалов, разрешенных для контакта с водой. Объем отбираемой пробы не менее 200 мл. Незаконсервированную пробу необходимо проанализировать не позже чем за 3 ч с момента отбора. Перед отбором проб используемую посуду необходимо не менее трех раз сполоснуть отбираемой для анализа водой. Первичная подготовка проб зависит от целей дальнейшего их использования. В случае определения суммарного содержания ртути исследуют нефльтрованные пробы. Для консервирования проб природных, промышленных, сточных вод и вод, предназначенных для хозяйственно-бытовых нужд, концентрированной HNO_3 устанавливают $pH \leq 1$ [7].

Для проведения анализа почвы отбирают смешанные образцы на глубине окультуриваемого слоя. Смешанный образец составляет 15—20 индивидуальных почвенных проб, взятых равномерно по всей площади участка. Каждый смешанный образец массой 500 г упаковывают в матерчатый или полиэтиленовый мешок и маркируют. Образцы почвы высушивают на воздухе при комнатной температуре. Сухие образцы

измельчают и растирают в фарфоровой ступке. Растертый и просушенный образец пропускают через сито с диаметром отверстий 2—3 мм. Навеску почвы для анализа берут методом “средней пробы”. Для этого просеянный образец рассыпают тонким слоем (около 0.5 см) на листе бумаги в виде квадрата и делят его шпателем на мелкие квадратики со стороной 2—2.5 см. Из каждого квадратика шпателем отбирают часть образца.

Пробоподготовку образцов воды и почв проводили согласно методике, описанной в работе [5]. Градуировочные растворы готовили на основе димедоната ртути (I). Результаты атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в водохранилищах Харькова приведены в табл. 1. Проверку правильности определения общего содержания ртути в природных водах проведено методом “введено—найдено” (табл. 2).

Пробы почв отобраны в различных местах Харькова — аэропорт, окружная дорога, промышленное предприятие. Подготовку проб проводили согласно работе [6]. Предварительно было оп-

Т а б л и ц а 1

Результаты атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в природных водах ($n=9$, $P=0.95$)

Проба воды (водохранилище)	Содержание ртути, мкг/л	S_r
Основанское	1.02 ± 0.05	0.02
Безлюдовское	0.42 ± 0.01	0.01
Журавлевское	0.59 ± 0.02	0.01

П р и м е ч а н и е. ПДК для всех проб — 5 мкг/л.

Т а б л и ц а 2

Проверка правильности определения общего содержания ртути в природных водах методом “введено—найдено” ($n=5$, $P=0.95$)

Проба воды (водохранилище)	Содержа- ние ртути	Введено	Найдено	S_r
	мкг/л			
Основянское	1.02	1.00	2.03 ± 0.03	0.02
Безлюдовское	0.42	0.50	0.98 ± 0.05	0.03
Журавлевское	0.59	0.50	1.10 ± 0.03	0.02

Т а б л и ц а 3

Результаты определения содержания массовой доли ртути в модельных смесях почв с $C_{\text{Hg}}=0.100\%$

τ^* , мес	Способ пробоподготовки градуировочного образца	
	Hg_2Dm_2	HgCl_2
0	0.099	0.100
1	0.100	0.110
2	0.098	0.120
3	0.100	0.150**
4	0.099	0.170**
5	0.100	0.180**
6	0.098	0.210**

* τ — Время сохранения градуировочных образцов;
 ** результаты содержат систематическую погрешность вследствие распада HgCl_2 на Hg и Cl_2 при длительном облучении.

ределено содержание ртути в модельных смесях с использованием различных градуировочных образцов (табл. 3). Как видно из таблицы, при выполнении массовых анализов градуировочные образцы на основе димедоната ртути (I) (Hg_2Dm_2) стабильны на протяжении полугода, тогда как образцы с добавками HgCl_2 можно сохранять не более двух месяцев.

Результаты атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения общего содержания ртути в природных почвах приведены в табл. 4. Правильность атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в при-

Т а б л и ц а 4

Результаты атомно-абсорбционного (А) и рентгенофлуоресцентного (Б) определения общего содержания ртути в природных почвах ($n=3$, $P=0.95$)

Проба почвы (место отбора)	Содержание Hg , мкг/л	S_r	Содержание Hg , мкг/л	S_r
	А		Б	
Окружная дорога	0.17 ± 0.01	0.02	0.22 ± 0.02	0.03
“Коксохим”	0.44 ± 0.01	0.01	0.40 ± 0.03	0.03
“Аэропорт”	0.34 ± 0.01	0.02	0.36 ± 0.04	0.04

П р и м е ч а н и е. ПДК для всех проб — 2.10 мкг/л.

Т а б л и ц а 5

Проверка правильности атомно-абсорбционного определения общего содержания ртути в природных почвах методом “введено – найдено” ($n=5$, $P=0.95$)

Проба почвы (место отбора)	Hg	Введено	Найдено	S_r
	мкг/л			
Окружная дорога	0.17	0.02	0.39 ± 0.01	0.02
Коксохим	0.44	0.40	0.90 ± 0.01	0.01
Аэропорт	0.34	0.30	0.65 ± 0.02	0.02

Т а б л и ц а 6

Сопоставление результатов атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения общего содержания ртути в природных почвах

Проба почвы (место отбора)	$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{табл}}$	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{табл}}$
Окружная дорога	3.65		0.34	
Коксохим	3.00	9.01	0.39	2.36
Аэропорт	2.00		0.16	

родных почвах проверяли методом “введено–найдено” (табл. 5). Проведено сопоставление результатов определения общего содержания ртути в природных почвах, полученных двумя независимыми методами по F - и t -критериям (табл. 6). Показано, что дисперсии однородны, расхождение средних значений незначимо и оправдано случайным разбросом.

ВЫВОДЫ. Впервые показана возможность применения димедоната ртути (I) в качестве стандартного образца состава при градуировке рентгенофлуоресцентных и атомно-абсорбционных определений ртути в грунтах и природных водах. При применении для градуировки димедоната ртути (I) результаты более прецизионны, чем при градуировке неорганическими соединениями. Димедонат ртути (I), предназначенный для градуировки аналитических приборов и контроля правильности результатов анализа, аттестован как “Стандартный образец предприятия” 6 предприятиями Украины.

РЕЗЮМЕ. Показано, що використання димедонату меркурію (I) дозволяє покращити метрологічні характеристики методик аналізу. Визначено загальний вміст меркурію в природних водах і ґрунтах атомно-абсорбційним і рентгенофлуоресцентним методами. Проведено співставлення результатів, одержаних двома незалежними методами. Встановлено, що розбіжність середніх значень є незначимою і виправдана випадковим розкидом.

SUMMARY. The application of mercury (I) dimedonate allows improving the metrological characteristics of the analytical procedures. The total contents of mercury in natural waters was detected by atomic absorption and roentgen-fluorescent methods. The results obtained by the two above independent methods were critically compared. It was revealed that discrepancy of the median values was statistically invalid and caused by stochastic scattering.

Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лапердина Т.Г.* // Ртуть, проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сб. тр. ГЕОХИ РАН. -М., 2005. -С. 62—97.
2. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Сливка М.В., Чундак С.Ю.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 2. -С. 109—113.
3. *Орешкин В.Н., Цизин Г.И.* // Журн. аналит. химии. -2009. -64, № 12. -С. 1251—1255.
4. *Ревенко А.Г., Худогонова Е.В.* // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 9. -С. 39—45.
5. *Юрченко О.И., Юрченко Л.А., Титова Н.П., Бланк Т.А.* // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 8. -С. 800—803.
6. *Юрченко О.И., Холин Ю.В., Шевцов Н.И., Гришина Е.В.* // Вісн. Харк. націон. ун-ту. -2008. -Вип. 16(39), № 820. -С. 155—161.
7. *Методические указания.* МУК 4.1.1469-03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в питьевой, природных и сточных водах, 2003.
8. *Методические указания.* МУК 4.1.1471-03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в почвах и твердых минеральных материалах, 2003.

Поступила 16.07.2012