

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 84
май
2018

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Фізична хімія

БСЛЯКОВА Л.О., ЛЯШЕНКО Д.Ю. Сорбція бензенкарбонових кислот на кремнеземах, модифікованих β -циклодекстринвмісним полімером	3
В'ЮНОВ О.І., РЕШИТЬКО Б.А., ДАВИДЕНКО Н.В. Синтез і властивості конденсаторних матеріалів з колосальною величиною діелектричної проникності на основі складних перовскитів	13
СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., РОЇК О.С., КАЗІМІРОВ В.П., БЕРШУДСЬКИЙ Е.Й. Про будову складних оксидних розплавів (ч. 2).	23
ТУРЧАНІН М.А., АГРАВАЛ П.Г., ВОДОП'ЯНОВА Г.О. Термодинамічні властивості багатоконпонентних аморфоутворюючих рідких сплавів	34
СНІГУР Д.В., ЧЕБОТАРЬОВ О.М., БАРБАЛАТ Д.О., ЩЕРБАКОВА Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксibenзопірілію	50
ЖЕЛТВАЙ І.І., НОВІКОВА Н.С., КИЛИМЕНЧУК О.Д., МАЛИНКА О.В. Міжмолекулярне перенесення енергії збудження в ізоамілсаліцилаті європію(III), допованому іонами La^{3+} , Gd^{3+} та Y^{3+}	56
МІЩЕНКО А.М. Теплоти реакцій комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетатоацетатом	64

Содержание

Физическая химия

БЕЛЯКОВА Л.А., ЛЯШЕНКО Д.Ю. Сорбция бензолкарбоновых кислот на кремнеземах, модифицированных β -циклодекстринсодержащим полимером	3
ВЬЮНОВ О.И., РЕШИТЬКО Б.А., ДАВИДЕНКО Н.В. Синтез и свойства конденсаторных материалов с колоссальной величиной диэлектрической проницаемости на основе сложных перовскитов	13
СОКОЛЬСКИЙ В.Э., РОИК О.С., КАЗИМИРОВ В.П., БЕРШУДСКИЙ Е.И. О строении сложных оксидных расплавов (ч. 2)	23
ТУРЧАНИН М.А., АГРАВАЛ П.Г., ВОДОП'ЯНОВА А.А. Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов	34
СНИГУР Д.В., ЧЕБОТАРЕВ А.Н., БАРБАЛАТ Д.А., ЩЕРБАКОВА Т.М. Синтез и химико-	

аналитические характеристики фторсодержащих производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия	50
ЖЕЛТВАЙ И.И., НОВИКОВА Н.С., КИЛИМЕНЧУК Е.Д., МАЛИНКА Е.В. Межмолекулярный перенос энергии возбуждения в изоамилсалицилате европия (III), допированном ионами La^{3+} , Gd^{3+} и Y^{3+}	56
МИЩЕНКО А.М. Теплоты реакций комплексообразования ионов лантанидов с метилацетоацетатом	64

Contents

Physical Chemistry

BELYAKOVA L.A., LYASHENKO D.Yu. Sorption of benzene carboxylic acids on silicas modified with β -cyclodextrin-containing polymer	3
V'YUNOV O.I., RESHYTKO B.A., DAVYDENKO N.V. Synthesis and properties of condenser materials with colossal permittivity based on complex perovskites	13
SOKOL'SKII V.E., ROIK O.S., KAZIMIROV V.P., BERSHUDSKY E.Y. About the structure of complex oxide melts (Pt 2)	23
TURCHANIN M.A., AGRAVAL P.G., VODOPYANOVA A.A. Thermodynamic properties of multicomponent glassforming liquid alloys	34
SNIGUR D.V., CHEBOTAREV A.N., BARBALAT D.A., SCHERBAKOVA T.M. Synthesis and analytical characteristics of fluorine-containing derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chloride	50
ZSELTVAY I.I., NOVIKOVA N.S., KILIMENCHUK E.D., MALINKA E.V. Intermolecular transfer of excitation energy in europium (III) isoamilsalicylate, doped by La^{3+} , Gd^{3+} and Y^{3+} ions	56
MISHCHENKO A.M. Heats of complexation reactions of lanthanide ions with methyl acetoacetate	64

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 84
май
2018

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Фізична хімія

БСЛЯКОВА Л.О., ЛЯШЕНКО Д.Ю. Сорбція бензенкарбонових кислот на кремнеземах, модифікованих β -циклодекстринвмісним полімером	3
В'ЮНОВ О.І., РЕШИТЬКО Б.А., ДАВИДЕНКО Н.В. Синтез і властивості конденсаторних матеріалів з колосальною величиною діелектричної проникності на основі складних перовскитів	13
СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., РОЇК О.С., КАЗІМІРОВ В.П., БЕРШУДСЬКИЙ Е.Й. Про будову складних оксидних розплавів (ч. 2).	23
ТУРЧАНІН М.А., АГРАВАЛ П.Г., ВОДОП'ЯНОВА Г.О. Термодинамічні властивості багатоконпонентних аморфоутворюючих рідких сплавів	34
СНІГУР Д.В., ЧЕБОТАРЬОВ О.М., БАРБАЛАТ Д.О., ЩЕРБАКОВА Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксibenзопірілію	50
ЖЕЛТВАЙ І.І., НОВІКОВА Н.С., КИЛИМЕНЧУК О.Д., МАЛИНКА О.В. Міжмолекулярне перенесення енергії збудження в ізоамілсаліцилаті європію(III), допованому іонами La^{3+} , Gd^{3+} та Y^{3+}	56
МІЩЕНКО А.М. Теплоти реакцій комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетатоацетатом	64

Содержание

Физическая химия

БЕЛЯКОВА Л.А., ЛЯШЕНКО Д.Ю. Сорбция бензолкарбоновых кислот на кремнеземах, модифицированных β -циклодекстринсодержащим полимером	3
ВЬЮНОВ О.И., РЕШИТЬКО Б.А., ДАВИДЕНКО Н.В. Синтез и свойства конденсаторных материалов с колоссальной величиной диэлектрической проницаемости на основе сложных перовскитов	13
СОКОЛЬСКИЙ В.Э., РОИК О.С., КАЗИМИРОВ В.П., БЕРШУДСКИЙ Е.И. О строении сложных оксидных расплавов (ч. 2)	23
ТУРЧАНИН М.А., АГРАВАЛ П.Г., ВОДОП'ЯНОВА А.А. Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов	34
СНИГУР Д.В., ЧЕБОТАРЕВ А.Н., БАРБАЛАТ Д.А., ЩЕРБАКОВА Т.М. Синтез и химико-	

аналитические характеристики фторсодержащих производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия	50
ЖЕЛТВАЙ И.И., НОВИКОВА Н.С., КИЛИМЕНЧУК Е.Д., МАЛИНКА Е.В. Межмолекулярный перенос энергии возбуждения в изоамилсалицилате европия (III), допированном ионами La^{3+} , Gd^{3+} и Y^{3+}	56
МИЩЕНКО А.М. Теплоты реакций комплексообразования ионов лантанидов с метилацетоацетатом	64

Contents

Physical Chemistry

BELYAKOVA L.A., LYASHENKO D.Yu. Sorption of benzene carboxylic acids on silicas modified with β -cyclodextrin-containing polymer	3
V'YUNOV O.I., RESHYTKO B.A., DAVYDENKO N.V. Synthesis and properties of condenser materials with colossal permittivity based on complex perovskites	13
SOKOL'SKII V.E., ROIK O.S., KAZIMIROV V.P., BERSHUDSKY E.Y. About the structure of complex oxide melts (Pt 2)	23
TURCHANIN M.A., AGRAVAL P.G., VODOPYANOVA A.A. Thermodynamic properties of multicomponent glassforming liquid alloys	34
SNIGUR D.V., CHEBOTAREV A.N., BARBALAT D.A., SCHERBAKOVA T.M. Synthesis and analytical characteristics of fluorine-containing derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chloride	50
ZSELTVAY I.I., NOVIKOVA N.S., KILIMENCHUK E.D., MALINKA E.V. Intermolecular transfer of excitation energy in europium (III) isoamilsalicylate, doped by La^{3+} , Gd^{3+} and Y^{3+} ions	56
MISHCHENKO A.M. Heats of complexation reactions of lanthanide ions with methyl acetoacetate	64

УДК 544.723 + 547.458

Л.А.Белякова*, Д.Ю.Ляшенко

СОРБЦИЯ БЕНЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА КРЕМНЕЗЕМАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРОМ

*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

* e-mail: mila.belyakova@gmail.com

Установлены оптимальные условия адсорбционного модифицирования поверхности широкопористого гранулированного кремнезема β -циклодекстринсодержащим полимером. Продемонстрировано существенное увеличение сорбционного сродства модифицированных кремнезёмов по отношению к бензолкарбонovým кислотам. Полученные результаты проанализированы в рамках математических моделей Лагергрена для кинетических процессов и моделей равновесной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Доказано, что сорбционными центрами в модифицированных кремнеземах являются β -циклодекстриновые фрагменты сополимера циклического олигосахарида с гексаметилендиизоцианатом.

К л ю ч е в ы е с л о в а: кремнезем, β -циклодекстрин, гексаметилендиизоцианат, полимер, бензолкарбонové кислоты, сорбция.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время адсорбционная наука интенсивно развивается в направлении синтеза новых функциональных материалов на основе уже хорошо зарекомендовавших себя неорганических сорбентов комбинированием в одном композите органической и неорганической составляющих. Аморфные кремнеземы с развитой удельной поверхностью — наиболее перспективные неорганические матрицы для синтеза новых органо-неорганических материалов. Иммобилизация макроциклических органических соединений, например, циклодекстринов является эффективным способом направленного изменения сорбционной специфичности кремнезёмов [1, 2].

Бензолкарбонové кислоты (БКК) используют в синтезе разнообразных органических соединений — пестицидов, гербицидов, консервантов, смол, полиэфиров, пластифицирующих добавок, красителей, лекарственных веществ, косметических средств [3]. Они оказывают вредное воздействие на живые организмы уже при низких содержаниях в воде и водных растворах [4–6]. Под действием солнечного света гид-

роксипроизводные бензойной кислоты превращаются в иммунотоксичные и канцерогенные хиноны [3, 4]. Основные источники попадания БКК в водный бассейн — промышленные сточные воды, стоки сельскохозяйственных угодий и сбросы недостаточно эффективных очистных сооружений. Поэтому актуальной задачей является разработка новых эффективных методов очистки воды от БКК. Учитывая различные источники попадания БКК в воду и вероятность ее накопления за счет процессов разложения и окисления органических веществ, присутствующих в воде, можно ожидать наибольшей эффективности использования комплексных сорбционных методов очистки, в том числе с помощью функциональных органо-неорганических материалов, например, органокремнезёмов.

Данная работа посвящена изучению сорбции бензойной, 2-гидроксибензойной и 2,4-дигидроксибензойной кислот на органо-неорганических материалах, полученных адсорбционным модифицированием гранулированного широкопористого кремнезема β -циклодекстринсодержащим полимером.

© Л.А.Белякова, Д.Ю.Ляшенко, 2018

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходным кремнеземом был аморфный широкопористый гранулированный Zeosil с размером частиц 0.5 мкм и удельной поверхностью 156 м²/г. В работе использовали β-циклодекстрин (β-ЦД, молекулярная масса $M = 1135$, Merck), гексаметилендиизоцианат (ГМДИ, $M = 168.19$, Merck), бензолкарбоновые кислоты (БКК) — бензойную (C_6H_5COOH , $M = 122.1$, $pK_a = 4.20$, Реахим), 2-гидроксibenзойную ($C_6H_5(OH)COOH$, $M = 138.1$, $pK_{1a} = 2.97$, $pK_{2a} = 13.82$, Laboratorios Almiral SA) и 2,4-дигидроксibenзойную ($C_6H_5(OH)_2COOH$, $M = 154.12$, $pK_{1a} = 3.11$, $pK_{2a} = 5.80$, $pK_{3a} = 9.12$, Реахим), фиксаналы соляной кислоты, а также растворители — диметилформамид (ДМФА), этиловый спирт и ацетон.

Инфракрасные спектры регистрировали на однолучевом ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS в интервале частот 4000–500 см⁻¹. Низкотемпературную адсорбцию–десорбцию азота измеряли на сорбтометре Kelvin1042 (Costech International) при 77 К и относительном давлении 0.06–0.99. Содержание бензолкарбоновых кислот в растворах определяли спектрофотометрически на приборе Specord M-40 в интервале длин волн $\lambda = 220–340$ нм.

Для синтеза модифицированных β-циклодекстринсодержащим полимером кремнеземов (β-ЦД-SiO₂) использовали методику получения β-ЦД-полимера реакцией сополимеризации β-ЦД с ГМДИ [7, 8]. На стадии олигомеризации в реакционную смесь добавляли кремнезем, прогретый при 200 °С в течение 4 ч. Молярное содержание ГМДИ, взятого для сополимеризации, превышало количество β-ЦД в 2, 5 и 10 раз. После добавления кремнезема реакционную смесь выдерживали при 70 °С 3 ч и постоянном перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и промывали модифицированный кремнезем ДМФА, ацетоном, горячим этиловым спиртом и дистиллированной водой. Полученные β-ЦД-SiO₂ с различным содержанием органической фазы сушили на воздухе.

Наличие уретановых групп в синтезированных β-ЦД-SiO₂ фиксировали по реакции щелочного гидролиза с баритовой водой [9], со-

Т а б л и ц а 1

Химический анализ синтезированных β-циклодекстринсодержащих органо кремнеземов

Органо-кремнезем	Органическая фаза, %	Сшивающий агент, %	β-циклодекстрин, ммоль/г
β-ЦД-SiO ₂ -1	6.60	1.85	0.04
β-ЦД-SiO ₂ -2	29.6	23.38	0.05
β-ЦД-SiO ₂ -3	43.9	33.64	0.08

держание β-ЦД определяли по кислотному гидролизу олигосахарида до глюкозы [10], суммарное содержание органической фазы — весовым термическим анализом [11] (табл. 1).

К серии навесок (по 0.025 г) исходного кремнезема и кремнеземов, модифицированных β-ЦД-полимером, добавляли по 10 мл растворов 0.001 М БКК в 0.1 М растворе соляной кислоты. Полученные суспензии термостатировали при 21 °С и непрерывном перемешивании, отфильтровывали твердую фазу через 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 и 6 ч. Содержание БКК определяли в растворах спектрофотометрически.

Для получения изотерм сорбции бензолкарбоновых кислот навески кремнеземов (0.025 г) помещали в мерные колбы, прибавляли по 10 мл растворов БКК с концентрацией 0.00018–0.001 М и термостатировали при 21 °С в течение 4 ч. Затем фильтрованием отделяли твердую фазу от равновесных растворов и определяли в них содержание БКК.

Константы скорости сорбции бензолкарбоновых кислот рассчитывали, используя кинетическую модель Лагергрена [12] для процессов псевдопервого порядка:

$$\lg(A_{eq} - A_t) = \lg A_{eq} - (k_1/2.303)t,$$

где A_t и A_{eq} — величина сорбции (мг/г) в момент времени t и при равновесии соответственно; k_1 — константа скорости процесса псевдопервого порядка, 1/мин, и псевдовторого порядка:

$$t/A_t = 1/(k_2 A_{eq}^2) + t/A_{eq},$$

где k_2 — константа скорости процесса псевдовторого порядка, г/(мг·мин).

Экспериментальные изотермы сорбции БКК

были проанализированы с помощью математической модели Ленгмюра [13]:

$$C_{eq}/A_{eq} = 1/(K_L A_m) + C_{eq}/A_m,$$

где A_{eq} — равновесная сорбция, мг/г; K_L — константа Ленгмюра, характеризующая энергию сорбции, л/мг; C_{eq} — равновесная концентрация, мг/л; A_m — емкость сорбционного моно слоя, мг/г,

и модели Фрейндлиха [14]:

$$\lg A_{eq} = \lg K_F + (1/n) \lg C_{eq},$$

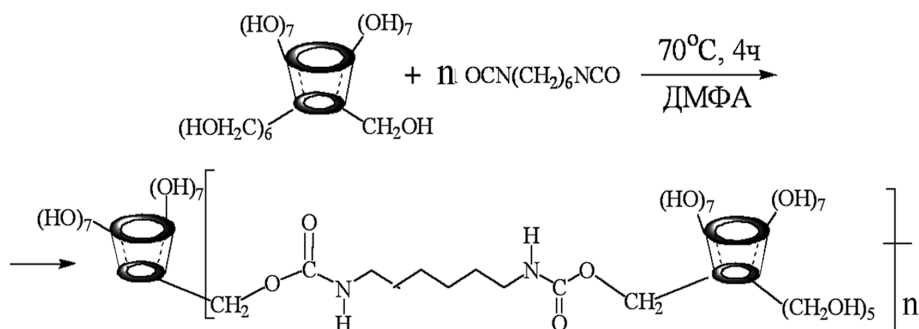
где K_F — константа Фрейндлиха, соответствующая сорбционной емкости, мг/г; $1/n$ — константа Фрейндлиха, которая характеризует интенсивность сорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ранее [15, 16] нами изучено взаимодействие бензолкарбоновых кислот с β -циклодекстрином в водных растворах. Было установлено образование комплексов включения типа “хозяин–гость” состава 1:1 в нейтральных и кислых растворах и показано, что прочность комплексов включения зависит от химического строения БКК, pH раствора и температуры. Эти результаты могут служить основой для синтеза β -циклодекстринсодержащих материалов, пригодных для извлечения, концентрирования, хроматографического разделения и экспресс-анализа бензолкарбоновых кислот.

В настоящей работе для синтеза β -циклодекстринсодержащих материалов использовали одностадийный метод адсорбционного модифицирования поверхности аморфного гранулированного широкопористого кремнезема сополимером β -циклодекстрина и гексаметилендиизоцианата. Мы полагали, что наличие в структуре кремнезема крупных мезо- и макропор сохранит доступность сорбционных центров его поверхности и после иммобилизации полимера.

Известно [9], что взаимодействие диизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями, например спиртами, происходит путем миграции подвижного атома водорода гидроксильной группы к атому азота изоцианатной без

образования промежуточных продуктов. Поскольку первичные спиртовые группы β -циклодекстрина имеют более высокую реакционную способность, чем вторичные [2], то реакция сополимеризации с изоцианатами будет протекать, как показано на схеме сополимеризации β -циклодекстрина с гексаметилендиизоцианатом:



В присутствии даже незначительных количеств воды наблюдается образование разветвленных и сшитых полимеров [17].

В результате взаимодействия β -циклодекстринсодержащих полимеров, отличающихся соотношением β -ЦД:ГМДИ, с широкопористым гранулированным кремнеземом были синтезированы три органо кремнезема — (β -ЦД-SiO₂-1, β -ЦД-SiO₂-2 и β -ЦД-SiO₂-3). По данным химического анализа β -ЦД-SiO₂ (табл. 1), во всех модифицированных кремнеземах присутствуют β -циклодекстринсодержащие полимеры. С увеличением содержания полимеров в модифицированных кремнеземах закономерно уменьшаются удельная поверхность ($S_{уд}$), диаметр пор (d) и их суммарный объем ($V_{пор}$) (табл. 2). Однако все модифицированные кремнеземы оста-

Т а б л и ц а 2

Структурно-сорбционные параметры бипористого кремнезема до и после модифицирования β -циклодекстринсодержащими полимерами

Кремнезем	$S_{уд}$, м ² /г	d , нм	$V_{пор}$, см ³ /г
Исходный	156	30.0; 57.0	1.85
β -ЦД-SiO ₂ -1	148	30.0; 57.0	1.70
β -ЦД-SiO ₂ -2	76	28.0; 55.0	0.86
β -ЦД-SiO ₂ -3	74	28.0; 45.0	0.56

Т а б л и ц а 3

Строение поверхности синтезированных β -циклодекстринодержащих органокремнеземов (по данным ИК-спектроскопии)

Соединение	Характеристическая полоса поглощения в ИК-спектре	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$
Исходный кремнезем	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольные группы	3750
β -ЦД-SiO ₂ -1	$\nu(\text{O-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\nu(\text{C=O})$ — карбонильные группы, $\delta(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C-N})$ — уретановые фрагменты, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы $\delta(\text{C-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu(\text{C-O})$ – =C-O- группы	3340 2950, 2830 1707 1560 1460, 1435 1385, 1355 1260
β -ЦД-SiO ₂ -2	$\nu(\text{O-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\nu(\text{C=O})$ — карбонильные группы, $\delta(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C-N})$ — уретановые фрагменты, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\delta(\text{C-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu(\text{C-O})$ – =C-O- группы	3340 2930, 2870 1700 1540 1460, 1410 1365, 1335 1260
β -ЦД-SiO ₂ -3	$\nu(\text{O-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\nu(\text{C=O})$ — карбонильные группы, $\delta(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C-N})$ — уретановые фрагменты, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\delta(\text{C-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu(\text{C-O})$ – =C-O- группы	3340 2930, 2870 1700 1550 1460, 1410 1365, 1335 1260
Полимер	$\nu(\text{O-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\nu(\text{C=O})$ — карбонильные группы, $\delta(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C-N})$ — уретановые фрагменты, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\delta(\text{C-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы $\nu(\text{C-O})$ – =C-O- группы	3380 2935, 2860 1707 1540 1460, 1410 1365, 1335 1260
β -Циклодекстрин	$\nu(\text{O-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\nu(\text{C-H})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы, $\delta(\text{O-H})$ – СОН-группы и/или молекулы воды, $\delta(\text{C-H})$ и $\nu(\text{C-O})$ – CH ₂ OH- и СНОН-группы	3380, 3290 2925, 2880 1647, 1424, 1364 1335
Гексаметилендиизоцианат	$\nu(\text{N=C=O})$ — изоцианатные группы, $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы, $\delta_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\delta_{\text{с}}(\text{C-H})$ — метиленовые группы	2270 2940, 2860 1470, 1435

* $\nu_{\text{макс}}$ — максимум полосы поглощения.

ются бипористыми материалами.

Для анализа строения поверхности кремнезёмов, модифицированных β -циклодекстринодержателями полимерами, были записаны их ИК-спектры, а также спектры β -циклодекстрина, гексаметилендиизоцианата и полимера, полученного их сополимеризацией (табл. 3). В ИК-спектре β -циклодекстрина присутствуют полосы поглощения первичных и вторичных спиртовых групп: широкая интенсивная полоса поглощения в области $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 3380 и 3290 см^{-1} валентных колебаний связей О-Н, полосы с максимумами при

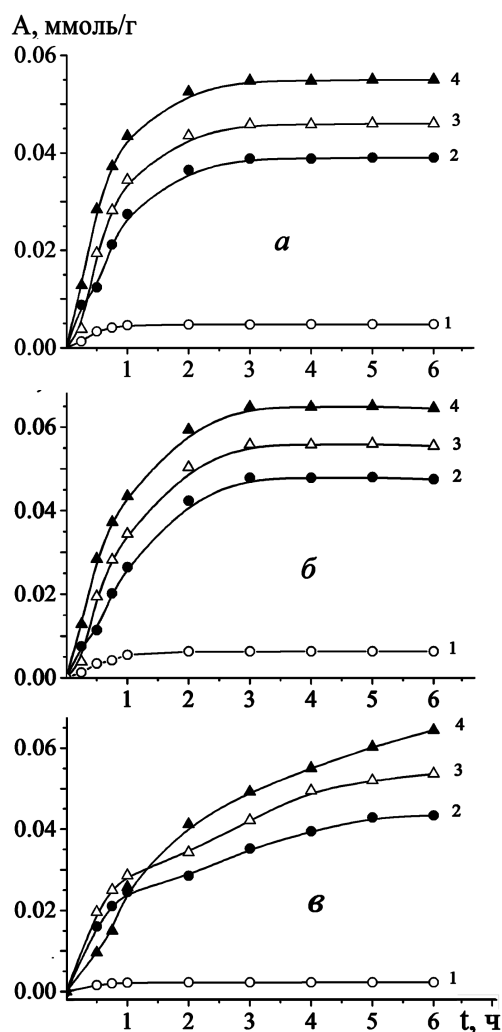


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции бензойной (а), 2-гидроксибензойной (б) и 2,4-дигидроксибензойной (в) кислот на исходном (1) и модифицированных β -ЦД-SiO₂-1 – β -ЦД-SiO₂-3 (2–4) кремнеземах.

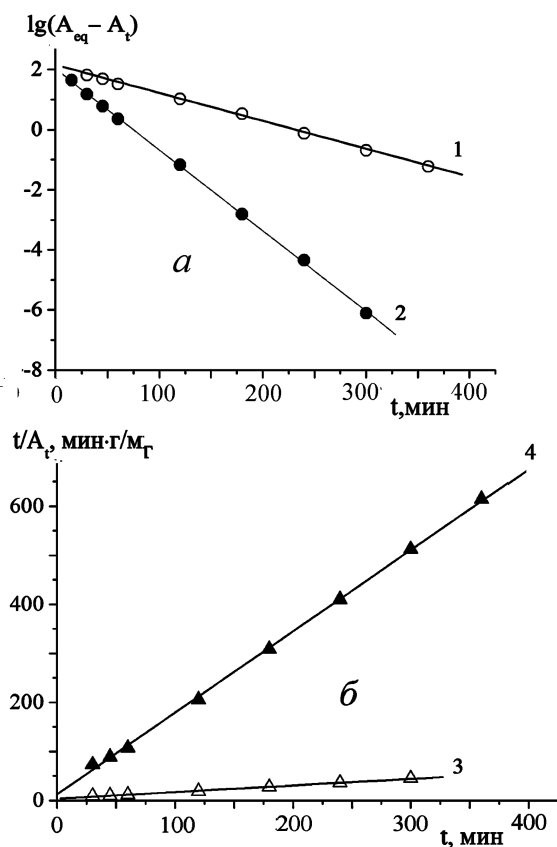


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции бензойной кислоты на исходном кремнеземе (1) и β -ЦД-SiO₂-1 (2) в координатах уравнения Лагергрена для процессов псевдопервого (а) и псевдвторого порядка (б) для β -ЦД-SiO₂-2 (3) и β -ЦД-SiO₂-3 (4).

2925 и 2880 см^{-1} валентных колебаний связей С-Н и полосы в области $1500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ деформационных колебаний связей С-Н и валентных колебаний связей С-О. Полоса поглощения 1647 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связей О-Н в СОН-группах и, возможно, молекулах воды.

Характеристическими полосами гексаметилендиизоцианата являются интенсивная полоса поглощения с максимумом при 2270 см^{-1} валентных колебаний изоцианатных групп (--N=C=O), полосы поглощения с максимумами при 2940 , 2860 см^{-1} и 1470 , 1435 см^{-1} асимметричных и симметричных валентных и деформационных колебаний связей С-Н в метиленовых группах [18, 19].

В ИК-спектре полимера, полученного со-

Т а б л и ц а 4

Кинетические параметры сорбции бензолкарбоновых кислот на β -циклодекстринсодержащих кремнеземах

Кремнезем	Бензолкарбо- новая кислота	Процесс псевдо- первого порядка			Процесс псевдо- второго порядка		
		k_1 , 1/мин	a_{eq} , мг/г	R^2	k_2 , г/(мг·мин)	a_{eq} , мг/г	R^2
Исходный	Бензойная	0.009	0.73	0.99	0.0002	32.38	0.62
β -ЦД-SiO ₂ -1		0.006	7.99	0.99	0.0015	7.37	0.95
β -ЦД-SiO ₂ -2		0.006	9.02	0.92	0.0030	15.45	0.96
β -ЦД-SiO ₂ -3		0.006	9.03	0.94	0.0022	8.85	0.98
Исходный	2-Гидрокси- бензойная	0.007	1.01	0.93	0.0460	1.64	0.87
β -ЦД-SiO ₂ -1		0.004	8.65	0.97	0.0011	8.92	0.95
β -ЦД-SiO ₂ -2		0.006	16.03	0.91	0.0006	11.53	0.97
β -ЦД-SiO ₂ -3		0.004	9.77	0.92	0.0019	10.50	0.99
Исходный	2,4-Дигидрок- сibenзойная	0.001	0.38	0.99	0.3100	0.36	0.96
β -ЦД-SiO ₂ -1		0.002	5.38	0.99	0.0012	8.02	0.98
β -ЦД-SiO ₂ -2		0.002	33.09	0.96	0.0012	10.01	0.99
β -ЦД-SiO ₂ -3		0.002	11.11	0.95	0.0021	17.86	0.97

полимеризацией β -ЦД и ГМДИ, присутствуют полосы поглощения валентных (3380 см^{-1}) и деформационных ($1365, 1335\text{ см}^{-1}$) колебаний связей О–Н первичных и вторичных гидроксильных групп олигосахаридных фрагментов, интенсивные полосы поглощения с максимумами при $2935, 2860\text{ см}^{-1}$ и $1460, 1410\text{ см}^{-1}$ асимметричных и симметричных валентных и деформационных колебаний связей С–Н в метиленовых группах связующего агента. Появление в ИК-спектре полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы (1707 см^{-1}), валентных колебаний связей С–N и деформационных колебаний связей N–H вторичных аминогрупп (1540 см^{-1}) и валентных колебаний связей С–O в группах $=\text{C}=\text{O}$ (1260 см^{-1}) [20], а также отсутствие полосы поглощения с максимумом при 2270 см^{-1} , которая относится к асимметричным валентным колебаниям изоцианатных групп $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, подтверждает протекание процесса сополимеризации.

ИК-спектр исходного кремнезема содержит интенсивную полосу поглощения с максимумом при 3750 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям силанольных групп. В ИК-спектрах всех

органокремнеземов, адсорбционно модифицированных β -циклодекстринсодержащими полимерами, не проявляется полоса поглощения изолированных силанольных групп, но присутствуют полосы поглощения, принадлежащие продукту сополимеризации β -ЦД и ГМДИ (табл. 3).

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции БКК. Для исходного кремнезема равновесие устанавливается в течение 1 ч, для β -циклодекстринсодержащих кремнеземов — за 2–4 ч. Для исходного кремнезема и β -ЦД-SiO₂-1 с наименьшим содержанием модифицирующего полимера (табл. 1) кинетические кривые сорбции всех изученных бензолкарбоновых кислот соответствуют процессу псевдопервого порядка (табл.

4, рис. 2, а). С повышением содержания модифицирующего полимера (табл. 1) кривые хорошо описываются кинетическим уравнением Лагергрена для процессов псевдовторого порядка (табл. 4, рис. 2, б). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в первом случае поверхность кремнеземов содержит только один тип центров, участвующих в сорбции БКК: силанольные группы для исходного кремнезема и для β -ЦД-SiO₂-1 — β -циклодекстринсодержащие фрагменты полимера. Во втором случае в сорбции БКК участвуют два типа центров модифицированных β -ЦД-полимером кремнеземов. Учитывая существенное увеличение времени установления равновесия (до 4 ч) для кремнеземов β -ЦД-SiO₂-2 и β -ЦД-SiO₂-3 (рис. 1, в), можно предположить, что сорбция БКК происходит сначала на внешней поверхности нанесенного на кремнезем полимера, а затем с участием β -ЦД-групп, расположенных в объеме модифицирующего слоя.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции БКК на синтезированных органо-неорганических материалах и исходном кремнеземе. Модифицирование кремнезема β -циклодекстрин-

содержащим полимером приводит к существенному увеличению сродства его поверхности к бензолкарбоновым кислотам. Экспериментальные изотермы сорбции БКК на кремнеземных материалах были проанализированы в рамках моделей равновесной монослойной адсорбции на однородной (изотерма Ленгмюра) и гетерогенной (изотерма Фрейндлиха) поверхностях. Полученные результаты приведены в табл. 5. Для исходного кремнезема и β -ЦД-SiO₂-1 изотермы сорбции БКК хорошо описываются изотермой Ленгмюра для адсорбции на однородных поверхностях (рис. 4, а), что, в совокупности с данными по кинетике сорбции, свидетельствует о наличии на поверхности этих кремнеземов только одного типа активных центров. Для кремнеземов, модифицированных большим количеством полимера (табл. 1), сорбция

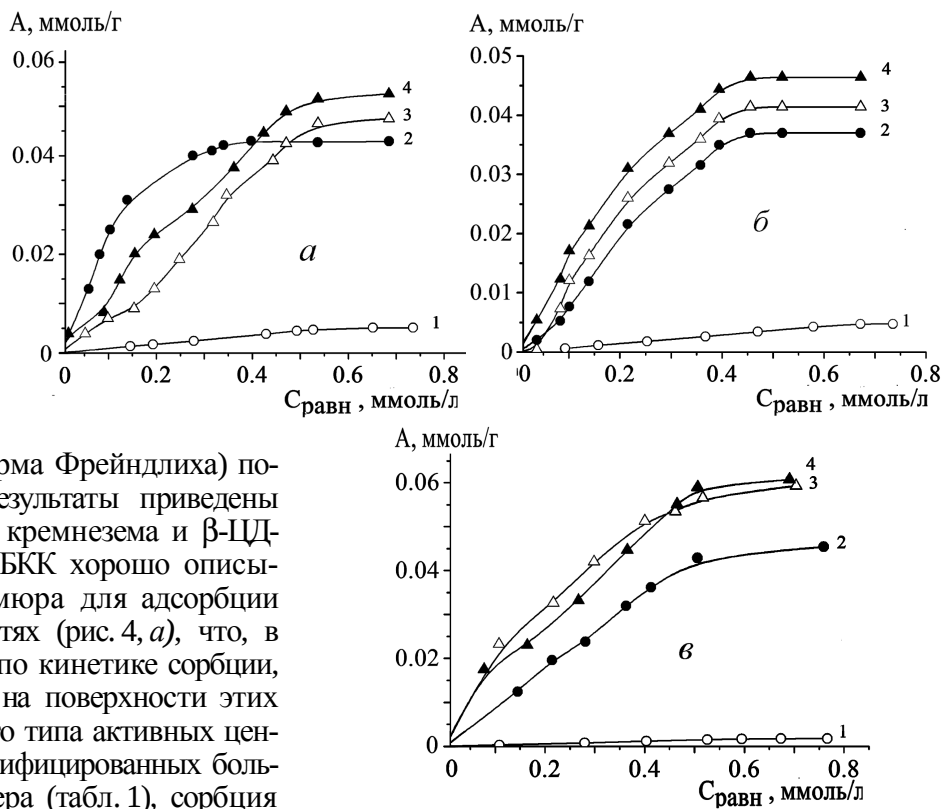


Таблица 5

Параметры равновесной сорбции бензолкарбоновых кислот на β -циклодекстриносодержащих кремнеземах

Кремнезем	Бензолкарбоновая кислота	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
		a_m , мг/г	K_L , л/мг	R^2	K_F , мг/г	n	R^2
Исходный		1.05	0.009	0.99	0.010	1.05	0.73
β -ЦД-SiO ₂ -1	Бензойная	5.71	0.162	0.99	0.850	2.18	0.92
β -ЦД-SiO ₂ -2		15.57	0.009	0.72	0.260	1.32	0.99
β -ЦД-SiO ₂ -3		13.63	0.005	0.73	0.510	0.88	0.99
Исходный	2-Гидроксibenзойная	0.95	0.006	0.99	0.070	1.02	0.78
β -ЦД-SiO ₂ -1		5.49	0.010	0.99	0.080	1.01	0.92
β -ЦД-SiO ₂ -2		14.03	0.001	0.96	0.120	1.05	0.98
β -ЦД-SiO ₂ -3		26.6	0.009	0.78	0.270	1.32	0.99
Исходный	2,4-Дигидроксибензойная	0.59	0.008	0.99	0.003	1.04	0.95
β -ЦД-SiO ₂ -1		6.56	0.002	0.99	0.160	1.21	0.97
β -ЦД-SiO ₂ -2		13.06	0.020	0.98	0.790	1.84	0.98
β -ЦД-SiO ₂ -3		12.09	0.020	0.96	0.510	1.55	1.55

Рис. 3. Изотермы сорбции бензойной (а), 2-гидроксibenзойной (б) и 2,4-дигидроксibenзойной (в) кислот на исходном (1) и модифицированных β -ЦД-SiO₂-1 — β -ЦД-SiO₂-3 (2 — 4) кремнеземах.

БКК описывается уравнением Фрейндлиха для неоднородных поверхностей (рис. 4, б). Поскольку химическое строение поверхности всех кремнеземов, модифицированных β -ЦД-содержащими полимерами, одинаково, то их неоднородность может быть связана с различным местонахождением активных β -циклодекстриновых функциональных групп — на поверхности модифицирующего слоя и внутри него.

ВЫВОДЫ. Предложен простой способ адсорбционной иммобилизации β -циклодекстриносодержащего полимера на поверхности гранулированного широкопо-

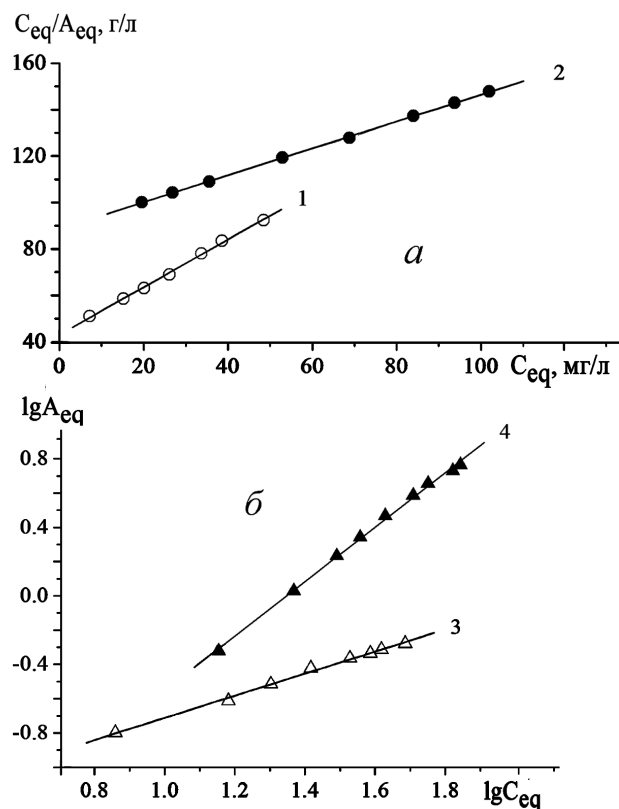


Рис. 4. Изотермы сорбции бензойной кислоты на исходном кремнеземе (1) и β -ЦД-SiO₂-1 (2) в координатах уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) для β -ЦД-SiO₂-2 (3) и β -ЦД-SiO₂-3 (4).

ристого кремнезема. Установлено существенное увеличение сорбционного средства модифицированных кремнезёмов по отношению к бензолкарбоновым кислотам. Рассчитаны основные параметры сорбции бензолкарбоновых кислот для кремнезёмов, модифицированных β -циклодекстриномсодержащим полимером, с использованием математических моделей Лагергрена, Ленгмюра и Фрейндлиха. Доказано, что центрами сорбции ароматических кислот являются фрагменты β -циклодекстрина, входящие в структуру модифицирующих полимеров. Полученные результаты могут быть использованы для синтеза эффективных сорбентов ароматических соединений из воды и водных растворов.

СОРБЦІЯ БЕНЗЕНКАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА КРЕМНЕЗЕМАХ, МОДИФІКОВАНИХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНИМ ПОЛІМЕРОМ

Л.О.Белякова*, Д.Ю.Ляшенко

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка
НАН України, вул. Генерала Наумова, 17,
Київ, 03164, Україна

* e-mail: mila.belyakova@gmail.com

Встановлено оптимальні умови адсорбційного модифікування поверхні широкопористого гранульованого кремнезему β -циклодекстринвмісним полімером. Продемонстровано істотне збільшення сорбційної спорідненості модифікованих кремнеземів по відношенню до бензенкарбонових кислот. Отримані результати проаналізовано в рамках математичних моделей Лагергрена для кінетичних процесів і моделей рівноважної адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Доведено, що сорбційними центрами в модифікованих кремнеземах є β -циклодекстринові фрагменти сополімера циклічного олігосахариду з гексаметилендіізоціанатом.

К л ю ч о в і с л о в а: кремнезем, β -циклодекстрин, гексаметилендіізоціанат, полімер, бензенкарбонові кислоти, сорбція.

SORPTION OF BENZENE CARBOXYLIC ACIDS ON SILICAS MODIFIED WITH β -CYCLODEXTRIN-CONTAINING POLYMER

L.A.Belyakova*, D.Yu.Lyashenko

Chuiko Institute of Surface Chemistry, National
Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kiev, 03164, Ukraine

* e-mail: mila.belyakova@gmail.com

The interaction of dispersed silica with copolymers of β -cyclodextrin and hexamethylene diisocyanate was studied. A simple method of adsorption modification of the granular wide-porous silica surface by β -cyclodextrin-containing polymer was proposed. The sorption of benzene carboxylic (benzoic, 2-hydroxybenzoic and 2,4-dihydroxybenzoic) acids on the initial and modified with β -cyclodextrin-containing polymer silicas was studied. A significant increase in the sorption affinity of modified silicas for benzene carboxylic acids was found. β -Cyclodextrin fragments of the polymer are sorption centers in modified silicas. Sorption of benzene carboxylic acids occurs due to the formation of "host-guest" inclusion complexes. The main parameters of sorption of benzene carboxylic acids for silicas modified with β -cyclodextrin-containing polymer were calculated using Lagergren mathematical model for kinetic processes and equilibrium adsorption models of Langmuir (for a homogeneous surface) and Freundlich (for a heterogeneous

surface). The kinetics of benzene carboxylic acids sorption is well described by the Lagergren equation for pseudo-first order processes, and the equilibrium sorption corresponds to the Langmuir isotherm. With an increase in the content of the β -cyclodextrin-containing polymer in silica, the sorption of benzene carboxylic acids occurs first on the outer surface of the modifying layer and then in its volume; the process is described by the Freundlich isotherm and has a pseudo-second order. The results of this work can be used for the synthesis of effective sorbents of aromatic compounds from water and aqueous solutions.

Keywords: silica, β -cyclodextrin, hexamethylene diisocyanate, polymer, benzene carboxylic acids, sorption.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.* -Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995.
2. Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry // *Chem. Rev.* -1998. -**98**, № 5. -P. 1743–1753.
3. Vecchio S., Brunetti B. Thermochemical Study of 2,4-, 2,6- and 3,4-dihydroxybenzoic acids in the liquid phase using a TG apparatus // *Thermochim. Acta.* -2011. -№ 515. -P. 84–90.
4. Azrague K., Pradines V., Bonnefille E. et al. Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: kinetic, identification of intermediates and reaction pathway // *J. Hazard. Mater.* -2012. -№ 237–238. -P. 71–78.
5. McLachlan J., Craigie J.S. Antialgal Activity of some simple phenols // *J. Phycol.* -1966. -**2**. -P. 133–135.
6. Chou C.-H. Comparative phytotoxic nature of leachate from four subtropical grasses // *J. Chem. Ecology.* -1989. -**15**, № 7. -P. 2149–2158.
7. Yilmaz O.E., Sezgin M., Yilmaz M. Synthesis and characterization of cyclodextrin-based polymers // *J. Molecular Catal. B: Enzymatic.* -2009. -**57**. -P. 109–114.
8. Yilmaz O.E., Sezgin M., Yilmaz A., Yilmaz M. Synthesis of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions // *Bioresource Technology.* -2008. -**99**. -P. 526–531.
9. Saunders J.H., Frisch K.C. *Polyurethanes Chemistry and Technology*, Pt I. -New York; London: Interscience, 1962.
10. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М: Химия, 1970.
11. Алексеев В.Н. Количественный анализ. -М: Химия, 1972.
12. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II)

- on clays // *J. Colloid Interface Sci.* -2006. -**295**. -P. 21–32.
13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Amer. Chem. Soc.* -1918. -**40**. -P. 1361–1403.
14. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *Ibid.* -1939. -**61**. -P. 2228–2230.
15. Швец А.Н., Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.А. Взаимодействие β -циклодекстрина с нитратом ртути (II) // *Журн. прикл. спектроскопии.* -2008. -**75**. -С. 476–481.
16. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Дзязько М.А. и др. Образование супрамолекулярных структур в системе β -циклодекстрин – β -резорциловая кислота // Там же. -2017. -**84**. -С. 450–456.
17. Лунатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1970.
18. *Chemical Applications of Spectroscopy* / Ed. by W. West. -New York; London: Interscience, 1956.
19. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М: Наука, 1972.
20. Nakanishi K., Solomon P.H. *Infrared Adsorption Spectroscopy.* -Oakland CA: Holden-Day, 1977.

REFERENCES

1. Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.* (Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995).
2. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 1998. **98** (5): 1743.
3. Vecchio S., Brunetti B. Thermochemical study of 2,4-, 2,6- and 3,4-dihydroxybenzoic acids in the liquid phase using a TG apparatus. *Thermochim. Acta.* 2011. **515**: 84.
4. Azrague K., Pradines V., Bonnefille E., Claparols C., Maurette M.T., Benoit-Marquie F. Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: kinetic, identification of intermediates and reaction pathway. *J. Hazard. Mater.* 2012. (237-238): 71.
5. McLachlan J., Craigie J.S. Antialgal activity of some simple phenols. *J. Phycol.* 1966. **2**: 133.
6. Chou C.-H. Comparative phytotoxic nature of leachate from four subtropical grasses. *J. Chem. Ecology.* 1989. **15** (7): 2149.
7. Yilmaz O.E., Sezgin M., Yilmaz M. Synthesis and characterization of cyclodextrin-based polymers. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.* 2009. **57**: 109.
8. Yilmaz O.E., Sezgin M., Yilmaz A., Yilmaz M. Synthesis of β -cyclodextrin and starch based po-

- lymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 2008. **99**: 526.
9. Saunders J.H., Frisch K.C. *Polyurethanes Chemistry and Technology*, Part I. (New York; London: Interscience, 1962).
 10. Korenman I.M. *Photometric analysis. Methods for the determination of organic compounds*. (Moscow: Khimiya, 1970). [in Russian].
 11. Alekseev V.N. *Quantitative analysis*. (Moscow: Khimiya, 1972). [in Russian].
 12. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **295**: 21.
 13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 1918. **40**: 1361.
 14. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene. *J. Amer. Chem. Soc.* 1939. **61**: 2228.
 15. Shvets A.N., Lyashenko D.Yu., Belyakova L.A. Interaction of β -cyclodextrin with mercury (II) nitrate. *J. Appl. Spectroscopy*. 2008. **75**: 500.
 16. Belyakova L.A., Lyashenko D.Yu., Dziačko M.A., Oranskaya E.I., Gornikov Yu.I. Formation of supramolecular structures in the β -cyclodextrin – β -resorcylic acid system. *J. Appl. Spectrosc.* 2017. **84**: 466.
 17. Lipatov Yu.S., Kercha Yu.Yu., Sergeeva L.M. *Structure and properties of polyurethanes*. (Kiev: Naukova Dumka, 1970). [in Russian].
 18. *Chemical Applications of Spectroscopy* / Ed. by W.West. (New York; London: Interscience, 1956).
 19. Kiselev A.V., Lygin V.I. *Infrared spectra of surface compounds and adsorbed substances*. (Moscow: Nauka, 1972). [in Russian].
 20. Nakanishi K., Solomon P.H. *Infrared Adsorption Spectroscopy*. (Oakland CA: Holden-Day, 1977).

Поступила 04.04.2018

УДК546.831.643:72.54-36

О.І.В'юнов*, Б.А.Решитько, Н.В.Давиденко

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТОРНИХ МАТЕРІАЛІВ З КОЛОСАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ НА ОСНОВІ СКЛАДНИХ ПЕРОВСКІТІВ *

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Проведено синтез і дослідження властивостей складних оксидних перовскітів з колосальною діелектричною проникністю ($\epsilon > 1000$). Досліджено діелектрики $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, сегнетоелектрики-напівпровідники $(\text{Ba}, \text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ і літєві провідники $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$, синтезовані методом твердофазних реакцій. Зразки останньої системи характеризуються кращими характеристиками, мають високу діелектричну проникність ($\epsilon \sim 10^5$) і задовільні діелектричні втрати ($\text{tg } \delta \sim 1$) в частотному діапазоні 100– 10^4 Гц. Діелектричні характеристики зразків всіх досліджуваних систем лінійно залежать від напруги.

К л ю ч о в і с л о в а: складні перовскіти, діелектрична проникність, стрибковий механізм провідності, перехід метал–діелектрик, інтерфейси на границях зерен.

ВСТУП. Останнім часом проводиться активний пошук матеріалів, які характеризуються колосальною величиною діелектричної проникності ($\epsilon > 1000$) [1]. Їх використання дозволяє вирішувати проблеми мікромініатюризації електронних схем, створювати пристрої для зберігання енергії, що характеризуються високими енергією, швидкістю заряджання, питомою потужністю, а також тривалою роботою. Як правило, матеріали з високим значенням діелектричної проникності розробляють на основі сегнетоелектриків. Їх високі значення діелектричної проникності обумовлені наявністю спонтанної поляризації, доменної структури та рухомих доменних стінок. Крім механізму поляризації, який приводить до виникнення сегнетоелектричних властивостей і, як наслідок, високих значень діелектричної проникності, є інші механізми поляризації, що можуть привести до підвищення ϵ . Це, зокрема, формування хвилі зарядової густини [2, 3], стрибковий механізм провідності [4], виникнення переходу метал–ді-

електрик [5], а також різні механізми, які виникають тільки в оксидних системах, що містять перехідні метали [6, 7].

У сегнетоелектричних (діелектричних) твердих розчинах на основі титанату барію BaTiO_3 , що кристалізується в структурі перовскіту, основним вкладом у величину діелектричної проникності є сегнетоелектрична поляризація [8]. Максимальна величина діелектричної проникності спостерігається в області фазового переходу, змістити який в область кімнатних температур можна, наприклад, при заміщенні барію стронцієм. Робочі напруги зразків підвищують шляхом зменшення розмірів зерен, що досягається введенням 1–2 % MgO [9, 10].

У сегнетоелектриках-напівпровідниках на основі титанату барію додатково може проявлятися значна кількість механізмів поляризації. Зокрема, стрибковий механізм провідності, інтерфейс метал–зразок, а також внутрішній інтерфейс на границях зерен [11, 12]. Діелектричний титанат барію набуває напівпровідникових

* Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках цільової програми наукових досліджень “Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва”.

властивостей при введенні донорних домішок (наприклад, рідкісноземельних елементів [13–15]) або за рахунок спікання у відновній атмосфері [16, 17], що супроводжується виникненням вакансій кисню і приводить до часткового відновлення титану ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) [18, 19].

У випадку літійпровідних матеріалів при дії зовнішнього поля може спостерігатися зміщення провідних іонів і, як наслідок, — виникнення ємності на границях металічний електрод–літійпровідний матеріал. При цьому накопичення та віддача енергії не пов'язані з утворенням та розриванням хімічних зв'язків, як у “батареї” [20]. Така система характеризується ефективною діелектричною проникністю ($\epsilon_{\text{еф}}$), яка, на відміну від істинної діелектричної проникності, є характеристикою сполуки. Величина $\epsilon_{\text{еф}}$ буде залежати як від літійпровідного матеріалу, так і типу металічного електрода [21]. На основі такої системи можна створити електрохімічний конденсатор, який відрізняється від звичайного конденсатора тим, що зберігає заряд у подвійному електричному шарі, який утворюється на границі між електродом та електролітом [22–24] і може бути джерелом енергії для пристроїв, що короткочасно використовують значні потужності [25]. Відомими літій-іонними провідниками є титанати лантану–літію $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x-1/3-2x}\text{TiO}_3$ (LLTO), які мають дефектну (– вакансії) перовскитну структуру та високу іонну провідність при кімнатній температурі ($\sim 10^{-3}$ См/см) [26–28]. Проте дані про використання вказаних систем як конденсаторних дуже обмежені.

Важливим є визначення та порівняння електрофізичних властивостей конденсаторних матеріалів різних систем, що дозволить окреслити межі їх застосування, з'ясування природи появи значних величин діелектричної проникності та умов низьких діелектричних втрат і, таким чином, цілеспрямовано керувати властивостями матеріалів.

Метою даної роботи є синтез і дослідження властивостей полікристалічних складних оксидних систем зі структурою перовскиту (діелектриків $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, сегнетоелектриків-напівпровідників $(\text{Ba}, \text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ та Li-провідних твердих розчинів $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$), які характеризують-

ся колосальною діелектричною проникністю ($\epsilon > 1000$) у широкому температурному і частотному інтервалах, та порівняння електрофізичних властивостей для розробки на їх основі конденсаторних матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу сполук систем $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (I), $(\text{Ba}, \text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ (II) та $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ (III) як вихідні реагенти використовували BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , La_2O_3 , Li_2CO_3 — марки ос.ч. Для забезпечення спікання з участю рідкої фази додавали TiO_2 (2 % ат. надлишку у порівнянні зі стехіометричною кількістю) [29]. Невелику кількість SiO_2 додавали як домішку для пониження температури спікання [30]. Вихідні реактиви просували з метою видалення вологи. Помел відбувався на вібромліній GKML-16 (Угорщина) в агатових барабанах з халцедоновими кульками. Після цього шихту висушували у сушильній шафі. Температура синтезу в системах I і II визначалася кількістю вільного оксиду барію в одержуваній шихті, а в системі III — оксиду лантану, після термообробки їх концентрація була менше 1 %. Всі системи після синтезу та наступного просіювання через дрібнозернисте сито змішували з органічною зв'язкою (10 %-й полівініловий спирт), пресували шляхом одновісного пресування при 150 МПа в диски діаметром 16 мм і товщиною 3 мм та спікали при температурах 1350–1450 °С. Висока щільність зразків служила критерієм вибору температури спікання.

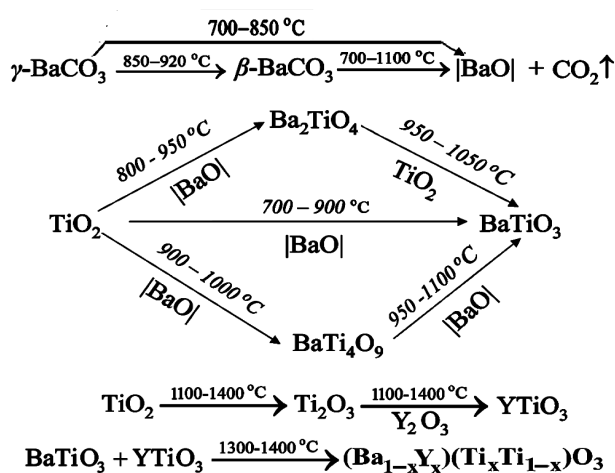
Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CoK_α -випромінювання). Структурні параметри полікристалічних зразків визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Зйомку рентгенограм здійснювали в покроковому режимі в інтервалі $2\Theta = 10\text{--}150^\circ$ з кроком $\Delta 2\Theta = 0.04^\circ$ та експозицією 6 с. Зовнішні стандарти — SiO_2 (стандарт 2Θ) та Al_2O_3 (стандарт інтенсивності).

Розміри кристалітів та елементний склад зразків встановлювали за допомогою комплексу лабораторного обладнання на базі настільного скануючого електронного мікроскопу SEC miniSEM SNE 4500MB з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором EDAX Element PV6500/00 F та SC7620 ‘Mini’ Sputter Coater.

Омічні та запираючі контакти отримували випалюванням алюмінієвої та срібної паст відповідно. Вимірювання електрофізичних властивостей проводили на постійному і змінному струмі при кімнатній температурі і при напруженості електричного поля 50 мВ/мм. Залежності комплексного імпедансу $Z = Z' + iZ''$ (де Z' і Z'' — дійсна та уявна частини комплексного імпедансу) одержували в широкому частотному інтервалі (1 Гц—1 МГц), використовуючи аналізатор імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer і діелектричний інтерфейс 1296 (Solartron Analytical). Еквівалентну схему і значення її компонентів визначали за програмою (Scribner Associates Inc., USA).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Проведено дослідження трьох типів матеріалів із структурою перовскита: сегнетоелектричні тверді розчини $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (I), сегнетоелектрики-напівпровідники $(\text{Ba,Bi,Na})\text{TiO}_3$ (II) та Li-провідні матеріали $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ (III).

Система I. У зразку $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1\% \text{ мас. MgO}$, спеченому при 1400 °С, методом РФА спостерігали утворення додаткової фази Mg_2TiO_4 . Зразок мав кубічну сингонію (просторова група Pmm) з параметром елементарної комірки $a = 3.965 \text{ \AA}$, що узгоджується з літературними даними [31]. Схема реакцій, що відбуваються при синтезі сегнетоелектричних твердих розчинів $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ методом твердофазних реакцій, показана нижче:



Дослідження мікроструктури кераміки показали (рис. 1), що розмір зерен складає 2–5 мкм

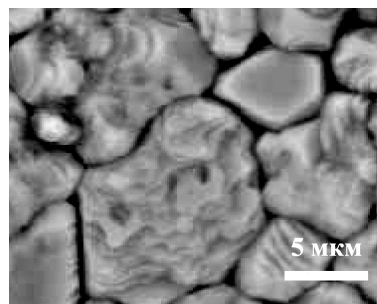


Рис. 1. Мікроструктура кераміки $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1\% \text{ мас. MgO}$.

(зерна сірого кольору). У зразку присутні вclusions додаткової фази (області чорного кольору), які заповнюють міжзеренний простір. За результатами енергодисперсійної спектроскопії ці області переважно містять магній і титан, що дозволяє ідентифікувати цю фазу як Mg_2TiO_4 , що узгоджується з рентгенофазовим аналізом.

Температура спікання кераміки на основі Mg_2TiO_4 складає 1300–1325 °С [32, 33], тому в системі $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, яка спікається при більш високих температурах (1400–1450 °С), фаза Mg_2TiO_4 буде сприяти швидкому ущільненню кераміки. В той же час вона має відносно низькі значення діелектричної проникності (18) та діелектричних втрат (0.001) [34] і можна припустити, що її присутність не впливає безпосередньо на загальні характеристики синтезованого матеріалу, а лише опосередковано — через мікроструктуру зразка.

Зі збільшенням вмісту оксиду магнію кількість додаткової фази Mg_2TiO_4 не змінювалася, також не спостерігалось суттєвих змін розмірів зерен. Проте починаючи з 5 % мас. додатково утворювалися фази $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ і $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$. Також зменшувалася діелектрична проникність на 1 МГц: від 1700 при 1 % мас. до 1350 і 1100 при 5 і 20 % мас. відповідно. Через це в подальшому аналізувався лише зразок $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1\% \text{ мас. MgO}$.

Система II. Використовували зразки $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, синтезовані нами раніше [35]. Дослідження фазового складу, а також лінійна зміна параметрів елементарної комірки, що відповідає правилу Вегарда, показали, що однофазні тверді розчини утворюються в інтервалі заміщення $(0 \leq x \leq 0.3)$ [19]. Серед-

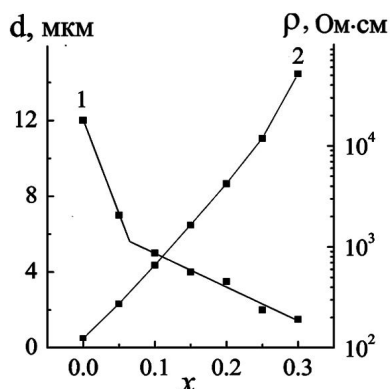


Рис. 2. Залежність середнього розміру d (1) та питомого опору об'єму зерен ρ (2) кераміки $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ від ступеня заміщення барію (x).

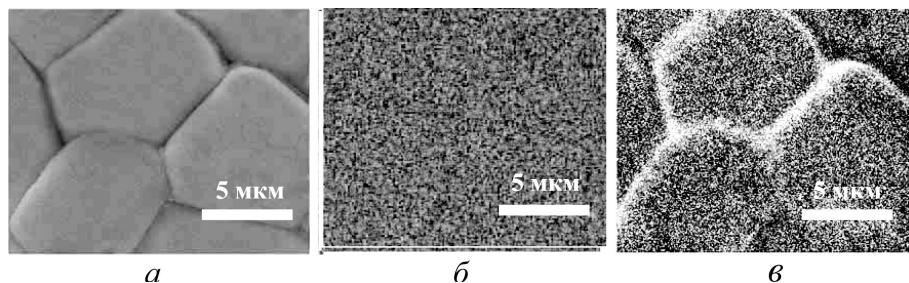


Рис. 3. Мікроструктура (а) та карта розподілення титану (б) і кисню (в) вздовж зерен кераміки твердих розчинів $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

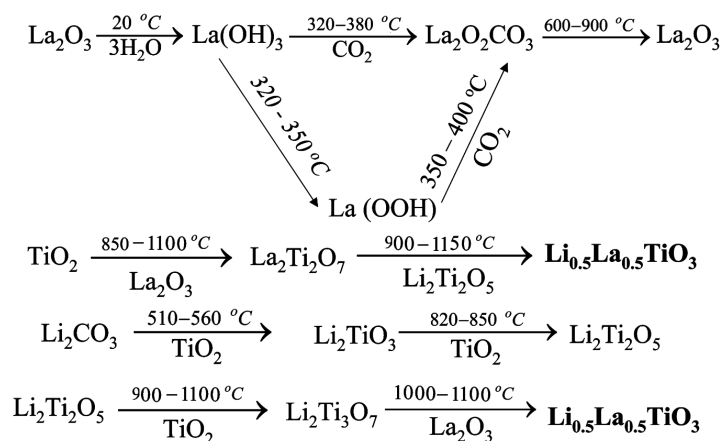
ній розмір зерен керамічних зразків при збільшенні ступеня заміщення іонів барію іонами натрію та бісмуту ($\text{Ba} \rightarrow \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) швидко зменшується до 5 μm при $x = 0.1$, а при подальшому зростанні ступеня заміщення зміни менші (рис. 2, крива 1). Зменшення розмірів зерен приводить до збільшення кількості їх границь, що покращує електрофізичні параметри зразків, зокрема, зменшує залежність від електричного поля. В той же час питомий опір об'єму зерен, розрахований на основі імпедансних даних, постійно зростає у досліджуваному діапазоні концентрації (рис. 2, крива 2). Зростання питомого об'єму погіршує характеристики матеріалу як конденсаторного, оскільки зменшується вклад стрибкового механізму провідності, а також інтерфейсів на границях зерен. Враховуючи вказані конкуруючі тенденції, оптимальним з точки зору електрофізичних властивостей є зразок з $x = 0.1$, який було вибрано для подальших досліджень.

Результати енергодисперсійного рентгеновського аналізу показують, що основні елементи твердих розчинів (барій, титан) розподіляються рівномірно по об'єму керамічного зразка (рис. 3, а, б), що, згідно зі стандартами [36], вказує на однорідність обраної для аналізу області. При цьому карта розподілення кисню (рис. 3, в) показала збільшення його концентрації на границях зерен порівняно з ядром, про що свідчать світлі ділянки на границях зерен кераміки. Отже, зерна кераміки відрізняються за хімічним складом і, як наслідок, – за електрофізичними властивостями. Цей факт зумовлений особливостями термообробки зразків. Спикання досліджуваних зразків проводили у відновлювальній атмосфері з подальшим відпалом у повітряній (кисеньвмісній) атмосфері. Термообробка у відновлювальній атмосфері ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) забезпечувала одержання титану в двох ступенях окиснення (Ti^{+4} і Ti^{+3}), що надало матеріалу напівпровідникових властивостей. При відпалюванні у повітряній

атмосфері відбувався зворотний перехід Ti^{+3} в Ti^{+4} на границі зерен, і вони ставали діелектричними, в той час як внутрішні частини зерен залишалися напівпровідниковими. Така будова зерен створює умови для підвищення ємності зразків за рахунок появи інтерфейсів на межі металічний електрод–кераміка, а також на границях зерен.

Система III. Синтез порошків $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ методом твердофазних реакцій та осадженням детально описаний нами раніше [37]. Аналіз фазових перетворень при синтезі $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ методом твердофазних реакцій показав, що перовскитоподібні фази $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ формуються в інтервалі температур 900–1200 $^\circ\text{C}$ внаслідок часткової взаємодії фаз $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ і $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (схема 2).

Для підвищення провідності керамічних зразків спікали кераміку з домішкою 3 % мас. Bi_2O_3 [38]. Отриманий керамічний зразок мав розміри зерен 12 μm . На рентгенограмі зраз-



ка спостерігали піки, що відносяться до просторових груп $R3c$ і $P4/mmm$ (рис. 4). Основна фаза (пр.гр. $R3c$) характеризувалася такими параметрами елементарної комірки: $a = 5.48 \text{ \AA}$, $c = 13.42 \text{ \AA}$, що узгоджуються з літературними даними [39, 40].

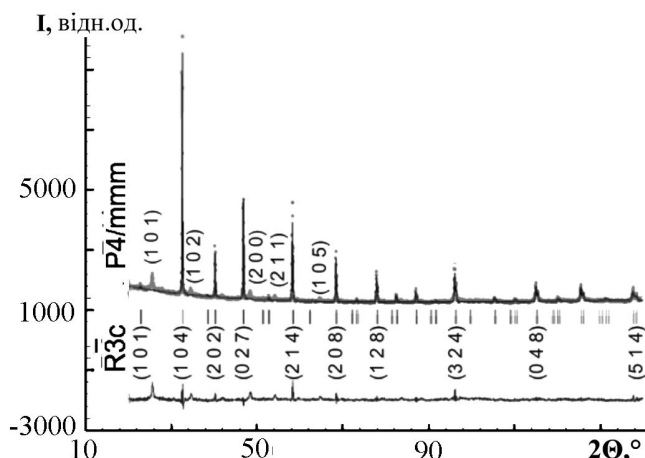


Рис. 4. Рентгенограма зразка $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ після термообробки при 1200°C .

Проводилося порівняння залежностей ефективної діелектричної проникності, тангенсу діелектричних втрат та ємності від частоти і від напруги (рис. 5). Для зразка системи $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ спостерігаємо типові для сегнетоелектриків характеристики: величина діелектричної проникності складає 10^4 в інтервалі частот 10^0 – 10^4 Гц (рис. 5, а, крива 1) з досить низькими втратами $\text{tg } \delta$, величина ємності — 10^{-8} Ф (рис. 5, в, крива 1). Варто зазначити, що дійсна частина діелектричної проникності, тангенс діелектри-

чних втрат та ємність від напруги залежать лінійно (рис. 5, вставка, частота 10^4 Гц).

Для системи $(\text{Na},\text{Ba},\text{Bi})\text{TiO}_3$ значення діелектричної проникності $5 \cdot 10^5$ — $3 \cdot 10^6$ (рис. 5, а, крива 2) знаходиться в інтервалі частот 10^0 – 10^4 Гц, але при цьому спостерігаються значні діелектричні втрати ($\text{tg } \delta > 1$) та зростання їх при збільшенні напруги на частоті 10^4 Гц, вели-

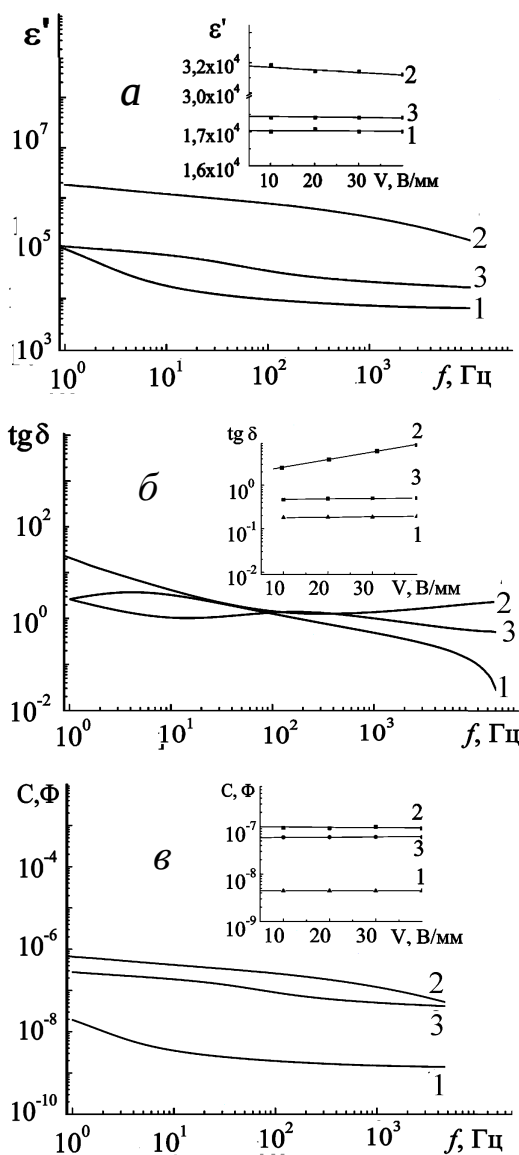


Рис. 5. Дійсна частина діелектричної проникності (а), тангенс діелектричних втрат (б) та ємність (в) зразків $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ (1), $(\text{Ba},\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ (2), $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ (3) у залежності від частоти (вставка — від напруги).

чина ємності складає 10^{-7} Ф (рис. 5, в, крива 2). Оскільки матеріал є гетерогенним полікристалом, для якого характерним є утворення напівпровідникових зерен з діелектричними границями, то діелектрична проникність є ефективною, тобто такою, що залежить від структури матеріалу. Як бачимо з рис. 5, значення ефективної діелектричної проникності зразків системи $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ складають $6 \cdot 10^4$ – $2 \cdot 10^5$ в інтервалі частот 10^0 – 10^4 Гц (рис. 5, а, криві 2, 3), але тангенс втрат у зразках $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ нижче — на рівні 1, причому змінюється лінійно в інтервалі частот 10^0 – 10^4 Гц. Даний факт може пояснюватися наявністю іонної провідності (рис. 5, б, крива 3) за рахунок введення домішки Bi_2O_3 .

ВИСНОВКИ. Встановлено умови, за яких можна отримати діелектричні керамічні матеріали на основі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ при відносно низьких температурах в одну стадію та з високим рівнем хімічної однорідності та щільності. Одержаний зразок $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1\%$ мас. MgO характеризується діелектричною проникністю $\epsilon \sim 2000$ – 3000 і досить низькими діелектричними втратами ($\text{tg } \delta \leq 1$). Синтезовано сегнетоелектрики-напівпровідники системи $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Показано, що ефективна діелектрична проникність зразка з $x = 0.1$ досягає значень $\epsilon_{\text{ef}} \sim 10^6$ і втрати є досить значними ($\text{tg } \delta > 1$). Синтезовано літій-провідні матеріали $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ з розміром зерен 12 мкм та підвищеним рівнем провідності за рахунок введення домішки Bi_2O_3 . Отриманий керамічний зразок $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3 + 3\%$ мас. Bi_2O_3 мав $\epsilon_{\text{ef}} \sim 10^5$, $\text{tg } \delta \sim 1$. Виявлено лінійну залежність тангенса втрат у широкому інтервалі частот (10^0 – 10^4 Гц). Порівняння систем $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Na,Ba,Bi})\text{TiO}_3$ та $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ показало, що найкращі характеристики досягнуто в зразку системи $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$, який в інтервалі частот 10^0 – 10^4 Гц характеризується досить високою проникністю ($\epsilon_{\text{ef}} \sim 10^5$) і задовільними величинами діелектричних втрат ($\text{tg } \delta \sim 1$). Виявлено також, що дійсна частина діелектричної проникності, тангенс діелектричних втрат та ємність у всіх досліджуваних системах залежать від напруги лінійно.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОНДЕНСАТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОЛОССАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

О.И.Вьюнов*, Б.А.Решитько, Н.В.Давиденко

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Проведены синтез и исследование свойств сложных оксидных перовскитов с колоссальной диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 1000$). Исследованы диэлектрики $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, сегнетоэлектрики-полупроводники $(\text{Ba,Bi,Na})\text{TiO}_3$ и литиевые проводники $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$, синтезированные методом твердофазных реакций. Сравнение $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Na,Ba,Bi})\text{TiO}_3$ и $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ показало, что образцы последней системы характеризуются лучшими характеристиками, имеют высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon \sim 10^5$) и удовлетворительные диэлектрические потери ($\text{tg } \delta \sim 1$) в частотном диапазоне 1 – 10^4 Гц. Диэлектрические характеристики (ϵ , $\text{tg } \delta$) образцов всех исследуемых систем линейно зависят от напряжения.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сложные перовскиты, диэлектрическая проницаемость, скачкообразный механизм проводимости, переход металл–диэлектрик, интерфейсы на границах зерен.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CONDENSER MATERIALS WITH COLOSSAL PERMITTIVITY BASED ON COMPLEX PEROVSKITES

O.I.V'yunov*, B.A.Reshytko, N.V.Davydenko

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Akademik Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

The aim of this work was to synthesize polycrystalline oxide perovskites with colossal permittivity ($\epsilon > 1000$), to investigate their properties and to compare their electrical properties in a wide temperature and frequency ranges.

Dielectrics $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, ferroelectrics-semiconductors $(\text{Ba,Bi,Na})\text{TiO}_3$ and Li conductor $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ synthesized by solid state reactions were investigated. The phase composition was analyzed using a DRON-4-07 diffractometer. The microstructure and

elemental composition were studied using a SEC miniSEM SNE 4500MB desktop scanning electron microscope equipped with EDS spectrometer EDAX Element PV6500/00 F. The electrical properties were measured using an impedance analyzer 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical).

For each composition, the reactions that occur during the synthesis by solid-state reactions were determined. The conditions for the one-stage preparation of chemically homogeneous dense dielectric ceramic $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ have been determined. The synthesized $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1\% \text{ wt MgO}$ sample was characterized by permittivity $\epsilon \sim 3000$ and relatively low losses ($\text{tg } \delta \leq 1$). Ferroelectrics-semiconductors $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ were synthesized. For $x = 0.1$, $\epsilon \sim 10^6$ was observed, but the dielectric losses were quite significant ($\text{tg } \delta > 1$). Lithium-conductive materials $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ with Bi_2O_3 admixture were synthesized, which has grain size of $1-2 \mu\text{m}$ and a high conductivity. When $3\% \text{ wt}$ of dopant was added, the sample had $\epsilon \sim 10^5$, $\text{tg } \delta \sim 1$. A linear dependence of $\text{tg } \delta$ in a wide frequency range ($1-10^4 \text{ Hz}$) was observed.

Comparison of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Na}, \text{Ba}, \text{Bi})\text{TiO}_3$ and $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ showed that samples of the last system are characterized by the best performance, have a high permittivity ($\epsilon \sim 10^5$) and satisfactory dielectric losses ($\text{tg } \delta \sim 1$) in a frequency range of $1-10^4 \text{ Hz}$. The dielectric characteristics (ϵ , $\text{tg } \delta$) of the samples of all investigated systems depend on voltage linearly.

Key words: perovskites, dielectric parameters, hopping conductivity, metal-dielectric transition, grain-boundary interface.

ЛІТЕРАТУРА

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C. et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* -2009. -**94**, № 12. -P. 122903–122934.
2. Dumas J., Schlenker C., Marcus J. et al. Nonlinear Conductivity and Noise in the Quasi One-Dimensional Blue Bronze $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$ // *Phys. Rev. Lett.* -1983. -**50**, № 10. -P. 757–760.
3. Littlewood P.B. Screened dielectric response of sliding charge-density waves // *Phys. Rev. B.* -1987. -**36**, № 6. -P. 3108–3116.
4. Zheng H., Weng W., Han G. et al. Colossal permittivity and variable-range-hopping conduction of polarons in $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramic // *J. Phys. Chem. C.* -2013. -**117**, № 25. -P. 12966–12972.
5. Hess H.F., DeConde K., Rosenbaum T. et al. Giant dielectric constants at the approach to the insulator-metal transition // *Phys. Rev. B.* -1982. -**25**, № 8. -P. 5578–5580.
6. Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A. et al. Origin of apparent colossal dielectric constants // *Phys. Rev. B.* -2002. -**66**, № 5. -P. 052105-1–052105-4.
7. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S. et al. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // *Eur. Phys. J. ST.* -2009. -**180**, № 1. -P. 61–89.
8. В'юнов О.І., Решицько Б.А., Білоус А.Г. Синтез і властивості напівпровідникового BaTiO_3 з колосальною величиною діелектричної проникності // *Укр. хим. журн.* -2017. -**83**, № 7. -P. 42–50.
9. Суслов О.М., Дурилін Д.О., Овчар О.В. и др. Нанорозмірні нелінійні матеріали на основі $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* -2014. -№ 12, вип. 2. -P. 323–331.
10. Li W.-B., Zhou D., Pang L.-X. Structure and energy storage properties of Mn-doped $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ -MgO composite ceramics // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* -2017. -**28**, № 12. -P. 8749–8754.
11. Guillemet-Fritsch S., Valdez-Nava Z., Tenailleau C. et al. Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ materials // *Adv. Mater.* -2008. -**20**, № 3. -P. 551–555.
12. Wu Y., Miao J., Liu Z. et al. Colossal permittivity and dielectric relaxations in $\text{BaTi}_{0.99}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$ ceramics // *Ceram. Int.* -2015. -**41**. -P. S846–S850.
13. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The influence of ionic radii on the incorporation of trivalent dopants into BaTiO_3 // *Mater. Sci. Eng., B.* -1988. -**1**, № 2. -P. 193–201.
14. Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevski O.Z. et al. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln^{3+}) Nature on the Posistor Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x^{3+})\text{TiO}_3$ // *Key Eng. Mater.* -1997. -**132**. -P. 1313–1316.
15. В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г. Электрофизические свойства керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, где М – Nb, Ta, Mo, W // *Неорган. материалы.* -2006. -**42**, № 12. -P. 1492–1497.
16. Xiang P. H., Takeda H., Shiosaki T. (2007). High Tc lead-free BaTiO_3 -($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) TiO_3 positive temperature coefficient of resistivity ceramics with electrically heterogeneous structure // *Appl. Phys. Lett.* -2007. -**91**, № 16. -P. 162904.
17. V'yunov O. I., Plutenko T.O., Belous A.G. et al. PTCR effect of solid solutions based on the $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system // *Chem. Met. Alloys.* -2010. -**6**. -P. 8.
18. Belous A., V'yunov O., Glinchuk M. et al. Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors // *J. Mater. Sci.* -2008. -**43**, № 9. -P. 3320–3326.
19. Plutenko T., V'yunov O. Effect of Reoxidation Temperature on Electrophysical Properties of High-T_C

- Barium Titanate-Based PTCR Ceramics // Solid State Phenomena. -2013. -**200**. -P. 311–315.
20. *Steingart D.* Micro Energy Storage: Considerations. Micro Energy Harvesting. -Wienheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. -P. 401–414.
 21. *Pat. US 9,627,148.* All-solid-state capacitor / Ono T., Hirahara S., Oto T. et al. -Publ. 2017.
 22. *Abruna H.D., Kiya Y., Henderson J.C.* Batteries and electrochemical capacitors // Phys. Today. -2008. -**61**, № 12. -P. 43–47.
 23. *Conway B.E.* Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. -New York: Springer Science & Business Media, 2013. -P. 697.
 24. *Wang Y., Song Y., Xia Y.* Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications // Chem. Soc. Rev. -2016. -**45**, № 21. -P. 5925–5950.
 25. *Шамаханова И.М.* Суперконденсаторы в электрической цепи // Вестн. Забайкальск. гос. ун-та. -2014. -№ 5. -P. 54–57.
 26. *Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. и др.* Исследование сложных оксидов состава $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1987. -**23**, № 3. -P. 470.
 27. *Inaguma Y., Liqun C., Itoh M. et al.* High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate // Solid State Commun. -1993. -**86**, № 10. -P. 689–693.
 28. *Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J.L.* Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate // Solid State Ionics. -1996. -**91**, № 1–2. -P. 21–31.
 29. *Drofenik M.* Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate // J. Amer. Ceram. Soc. -1993. -**76**, № 1. -P. 123–128.
 30. *Костиков Ю.П., Лейкина Б.Б.* Влияние природы легирующих оксидов на свойства полупроводникового титаната бария // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1985. -**21**, № 11. -P. 1915–1917.
 31. *Abdelkefi H., Khemakhem H., Velu G. et al.* Dielectric properties and ferroelectric phase transitions in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ solid solution // J. Alloys Compd. -2005. -**399**, № 1. -P. 1–6.
 32. *Kumar S., Kumar R., Koo B.H. et al.* Structural and electrical properties of Mg_2TiO_4 // J. Ceram. Soc. Jpn. -2009. -**117**, № 1365. -P. 689–692.
 33. *Hohl H., Kloc C., Bucher E.* Electrical and Magnetic Properties of Spinel Solid Solutions $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 1$ // J. Solid State Chem. -1996. -**125**, № 2. -P. 216–223.
 34. *Huang C.L., Ho C.E.* Microwave dielectric properties of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{TiO}_4$ ($x = 0.02\text{--}0.1$) ceramics // Int. J. Appl. Ceram. Technol. -2010. -**7**, № s1. -P. E163–E169.
 35. *Плутенко Т.А., Вьюнов О.И., Белоусько А.В.* Синтез и импедансометрические исследования сегнетоэлектриков-полупроводников на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 5. -P. 23–28.
 36. *ISO 22309:2011.* Microbeam analysis – Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above. -Geneva: International Organization for Standardization, 2011.
 37. *Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. et al.* Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions // Chem. Mater. -2004. -**16**, № 3. -P. 407–417.
 38. *Линева Б.А., Кобылянская С.Д., Коваленко Л.Л. и др.* Влияние примесей на электрофизические свойства дефектного перовскита $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ // Неорган. материалы. -2017. -**53**, № 3. -P. 315–321.
 39. *Herrero C.P., Varez A., Rivera A. et al.* Influence of Vacancy Ordering on the Percolative Behavior of $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_{3y}\text{La}_{2/3-y}\text{TiO}_3$ Perovskites // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 8. -P. 3262–3268.
 40. *Kazakevicius E., Kezionis A., Salkus T. et al.* Some aspects of charge transport in $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.25$) ceramics // Funct. Mater. Lett. -2015. -**8**, № 06. -P. 1550076.

REFERENCES

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C., Pronin A., Brom H., Nugroho A., Diantoro M., Loidl A. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94** (12): 122903.
2. Dumas J., Schlenker C., Marcus J., Buder R. Nonlinear Conductivity and Noise in the Quasi One-Dimensional Blue Bronze $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* 1983. **50** (10): 757.
3. Littlewood P.B. Screened dielectric response of sliding charge-density waves. *Phys. Rev. B.* 1987. **36** (6): 3108.
4. Zheng H., Weng W., Han G., Du P. Colossal permittivity and variable-range-hopping conduction of polarons in $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramic. *J. Phys. Chem. C.* 2013. **117** (25): 12966.
5. Hess H.F., DeConde K., Rosenbaum T., Thomas G. Giant dielectric constants at the approach to the insulator-metal transition. *Phys. Rev. B.* 1982. **25** (8): 5578.
6. Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A., Ritus A., Volkov A., Loidl A. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Phys. Rev. B.* 2002. **66** (5): 052105.
7. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S., Reller A., Loidl A. Colossal dielectric constants in

- transition-metal oxides. *Eur. Phys. J. ST.* 2009. **180** (1): 61.
8. V'yunov O.I., Reshytko B.A., Bilous A.G. Synthesis and properties of semiconductor BaTiO₃ with a colossal permittivity. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2017. **83** (7): 42. [in Ukrainian].
 9. Suslov O.M., Durylin D.O., Ovchar O.V., Bilous A.G., Jancar B. Nanosize Nonlinear Materials Based on Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2014. (12, Iss. 2): 323. [in Ukrainian].
 10. Li W.-B., Zhou D., Pang L.-X. Structure and energy storage properties of Mn-doped (Ba,Sr)TiO₃-MgO composite ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. **28** (12): 8749.
 11. Guillemet-Fritsch S., Valdez-Nava Z., Tenailleau C., Lebey T., Durand B., Chane-Ching J.Y. Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x} materials. *Adv. Mater.* 2008. **20** (3): 551.
 12. Wu Y., Miao J., Liu Z., Li Y. Colossal permittivity and dielectric relaxations in BaTi_{0.99}(Nb_{0.5}-Ga_{0.5})_{0.02}O₃ ceramics. *Ceram. Int.* 2015. **41**: S846.
 13. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The influence of ionic radii on the incorporation of trivalent dopants into BaTiO₃. *Mater. Sci. Eng., B.* 1988. **1** (2): 193.
 14. Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevski O.Z., Kovalenko L.L. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln³⁺) Nature on the Posistor Properties of (Ba_{1-x}-Ln_x³⁺)TiO₃. *Key Eng. Mater.* 1997. **132**: 1313.
 15. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. Electrical properties of BaTi_{1-x}M_xO₃ (M = Nb, Ta, Mo, W) ceramics. *Inorg. Mater.* 2006. **42** (12): 1363.
 16. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. High T_C lead-free BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ positive temperature coefficient of resistivity ceramics with electrically heterogeneous structure. *Appl. Phys. Lett.* 2007. **91** (16): 162904.
 17. V'yunov O.I., Plutenko T.O., Belous A.G., Bilous'ko A.V. PTCR effect of solid solutions based on the (1-x)BaTiO₃-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ system. *Chem. Met. Alloys.* 2010. **6**: 8.
 18. Belous A., V'yunov O., Glinchuk M., Laguta V., Makovez D. Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors. *J. Mater. Sci.* 2008. **43** (9): 3320.
 19. Plutenko T., V'yunov O. Effect of Reoxidation Temperature on Electrophysical Properties of High-T_C Barium Titanate-Based PTCR Ceramics. *Solid State Phenomena* 2013. **200**: 311.
 20. Steingart D. *Micro Energy Storage: Considerations. Micro Energy Harvesting.* (Wienheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015). P. 401.
 21. Patent US 9,627,148. Ono T., Hirahara S., Oto T., Yoji S., Nagayoshi M. All-solid-state capacitor. 2017.
 22. Abruna H.D., Kiya Y., Henderson J.C. Batteries and electrochemical capacitors. *Phys. Today.* 2008. **61** (12): 43.
 23. Conway B.E. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications.* (New York: Springer Science & Business Media, 2013).
 24. Wang Y., Song Y., Xia Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016. **45** (21): 5925.
 25. Shamakhanova I.M. Supercapacitors in Electric Circuit. *Bulletin of Zabaikal. gos. univ.* 2014. (5): 54. [in Russian].
 26. Belous A.G., Novitskaya G.N., Polyanetskaya S.V., Gornikov Y.I. Investigation into complex oxides of La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ composition. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1987. **23** (3): 470.
 27. Inaguma Y., Liquan C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.* 1993. **86** (10): 689.
 28. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J.L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics.* 1996. **91** (1-2): 21.
 29. Drofenik M. Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. **76** (1): 123.
 30. Kostikov Y.P., Leikina B. Effect of the nature of doping oxides on the properties of semiconductor barium titanate. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1985. **21** (11): 1915.
 31. Abdelkefi H., Khemakhem H., Velu G., Carru J.C., Von der Muhll R. Dielectric properties and ferroelectric phase transitions in Ba_xSr_{1-x}TiO₃ solid solution. *J. Alloys Compd.* 2005. **399** (1): 1.
 32. Kumar S., Kumar R., Koo B.H., Choi H., Kim D.U., Lee C.G. Structural and electrical properties of Mg₂TiO₄. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2009. **117** (1365): 689.
 33. Hohl H., Kloc C., Bucher E. Electrical and Magnetic Properties of Spinel Solid Solutions Mg_{2-x}Ti_{1+x}O₄; 0 ≤ x ≤ 1. *J. Solid State Chem.* 1996. **125** (2): 216.
 34. Huang C.L., Ho C.E. Microwave dielectric properties of (Mg_{1-x}Ni_x)₂TiO₄ (x = 0.02-0.1) ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2010. **7** (s1): E163.
 35. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous'ko A.V. Synthesis and the impedance analyses of a ferroelectric-semiconductors on a basis (1-x)BaTiO_{3-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2011. **77** (5): 23. [in Russian].
 36. ISO 22309:2011. Microbeam analysis – Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry

- (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above. (Geneva: International Organization for Standardization, 2011). <https://www.iso.org/standard/57850.html>
37. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O., Bohnke O., Bohnke C., Le Berre F., Fourquet J.-L. Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions. *Chem. Mater.* 2004. **16** (3): 407.
38. Lineva B.A., Kobylanskaya S.D., Kovalenko L.L., V'yunov O.I., Belous A.G. Effect of impurities on the electrical properties of the defect perovskite $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$. *Inorg. Mater.* 2017. **53** (3): 326.
39. Herrero C.P., Varez A., Rivera A., Santamaria J., Leon C., V'yunov O., Belous A.G., Sanz J. Influence of Vacancy Ordering on the Percolative Behavior of $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_{3y}\text{La}_{2/3-y}\text{TiO}_3$ Perovskites. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109** (8): 3262.
40. Kazakevicius E., Kezonis A., Salkus T., Orliukas A. F., V'yunov O. I., Kovalenko L. L., Belous A. G. Some aspects of charge transport in $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.25$) ceramics. *Funct. Mater. Lett.* 2015. **8** (06): 1550076.

Надійшла 19.12.2017

УДК 541.118.123.7

В.Э.Сокольский^{1*}, О.С.Роик¹, В.П.Казимиров¹, Е.И.Бершудский²

О СТРОЕНИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ (ч. 2)

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
Киев, ул. Академика Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина

* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Исследованы оксидные материалы, используемые в металлургии, сварке, производстве огнеупоров и других промышленно важных областях. Показано, что строение расплавленных оксидных материалов близко к строению коллоидных систем и некоторых наноматериалов. Для данных систем и жидкости наблюдается явное подобие терминов и понятий, что позволяет применять эти термины при анализе и интерпретации строения жидкости. Полученные результаты можно использовать для усовершенствования теории жидкого состояния. Жидкость рассматривается не как однородная система, а совокупность уплотненных нанобразований, распределенных в разупорядоченной квазигазовой матрице.

К л ю ч е в ы е с л о в а: жидкое состояние, наночастица, коллоидная частица, оксидный расплав, квазигазовая матрица, мицелла, кластер.

ВВЕДЕНИЕ. Некоторые модели строения сложных оксидных расплавов были рассмотрены нами в ч. 1. Основная идея этих моделей — представлять расплав не однородной разупорядоченной массой атомов, ионов, молекул и надмолекулярных образований, а с использованием модели дискретных уплотненных нанобразований, распределенных в разупорядоченном квазигазовом непрерывном пространстве (матрице). Предполагается, что дискретные нанобразования могут быть двух типов. К первому относятся построенные по принципу шаровой плотной упаковки атомов (типично жидкостной тип), в котором верхние слои кислородных атомов расширяются (по сравнению с нижними), позволяя разместить в них катионы, превышающие по размеру катионы, расположенные ближе к центру. Упаковка является сферически симметричной. Вторым типом — кислородные образования, построенные по принципу кристаллических упаковок или кластеров, не имеющих пространственной периодичности кристаллических решеток. Такие упаковки не всегда способствуют заселению тетра- и октапустот атомами любого сорта и размера.

Известно, что дифракционная картина от некристаллических конденсированных веществ существенно отличается от поликристаллической дифракционной. Первая имеет непрерывный профиль с высоким первым максимумом и с затухающими последующими. Вторая (кристаллическая) состоит из набора дискретных максимумов, интенсивность и местоположение которых зависит от типа симметрии кристалла и рассеивающей способности атомов [1].

Ранее нами была представлена модель расплава на основе полученных нами результатов и имеющихся литературных данных (ч. 1). Дискретно-матричная модель, которая там рассматривается, основана на сферически симметричных наночастичках, расположенных в матрице непрерывного квазигазового пространства. Представления о строении жидкости стали появляться много лет назад, но развитие теории расплавленного состояния в последние десятилетия несколько приостановилось. Тем не менее прогресс в науке о наноматериалах и подобие наночастиц в расплавах и функциональных нанокомпозитах дают возможность значительно расширить теоретическую базу не то-

© В.Э.Сокольский, О.С.Роик, В.П.Казимиров, Е.И.Бершудский, 2018

лько для жидкого состояния вообще но и для оксидных расплавов в частности.

Внедрение нанокластеров в устойчивую матрицу позволяет стабилизировать нанофазу, избежать агрегации и защитить от внешних воздействий [2]. Такую же роль для уплотненной наночастицки расплава может играть непрерывная разреженная квазигазовая матрица, то есть наночастичка будет стабилизироваться при непрерывном диффузном обмене с квазигазовой средой и менять свои размеры в зависимости от внешних воздействий (температуры и давления). Важным моментом стабилизации частицки является образование вокруг нее различных нейтрализующих слоев, которые должны сделать наночастичку в целом электронейтральной. В частности, при образовании кислородной основы с катионами внутри частицка будет иметь отрицательный поверхностный заряд. Это создаст предпосылки для формирования вокруг анионной основы слоя катионов, который и далее будет окружен анионным слоем и т.д., пока весь комплекс не станет электронейтральным [3]. Образование двойного электрического слоя возможно в результате избирательной адсорбции ионов, если имеется среда, содержащая такие ионы, в данном случае это квазигазовое пространство.

Понимание процессов, формирующих атомное расположение в расплаве, может существенно повысить информативность дифракционных методов. Таким образом, в работах [1–3] сделана попытка обобщить взгляды на строение оксидных расплавов, которые формировались на протяжении более 40 лет. Поскольку, по нашему мнению, существует заметная параллель между жидкостным строением и наночастичками, мы попытались построить модель жидкости (расплава) на основе представлений о наноматериалах.

Дифракция в жидкости, основные проблемы. Несмотря на то, что, согласно [1, 4] жидкость имеет сходство с кристаллом, плавление приводит к существенному изменению дифракционной картины. В большинстве случаев после плавления (если не происходят существенные структурные перестройки), дискретные дифракционные максимумы, соответствующие условиям

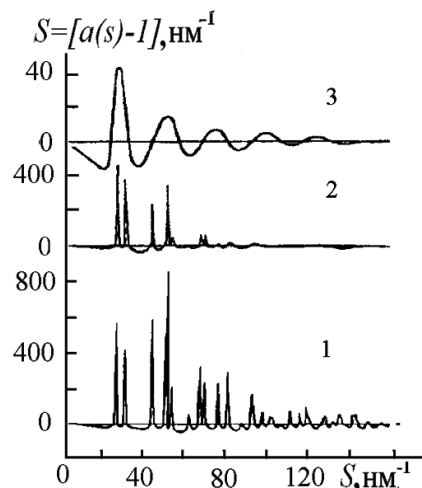


Рис. 1. Интерференционные кривые для образцов твердого (1 — 25 °С; 2 — 655 °С) и жидкого (3 — 665 °С) алюминия [1].

Вульфа–Бреггов, расширяются и существенно уменьшаются по высоте. На рис. 1 представлены дифракционные картины для жидкого (665 °С) алюминия и дифрактограммы его кристаллических аналогов при 655 °С (вблизи температуры плавления) и при комнатной температуре (25 °С). Дискретная дифракционная картина для кристаллического образца сменяется непрерывной плавной кривой, где уширенные максимумы постепенно затухают и приближаются к уровню фона при больших значениях вектора рассеяния (рис. 1, при 665 °С). Хотя дифрактограммы сделаны для чистого алюминия, принципиально изменение их вида такое же, как для оксидных расплавов. Набор кристаллических пиков (в их характеристику входит местоположение и высота или площадь пика) для большинства твердых тел однозначно соответствует определенной кристаллической решетке, где атомы имеют установленные координаты. Расчеты же по кривой интенсивности для жидкостной картины (рис. 2, а) приводят к кривым радиального распределения атомов, которые соответствуют колебаниям кривой средней атомной плотности на незначительных расстояниях от атома, выбранного в качестве центрального (рис. 2, б). На рисунке черным цветом выделен вклад расстояния Mn–O ($R_{\text{Mn-O}} \approx 0.200$ нм), которое значительно меньше $R_{\text{Mn-O}} = 0.220$ – 0.226 нм (значение расстояния $R_{\text{Mn-O}}$ в крис-

таллах). Это свидетельствует о том, что на микрочастицы расплава действуют значительные силы сжатия (см. ниже), а катионы Mn^{2+} могут переходить из высокоспинового состояния в низкоспиновое со значительным уменьшением его ионного радиуса под действием силовых полей окружающих ионов. Максимальное количество низкоспиновых ионов марганца в области составов 66.7 % мол. MnO (Mn_2SiO_4) [5, 9].

Таким образом, при переходе из твердого кристаллического состояния в жидкое набор кристаллических структурных параметров, который позволяет однозначно описать структуру твердого вещества, сменяется малоинформативной и неоднозначно трактуемой кривой распределения средней плотности рассеивающих частиц. Однако замечено [5], что EXAFS-спектры твердых и жидких веществ вблизи температуры плавления могут изменяться. Например, на рис. 3 показаны EXAFS-спектры кристаллических и расплавленных Ag и Ge. Интенсивность осцилляций для Ag изменяется незначительно, вследствие подобия ближнего окружения атомов в твердой (ГЦК-структура) и жидкой фазах. Однако, если плавление вещества сопровождается радикальным изменением ближнего окруже-

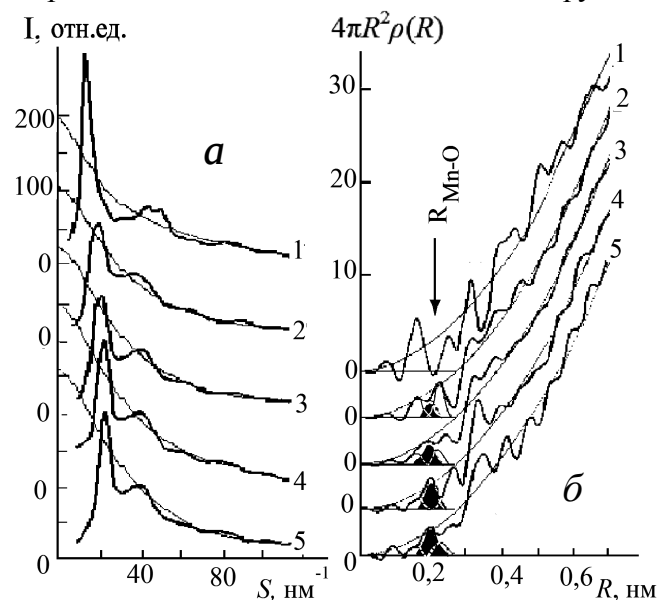


Рис. 2. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения атомов (б) для расплавов системы $MnO-SiO_2$: 1 — 0.0; 2 — 50.0; 3 — 66.7; 4 — 71.2 % мол. MnO [5].

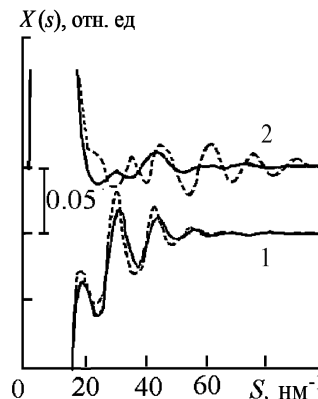


Рис. 3. EXAFS спектры кристаллического (штриховые линии) и жидкого (сплошные) Ag (1) и Ge (2) вблизи температуры плавления [1].

ния, как в германии, то EXAFS-спектры в твердом и жидком состоянии сильно различаются (рис. 3, кривая 2) [1, 6].

В современных производственных процессах огромное количество продукции получают из жидкой фазы. Процессы, которые в ней происходят, существенно влияют на конечный продукт, если информативность высокотемпературных исследований для жидкофазных процессов мала и абсолютно не совместима с исследованиями в твердых веществах при низких температурах и даже в газообразных — при высоких. По-видимому, это связано с тем, что строение твердых веществ идеализируется с позиций полного упорядочения, газообразных — с позиций полного беспорядка, а понятия идеальной жидкости с точки зрения структуры вообще не существует.

Повышение уровня знаний для расплавленного состояния однозначно связано с разработкой новых и усовершенствованием существующих моделей жидкого состояния. В ч. 1 нами предложена разработанная ранее модель строения вещества в некристаллическом конденсированном состоянии для многокомпонентных оксидных расплавов на основе дискретных наночастиц, которые располагаются в непрерывной матрице разряженного (квазигазового) пространства. Были рассмотрены две разновидности такой модели на основе дискретных наночастиц кристаллического или кластерного типа, а также на основе сферических частиц жидкостного типа, аналогов которым в кристалличе-

ском теле нет. Далее рассмотрены некоторые положения и соображения, которые заимствованы из коллоидной и нанохимии и, на наш взгляд, могут существенно продвинуть наши знания в области жидкого состояния.

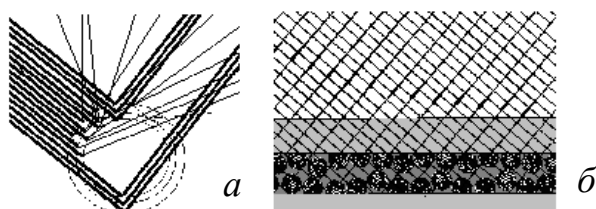


Рис. 4. Дифракция рентгеновских лучей от сферической наночастицы (а) и отражение рентгеновских лучей от эффективного отражающего слоя, состоящего из сферических наночастиц (мицелл) (б).

На рис. 4, а показана дифракция от некристаллической сферической частицы. Следует обратить внимание на тот факт, что практически все частицы, которые освещены рентгеновским пучком, приблизительно одинаково отражают падающий пучок и это должно привести к устойчивой дифракционной жидкостной картине (рис. 2, а). Дифракция наблюдается от сферически симметричных частиц, то есть от сфер, которые составлены катионами и анионами. Каждая сферическая частица должна давать одинаковый вклад в рассеяние при определенных углах. Причем не обязательно должен выполняться основной принцип порошковой рентгенографии, достаточно чтобы только несколько частиц из огромного количества были сориентированы к рентгеновскому пучку определенной плоскостью. Подобное можно наблюдать при рассеянии на квазикристаллических кластерах, которые образовались после ликвидации дальнего порядка, поскольку они близки к сферическим нанопакетам. На рис. 4, б показана дифракция от эффективного отражающего слоя, состоящего из сферически симметричных частиц. Отраженных лучей здесь значительно меньше, чем падающих, хотя суммарная интенсивность отраженного пучка должна быть значительной.

При рентгеновской дифракции от расплавов, где дискретным образованием выступает нанокристалл неправильной формы, диф-

ракционная картина будет существенно иная. Во-первых, из-за неправильной формы, во-вторых, его поверхностные слои будут значительно и не однообразно подвергнуты силам поверхностного натяжения, что существенно искажает дифракционную картину. В третьих, отсутствие сферической симметрии и различная ориентация квазиплоскостей частиц относительно освещенной рентгеновскими лучами поверхности приведет к непредсказуемому изменению интенсивности дифракционных пиков. Мы столкнулись с подобным явлением при исследовании расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками диоксида титана [7].

Наши ранние представления о строении оксидных расплавов опубликованы в работах [5, 8–10]. Представления других исследователей, касающиеся рассматриваемой проблемы, опубликованы в работах [11–15].

Коллоидные и наночастичные системы: подобие и различие. Поскольку в этой части речь идет о наноразмерных частицах, которые занимают часть объема квазигазовой матрицы в расплаве, то к такому макрообъекту (расплав в целом) можно применить некоторые рассуждения, свойственные наноматериалам и коллоидным системам. Явные успехи в этих областях знаний и их близость к расплавленному состоянию помогут более детально представить строение жидкости.

Только в конце XX века появилось понимание того, что наноразмерный интервал строения материи имеет свои особенности и на этом уровне вещество обладает иными свойствами, которые не проявляются в макрообъеме. Это связано с тем, что переход к наносостоянию вещества при уменьшении размера частиц сопровождается увеличением доли атомов, расположенных на их поверхности, и поверхностный вклад в свойства объекта становится существенным, а вклад атомов из объема уменьшается. Деление атомов на поверхностные и объемные вызвано тем, что силы, которые действуют на объемные и поверхностные атомы, неадекватны (рис. 5) и не скомпенсированы на поверхности. Поэтому атомы на поверхности находятся в особых условиях и их свойства отличаются

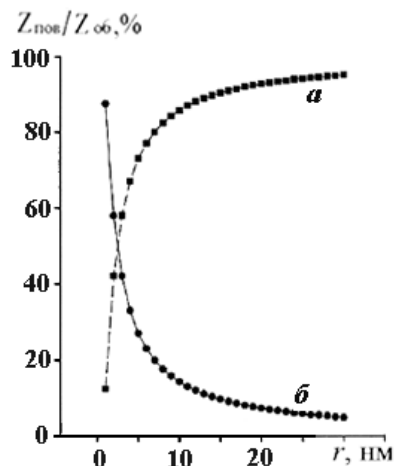


Рис. 5. Отношение числа атомов, составляющих объем $Z_{об}$ и поверхность $Z_{пов}$ нанокластера, в зависимости от размера r последнего [16].

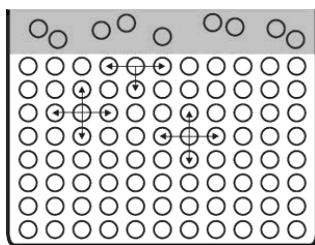


Рис. 6. Асимметрия поверхностных сил (частицы в жидкости одинаково взаимодействуют с другими частицами жидкости, а взаимодействия поверхностных частиц с газовыми, которые находятся над поверхностью, относительно малы и менее часты).

ся от свойств этих же атомов в объеме [16]. При размерах атомных агрегатов 1–100 нм поверхностные явления играют большую роль, чем атомы в объеме частицы. Вообще при этом надо учитывать индукционный эффект [17], который заключается в перемещении заряда (в данном случае по слоям) при изменении характера связи на одном из его концов (в данном случае на поверхности). Таким образом, поверхностный заряд скажется на нескольких атомных слоях, близких к поверхности. Не исключено, что при малом числе слоев в наногруппировке силу поверхностного заряда испытают все ее атомные слои.

Нужно иметь в виду, что вблизи поверхности и в объеме расплава свойства (это особенно касается дифракционных методов) должны разительно отличаться (ч. 1). Поэтому измере-

ние должно проводиться на достаточном удалении от поверхности расплава, поскольку частицы, расположенные в поверхностном слое и в объеме, неадекватны из-за асимметрии поверхностных сил (рис. 6).

Другой причиной изменения свойств является то, что на этом размерном уровне начинает проявляться действие законов квантовой механики, то есть уровень наноразмеров — это уровень перехода классической механики к механике квантовой. А, как хорошо известно, самое непредсказуемое — это именно переходные состояния и “маленькая кучка атомов” по свойствам совсем не похожа ни на массу атомов, ни на отдельный атом [16]. Шкала “наноразмеров” — это особая область, отличная от области существования макрочастиц, сплошных сред или отдельных атомов. Следует отметить, что шкала “наноразмеров” совпадает с размерами коллоидных систем, когда рассматривается зависимость удельной поверхности коллоидных частиц от их размера (рис. 7). Как видно из рисунка, переход от одного к другому типу систем непрерывный и описывается кривой, близкой к равносторонней гиперболе. Слева кривая обрывается в области, в которой коллоидные частицы достигают размеров молекул и где трудно говорить об удельной поверхности частицы. Переход к микрогетерогенным и грубодисперсным системам равносильен переходу от наночастиц к макрочастицам.

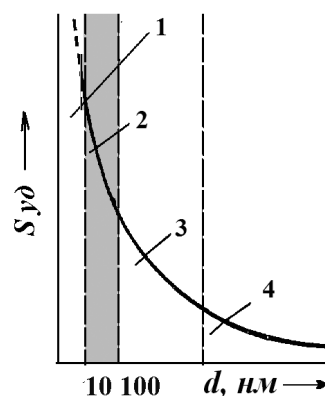


Рис. 7. Зависимость удельной поверхности системы от размера ее частиц [3, 16]. 1 — молекулярно-дисперсные системы; 2 — коллоидные системы, область наноразмеров (выделено серым цветом); 3 — микрогетерогенные системы; 4 — грубодисперсные системы.

В последнее десятилетие двадцатого века, с развитием нанотехнологии и усовершенствованием методов синтеза и стабилизации наночастиц, стал использоваться термин “нанокластер”, который объединяет в одну группу молекулярные, газовые безлигандные, коллоидные, матричные и твердотельные нанокластеры [2]. Кластеры, не требующие стабилизации лигандами (безлигандные или свободные) бывают как металлические, так и неметаллические. Например, в природе обнаружили метастабильные нанокластеры золота.

С коллоидными системами человечество имело дело с незапамятных времен, однако их детальное изучение началось сравнительно недавно. Сначала коллоидная химия была частью физической химии, несколько позднее сформировалась как отдельная наука и оказала большое влияние на развитие современной науки и техники. В последнее время в коллоидной химии так же, как и в науке о наночастицах, оперируют понятием кластер. Кластеры образуются в результате химических реакций в растворах, и в жидкой фазе они сорбируют на своей поверхности молекулы растворителя, образуя с ними прочные сольватные комплексы. Типичными представителями коллоидных кластеров могут быть оксиды кремния, железа и других металлов.

Таким образом, прослеживается определенная аналогия между коллоидными системами, наноматериалами и веществом в жидком состоянии, если жидкость рассматривать как микрогетерогенную систему. Подобие этих систем можно объединить следующими положениями.

– Наноразмеры, размеры коллоидных частиц и дискретные размеры частиц жидкости полностью совпадают с размерами наночастиц и лежат в области, которая превышает размеры молекул, с одной стороны, а с другой, ограничена наличием достаточно большой и всегда положительной поверхностной энергией.

– Всем этим трем системам присуща микрогетерогенность, то есть возможность жидкостных и коллоидных частиц существовать в матрице квазигазового или жидкостного пространства (раствора). В обычных условиях металлические или оксидные нанокластеры с диамет-

ром менее 300 Å неустойчивы, однако стабильность можно повысить, покрывая их полимерами или вводя в инертную матрицу (так называемая матричная изоляция).

– Значительная удельная поверхность дискретных частиц на границе с окружающей (матричной) средой придает всем трем системам уникальные свойства.

– Свойства всех трех систем существенно зависят от их дисперсности.

– Необходимо отметить роль матричной среды, без которой наночастицы рассматриваемых систем не могли бы существовать. Например, наночастичка должна колебаться (в зависимости от температуры) в потенциальной яме, где ее силы притяжения и отталкивания взаимно уравновешиваются. Таким образом можно избежать агрегации и возможного распада частичек при столкновении.

Коллоидные системы могут быть газообразными, жидкостными (наиболее изучены) и твердыми. Их свойства могут проявлять как системы, встречающиеся в природе, так и полученные в лаборатории. По мнению С.С.Воюцкого, правильнее говорить о коллоидном состоянии вещества, где отдельные частицы — не молекулы, а агрегаты, состоящие из множества молекул [3]. Еще при зарождении коллоидной химии отмечалось [3], что коллоидными системами могут служить жидкости, в которых молекулы могут образовывать достаточно большие (коллоидные) комплексы. Этот факт подтверждает наши предположения о строении расплава на основе дискретных частиц и непрерывной матрицы.

Поскольку, по нашей модели, в жидкости наночастички находятся в разреженной (квазигазовой) среде, то интенсивность рентгеновского рассеяния будет состоять из суммы дифракционных картин, полученных от когерентного рассеяния на наночастичках, когерентного рассеяния на разупорядоченных атомах матричной среды и паразитных видов рассеяния, которые непосредственно не связаны с физико-химической сутью образца. Очевидно, что интенсивность рассеяния на наночастичках будет значительно превышать интенсивность дифракции от неупорядоченной матрицы, даже если число

атомов в квазигазовой матрице будет меньше, чем в матрице. Однако интенсивность рассеяния от наночастичек разного типа неоднозначна. Так, сферически симметричные наночастички типа мицелл и близкие к ним по строению нанокластеры имеют максимальную интенсивность рассеяния, а наночастички по типу кристаллов — минимальную. Минимальная интенсивность рассеяния от нанокристаллов обусловлена тем, что только незначительная их часть ориентирована согласно условию Вульфа–Бреггов. Более высокую интенсивность от нанокристаллов этого типа следует ожидать от сферически симметричных наночастичек.

Особо следует остановиться на паразитных видах рассеяния, которое, в свою очередь, может суммироваться из различных составляющих, к их числу относятся: шум установки и космический фон, рентгеновское излучение от первичного пучка, двойное брегговское рассеяние, комптоновское рассеяние и т.д. Комтоновское и двойное брегговское рассеяние можно исключить путем расчета, но при этом необходимо пронормировать экспериментальную кривую к электронным единицам. Остальные паразитные компоненты можно вычистить, проводя дополнительные эксперименты. Эти составляющие имеют незначительную интенсивность, ими часто пренебрегают или минимизируют экспериментальными методами [18, 19].

Поскольку жидкость вблизи температуры плавления не является гомогенной и основными объектами рассеяния являются уплотненные наночастички, то возникает вопрос о размерах таких частиц и областях их существования. Мы считаем, что область их существования по своим значениям такая же, как для классических нано- и коллоидных частиц (1–30 нм).

Для несимметричных по форме кристаллоподобных наночастиц, согласно современной физике, размерный фактор d может быть разным в трех направлениях [2]. Если d достигает наноразмеров в одном каком-либо направлении, считают, что при $d \leq d^*$ (d^* — критический размер) в одном или двух направлениях в наночастичках наблюдается размерный (квантово-размерный) эффект в одном или двух измерениях. Строго говоря, такая наночастичка не

является больше трехмерной и ее размерность может быть понижена до двух или одного. По нашему мнению, для жидкостей снижение размерности наночастички до двух маловероятно, а до одного вообще не имеет смысла. Скорее всего, в жидкости наночастичка должна иметь размерность 3 и быть сферически симметричной. Важно отметить, что наночастицы расплава находятся в диффузном взаимодействии с атомами разупорядоченной матрицы, постоянно обмениваясь с ней атомами, ионами и т.д. При определенной температуре и давлении (после достижения равновесия) число частиц, покидающих плотное нанообразование, будет равно числу частиц, которые поступают в него из матрицы. При этом, согласно выражению (1) в ч. 1, наночастица является устойчивой при минимуме свободной энергии, а значение d^* в этом случае является размерным фактором устойчивого образования. Очевидно, что в интервале температур кипение-плавление d^* может изменяться, уменьшаясь с ростом температуры. Очевидно, что d^* также зависит от давления.

Критический размер d^* может существенно варьироваться в зависимости от того, какое из свойств мы измеряли в нашем эксперименте. Или, говоря иными словами, какая из критических размерных характеристик физических явлений определяет данное свойство (свободный пробег электронов, фононов, длина волны де Бройля, длина диффузии, глубина проникновения внешнего электромагнитного поля или акустических волн и пр.). Таким образом, “нанообъект” (“наноструктура”, “наночастица”) — это просто другой вариант термина “квантово-размерная структура”. Подобные рассуждения для наночастички можно применить для жидкостной плотноупакованной частицы или для коллоидной частицы [3].

На рис. 5, а ч. 1 показаны нанокластеры, которые построены атомами, численно равными магическим числам 13, 55, 309, 561 и 1445. Согласно рисунку, они построены из однотипных атомов и характерны для одноатомных веществ. Внутри такой плотной упаковки расположены полости (на один атом приходятся две тетраэдрические и одна октаэдрическая полости). В этих полостях можно расположить более

мелкие катионы разных сортов. В плотной кислородной упаковке для бинарной оксидной системы пустоты частично заселены катионами, часть занимает тетраэдрические полости (Si^{4+} , Al^{3+}), а остальная часть — октаэдрические (Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}). В такую плотную кислородную упаковку могут внедриться и катионы других сортов, если они поместятся в какую-нибудь из полостей, а по степени окисления и размерам будут подобны.

Однако упаковка типа жидкостного нанокластера не может подходить ко всем типам катионов, которые присутствуют в расплаве. Для этой цели наиболее подходящей моделью является наногруппировка атомов, где такой кластер занимает ее центр. Далее при каком-то критическом размерном значении кластера изменение его размеров прекращается. Поскольку кластер имеет избыточный поверхностный заряд, атомы поверхности будут по-разному взаимодействовать с атомами объема и квазигазового пространства. Произойдет смещение электронных оболочек атомов во внутрь кластера, а поверхностный заряд компенсируется образованием вокруг кластера чередующихся катион-анионных слоев. Формируют такие слои катионы с малой силой поля и с большим ионным радиусом (Ca^{2+} , Ba^{2+}). В целом образующийся комплекс, называемый в коллоидной химии мицеллой, остается электронейтральным. Частицы со сферическими кислородными слоями, описанные в ч. 1, могут содержать катионы всех сортов, которые имеются в расплаве, и располагаться в различных сферических слоях, где размеры тетра- и октаполостей возрастают от центра к периферии.

По нашему мнению, анионные слои формируются анионами одного сорта, находящимися в большинстве, а анионы, присутствующие в незначительных количествах, насыщают квазигазовую матрицу, что обеспечивает устойчивость группировки. При многолетних исследованиях расплавов сварочных флюсов мы пришли к выводу, что в расплавах формируются сферически симметричные наногруппировки на основе кластеров (см. ч. 1) плотной кислородной упаковки с катионами внутри. Пустоты плотной упаковки заняты катионами любого сорта.

Присутствующий в сварочных флюсах CaF_2 не участвует в формировании плотноупакованных образований, анионы фтора совместно с основной частью катионов кальция насыщают квазигазовую матрицу, а если катионы кальция и заселяют пустоты плотной кислородной упаковки, то только в виде оксида [8–10].

В кластерных упаковках и катион-анионных слоях вокруг него размер катионных полостей может увеличиваться от центра к периферии (образуется расширенная плотная кислородная упаковка [5, 9, 10]), что способствует заполнению пустот катионами любых сортов.

Можно предположить, что расположенные в центрах наночастиц нанокластеры при приближении к температуре кристаллизации могут выступать, как центры кристаллизации, вплоть до полной кристаллизации всей массы расплава.

В своих более ранних работах мы придерживались терминов и понятий, принятых в коллоидной химии для описания процессов, происходящих в оксидных расплавах. Однако с появлением нанотехнологий и соответственной науки пришли к тому, что используем “нанотермины” и “нанопредставления”, принятые в современной науке. “Нанотермины” более понятны для физиков, однако и химики их понимают и часто используют. Но, на наш взгляд, иногда различие между сутью явлений в представлениях коллоидной химии (науки о нанобъектах) и в представлениях о строении жидкостей прослеживается такая аналогия, словно речь идет об одном и том же, но выражено это явление различными терминами и понятиями. Еще раз отметим, что размерные границы коллоидных частиц совпадают с областью существования не только наночастиц, но и дискретных уплотненных наногруппировок в расплавах. Следует отметить общее для всех типов систем свойство — существенную роль поверхностных явлений, возникающих на границе наночастичка—матричная среда.

На рис. 8 представлена структура быстро затвердевшего аморфного сплава $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$. В аморфной матрице с распределены кристаллические наночастицы а, b и d со средним размером 5–10 нм; b, c и дифрактограммы с участков, принадлежащих соответ-

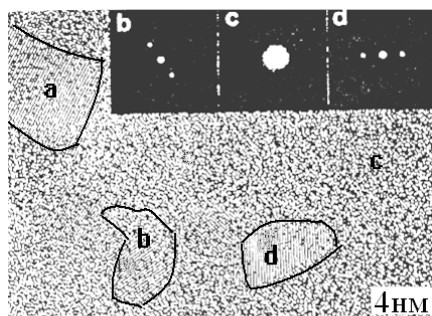


Рис. 8. Структура быстро затвердевшего аморфного сплава $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$ и дифрактограммы с участков b, c, d.

ственным областям b, c и d. Вообще синтез кристаллических наночастиц в матрицах представляет особый интерес, поскольку является одним из возможных методов получения матричных нанокристаллов (рис. 8). Этот метод основан на кристаллизации (а скорее всего, они уже были нанокристаллами в жидкой матрице) в быстро затвердевающих аморфных сплавах (фаза c). При этом образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в аморфной фазе кристаллические наночастицы. Вполне возможно, что в жидком состоянии аморфной фазы уже существовали нанокристаллы, а строение такого расплава ничем не отличалось от дискретно-матричного строения расплава, о котором шла речь выше.

ВЫВОДЫ. Предложена модель строения расплава, основанная на уплотненных наноразмерных группировках, которые располагаются в разупорядоченной квазигазовой непрерывной среде (матрице). Для устойчивого существования наночастицы в расплаве, уменьшения ее склонности к агрегации или деструкции существенную стабилизирующую роль должна играть квазигазовая матрица. В матрицу могут входить атомы, молекулы и надмолекулярные частицы более крупного размера, по различным причинам не вписывающиеся в основные наоагрегаты. Историческими аналогами предложенной модели являются коллоидные мицеллы и наночастицы.

Уплотненные нанообразования все время взаимодействуют с разупорядоченной матрицей и находятся с ней в непрерывном диффузном равновесии. Для описания свойств распла-

ва в целом предлагаются термины, которые используются в нанохимии. Термины коллоидной химии имеют, по сути, существенное сходство с терминами нанохимии, но являются устаревшими на сегодняшний день. Форма и размеры уплотненных наночастиц расплава могут существенно различаться. Наиболее устойчивой формой могут быть сферически симметричные частицы.

ПРО БУДОВУ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ (ч. 2).

В.Е.Сокольський^{1*}, О.С.Роїк¹, В.П.Казіміров¹, Е.Й.Бершудський²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н.Францевича НАН України, вул. Академіка Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна
* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Досліджено оксидні матеріали, які використовуються в металургії, зварюванні, виробництві вогнетривів та інших промислово важливих областях. Показано, що будова розплавлених оксидних матеріалів близька до будови колоїдних систем і деяких наноматеріалів. Для даних систем і рідини спостерігається явна подібність термінів і понять, що дає можливість використовувати ці терміни при аналізі та інтерпретації будови рідини. Крім цього, отримані наукові результати можна використовувати для удосконалення теорії рідкого стану. Рідина розглядається не як гомогенна система, а сукупність ущільнених наноутворень, розподілених в розупорядкованій квазигазовій матриці.

К л ю ч о в і с л о в а: рідкий стан, наночастка, колоїдна частка, оксидний розплав, квазигазова матриця, міцела, кластер.

ABOUT THE STRUCTURE OF COMPLEX OXIDE MELTS (Pt 2)

V.E.Sokol'skii^{1*}, O.S.Roik¹, V.P.Kazimirov¹, E.Y.Bershudsky²

¹Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Vladimirska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

²I.N.Frantsevich Institute of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, 3 Academic Krzhizhanovsky Str., Kiev, 03680, Ukraine
* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

The liquid state plays a very important role for the processes of metallurgy, welding, glass production, etc. This work is the result of a forty-year study of the structure of metallic and oxide melts by X-rays diffraction method from the free surface of a molten sample. Some details of this study are examined in the article by V.E.Sokolsky, O.S.Roik, V.P.Kazimirov, E.I.Bershudski. About the structure of complex oxide melts (part The object of the study are oxide melts, which work in a liquid state (metallurgical and welding slags) or from which various industrial products can be created after melting and cooling to a solid state. The structure of molten oxide materials is very close to the structure of colloidal systems (micelles in the intermicidal liquid), densified nanoclusters and melts. A clear similarity of terms and concepts is observed for these systems and fluids, which makes it possible to use these terms for the analyses and interpretations the structure of liquids. In addition, the scientific results obtained can be used to improve the theory of the liquid state. In this paper, liquid is considered not as a homogeneous system, but as condensed nano-formations distribution in a disordered quasi-gas matrix. According to our ideas, the shape and dimensions of the compacted melt nanoparticles can vary significantly. However, the most stable form can be spherically symmetric nanoclusters. Clusters are located in potential wells created by the force fields of neighboring clusters. Most likely, similar in size, evenly fill the space. Such a representation of the oxide melt structure will make it possible to calculate some of the thermodynamic, statistical, and physicochemical characteristics of the oxide melt.

К е у w o r d s: liquid state, nanoparticle, colloidal systems, oxide melt, quasigas matrix, micelle, cluster.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. -Екатеринбург: УРО РАН, 2003.
2. Напольский К.С., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Методические материалы. Кластеры и наноструктуры. -М.: Изд-во МГУ, 2007.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1964.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -Л.: Наука, 1975.
5. Шпак А.П., Сокольский В.Э., Казимиров В.П. и др. Структурные особенности расплавов оксидных систем. -Киев: Академперіодика, 2003.
6. Filloponi A. Short-range order in liquid matter probed by hightemperature X-ray absorption measurements // J. Phys. Condens. Matter. -1996. -8. -P. 9335-9339.

7. Сокольский В.Э., Прутков Д.В., Бусько В.М. и др. Закономерности жидкофазного синтеза муллита // Огнеупоры и техническая керамика. -2017. -8, № 7. -С. 11-17.
8. Сокольский В.Э., Шовский В.А., Казимиров В.П. и др. Применение рентгенографического анализа для исследования сварочных флюсов // Изв. вузов. Черная металлургия. -1991. -№ 5. -С. 3-6.
9. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.H., Lisnyak V.V. et al. Welding Fluxes: Structural and Physicochemical Aspects of Slag Melts. -Kyiv: PPC "The University of Kyiv", 2015.
10. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.H., Lisnyak V.V. et al. Practical Application of X-Ray Analysis to the Study of Welding Fluxes at High Temperatures // Adv. Materials Science Res. -2015. -20. -P. 95-128.
11. Езиков В.И., Шелудько М.А., Чукмарев С.К. и др. Высокотемпературное центрифугирование оксидных расплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. -1986. -3. -С. 4-9.
12. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. -Екатеринбург: УРО РАН, 1999.
13. Брук Л.Б., Топорищев Г.А. О связи физико-химических свойств с полимерной структурой силикатных расплавов // Исследование структуры магматических расплавов. -Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР. -С. 16-20.
14. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. О наноструктуре неупорядоченных систем // Успехи физ. наук. -1993. -163, № 5. -С. 119-124.
15. Полухин В.А., Ригмант Л.К., Потемкина Е.В. Изомеральные структуры наноразмерных систем и ближний порядок неупорядоченных состояний металлов, Si и C // Тр. X Рос. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". -Челябинск: Изд-во ЮурГУ, 2001.
16. Пиотровский Л.Б., Кац Е.А. "Нанотехнология", "нанонаука" и "нанообъекты": что значит "нано" // Экология и жизнь. - 2012. -№ 8. -С. 7-13.
17. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Парай-Кошиц Е.А. и др. Явление ликвации в стеклах. -Л.: Наука, Ленингр. отд., 1974.
18. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. -М.: Физматгиз, 1963.
19. Авдюхина В.М., Дембравжастан Б., Зубенко В.В. Рентгенография. Спецпрактикум. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.

REFERENCES

1. Pastukhov E.A., Vatolin N.A., Lisin V.L., Denisov V.M., Kachin S.V. *Diffraction studies of a structure of high-temperature melts*. (Ekaterinburg: URO RAS, 2003). [in Russian].

2. Napol'skiy K.S., Lukashin A.V., Eliseev A.A. Methodical materials. Clusters and nanostructures. (Moscow: Moscow State University, 2007). [in Russian].
3. Voyutskiy S.S. Course of colloid chemistry. (Moscow: Chemistry, 1964). [in Russian].
4. Frenkel Ya.I. Kinetic theory of liquids. (Leningrad: Science, 1975). [in Russian].
5. Shpak A.P., Sokol'skii V.E., Kazimirov V.P., Smyk S.Yu., Kunitsky Yu.A. Structural features of melts of oxide systems. (Kiev: Academperiodic, 2003). [in Russian].
6. Filloponi A. Short-range order in liquid matter probes by high-temperature X-ray absorption measurements. *J. Phys. Condens. Matter*. 1996. **8**: 9335.
7. Sokol'skii V.E., Prutskov D.V., Busko V.M., Kazimirov V.P., Roik A.S. Regularities of liquid-phase synthesis of mullite. *Refractories and technical ceramics*. 2017. **8** (7): 11. [in Russian].
8. Sokol'skii V.E., Shovsky V.A., Kazimirov V.P., Galinich V.I. Application of X-ray analysis for investigation of welding fluxes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1991 (5): 3. [in Russian].
9. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.P., Lisnyak V.V., Roik O.S., Goncharov I.A., Galinich V.I. *Welding Fluxes: Structural and Physicochemical Aspects of Slag Melts*. (Kyiv: PPC. The University of Kyiv, 2015).
10. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.H., Lisnyak V.V., Roik O.S., Goncharov I.A., Galinich V.I. Practical Application of X-Ray Analysis to the Study of Welding Fluxes at High Temperatures. *Advanced in Materials Science Research*. 2015. **20**: 95.
11. Yezikov V.I., Sheludko M.A., Chukmarev S.K., Voznik V.S. High-temperature centrifugation of oxide melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1986. **3**: 4. [in Russian].
12. Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A., Bakhtvalov S.G., Pastukhov E.A. Structure and properties of molten oxides. (Ekaterinburg: URO RAS, 1999). [in Russian].
13. Brook L.B., Toporischev G.A. On the relationship of physical and chemical properties with the polymeric structure of silicate melts. *Investigation of the structure of igneous melts*. (Sverdlovsk: UDC of the USSR Academy of Sciences). [in Russian].
14. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. On the Nanostructure of Disordered Systems. *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*. 1993. **163** (5). 119. [in Russian].
15. Polukhin V.A., Rigmant L.K., Potemkina E.V. Isomer structures of nanoscale systems and short-range order of disordered states of metals, Si and C. Proceedings of the 10th Russian Conference. *Structure and properties of metallic and slag melts*. (Chelyabinsk: Publishing house SUSU, 2001). [in Russian].
16. Piotrovsky L.B., Katz E.A. "Nanotechnology", "nanoscience" and "nanoobjects": what does "nano" mean. *Ecology and life*. 2012 (8): 7. [in Russian].
17. Andreev N.S., Mazurin O.V., Paray-Kosits E.A., Roskova U.I., Filipovic B.N. The phenomenon of phase separation in glasses. (Leningrad: Science, Leningr. Dep., 1974). [in Russian].
18. Khaker D.M., Zevin L.S. X-ray diffractometry. (Moscow: Fizmatgiz, 1963). [in Russian].
19. Avdyukhina V.M., Dembravzhastan B., Zubenko V.V. *Radiography. Special Practice*. (Moscow: Publishing house of Moscow. University, 1986). [in Russian].

Поступила 15.01.2018

УДК 544.3:546.56'72'73'74'82'831'832

М.А.Турчанин*, П.Г.Агравал, А.А.Водопьянова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АМОРФООБРАЗУЮЩИХ ЖИДКИХ СПЛАВОВ

Донбасская государственная машиностроительная академия,
ул. Академическая, 72, Краматорск, 84313, Донецкая область, Украина

* e-mail: phch@dgma.donetsk.ua

Представлена база данных, описывающая в рамках CALPHAD-метода температурно-концентрационную зависимость термодинамических свойств аморфообразующих расплавов многокомпонентной системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. С ее использованием впервые рассчитаны термодинамические функции смешения трех-, четырех- и пятикомпонентных жидких сплавов системы Cu–Ni–Ti–Zr–Hf и термодинамические свойства эквиатомных пятикомпонентных жидких сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, а также оценены конфигурационная и избыточная составляющие энергии Гиббса смешения многокомпонентных эквиатомных расплавов переходных металлов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: термодинамические свойства жидких сплавов, сплавы на основе переходных металлов, CALPHAD-метод, модель идеального ассоциированного раствора, высокоэнтропийные сплавы, аморфные сплавы, высокоэнтропийные аморфные сплавы.

ВВЕДЕНИЕ. Новая концепция в разработке материалов и сплавов [1] предлагает в качестве альтернативы традиционным материалам, имеющим в основе один базовый компонент, эквиатомные многокомпонентные сплавы. В рамках данной концепции был предложен [1, 2] термин “высокоэнтропийные многокомпонентные сплавы” (ВЭС), изначально принятый для обозначения сплавов на основе нескольких главных компонентов (не менее пяти), смешанных в приблизительно равных пропорциях. Следует отметить, что корректность данного термина обсуждается научным сообществом [3, 4] в том плане, является ли энтропия смешения основным фактором, контролирующим стабильность фаз в ВЭС.

В последнее время данная тема получила новое развитие, связанное с получением эквиатомных аморфных ВЭС [5, 6], которые по своим свойствам превосходят аморфные сплавы на базе одного элемента и позволяют получать объемные аморфные изделия. Эти материалы получили название высокоэнтропийные аморфные сплавы (ВЭАС). Как металлические стекла они не имеют кристаллической струк-

туры, а как высокоэнтропийные сплавы имеют эквиатомный или близкий к нему состав.

Основным принципом разработки ВЭАС является смешение нескольких основных элементов с целью получения высоких значений конфигурационной составляющей энтропии смешения — “высокоэнтропийного” эффекта, а также эффекта беспорядка (“confusion principle”), обусловленного наличием большого количества элементов с разными атомными радиусами. В качестве основных для выбора систем и составов ВЭАС предлагаются критерии, включающие энтальпию и энтропию смешения сплава [5, 6].

Современные методы расчетной термодинамики разнообразны и являются достаточно мощным аппаратом в руках исследователей. Вместе с тем при решении обозначенных задач большинство авторов использует наиболее простую и доступную полуэмпирическую модель Миедемы, ограничиваясь расчетом некоторого “параметра регулярности” и используя его для расчета энтальпии смешения многокомпонентного сплава в рамках аддитивного приближения [7]. Рассчитанная подобным образом энтальпия смешения не зависит от температуры. Также мо-

дель Миедемы не учитывает избыточную энтропию смешения.

Альтернативным предложенному подходу является использование возможностей CALPHAD-метода, в рамках которого термодинамические свойства фаз параметризуются на основании совместной оптимизации экспериментальных данных об их термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системах [8]. Специальные полиномиальные модели CALPHAD-метода позволяют описывать энергию Гиббса смешения сплава, выделять в ней энтальпийную и энтропийную составляющие, а также корректно воспроизводить характер концентрационной и температурной зависимости свойств.

Тем не менее складывается ситуация, когда число полученных ВЭАС растет, область их практического применения расширяется, а термодинамические свойства расплавов, из которых они образуются, остаются не изученными.

В нашей работе представлена разработанная в рамках CALPHAD-метода база данных, описывающая термодинамические функции смешения расплавов многокомпонентной системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. С ее помощью проведен анализ термодинамических функций смешения расплавов трех-, четырех- и пятикомпонентных сплавов системы Cu–Ni–Ti–Zr–Hf и впервые рассчитаны и описаны термодинамические свойства широкого круга эквивалентных пятикомпонентных расплавов.

База данных для описания термодинамических свойств многокомпонентных аморфообразующих расплавов. В основу разработанной нами базы данных для моделирования термодинамических свойств многокомпонентных расплавов аморфообразующих систем положена информация о параметрах моделей термодинамических функций смешения расплавов двухкомпонентных и трехкомпонентных систем. Использование подобного подхода связано с тем, что для большинства двухкомпонентных систем экспериментальные данные о термодинамических свойствах расплавов изучены достаточно подробно, для трехкомпонентных систем они могут быть найдены с определенной долей вероятности (в данном случае как результат экспериментальных усилий авторов статьи по

изучению энтальпии смешения), в случае четырех- и пятикомпонентных систем, а также для более сложных композиций подобная экспериментальная информация отсутствует.

В базу данных включена двадцать одна двухкомпонентная система, двенадцать из них относятся к аморфообразующим: Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf, Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf, и пятнадцать трехкомпонентных систем, двенадцать из которых относятся к аморфообразующим: Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr, Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Ni–Ti–Hf. Расплавы остальных систем, сформированные металлами второй половины 3d-ряда (Co–Cu, Co–Ni, Co–Fe, Cu–Fe, Cu–Ni, Fe–Ni, Co–Cu–Ni, Co–Cu–Fe, Cu–Fe–Ni) и металлами IVB-группы (Ti–Zr, Ti–Hf, Zr–Hf), аморфных сплавов не образуют. Термодинамические свойства жидких сплавов всех приведенных выше систем изучены экспериментально и/или являлись объектом моделирования в рамках CALPHAD-метода.

Температурно-концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения многокомпонентного жидкого сплава A–B–C–D–E–... представлена выражением:

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = RT \sum_{i=A,B,C,\dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, \dots, T), \quad (1)$$

в которое входят идеальная и избыточная составляющие. В рамках принятого подхода избыточная составляющая энергии Гиббса смешения многокомпонентного жидкого сплава может быть описана на основе учета всех актуальных парных и тройных взаимодействий в нем:

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = \sum_{i=A,B,C,\dots} \Delta_m G_{i-j}^{ex,L}(x_i, x_j, T) + \sum_{i=A,B,C,\dots} \Delta_m G_{i-j-k}^{ex,\phi}(x_i, x_j, x_k, T), \quad (2)$$

где $\Delta_m G_{i-j}^{ex,L}(x_i, x_j, T)$ — вклад парного взаимодействия компонентов в системе $i-j$; $\Delta_m G_{i-j-k}^{ex,\phi}(x_i, x_j, x_k, T)$ — вклады тройного взаимодействия компонентов в системе $i-j-k$.

Для описания избыточных термодинами-

ческих функций смешения аморфообразующих расплавов с сильным взаимодействием компонентов была использована феноменологическая модель ассоциированного раствора (МАР), особенности применения которой для расплавов двух- и трехкомпонентных систем подробно рассмотрены в работах [9, 10]. В рамках МАР отклонения от идеальности термодинамических свойств растворов связаны с образованием в них ассоциатов разноразмерных атомов и установлением в растворе химического равновесия между ассоциатами и неассоциированными атомами. Такие модельные положения гармонично сочетаются с общим представлением о стеклообразующих расплавах как о системе сильно взаимодействующих частиц. Параметрами модели служат число n , энтальпия $\Delta_{as}H_n$ и энтропия $\Delta_{as}S_n$ образования ассоциатов:

$$\Delta_m G_{A-B}^{ex,L}(x_A, x_B, T) = f(\Delta_{as}H_n, \Delta_{as}S_n). \quad (3)$$

Представленные в базе данных параметры МАР могут быть найдены при описании термодинамических свойств жидких сплавов, известных из эксперимента, или при термодинамическом описании систем в рамках CALPHAD-метода. В ряде наших работ было показано [9–11], что МАР может быть с успехом использована для расчета термодинамических свойств аморфообразующих жидких сплавов как в интервале температур их равновесного существования, так и при температурах стеклования.

Для описания избыточной составляющей энергии Гиббса жидких сплавов с незначительными отрицательными или положительными отклонениями от закона Рауля была использована модель на основе полиномов Редлиха–Кистера:

$$\Delta_m G_{A-B}^{ex,L}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{i=0}^v i L_{A-B}^L (x_A - x_B)^i, \quad (4)$$

где v — степень полинома; $i L_{A-B}^L$ — параметр, описывающий избыточный вклад в энергию Гиббса фазы.

Вклад тройного взаимодействия в энергию Гиббса смешения жидких сплавов был описан при помощи уравнения Редлиха–Кистера–Муджиану:

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A + x_B L_B + x_C L_C), \quad (5)$$

где L_A , L_B и L_C — параметры модели (системы Co–Cu–Fe, Co–Cu–Ni, Cu–Fe–Hf, Cu–Fe–Ni, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr и Ni–Ti–Hf). Также вклад тройного взаимодействия был учтен для расплавов в системах Cu–Ni–Zr и Ni–Ti–Zr в рамках МАР при рассмотрении образования трехкомпонентных ассоциатов. Для экспериментально исследованных трехкомпонентных систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr и Cu–Ti–Hf было показано, что удовлетворительное описание экспериментальных данных об энтальпии смешения может быть достигнуто при использовании параметров моделей, отвечающих за парные взаимодействия.

Параметры моделей для расчетов в семикомпонентной системе Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf представлены в табл. 1.

Особенностью разработанной нами базы данных является то, что все параметры термодинамических свойств трехкомпонентных систем опираются на общую базу параметров для граничных двухкомпонентных расплавов, которые, таким образом, являются самосогласованными. Кроме того, представленные в базе данных параметры для двух- и трехкомпонентных систем отражают закономерности изменения термодинамических функций смешения расплавов в гомологических рядах: Co–(Ti, Zr, Hf), Fe–(Ti, Zr, Hf), Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–3d-Me, Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Ti, Zr)–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), Ni–Zr–(Ti, Hf), Ni–Hf–(Ti, Zr), Ti–Zr–(Ni, Cu), Ti–Hf–(Ni, Cu), Zr–Hf–(Ni, Cu) и др. Это обстоятельство исключает влияние случайных факторов на результаты расчета.

Анализ общих закономерностей изменения термодинамических свойств расплавов трехкомпонентных аморфообразующих систем. Представленная выше база данных была использована для расчета термодинамических функций смешения расплавов пятнадцати трехкомпонентных аморфообразующих систем Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), Ni–Zr–Hf. Результаты расчетов концентрационной

Т а б л и ц а 1

Параметры моделей, описывающих термодинамические свойства жидких сплавов аморфообразующих систем

Система	Параметры MAP				Лите- ратура	Система	Параметры математических моделей ${}^1L_{A-B}$ и L_{Me} , Дж/моль	Лите- ратура
	$\Delta_{as}H$, кДж/моль	$\Delta_{as}S$, Дж/(моль·К)						
Co–Ti	–123.2 (Co ₂ Ti)	–50.5 (Co ₂ Ti)			[11]	Co–Fe	${}^0L_{Co-Fe} = -9753.82 \cdot T$; ${}^1L_{Co-Fe} = 505.82$	[12]
	–115.2 (CoTi)	–51.6 (CoTi)				Co–Ni	${}^0L_{Co-Ni} = 1330$	[13]
	–123.2 (CoTi ₂)	–50.5 (CoTi ₂)				Cu–Ni	${}^0L_{Cu-Ni} = 14259 + 0.45 \cdot T$	[14]
Co–Zr	–161.2 (Co ₃ Zr)	–70.7 (Co ₃ Zr)			[11]	Cu–Co	${}^0L_{Cu-Co} = 34709.9 - 3.971 \cdot T$; ${}^1L_{Cu-Co} = -1164.9$; ${}^2L_{Cu-Co} = 9639 - 4.651 \cdot T$	[15]
	–104.3 (CoZr)	–42.8 (CoTi)				Cu–Fe	${}^0L_{Cu-Fe} = 73316.72 - 142.79 \cdot T +$ $+ 15.82 \cdot T \ln T$;	[14]
	–168.7 (CoZr ₂)	–68.3 (CoZr ₂)					${}^1L_{Cu-Fe} = 9100.15 - 5.94 \cdot T$; ${}^2L_{Cu-Fe} = 2428.96$; ${}^3L_{Cu-Fe} = -233.62$	
Co–Hf	–150.5 (Co ₂ Hf)	–57.5 (Co ₂ Ti)			[11]	Fe–Ni	${}^0L_{Fe-Ni} = -16911 + 5.1622 \cdot T$; ${}^1L_{Fe-Ni} = 10180 - 4.146656 \cdot T$	[16]
	–127.2 (Co ₂ Hf)	–53.1 (Co ₂ Ti)				Hf–Ti	${}^0L_{Hf-Ti} = -4993.5 - 7.10316 \cdot T$	[17]
	–150.5 (Co ₂ Hf)	–57.4 (Co ₂ Ti)				Hf–Zr	${}^0L_{Hf-Zr} = 8749.64 - 4.91269 \cdot T$	[18]
Cu–Ti	–29.5 (CuTi)	–10 (CuTi)			[9]	Ti–Zr	${}^0L_{Ti-Zr} = -21700 + 14.7 \cdot T$	[19]
	–67.5 (CuTi ₂)	–23.7 (CuTi ₂)				Co–Cu–Ni	$L_{Cu} = -27500 + 15 \cdot T$; $L_{Ni} = -15150$	[20]
Cu–Zr	–66.6 (Cu ₂ Zr)	–21.3 (Cu ₂ Zr)			[9]	Co–Cu–Fe	$L_{Co} = -207885.7 - 120.25 \cdot T$; $L_{Cu} = -32445.31 - 2.32 \cdot T$; $L_{Fe} = 1628.58 - 8.17 \cdot T$	[15]
	–70.5 (CuZr)	–31.9 (CuZr)				Cu–Fe–Ni	$L_{Cu} = -52087 + 12.642 \cdot T$; $L_{Fe} = -37431 + 28.286 \cdot T$; $L_{Ni} = 151450 - 107.050 \cdot T$	[14]
	–63.6 (CuZr ₂)	–16.6 (CuZr ₂)				Cu–Fe–Ti	$L_{Cu} = -408276$; $L_{Fe} = -400106$; $L_{Ti} = -530793$	[10]
Cu–Hf	–60.5 (CuHf)	–20.2 (CuHf)			[10]	Cu–Fe–Hf	$L_{Cu} = -2822$; $L_{Fe} = -370576$; $L_{Hf} = -453189$	[10]
	–127.2 (CuHf ₃)	–46 (CuHf)				Cu–Fe–Zr	$L_{Cu} = -40074$; $L_{Fe} = -74101$; $L_{Zr} = -826859$	[10]
Fe–Ti	–97.6 (Fe ₂ Ti)	–45.1 (Fe ₂ Ti)			[10]	Ni–Ti–Hf	$L_{Ni} = -203605$; $L_{Ti} = 450669$; $L_{Hf} = -850000$	[21]
	–55.8 (FeTi)	–7.5 (FeTi)						
Fe–Zr	–179.3 (Fe ₂ Zr)	–100.3 (Fe ₂ Zr)			[10]			
	–176.8 (FeZr)	–98.5 (FeZr)						
Fe–Hf	–154.8 (Fe ₂ Hf)	–60 (Fe ₂ Hf)			[10]			
	–75.3 (FeHf)	–22.4 (FeHf)						
Ni–Ti	–207.3 (Ni ₃ Ti)	–71.17 (Ni ₃ Ti)			[21]			
	–98.568 (NiTi)	–24.16 (NiTi)						
Ni–Zr	–234.9 (Ni ₃ Zr)	–85.6 (Ni ₃ Zr)			[9]			
	–107.5 (NiZr)	–29.6 (NiZr)						
Ni–Hf	–282.6 (Ni ₃ Hf)	–127.2 (Ni ₃ Hf)			[21]			
	–133.8 (NiHf)	–53.9 (NiHf)						
Cu–Ni–Zr	–188.2 (CuNi ₃ Zr)	–33.9 (CuNi ₃ Zr)			[9]			
Ni–Ti–Zr	–336.1 (Ni ₃ TiZr)	–105 (Ni ₃ TiZr)			Н.р.			

зависимости функций $\Delta_m H$ и $\Delta_m G^{ex}$ при 1873 К показаны на рис. 1 и 2.

Необходимо отметить, что во всех рассматриваемых системах для всех рассчитанных избыточных термодинамических функций смешения в большей части концентрационного треугольника характерны отрицательные отклоне-

ния от идеальности. Об этом свидетельствуют отрицательные значения энтальпии смешения, избыточной энергии Гиббса смешения и избыточной энтропии смешения компонентов. Положительные отклонения термодинамических свойств от идеальности характерны только для сплавов, принадлежащих к узким концентрацион-

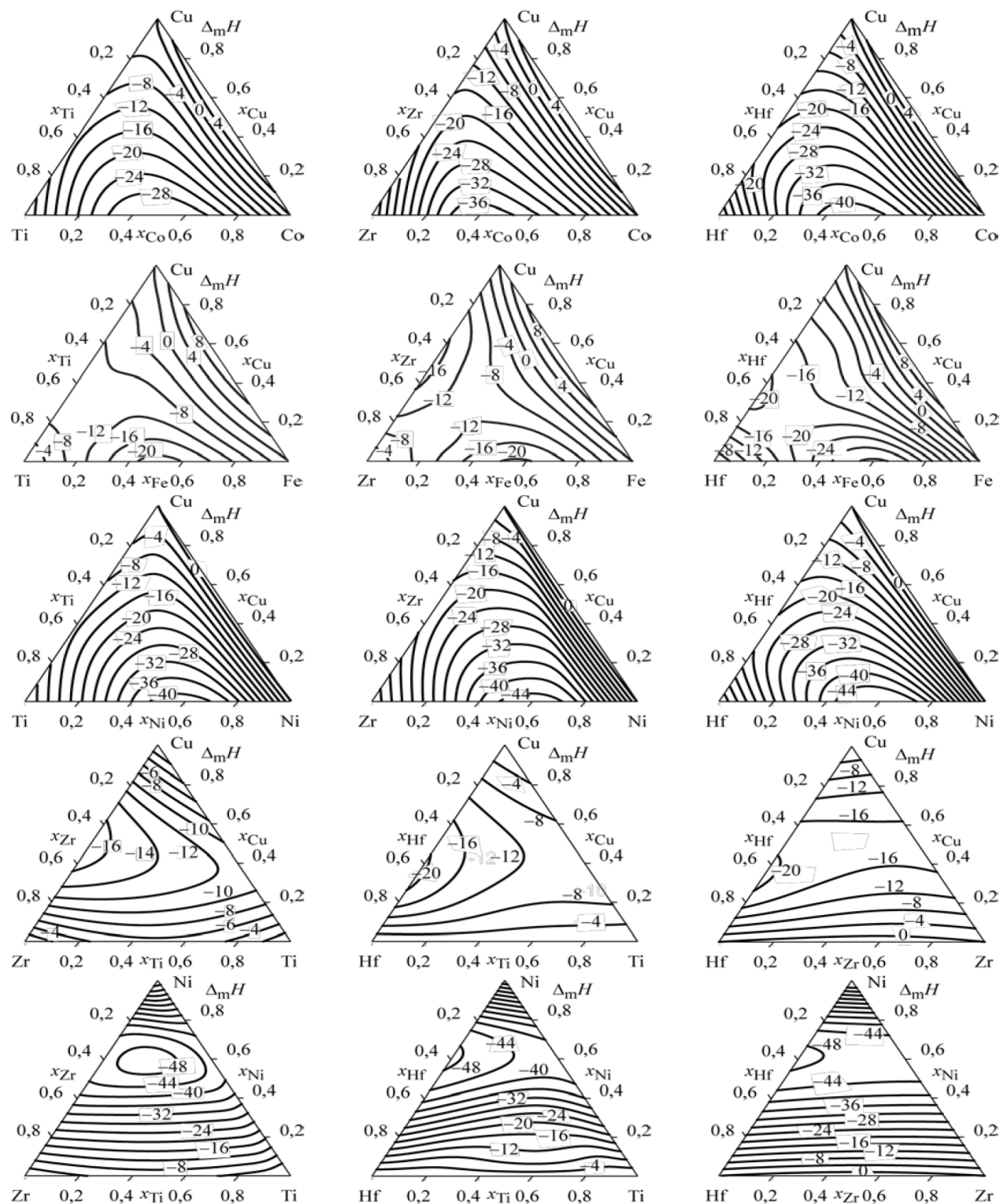


Рис. 1. Энтальпия смешения $\Delta_m H$ (кДж/моль) трехкомпонентных расплавов аморфообразующих систем при температуре 1873 К.

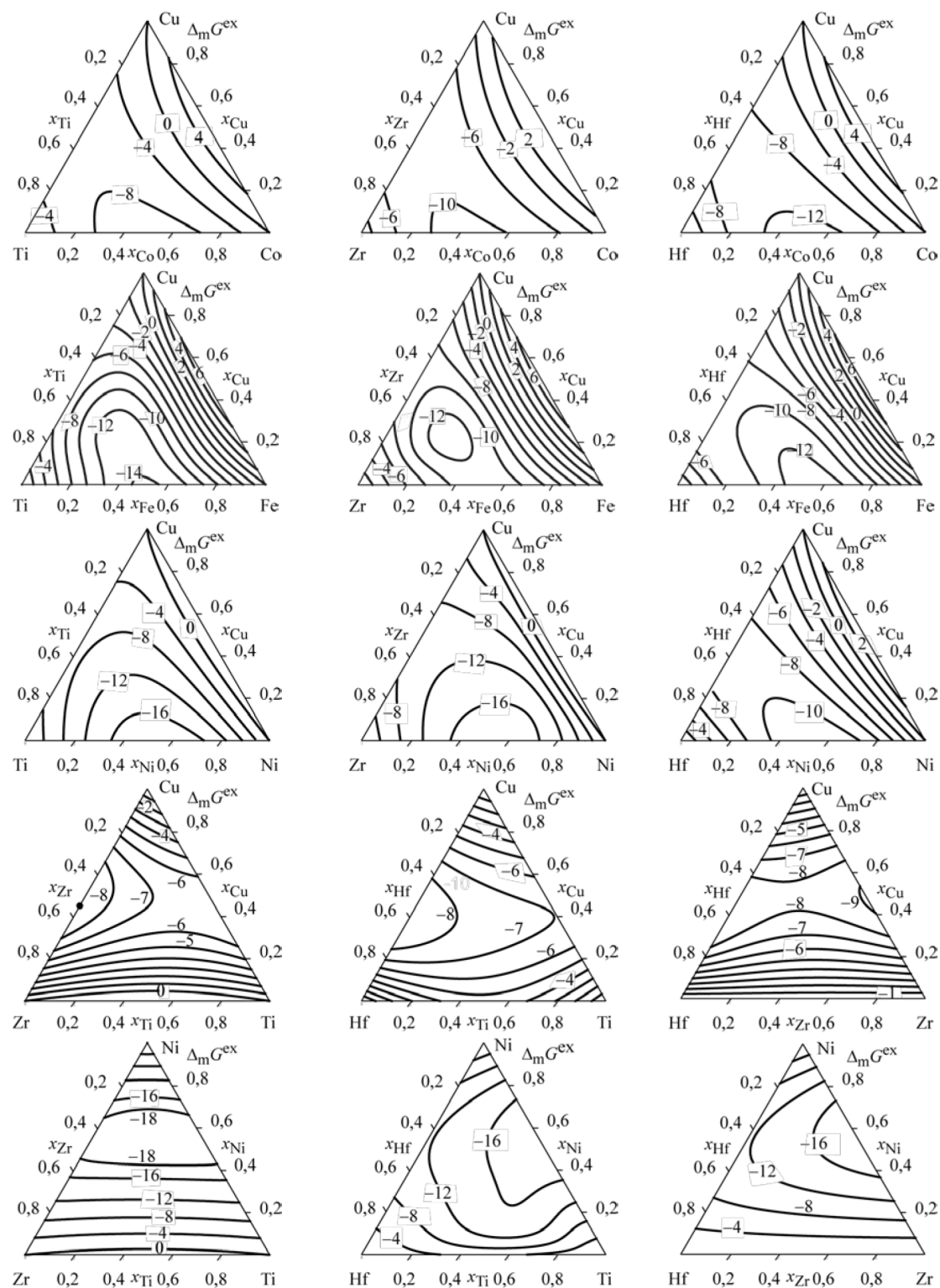


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса $\Delta_m G^{ex}$ (кДж/моль) трехкомпонентных расплавов аморфообразующих систем при температуре 1873 К.

ным областям, которые граничат с бинарными системами Co–Cu, Cu–Ni, Cu–Fe и Hf–Zr. В остальных концентрационных областях интенсивные парные взаимодействия, а, порой, и заметные тройные взаимодействия приводят к результирующим отрицательным отклонениям термодинамических функций смешения от идеальности.

Для большинства систем (тринадцать из пятнадцати) минимумы энтальпии смешения $\Delta_m H$, избыточной энергии Гиббса $\Delta_m G^{ex}$ находятся в граничной двухкомпонентной системе, образованной наиболее активным акцептором и наиболее интенсивным донором электронов. В настоящей работе расчеты были проведены для систем, образованных переходными металлами начала соответствующих d -рядов — ранними переходными металлами (РПМ) — Ti, Zr, Hf и металлами второй половины $3d$ -ряда — поздними переходными металлами (ППМ) — Co, Fe, Ni, Cu. Таким образом, рассматриваемые трехкомпонентные системы могут быть отнесены к двум типам — 2ППМ–РПМ и ППМ–2РПМ. Отмеченная выше закономерность остается в равной мере актуальной для обоих типов систем. Так, в системе Co–Cu–Ti (типа 2ППМ–РПМ) наиболее интенсивным парным взаимодействием является взаимодействие кобальта и титана, что приводит к смещению минимумов энтальпии смешения $\Delta_m H$, избыточной энергии Гиббса $\Delta_m G^{ex}$ в двухкомпонентную систему Co–Ti. Для системы Cu–Ti–Zr (типа ППМ–2РПМ) наблюдается аналогичная топология термодинамических функций смешения на концентрационном треугольнике со смещением экстремальных значений функций в двухкомпонентную систему, образованную наиболее интенсивно взаимодействующими компонентами — медью и цирконием.

Если в системе развиваются два равных по интенсивности парных взаимодействия, минимумы избыточных термодинамических функций смешения (всех или некоторых) могут смещаться в трехкомпонентную область. Примером этому служат минимальные значения $\Delta_m H$ и $\Delta_m G^{ex}$ системы Ni–Ti–Zr (типа ППМ–2РПМ) и минимальное значение $\Delta_m G^{ex}$ системы Cu–Fe–Zr (типа 2ППМ–РПМ).

Энергия Гиббса смешения для всех рас-

сматриваемых систем достигает минимальных значений в трехкомпонентной области. Это является следствием суперпозиции отрицательных значений избыточной энергии Гиббса смешения и отрицательных значений идеальной энергии Гиббса смешения, которая при эквиатомном составе и 1873 К для трехкомпонентной системы равна 17.1 кДж/моль. Как следует из результатов расчетов, при указанной температуре конфигурационный вклад составляет 50–75 % от общего значения энергии Гиббса смешения.

В табл. 2 сопоставлены значения термодинамических функций смешения эквиатомных трехкомпонентных сплавов при 800 и 1873 К. Температура 800 К выбрана в качестве некоторого усредненного значения T_g для широкого круга аморфных сплавов на основе переходных металлов. Как видно из таблицы, при понижении температуры до температуры стеклования отрицательные отклонения термодинамических свойств жидких сплавов для большинства систем заметно возрастает. Об этом свидетельствуют увеличивающиеся по абсолютной величине значения $\Delta_m H$, $\Delta_m S^{ex}$ и $\Delta_m G^{ex}$. На этом фоне менее значительным кажется изменение энергии смешения $\Delta_m G$, возможной причиной которому служит компенсация энтальпийного и энтропийного вкладов. Идеальная составляющая энергии Гиббса смешения эквиатомных сплавов уменьшается по абсолютной величине и при 800 К равна –7.3 кДж/моль. На фоне мало изменяющейся по абсолютной величине $\Delta_m G$ вклад идеальной составляющей при температуре стеклования уменьшается до 20–40 %.

Представленные выше результаты позволяют сделать основные выводы о характере взаимодействия компонентов трехкомпонентных жидких сплавов аморфообразующих систем. Для термодинамических функций смешения раплавов рассматриваемых систем характерны преобладающие отрицательные отклонения от идеальности, интенсивность которых увеличивается при понижении температуры. Определяющую роль в спектре значений и топологии избыточных термодинамических функций смешения трехкомпонентных жидких сплавов играют парные взаимодействия.

Т а б л и ц а 2

Термодинамические функции смешения эквиатомных трехкомпонентных сплавов при температурах 800 и 1873 К

Сплав	$\Delta_m H$, кДж/моль		$\Delta_m S^{ex}$, Дж/(моль·К)		$\Delta_m G^{ex}$, кДж/моль		$\Delta_m S$, Дж/(моль·К)		$\Delta_m G$, кДж/моль	
	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К
Co–Cu–Ti	–37.6	–18.6	–21.3	–7.3	–20.5	–5	–12.5	1.8	–28.9	–22.1
Co–Cu–Zr	–33.8	–22.1	–16.6	–8.5	–20.6	–6.3	–7.4	0.7	–27.9	–23.4
Co–Cu–Hf	–40.7	–27.3	–20.1	–10.5	–24.6	–7.6	–11	–1.4	–31.9	–24.7
Cu–Fe–Ti	–10.4	–11.5	2	1.3	–12	–13.9	11.1	10.4	–19.3	–31
Cu–Fe–Zr	–20.5	–8	–9.3	0.8	–13.1	–9.4	–0.1	9.9	–20.4	–26.5
Cu–Fe–Hf	–35.2	–13.4	–17	–2.2	–21.6	–9.3	–7.9	6.9	–28.9	–26.4
Cu–Ni–Ti	–32.4	–25.8	–12.4	–7.9	–22.5	–11.1	–3.2	1.3	–29.8	–28.2
Cu–Ni–Zr	–38.8	–30.1	–15.8	–9.2	–26.1	–12.9	–6.7	–0.1	–33.5	–30.0
Cu–Ni–Hf	–44.7	–29.8	–21.5	–11.8	–27.5	–7.7	–12.3	–2.7	–34.8	–24.8
Cu–Ti–Hf	–25	–12.2	–12.6	–2.5	–14.9	–7.6	–3.4	6.7	–22.2	–24.7
Cu–Ti–Zr	–22.7	–13.5	–11.2	–3.9	–13.7	–6.2	–2.1	5.2	–21	–23.3
Cu–Zr–Hf	–27.9	–15.6	–13.9	–4.4	–16.7	–7.4	–4.8	4.8	–24.1	–24.5
Ni–Ti–Zr	–37	–33.7	–12.4	–9.9	–27	–15.1	–3.3	–0.8	–34.3	–32.2
Ni–Ti–Hf	–40.9	–26.5	–16.2	–6	–27.9	–15.4	–7.1	3.2	–35.3	–32.5
Ni–Zr–Hf	–41.1	–34	–16.5	–11.4	–27.9	–12.6	–7.4	–2.3	–35.2	–29.7

Для большинства трехкомпонентных систем может быть выделено наиболее интенсивное парное взаимодействие, которое, наряду с другим парным взаимодействием и вкладом тройного взаимодействия, обеспечивает высокую термодинамическую стабильность расплавов. Это парное взаимодействие определяет топологические особенности избыточных термодинамических функций смешения трехкомпонентных сплавов, смещая их экстремумы в соответствующие двойные системы. Такие двойные системы образованы металлом второй половины 3d-ряда — наиболее интенсивным акцептором электронов в данной системе, и IVB-металлом — наиболее активным донором электронов. Идеальная составляющая $\Delta_m G^{id}$ энергии Гиббса смешения трехкомпонентных аморфообразующих расплавов вносит значительный вклад в концентрационную зависимость и абсолютные значения энергии смешения. Этот вклад приводит к смещению минимума функции $\Delta_m G$ в трехкомпонентную область. Вследствие этого эквиатомные трехкомпонентные сплавы отвечают или близки по составу наиболее термодинамичес-

ки стабильным композициям. Последний вывод, касающийся эквиатомных сплавов, оказывается особенно важным для понимания природы формирования высокой термодинамической стабильности ВЭС.

Термодинамические функции смешения четырехкомпонентных и пятикомпонентных расплавов системы Cu–Ni–Ti–Zr–Hf. В качестве примера применения предлагаемой базы данных к многокомпонентным системам рассмотрим результаты моделирования термодинамических функций смешения расплавов Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.

Пятикомпонентная система Cu–Ni–Ti–Zr–Hf ограничена пятью четырехкомпонентными системами Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf и Ni–Ti–Zr–Hf. В современной литературе для обозначения состава многокомпонентных эквиатомных сплавов используется несколько стандартов, основанных на разных способах представления концентраций. Например, записи Ni₂₅Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅, Ni_{0.25}Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25} и NiTiZrHf обозначают один и тот же эквиатомный сплав системы Ni–Ti–Zr–Hf, записанный в первом случае через атом-

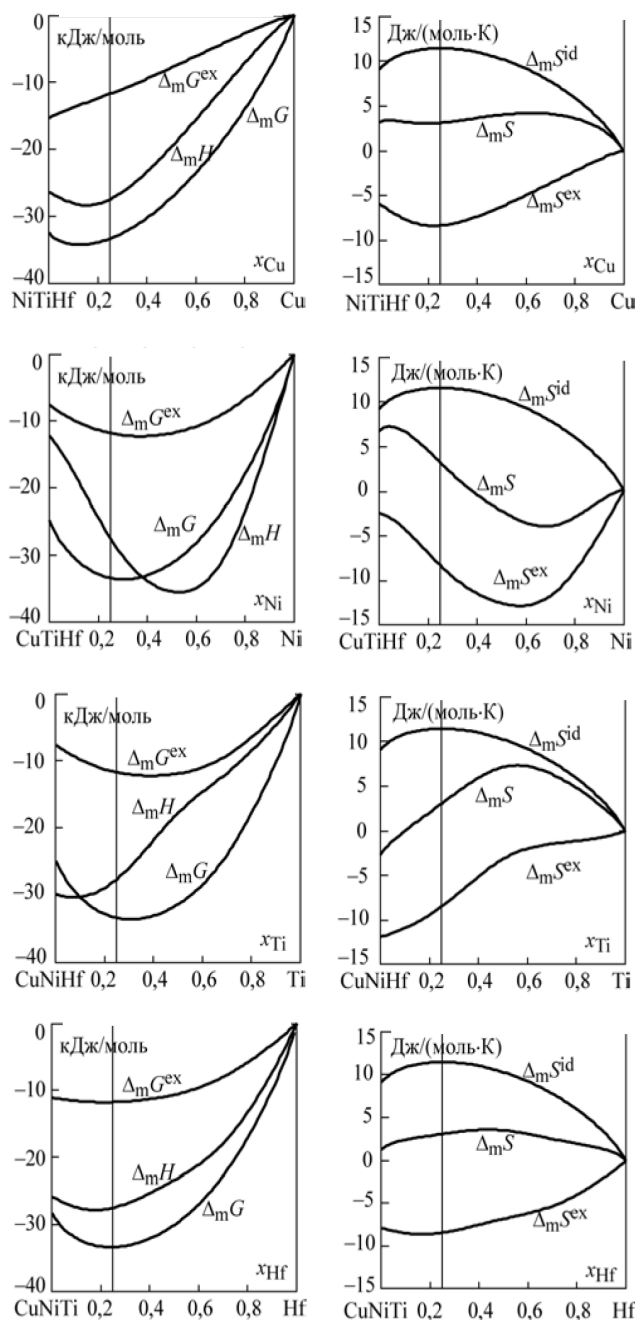


Рис. 3. Термодинамические функции смешения расплавов системы Cu–Ni–Ti–Hf, рассчитанные при 1873 К.

ные проценты, во втором — через мольные доли, а в третьем — через относительные содержания.

Представление результатов расчетов термодинамических функций смешения расплавов четырехкомпонентных систем связано с труд-

ностями их визуализации. Вместе с тем, в условиях, когда в используемых в расчете моделях не учтены специфические четырехкомпонентные взаимодействия, концентрационный ход функций в концентрационном тетраэдре будет тесно связан с их значениями в ограничивающих трехкомпонентных системах. Так, для системы Cu–Ni–Ti–Hf спектр значений термодинамических функций смешения и характер их концентрационной зависимости связан со свойствами систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf и Ni–Ti–Hf (рис. 1 и 2).

Для понимания того, как ведут себя термодинамические функции смешения внутри концентрационного тетраэдра Cu–Ni–Ti–Hf, нами были рассчитаны их значения вдоль сечений, соединяющих чистые металлы с эквиатомными сплавами в противоположащих трехкомпонентных системах: NiTiHf–Cu, CuTiHf–Ni, CuNiHf–Ti и CuNiTi–Hf (рис. 3). На этом рисунке в каждой из его частей, отвечающей отдельному сечению, вертикальной чертой показан состав четырехкомпонентного эквиатомного сплава. Естественно, что для эквиатомного сплава наблюдается максимальное значение идеальной составляющей энтропии смешения $\Delta_m S^{id} = 11.5$ Дж/(моль·К) и минимальное значение вклада идеальной составляющей в энергию Гиббса смешения при 1873 К $\Delta_m G^{id} = -21.6$ кДж/моль. Значения избыточных термодинамических функций смешения для него: $\Delta_m H = -27.5$ кДж/моль, $\Delta_m G^{ex} = -11.7$ кДж/моль, $\Delta_m S^{ex} = -8.4$ Дж/(моль·К). Для энтропии и энергии Гиббса смешения были рассчитаны значения: $\Delta_m G = -33.3$ кДж/моль, $\Delta_m S = 3.1$ Дж/(моль·К).

Концентрационный ход избыточных термодинамических функций смешения вдоль представленных на рис. 3 сечений существенно отличается. Поскольку он связан с изменением концентрации одного из металлов, то, в первую очередь, отражает особенности его химического взаимодействия в системе.

Медь ведет себя отлично от других элементов. Изменение ее содержания вдоль сечения NiTiHf–Cu приводит к практически линейному изменению $\Delta_m G^{ex}$. Чем выше содержание меди, тем меньше по абсолютной величине избыточный вклад. Очевидно, таким образом в данной системе проявляется роль меди

Т а б л и ц а 3

Термодинамические свойства четырехкомпонентных эквиатомных жидких сплавов системы Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, рассчитанные по МАР при температурах 800 и 1873 К

Сплав	$\Delta_m H$, кДж/моль		$\Delta_m S^{ex}$, Дж/(моль·К)		$\Delta_m G^{ex}$, кДж/моль		$\Delta_m S$, Дж/(моль·К)		$\Delta_m G$, кДж/моль	
	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К
CuNiTiZr	–42.1	–29.2	–19.2	–8.7	–26.8	–12.9	–7.6	2.8	–36.0	–34.5
CuNiTiHf	–40.1	–27.5	–17.4	–8.4	–26.1	–11.7	–5.9	3.1	–35.4	–33.3
CuTiZrHf	–21.1	–11.2	–10.7	–2.8	–12.5	–5.9	0.8	8.7	–21.8	–27.5
CuNiZrHf	–46.6	–31.0	–22.3	–10.3	–28.8	–11.7	–10.7	1.2	–38.0	–33.3
NiTiZrHf	–31.2	–23.5	–12.0	–6.0	–21.6	–12.2	–0.5	5.5	–30.8	–33.8

как слабого акцептора электронов.

Изменение концентрации титана и гафния сходным образом влияет на концентрационный ход функций вдоль соответствующих сечений CuNiHf–Ti и CuNiTi–Hf, указывая тем самым на то, что эти два элемента в данной системе выполняют схожие функции доноров электронов, обладая при этом соизмеримой донорной способностью.

Наиболее заметное влияние на концентрационный ход избыточных термодинамических свойств оказывает изменение содержания никеля вдоль сечения CuTiHf–Ni. На кривых концентрационной зависимости наблюдаются четко выраженные минимумы $\Delta_m H$ и $\Delta_m S^{ex}$ при $x_{Ni} = 0.5–0.6$. Такой концентрационный ход функций может быть связан с тем, что среди рассматриваемых металлов никель является наиболее сильным акцептором электронов.

Вдоль всех сечений изотермы $\Delta_m G$ достигают минимума вблизи эквиатомного состава. Этот результат наблюдается на фоне различных по величине, знаку и характеру концентрационной зависимости избыточных составляющих $\Delta_m H$ и $\Delta_m S^{ex}$. Очевидно, данный эффект наблюдается как результат компенсации положительного вклада энтропийной составляющей в $\Delta_m G$ отрицательным энтальпийным вкладом.

Результаты расчета термодинамических функций смешения эквиатомных четырехкомпонентных сплавов для пяти четырехкомпонентных систем, проведенного для температуры 1873 К, представлены в табл. 3. Обращает на себя внимание то, что для большинства систем сходные свойства оказываются весьма близкими

по значениям. Исключение составляет только система Cu–Ti–Zr–Hf, для которой функции $\Delta_m H$, $\Delta_m S^{ex}$, $\Delta_m G^{ex}$ и $\Delta_m G$ оказываются заметно меньше по абсолютным значениям, а функция $\Delta_m S$ — заметно больше. Это может быть связано с тем, что данная система является единственной, не включающей в свой состав никель — наиболее сильный акцептор электронов среди металлов, образующих рассматриваемые системы. Поэтому в данной системе наблюдается отличная от других — заметно меньшая — интенсивность взаимодействия компонентов, что сказывается на спектре значений термодинамических функций смешения.

Сопоставляя приведенное выше значение $\Delta_m G^{id}$ со значениями $\Delta_m G$, представленными в табл. 3 для 1873 К, можно отметить, что вклад идеальной составляющей при температурах существования равновесных четырехкомпонентных эквиатомных расплавов составляет 60–75 %.

Расчеты, выполненные для аналогичных четырехкомпонентных расплавов при 800 К, показали, что для области переохлаждения характерно увеличение по абсолютной величине энтальпии смешения и избыточной энтропии смешения (табл. 2). Кроме этого, с понижением температуры уменьшается абсолютная величина идеального вклада в энергию Гиббса, которая составляет при 800 К $\Delta_m G^{id} = -9.2$ кДж/моль. Вследствие совместного действия указанных выше факторов при понижении температуры на более чем 1000 К энергия Гиббса смешения эквиатомных сплавов изменяется незначительно. На этом фоне

относительный вклад идеальной составляющей в энергию Гиббса смешения уменьшается до 25–40 %.

Идеальная составляющая энтропии смешения эквиатомного сплава CuNiTiZrHf имеет значение $\Delta_m S^{id} = 13.4$ Дж/(моль·К). При 1873 К вклад идеальной составляющей в энергию Гиббса смешения $\Delta_m G^{id} = -25.1$ кДж/моль. Рассчитанные с использованием представленных в табл. 1 параметров базы данных значения избыточных термодинамических функций смешения жидкого сплава при 1873 К следующие: $\Delta_m H = -25.6$ кДж/моль, $\Delta_m S^{ex} = -7.5$ Дж/(моль·К), $\Delta_m G^{ex} = -11.5$ кДж/моль. Для энтропии и энергии Гиббса смешения были получены значения $\Delta_m G = -36.6$ кДж/моль и $\Delta_m S = 5.9$ Дж/(моль·К).

Приведенные выше значения термодинамических функций мало отличаются от представленных в табл. 3 для четырехкомпонентных эквиатомных жидких сплавов. Можно отметить, что только $\Delta_m G$ пятикомпонентных сплавов оказывается меньше аналогичной величины, характерной для четырехкомпонентных. Очевидная причина этому — разница в $\Delta_m G^{id}$, присущая этим системам.

На рис. 4 показаны результаты расчета термодинамических функций смешения вдоль сечений, которые соединяют чистые металлы с эквиатомными сплавами в граничных четырехкомпонентных системах NiTiZrHf–Cu, CuTiZrHf–Ni, CuNiZrHf–Ti, CuNiTiHf–Zr и CuNiTiZr–Hf. На рисунке для каждого из сечений вертикальной чертой показан состав пятикомпонентного эквиатомного сплава. Как и в рассмотренном выше случае для четырехкомпонентных систем, следует отметить, что, несмотря на различия в концентрационном ходе и значениях составляющих, функция $\Delta_m G$ демонстрирует весьма сходный профиль вдоль каждого из сечений и достигает минимального значения вблизи эквиатомного состава.

Термодинамические функции смешения пятикомпонентных эквиатомных расплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. Представленная в предыдущих разделах база данных для расчета термодинамических свойств аморфообразующих расплавов включает в себя парамет-

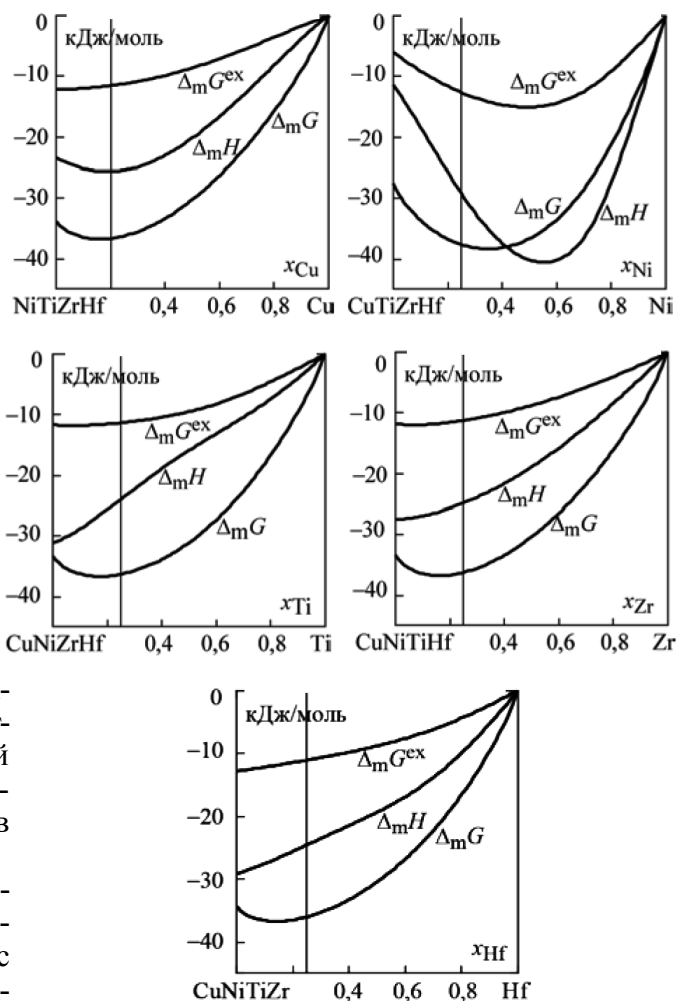


Рис. 4. Термодинамические функции смешения в системе Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, рассчитанные при 1873 К.

ры, обеспечивающие проведение расчетов в семикомпонентной системе Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. В дальнейшем с ее использованием были рассчитаны термодинамические свойства двадцати одного эквиатомного пятикомпонентного расплава данной семикомпонентной системы. Расчеты были выполнены при 800 и 1873 К (табл. 4). В соответствии с принятыми выше обозначениями представленные в таблице сплавы можно разделить на три типа: 4ППМ–1РПМ (три системы); 3ППМ–2РПМ (двенадцать систем); 2ППМ–3РПМ (шесть систем).

Анализируя результаты расчетов при температуре 1873 К (табл. 4), можно отметить следующее: для энергии Гиббса смешения $\Delta_m G$, из-

Т а б л и ц а 4

Термодинамические свойства жидких пятикомпонентных эквиатомных сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, рассчитанные по МАР при температурах 800 и 1873 К

Сплав	$\Delta_m H$, кДж/моль		$\Delta_m S^{ex}$, Дж/(моль·К)		$\Delta_m G^{ex}$, кДж/моль		$\Delta_m S$, Дж/(моль·К)		$\Delta_m G$, кДж/моль	
	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К	800 К	1873 К
Системы типа 4ППМ–1РПМ										
CoCuFeNiTi	–24.4	–10.9	–13.5	–2.4	–13.6	–6.4	–0.1	11	–24.3	–31.5
CoCuFeNiZr	–26.2	–14.1	–14.1	–4.4	–14.9	–5.8	–0.7	9	–25.6	–30.8
CoCuFeNiHf	–36.3	–15.4	–21.0	–5.6	–19.5	–4.8	–7.6	7.7	–30.2	–29.9
Системы типа 3ППМ–2РПМ										
CoCuFeTiZr	–35.5	–18.2	–18.1	–4.9	–21.0	–9	–4.7	8.5	–31.7	–34.1
CoCuFeTiHf	–42.2	–20.5	–21.8	–5.6	–24.7	–9	–8.5	7.8	–35.5	–35
CoCuFeZrHf	–44.5	–22.6	–23.2	–7.2	–26	–9.2	–9.8	6.2	–36.7	–34.3
CoCuNiTiZr	–48.2	–29.3	–24.1	–9.8	–29	–10.9	–10.7	3.6	–39.7	–36
CoCuNiTiHf	–47.4	–30	–23.1	–10.4	–28.9	–10.6	–9.7	3	–39.6	–35.6
CoCuNiZrHf	–48.8	–33.1	–23.5	–12.1	–29.9	–10.4	–10.2	1.3	–40.6	–35.5
CoFeNiTiZr	–47.8	–30.2	–22.8	–9.2	–30.1	–12.9	–9.5	4.2	–40.8	–38
CoFeNiTiHf	–55.9	–32.6	–28.9	–10.7	–32.7	–12.5	–15.6	2.7	–43.4	–37.6
CoFeNiZrHf	–54.7	–34.1	–27.3	–11.8	–32.9	–11.9	–13.9	1.6	–43.6	–37
CuFeNiTiZr	–39	–23.1	–18	–5.3	–24.6	–13.1	–4.6	8	–35.3	–38.2
CuFeNiTiHf	–40.3	–22.7	–18.1	–5.5	–25.9	–12.3	–4.7	7.9	–36.6	–37.4
CuFeNiZrHf	–46.0	–26	–22.7	–7.8	–27.8	–11.4	–9.3	5.6	–38.5	–36.4
Системы типа 2ППМ–3РПМ										
CoCuTiZrHf	–40.8	–24.9	–20.2	–9	–24.1	–8.1	–7.4	4.4	–34.8	–33.2
CoFeTiZrHf	–43	–27.5	–20.3	–9	–26.8	–10.7	–6.9	4.4	–37.5	–35.7
CoNiTiZrHf	–51.9	–35.7	–23.8	–12.2	–32.9	–12.9	–10.4	1.2	–43.6	–37.9
CuFeTiZrHf	–28.5	–13.2	–13.1	–1.5	–18	–10.4	0.2	11.9	–28.7	–35.5
CuNiTiZrHf	–37.9	–25.6	–17	–7.5	–24.3	–11.5	–3.6	5.9	–35	–36.6
FeNiTiZrHf	–37.3	–28.8	–14.2	–8	–26	–13.8	–0.8	5.4	–36.7	–38.9

быточной энергии Гиббса смешения $\Delta_m G^{ex}$, энтальпии смешения $\Delta_m H$ и избыточной энтропии смешения $\Delta_m S^{ex}$ характерны отрицательные значения свойств, а для энтропии смешения $\Delta_m S$ — положительные.

Положительные значения функции $\Delta_m S$ обусловлены тем, что ее идеальная составляющая превосходит вклад от избыточной составляющей энтропии смешения $\Delta_m S^{ex}$. Таким образом, в температурной области равновесного существования жидкой фазы ее термодинамическая стабильность увеличивается за счет энтропийной составляющей. Спектр рассчитанных значений демонстрирует значительный раз-

брос для функций $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$, и, особенно, для $\Delta_m S$, $\Delta_m S^{ex}$. Следует отметить, что, несмотря на значительный разброс в значениях этих составляющих, для величин энергии Гиббса смешения $\Delta_m G$ наблюдается наименьшая дисперсия — большинство рассчитанных значений этого свойства попадают в интервал –30 — –39 кДж/моль.

Наименьшие отклонения от идеальности избыточных термодинамических функций $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$, $\Delta_m S^{ex}$ и наибольшие значения функции $\Delta_m S$ демонстрируют системы типа 4ППМ–1РПМ, содержащие одновременно четыре поздних переходных металла (Co, Fe, Ni, Cu) и то-

лько один ранний переходный металл, а также сплавы, содержащие одновременно Ti, Fe и Cu. Также можно выделить сплавы ЗППМ–2РПМ и 2ППМ–ЗРПМ, содержащие одновременно Co и Ni, для которых функции $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$, $\Delta_m S^{ex}$ достигают наибольших по абсолютной величине отрицательных значений, а функция $\Delta_m S$ имеет наименьшие положительные значения.

Относительный вклад идеальной составляющей в энергию Гиббса смешения при 1873 К для пятикомпонентных эквиатомных жидких сплавов аморфообразующих систем на основе переходных металлов варьируется в пределах 65–85 %.

При понижении температуры расплавов до температуры стеклования (табл. 4) во всех системах наблюдается уменьшение энтропии смешения, которая при температуре стеклования принимает отрицательные значения, что связано со значительным ростом абсолютных величин избыточной энтропии смешения $\Delta_m S^{ex}$ на фоне оставшегося неизменным конфигурационного вклада. Сопоставление соответствующих столбцов табл. 4 показывает, что с понижением температуры абсолютное значение функции $\Delta_m S^{ex}$ увеличивается в среднем в 3 раза. Для энтальпии смешения и избыточной энергии Гиббса смешения отрицательные отклонения от идеальности становятся более ярко выраженными. При этом абсолютные значения этих функций увеличиваются в среднем в 2 раза для $\Delta_m H$ и в 2.5 раза для $\Delta_m G^{ex}$. В то же время взаимные изменения составляющих энергии Гиббса смешения $\Delta_m G$ таковы, что данная функция при температуре 800 К имеет спектр значений –24 – –44 кДж/моль. Для отмеченных выше систем с наиболее слабыми отрицательными отклонениями от идеальности избыточных термодинамических функций смешения значения $\Delta_m G$ при 800 К по абсолютной величине уменьшаются. В системах ЗППМ–2РПМ и 2ППМ–ЗРПМ, содержащих одновременно кобальт и никель, с понижением температуры наблюдается заметное повышение термодинамической стабильности расплавов с понижением температуры.

Относительный вклад идеальной составляющей $\Delta_m G^{id} = -10.7$ кДж/моль в энергию Гиббса смешения пятикомпонентных эквиатомных сплавов при 800 К составляет 20–45 %.

ВЫВОДЫ. На основе параметров модели ассоциированного раствора и параметров математических моделей, описывающих термодинамические свойства жидких сплавов двадцати одной двухкомпонентной и пятнадцати трехкомпонентных систем, разработана база данных для расчета термодинамических функций смешения многокомпонентных аморфообразующих расплавов Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf.

Расчеты термодинамических функций смешения жидких сплавов пятнадцати трехкомпонентных аморфообразующих систем показали, что для них характерны преобладающие отрицательные отклонения от идеальности, интенсивность которых увеличивается при понижении температуры. Определяющую роль в спектре значений и топологии избыточных термодинамических функций смешения трехкомпонентных жидких сплавов играют парные взаимодействия, в которых роль акцепторов электронов играют металлы второй половины 3d-ряда, а роль доноров — IVB-металлы.

Результаты расчетов термодинамических функций смешения четырехкомпонентных и пятикомпонентных жидких сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf показали, что эквиатомные расплавы многокомпонентных систем или близкие к ним по составу композиции обладают наивысшей термодинамической стабильностью в соответствующих системах. С понижением температуры жидких сплавов, вплоть до температуры стеклования, наблюдается увеличение степени отклонения термодинамических функций смешения от идеальности.

Впервые дана количественная оценка вклада конфигурационной составляющей в термодинамическую стабильность ВЭАС. Установлено, что вклад идеальной составляющей в энергию Гиббса смешения для пятикомпонентных эквиатомных жидких сплавов аморфообразующих систем на основе переходных металлов при 1873 К составляет 65–85 %, а при 800 К уменьшается до 20–45 %.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ РІДКИХ СПЛАВІВ

М.А.Турчанін*, П.Г.Агравал, Г.О.Водоп'янова

Донбаська державна машинобудівна академія,
вул. Академічна, 72, Краматорськ, 84313,
Донецька область, Україна
* e-mail: phch@dgma.donetsk.ua

Представлено базу даних, що в рамках CALPHAD-методу описує температурно-концентраційну залежність термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів багатокомпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. З її використанням вперше розраховано термодинамічні функції змішування три-, чотири- та п'ятикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf і термодинамічні властивості еквіатомних п'ятикомпонентних рідких сплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. Оцінено конфігураційну і надлишкову складові енергії Гіббса змішування багатокомпонентних еквіатомних розплавів перехідних металів.

К л ю ч о в і с л о в а: термодинамічні властивості рідких сплавів, сплави на основі перехідних металів, CALPHAD-метод, модель ідеального асоційованого розчину, високоентропійні сплави, аморфні сплави, високоентропійні аморфні сплави.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MULTICOMPONENT GLASSFORMING LIQUID ALLOYS

M.A.Turchanin*, P.G.Agraval, A.A.Vodopyanova

Donbass State Engineering Academy,
72 Academichna Str., Kramatorsk, 84313, Ukraine
* e-mail: phch@dgma.donetsk.ua

The paper presents a database for the description of the temperature-concentration dependence of the thermodynamic properties of glass-forming melts of the multicomponent Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system within the framework of the CALPHAD method. The database is formed on the base of the parameters of the associated solution model and the polynomial models of the thermodynamic properties of liquid alloys of twenty-one binary and fifteen ternary systems.

The predominant negative deviations from ideality are characteristic for the mixing thermodynamic functions of liquid alloys of glass-forming systems. With a decreasing of the temperature, the increasing of negative deviation of the excess mixing thermodynamic functions from ideality is observed. For a majority of ternary systems, the most intense pair interaction can be highlighted, which, along with other pair interactions and the contribution of the ternary term, control high thermodynamic stability of the melts. This pair interaction plays a decisive role in the spectrum of the values and topology of the excess

mixing thermodynamic functions. The late-transitional metals play the role of electron acceptors and IVB metals play the role of donors in the liquid alloys.

The thermodynamic functions of mixing of three-, four- and five-component liquid alloys of the Cu–Ni–Ti–Zr–Hf system and the thermodynamic properties of the equiatomic five-component liquid alloys of the Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system were calculated using this database for the first time. The results of calculations showed that equiatomic multicomponent alloys, or compositions that are close to them, have the highest thermodynamic stability in the corresponding systems.

For the first time, the contribution of the configuration term to the thermodynamic stability of the high-entropy amorphous alloys estimated quantitatively. It is shown that the contribution of the ideal term to the Gibbs mixing energy for five-component equiatomic liquid alloys of glass-forming systems is significant and consists from 65 to 85% at 1873 K and from 20 to 45% at 800 K.

К е у в о р д с: thermodynamic properties of liquid alloys, transition metals based alloys, CALPHAD method, model of an ideal associated solution, high-entropy alloys, amorphous alloys, high-entropy amorphous alloys.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. -2004. -**6**, № 5. -P. 299–303.
2. Yeh J.-W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys // JOM. -2013. -**65**, № 12. -P. 1759–1771.
3. Otto F., Yang Y., Bei H. et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // Acta Mater. -2013. -**61**, № 7. -P. 2628–2638.
4. Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N. et al. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications // Entropy. -2014. -**16**, № 1. -P. 494–525.
5. Guo S., Hu Q., Ng C. et al. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase // Intermetallics. -2013. -**41**. -P. 96–103.
6. Takeuchi A. Alloy Designs for High-Entropy Alloys, Bulk Metallic Glasses and High-Entropy Bulk Metallic Glasses // J. Jpn. Inst. Met. -2015. -**79**, № 4. -P. 157–168.
7. Takeuchi A., Inoue A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by Miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for asses-

- sing forming ability of amorphous and glassy alloys // *Intermetallics*. -2010. -**18**, №. 9. -P. 1779–1789.
8. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (Caluculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide -Oxford: Pergamon Press, 1998.
 9. Abdulov A.R., Turchanin M.A., Agraval P.G. Application of model of the ideal associated solution for forecasting areas of the amorphization of ternary melts // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* -2006. -**28**, №. SI. -P. 121–130.
 10. Agraval P.G., Dreval L.A., Turchanin M.A. Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium II Modeling of metastable phase transformations with participation of liquid phase // *Powder Metall. Met. Ceram.* -2016. -**56**, №. 5–6. -P. 323–332.
 11. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G. et al. Enthalpies of formation of liquid binary Co + (Ti, Zr, and Hf) alloys // In: *Progress in Computing of Physicochemical Properties*. -Warszawa, 1999. -P. 361–369.
 12. Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O. et al. Phase equilibria in the Fe–Co binary system // *Acta Mater.* -2002. -**50**, №. 2. -P. 379–393.
 13. Guillermet F. Assessment of the thermodynamic properties of the Ni–Co system // *Z. Metallkunde*. -1987. -**78**, №. 9. -P. 639–647.
 14. Dreval L.A., Turchanin M.A., Agraval P.G. Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system // *J. Alloys Comp.* -2014. -**587**. -P. 533–543.
 15. Turchanin M.A., Dreval L.A., Abdulov A.R. et al. Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Co system // *Powder Metall. Met. Ceram.* -2011. -**50**, №. 1–2. -P. 98–116.
 16. Byeong-Joo L. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe–Cr & Fe–Ni liquid phases // *CALPHAD*. -1993. -**17**, №. 3. -P. 251–268.
 17. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron–hafnium–titanium (B–Hf–Ti) // *J. Phase Equilib.* -1997. -**18**, №. 1. -P. 24–47.
 18. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system C–Hf–Zr (carbon–zirconium–hafnium) // *Ibid.* -2002. -**23**, №. 3. -P. 218–235.
 19. Turchanin M.A., Agraval P.G., Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. CuZr and TiZr systems // *Powder Metall. Met. Ceram.* -2008. -**47**, №. 7–8. -P. 428–446.
 20. Curiotto S., Battezzati L., Johnson E. et al. Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu–Co–Ni alloys // *Acta Mater.* -2007. -**55**, №. 19. -P. 6642–6650.
 21. Vodopyanova A.A., Dreval L.A., Agraval P.G. et al. Investigation of the components interaction in the liquid glass-forming Ni–Ti–Hf alloys // XVIII Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng. (Czestochowa, Poland, 31 May -2 June, 2017). -Series Monografie Nr 68, Vol. 1. -P. 88–91.

REFERENCES

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.-H., Chang, S.Y. Nanos-structured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. **6** (5): 299.
2. Yeh J.-W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *JOM*. 2013. **65** (12): 1759.
3. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Mater.* 2013. **61** (7): 2628.
4. Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N., Woodward C., Uchic M.D., Tiley J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy*. 2014. **16** (1): 494.
5. Guo S., Hu Q., Ng C., Liu C.T. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase. *Intermetallics*. 2013. **41**: 96.
6. Takeuchi A. Alloy Designs for High-Entropy Alloys, Bulk Metallic Glasses and High-Entropy Bulk Metallic Glasses *J. Jpn. Inst. Met.* 2015. **79** (4): 157.
7. Takeuchi A., Inoue A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by Miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys. *Intermetallics*. 2010. **18** (9): 1779.
8. Saunders N., Miodownik A.P. *CALPHAD (Caluculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide* (Oxford: Pergamon Press, 1998).
9. Abdulov A.R., Turchanin M.A., Agraval P.G. Application of model of the ideal associated solution for forecasting areas of the amorphization of ternary melts. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2006. **28** (SI): 121.
10. Agraval P.G., Dreval L.A., Turchanin M.A. Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. II Modeling of metastable phase transformations with participation of liquid phase. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2016. **56** (5–6): 323.
11. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G., Turchanin A.A. Enthalpies of formation of liquid binary Co + (Ti, Zr, and Hf) alloys. In: *Progress in Computing of Physicochemical Properties*. (Warszawa, 1999). P. 361.
12. Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O., Kainuma R., Ohtani H., Sundman B., Ishida K. Phase equilibria in the

- Fe–Co binary system *Acta Mater.* 2002. **50** (2): 379.
13. Guillermet F. Assessment of the thermodynamic properties of the Ni–Co system. *Z. Metallkunde.* 1987. **78** (9): 639.
 14. Dreval L.A., Turchanin M.A., Agraval P.G. Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system. *J. Alloys Comp.* 2014. **587**: 533.
 15. Turchanin M.A., Dreval L.A., Abdulov A.R., Agraval P.G. Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Co system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2011. **50** (1–2): 98.
 16. Byeong-Joo L. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe–Cr & Fe–Ni liquid phases *CALPHAD.* 1993. **17** (3): 251.
 17. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron–hafnium–titanium (B–Hf–Ti) *J. Phase Equilib.* 1997. **18**, (1): 24.
 18. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system C–Hf–Zr (carbon–zirconium–hafnium). *J. Phase Equilib.* 2002. **23** (3): 218.
 19. Turchanin M.A., Agraval P.G. and Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. CuZr and TiZr systems. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. **47** (7–8): 428.
 20. Curiotto S., Battezzati L., Johnson E., Pryds N. Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu–Co–Ni alloys. *Acta Mater.* 2007. **55** (19): 6642.
 21. Vodopyanova A., Dreval L., Agraval P., Turchanin M. Investigation of the components interaction in the liquid glass-forming Ni–Ti–Hf alloys. In: XVIII Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng. (Czestochowa, Poland, 31 May -2 June, 2017). Series Monografie Nr 68, **1**: 88.

Поступила 05.02.2018

УДК: 543.4:535.6

Д.В.Снигур, А.Н.Чеботарёв*, Д.А.Барбалат, Т.М.Щербакова

СИНТЕЗ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИДА 6,7-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

* e-mail: alexch@ukr.net

Синтезированы и идентифицированы новые производные хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия, содержащие трифторметильную группу в положении 2 бензопирилиевого цикла. Их структура подтверждена ^1H ЯМР, ИК- и масс-спектрометрией. Методом цветотрии определены константы равновесий и предложена вероятная схема кислотно-основных превращений изученных соединений в растворах. Определены основные спектрофотометрические характеристики соответствующих равновесных ионно-молекулярных форм.

К л ю ч е в ы е с л о в а: хлориды 6,7-дигидроксибензопирилия, цветотрия, спектрофотометрия, константы равновесия.

ВВЕДЕНИЕ. Исключительно важная роль в химическом анализе принадлежит органическим реагентам, поскольку они обладают широким спектром возможностей, благодаря чему применяются как для определения ионов металлов, так и для их концентрирования или разделения. Особое место органические реагенты занимают в методах молекулярной спектроскопии при создании прямых и так называемых комбинированных методик определения следовых количеств после их предварительного концентрирования. Поиск новых реагентов, моделирование их свойств и целенаправленный синтез с возможной последующей модификацией остается важной задачей [1]. Внимание заслуживают 2,4-замещенные производные хлорида 7,8- и 6,7-дигидроксибензопирилия (*o*-диоксихроменолы — ДОХ). Описаны ДОХ с алкильными (метильными) и арильными (фенил, гидроксифенил) заместителями в положениях 2 и 4, а также с карбоксигруппой в положении 4. Среди перечисленных ДОХ для спектрофотометрического, экстракционно- и сорбционно-спектрофотометрического определения ряда ионов металлов (Ga(III), In(III), Bi(III), Mo(VI), W(VI)) нашли применение хлориды 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия и 6,7-дигид-

рокси-2-фенил-4-карбоксилбензопирилия [2–4].

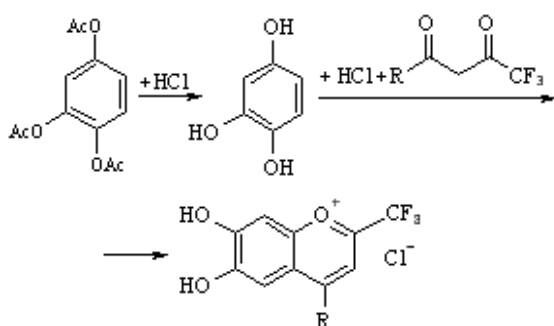
Представляет интерес создание новых реагентов на основе производных бензопирилия с улучшенными химико-аналитическими характеристиками. К тому же препаративный синтез этих веществ относительно прост и заключается в конденсации трехатомных фенолов с β -дикарбонильными соединениями. В целом производные бензопирилия являются реакционно-способными соединениями и способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, образовывать комплексы с поливалентными и легкогидролизующими ионами металлов, а также подвержены кислотно-основным превращениям в растворах. Отдельно следует отметить, что гидроксипроизводные бензопирилия, в том числе ДОХ, при комплексообразовании могут переходить в ангидрооснования с хиноидной структурой, что, в свою очередь, приводит к существенному батохромному сдвигу полосы поглощения и увеличению контрастности аналитических реакций [2, 3]. Основным способом модификации таких органических реагентов является введение в их структуру различных функциональных групп. Известно [5], что введение трифторметильной группы в структуру реагента может не только повлиять на

© Д.В.Снигур, А.Н.Чеботарев, Д.А.Барбалат, Т.М.Щербакова, 2018

их реакционную способность, кислотно-основные и спектрально-люминесцентные свойства, но и резко улучшить экстракционные характеристики получаемых комплексов. К тому же, фторсодержащие β -дикарбонильные соединения (исходные для фторсодержащих ДОХ) являются коммерчески доступными или могут быть синтезированы различными модификациями конденсации Кляйзена [6].

Цель данной работы — синтез и идентификация новых производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия, содержащих трифторметильную группу в положении 2 бензопирилиевого цикла, установление их кислотно-основных и химико-аналитических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследуемые соединения синтезированы согласно схеме:



R = C(CH₃)₃ (1); R = CH₃ (2); R = Tienyl-2 (3); R = C₆H₅ (4); R = CF₃ (5).

Коммерческие препараты пирогаллола А использовали после перекристаллизации из метанола. Необходимые β -дикарбонильные соединения — 1,1,1-трифтор-2,4-пентандион, 1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дион, 4,4,4-трифтор-1-фенилбутан-1,3-дион, 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дион, 4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион синтезировали согласно методикам [6], а коммерчески доступные применяли без дополнительной очистки.

Синтез ДОХ осуществляли с использованием навесок 2.52 г (0.01 моль) пирогаллола А и стехиометрических количеств β -дикарбонильных соединений. Исходные вещества растворяли в 20–25 мл ледяной уксусной кислоты и пропускали через реакционную смесь осушенный хлороводород в течение 3–4 ч. Затем реакционную массу выливали в охлаж-

денный (до 0–5 °С) раствор 10 %-й хлороводородной кислоты или насыщенный раствор NaCl, отфильтровывали полученный осадок и промывали тремя порциями по 10 мл 10 %-й соляной кислоты.

Индивидуальность и чистоту синтезированных веществ подтверждали методом тонкослойной хроматографии, структуру синтезированных ДОХ — методами ¹H ЯМР, ИК- и масс-спектрометрии. Спектры ¹H ЯМР получены на спектрометре Varian Gemini 300 NMR в ДМСО-*d*₆, масс-спектры — методом FAB на масс-спектрометре VG 70-70EQ с использованием пучка атомов Xe с энергией 8 кВ и применением *m*-нитробензилового спирта в качестве матрицы. ИК-спектры записаны в таблетках KBr на спектрометре Perkin-Elmer Frontier FT-IR Spectrometer. Температуру плавления определяли с помощью дифференциально сканирующего калориметра DSC Q2000 ThermoAnalysis. Электронные спектры поглощения в области 380–780 нм регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, отградуированном по стандартным рН-буферным растворам.

6,7-дигидрокси-2-трифторметил-4-трет-бутилбензопирилий хлорид (1). Выход 44 %, коричневатый порошок, *t*_{пл} = 146–147 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3194 (О–Н), 1246 (C–F), 1138 (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.09 с(9H, *t*-Bu); 6.14 с(1H, Ar); 6.36 с(1H, Ar); 6.75 с(2H, Ar–OH). ЯМР ¹⁹F (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: –64.52 с(3F, CF₃). Масс-спектр, *m/z*: 287 (M⁺).

6,7-дигидрокси-2-трифторметил-4-метилбензопирилий хлорид (2). Выход 39 %, коричнево-красный порошок, *t*_{пл} = 156–157 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3200 (О–Н), 1183 (C–F), 1145 (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.51 с(3H, CH₃); 5.98 с(1H, Ar); 6.38 с(1H, Ar); 6.48 д(1H, Ar). Масс-спектр, *m/z*: 245 (M⁺).

6,7-дигидрокси-2-трифторметил-4-тиен-2-илбензопирилий хлорид (3). Выход 20 %, темно-красный порошок, *t*_{пл} = 185–186 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3159 (О–Н), 1219 (C–F), 1157 (C–O–C).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 6.29 с(1H, Ar); 6.53 с(1H, Ar); 6.67 дд(2H, Ar, Tienyl); 7.01 с(1H, Ar); 7.14 д(1H, Tienyl). Масс-спектр, m/z : 313 (M^+).

6,7-дигидрокси-2-трифторметил-4-фенилбензопирилий хлорид (4). Выход 20 %, коричневый порошок, $t_{\text{пл}} = 140\text{--}141^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3190 (O–H), 1235 (C–F), 1166 (C–O–C). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 6.29 д(1H, Ar); 6.40 дт(3H, Ph); 6.77 д(2H, Ph); 6.9 с(1H, Ar); 7.21 д(1H, Ar). Масс-спектр, m/z : 307 (M^+).

6,7-дигидрокси-2,4-бис(трифторметил)-бензопирилий хлорид (5). Выход 10 %, бледно-коричневый порошок, $t_{\text{пл}} = 118\text{--}119^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3234 (O–H), 1452 (C–F), 1150 (C–O–C). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 6.65 с(1H, Ar); 6.41 д(1H, Ph); 6.48 с(1H, Arpylium). Масс-спектр, m/z : 299 (M^+).

Исходные растворы ДОХ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ готовили растворением точных навесок веществ в этаноле непосредственно перед исследованием, растворы с меньшими концентрациями — соответствующим разбавлением исходных. Кислотность среды создавали добавлением растворов серной кислоты и гидроксида натрия, а также с помощью универсального буферного раствора. Все реактивы имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Для определения рК в ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносили по 5 мл раствора ДОХ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, в каждой создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне рН 1–14 через единицу значений рН. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения рН уменьшали до 0.05 рН. Для изучения кислотно-основных равновесий и определения соответствующих констант использовали следующие цветиметрические функции: насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие ($\text{SCD} = \Delta S / \Delta \text{pH}$). Методика расчетов подробно описана в работах [7–9]. Спектрофотометрические характеристики равновесных форм ДОХ рассчитывали с помощью программы SpectroCalc-H $_5$ A [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В широком интервале кислотности среды изучены спектры светопоглощения синтезированных ДОХ,

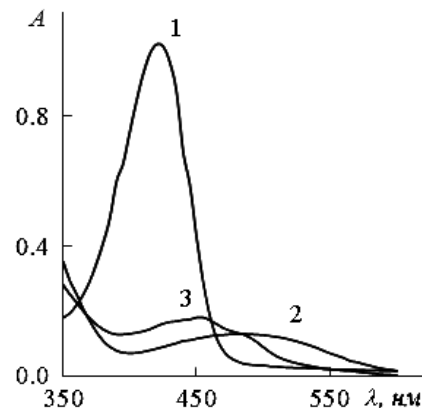


Рис. 1. Спектры светопоглощения хлорида 6,7-дигидрокси-4-*трет*-бутил-2-трифторбензопирилия: 1 — рН 1; 2 — рН 7; 3 — рН 12. $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$; $l = 1$ см.

которые в целом подобны. На рис. 1 приведены спектры светопоглощения хлорида 6,7-дигидрокси-4-*трет*-бутил-2-трифторбензопирилия в кислой, нейтральной и щелочной среде. Как видно из рисунка, в кислой среде (кривая 1) в спектре наблюдается одна узкая и интенсивная полоса с максимумом при 420 нм, которую, вероятно, можно отнести к протонированной форме реагента. Повышение рН среды приводит к батохромному сдвигу полосы на 50–60 нм (кривая 2) и существенному снижению ее интенсивности, что указывает на образование в растворе новой формы ДОХ. В щелочной среде в спектре поглощения присутствует одна малоинтенсивная широкая полоса поглощения с максимумом при 450 нм (кривая 3).

На основании полученных спектрофотометрических данных рассчитаны цветиметрические функции растворов фторированных ДОХ в исследуемом диапазоне кислотности среды. Зависимости изменения величины SCD растворов ДОХ от рН в целом подобны. На рис. 2 приведены зависимости для хлоридов 6,7-дигидрокси-4-*трет*-бутил-2-трифторбензопирилия и 6,7-дигидрокси-4-метил-2-трифторбензопирилия. Из рисунка видно, что кривые содержат набор четко дифференцированных пиков, соответствующих ряду кислотно-основных равновесий. Нахождением абсциссы каждого максимума получены значения рН, численно равные величинам рК, которые характеризуют протекающие процессы. Получен-

ные константы кислотно-основных равновесий приведены в табл. 1, из которой следует, что ме-

тод цветометрии позволяет зафиксировать все кислотно-основные процессы в водных растворах фторированных ДОХ.

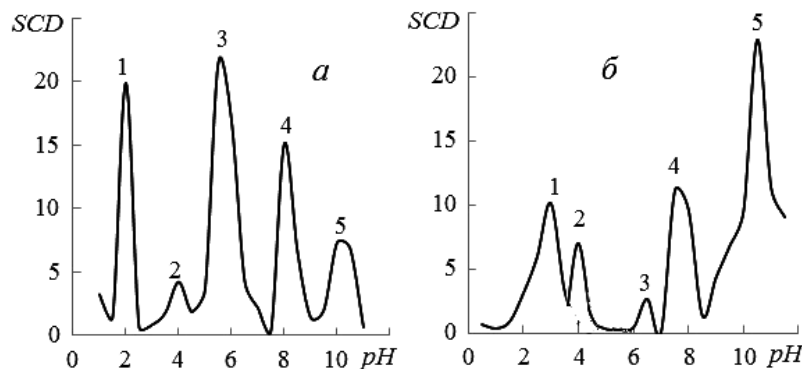


Рис. 2. Влияние pH на величину удельного различия цвета растворов ДОХ: хлорида 6,7-дигидрокси-4-*трет*-бутил-2-трифторбензопирилия (а) и хлорида 6,7-дигидрокси-4-метил-2-трифторбензопирилия (б): 1 — pK_{II} ; 2 — pK_I ; 3 — pK_{2-OH} ; 4 — $pK_{анг}$; 5 — $pK_{2'-OH}$

Т а б л и ц а 1

Константы кислотно-основных равновесий в водных растворах фторпроизводных хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия ($n=3$; $P=0.95$)

ДОХ	pK_{II}	pK_I	pK_{2-OH}	$pK_{анг}$	$pK_{2'-OH}$
1	2.1 ± 0.2	4.0 ± 0.1	5.6 ± 0.1	8.0 ± 0.1	10.1 ± 0.2
2	2.4 ± 0.1	3.8 ± 0.2	6.3 ± 0.1	7.6 ± 0.1	10.4 ± 0.1
3	1.3 ± 0.2	3.1 ± 0.1	6.0 ± 0.1	7.3 ± 0.1	9.5 ± 0.2
4	1.1 ± 0.2	2.9 ± 0.1	5.9 ± 0.1	7.4 ± 0.1	9.6 ± 0.2
5	2.8 ± 0.1	3.9 ± 0.2	6.4 ± 0.1	7.9 ± 0.2	10.4 ± 0.1

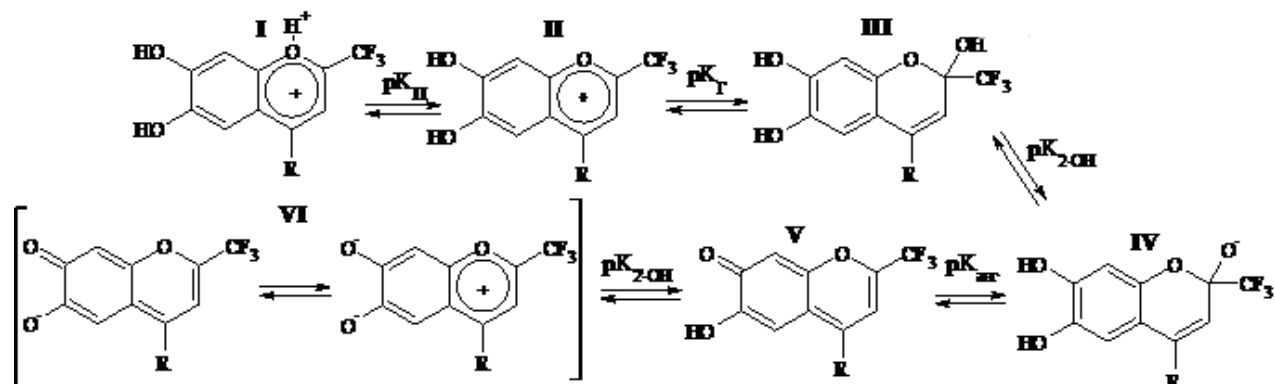
П р и м е ч а н и я: pK_{II} — константа протонирования, pK_I — гидроксилирования, pK_{2-OH} — диссоциации 2-ОН-группы псевдооснования, $pK_{анг}$ — диссоциации псевдооснования, $pK_{2'-OH}$ — константа ионизации ангидрооснования.

Анализ совокупности полученных экспериментальных результатов, их теоретической интерпретации, а также квантово-химических расчетов позволяет представить ионно-молекулярные равновесия в растворах синтезированных соединений схемой, предложенной ниже. Из нее следует, что в кислой среде происходит протонирование (pK_{II}) гетероциклического атома кислорода с образованием формы I, а повышение pH приводит к гидроксилированию (pK_I) II и появлению псевдооснования III. Впоследствии воз-

можна диссоциация гидроксильной группы в положении 2 (pK_{2-OH}) с образованием IV и отщепление гидроксильной группы, отягощенное таутомеризацией, приводящее к появлению ангидрооснования V ($pK_{анг}$). Дальнейшее повышение pH приводит к ионизации ангидрооснования ($pK_{2'-OH}$) с образованием смеси таутомеров VI.

На основании полученных величин pK (табл. 1) и согласно приведенной схеме кислотно-основных равновесий рассчитаны интервалы существования соответствующих равновесных форм ДОХ (табл. 2).

Равновесные кислотно-основные формы ДОХ (I–VI) находятся в динамическом равновесии и обладают близкими спектрами светопоглощения. В связи с этим соответствующие



Т а б л и ц а 2

Интервалы pH доминирования равновесных кислотно-основных форм фторсодержащих ДОХ в растворах

ДОХ	Равновесная форма					
	I	II	III	IV	V	VI
1	< 4	0–6	2–8	4–10	6–12	> 8
2	< 4	1–5	2–8	4–10	6–13	> 8
3	< 3	0–6	1–8	3–10	5–12	> 7
4	< 3	0–5	1–7	3–10	6–12	> 8
5	< 5	0–6	2–8	4–10	6–13	> 8

Т а б л и ц а 3

Спектрофотометрические характеристики равновесных форм фторпроизводных хлоридов 6,7-дигидроксипирилия в водных растворах

ДОХ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ ($\lambda_{\text{макс}}$, нм)					
	I	II	III	IV	V	VI
1	3.3 (420)	0.1 (470)	0.1 (480)	0.2 (455)	0.2 (450)	0.2 (445)
2	3.5 (425)	0.2 (460)	0.3 (475)	0.2 (473)	0.3 (471)	0.1 (400)
3	4.3 (510)	0.2 (520)	1.3 (500)	1.2 (495)	1.1 (490)	0.1 (420)
4	4.2 (500)	0.1 (525)	1.2 (463)	1.3 (460)	1.0 (455)	0.1 (410)
5	1.0 (440)	0.2 (485)	1.0 (504)	1.1 (501)	1.3 (500)	0.1 (435)

спектрофотометрические характеристики (табл. 3) рассчитывали с привлечением итерационных алгоритмов [10] при pH их максимального выхода согласно интервалу pH их существования (табл. 2).

ВЫВОДЫ. В данной работе описан синтез новых фторсодержащих производных хлорида 6,7-дигидроксипирилия. Индивидуальность и чистота полученных соединений подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а их структура установлена ЯМР ^1H , ИК- и масс-спектрометрией. Методом цветотрии изучены кислотно-основные равновесия в растворах синтезированных соединений и определены величины соответствующих констант. Предложена вероятная схема кислотно-основных равновесий в растворах и определены спектрофотометрические характеристики равновесных ионно-молекулярных форм.

СИНТЕЗ І ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРОВМІСНИХ ПОХІДНИХ ХЛОРИДУ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІУ

Д.В.Снігур, О.М.Чеботарьов*, Д.О.Барбалат, Т.М.Щербакова

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
* e-mail: alexch@ukr.net

Синтезовано та ідентифіковано нові похідні хлориду 6,7-дигидроксипирилію, що містять трифторметильну групу в положенні 2 бензопирилієвого циклу. Їх структуру підтверджено ^1H ЯМР, ІЧ- і мас-спектрометриєю. Методом кольориметрії визначено константи рівноваги і запропоновано ймовірну схему кислотно-основних перетворень досліджених сполук у водних розчинах. Визначено основні спектрофотометричні характеристики відповідних рівноважних іонно-молекулярних форм.

К л ю ч о в і с л о в а: хлориди 6,7-дигидроксипирилію, кольориметрія, спектрофотометрія, константи рівноваги.

SYNTHESIS AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF FLUORINE-CONTAINING DERIVATIVES OF 6,7-DIHYDROXYBENZOPYRYLIUM CHLORIDE

D.V.Snigur, A.N.Chebotarev*, D.A.Barbalat, T.M.Scherbakova

Odessa National I.I. Mechnikov University, 2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine
* e-mail: alexch@ukr.net

In present study, a new fluorine-containing derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chloride were synthesized and identified. The benzopyrylium derivatives were obtained by condensation of pyrogallol A and fluorine-containing β -diketones in acetic acid in the presence of hydrogen chloride. The structure of the synthesized compounds was confirmed by ^1H NMR, IR and mass spectrometry. The light absorption spectra of aqueous solutions of the synthesized compounds were studied and the corresponding colorimetric characteristics were calculated. A quantitative color description of different nature objects by calculating their color coordinates on their chemical systems spectral characteristics basis allows to distin-

guish spectrally similar substances and obtain new data on them. The facilities of chromacity characteristics using and the acid-base equilibrium study in solutions of dyes were researched in this work. The tristimulus colorimetry method prospect lies in avoiding of equilibrium concentrations using in the acid-base properties studies and appropriate pK values establishing of dyes. On the other hand we should take into account the color components to trace the subtle differences in similar properties atomic groups during pK determination of dyes and avoid the wrong choice of optimal photometry conditions. The equilibrium constants are determined by the tristimulus colorimetry method. A probable scheme of the acid-base equilibria of the studied compounds in solutions was proposed. The overlay of tautomeric equilibria on alizarin-complexone ionization process does not interfere pK determination of their functional groups by the chemical chromaticity method. The spectrophotometric characteristics of the corresponding equilibrium ion-molecular forms are determined.

К е у в о р д с : 6,7-dihydroxybenzopyryl chlorides, tristimulus colorimetry, spectrophotometry, equilibrium constants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Успехи химии. -2006. -75, № 4. -С. 380–389.
2. Екбаль А.К.Х. Диоксихроменолы, модифицированные поверхностно-активными веществами – реагенты для фотометрического определения некоторых ионов металлов: автореферат. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / АН УССР. Физ.-хим. институт им. А.В.Богатского. -Одесса, 1987.
3. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. -М.: МГУ, 1972.
4. Чеботарёв А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 3–4. -С. 36–39.
5. Исикава Н. Новое в технологии соединений фтора. -М.: Мир, 1984.
6. Aromi G., Gamez P., Reedijk J. Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metallocluster. Coordination Chemistry Reviews. -2008. -252. -P. 964–989.

7. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // J. Analyt. Chem. -2015. -70, № 1. -P. 55–59.
8. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry // Russ. J. Gen. Chem. -2016. -86, № 4. -P. 627–634.
9. Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D. et al. Investigation of the acid-base and spectrophotometric properties of Allura red AC and Ponceau 4R // J. Mol. Struct. -2017. -1144. -P. 216–224.
10. Совин О.Р., Пацай І.О. Програма "SpectroCalc-H₅A" для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // Методи і об'єкти хим. анализа. -2012. -7, № 2. -С. 74–80.

REFERENCES

1. Savvin S.B., Mikhailova A.V., Shtykov S.N. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. Russ. Chem. Rev. 2006. 75 (4): 341.
2. Ekbal A.K.Kh. Ph.D (Chem.) Thesis. (Odessa, 1987). [in Russian].
3. Busev A.I. Synthesis of new organic reagents for inorganic analysis. (Moscow: Moscow State University, 1972). [in Russian].
4. Chebotarev A.N., Shafran K.L. Sorption-spectrophotometric determination of molybdenum in plant oils. Ukr. Chem. J. 2000. 66(3-4): 36.
5. Ishikawa N. New in the technology of fluorine compounds. (Moscow: Mir, 1984). [in Russian].
6. Aromi G., Gamez P., Reedijk J. Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metallocluster. Coordination Chem. Rev. 2008. 252: 964.
7. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements. J. Analyt. Chem. 2015. 70(1): 55.
8. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry. Russ. J. Gen. Chem. 2016. 86(4): 627.
9. Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Fizer M., Sidey V., Bazel Y. Investigation of the acid-base and spectrophotometric properties of Allura red AC and Ponceau 4R. J. Mol. Struct. 2017. 1144: 216.
10. Sovyn O.R., Patsay I.O. Computer program "SpectroCalc-H₅A" for spectrophotometric determination of acid dissociation constants. Metody i ob'ekty khim. analiza. 2012. 7(2): 74. [in Ukrainian].

Поступила 25.04.2018

УДК 541.49+535.37+546.65+547.587.1

І.І.Желтвай^{1*}, Н.С.Новікова¹, О.Д.Килименчук¹, О.В.Малинка²

**МІЖМОЛЕКУЛЯРНЕ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ ЗБУДЖЕННЯ
В ІЗОАМІЛСАЛЦИЛАТІ ЄВРОПІЮ(III), ДОПОВАНОМУ ІОНАМИ La^{3+} , Gd^{3+} ТА Y^{3+}**

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

² Одеська національна академія харчових технологій МОН України,
вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

* e-mail: zselvtay@i.ua

Методом осадження отримані механічні суміші комплексів $[\text{LnL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ (I) і $[\text{EuL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ (II) (L — аніон ізоамілового естеру саліцилової кислоти, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$), в яких спостерігається сенсibilізована *f-f* люмінесценція іонів Eu^{3+} , що виникає в результаті міжмолекулярної передачі енергії збудження від донора II до акцептора I. За ступенем ефективності посилення люмінесценції європію (III) іони-донори розташовуються в ряд $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$.

К л ю ч о в і с л о в а: тербій, європій, ізоаміловий естер саліцилової кислоти, співосадження, колюмінесценція.

ВСТУП. Раніше [1, 2] нами були виділені в твердому стані та досліджені координаційні сполуки тербію (III) з ефективним люмінесцентним світінням зеленого кольору, придатним для використання в різних спеціальних цілях [3, 4]. Зазначені комплекси містять нетрадиційний для таких сполук тербію (III) координаційний вузол, що складається з гідроксильної та естерної груп. Завдяки високим значенням енергій триплетних рівнів органічне оточення цих комплексів є хорошим сенсibilізатором люмінесценції для іонів Tb^{3+} , але поганим для Eu^{3+} . При спробі отримання поліядерних комплексів, що містять одночасно іони Tb^{3+} і Eu^{3+} з 1,4-біс(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифеноксикарбоніл)бутаном, було помічено появу червоного світіння європію (III) з одночасним зниженням інтенсивності люмінесценції тербію (III) [1].

Явище посилення сенсibilізованої люмінесценції європію (III) в координаційних сполуках, що містять в якості добавок інший іон лантаніду, назване кофлюоресценцією, було описано ще М.С.Полуектовим [5, 6] для β -дикетонатних систем і широко використовувалося для підвищення чутливості деяких люмінесцентних реакцій [7–11]. В основі цього

процесу лежить можливість передачі енергії збудження від донора (сторонній іон лантаніду, I) до акцептора (випромінюючий іон, Eu^{3+} , II), для чого необхідно забезпечити їх просторову близькість. Тому кофлюоресценція практично не спостерігається в розчинах моноядерних комплексів, але може бути реалізована в змішаних осадах простих координаційних сполук [12, 13], полімерних матрицях [14, 15], а також організованих середовищах, стабілізованих поверхнево-активними речовинами [8, 11]. Представляло інтерес з'ясувати, наскільки ці процеси характерні для лігандів, що містять гідроксильну та естерну групи. Як модельний ліганд був обраний найпростіший представник цього класу сполук — ізоаміловий естер саліцилової кислоти (HL).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. HL отримували за методикою, описаною в роботі [16], і переганяли у вакуумі при 114–116 °C і 20 мм рт.ст. Синтез комплексів тербію (III) та європію (III) здійснювали змішуванням вихідних компонентів (перхлоратів тербію або європію і HL в співвідношенні метал: ліганд = 1:3) у водно-етанольному середовищі з подальшим корегуванням значення кислотнос-

ті до рН 6–7 розчином аміаку. Реакційну суміш перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 3 год, після чого отриманий аморфний осад фільтрували, промивали водою і висушували при кімнатній температурі. Вміст іонів лантанідів в осадах визначали комплексонометричним титруванням після спалювання зразка і подальшого розчинення залишку в хлорній кислоті, вміст вуглецю і водню — методом елементного аналізу. Доповані комплекси європію(III) отримували сумісним осадженням суміші Eu^{3+} , Ln^{3+} та L^- при стехіометричному співвідношенні ΣEu^{3+} , $\text{Ln}^{3+}:\text{L}^- = 1:2$. По суті вони є механічною сумішшю ізоамілсаліцилатів європію(III) та допуючого елементу ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Gd^{3+} , Y^{3+}) з умовною формулою $[\text{Eu}_x\text{Ln}_{(1-x)}\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ (x — атомна частка європію). Оскільки отримані продукти не є індивідуальними речовинами, їх склад не визначали.

Термогравіметричні криві записували на дериватографі Q-1000 в атмосфері повітря. Нагрівання зразків (маса ≈ 50 мг) проводили в алундовому тиглі зі швидкістю 10 град/хв в інтервалі температур 20–1000 °С. Точність фіксації температури становила ± 2.5 °С.

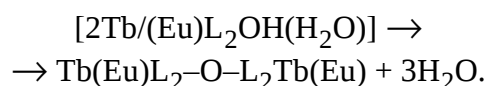
ІЧ-спектри знімали на ІЧ-спектрометрі FT-IR-8400S (Shimadzu) в області 400–4000 cm^{-1} (таблетки з KBr). Спектри збудження (область 200–400 нм) і люмінесценції (область 400–750 нм) реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22, Horriba Jobin Yvon (Хе-лампа 450 W). Зразки запечатували в спеціальні кювети між двома шарами скотчу [17]. Енергію триплетного рівня HL ($\text{ET}_1 = 23\,500\text{ cm}^{-1}$) визначали по спектру фосфоресценції його комплексу з гадолінієм(III) при 77 К.

За даними хімічного аналізу (таблиця) комплекс тербію та комплекс європію мають однаковий склад, який можна відобразити формулою $[\text{Tb}/(\text{Eu})\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$. Виділені продукти не містять кристалізаційної або сорбованої води, про що свідчить відсутність втрати маси зразків аж до температури ~ 160 °С. В інтервалі 163–370 °С відбувається втрата 5.4% маси, що відповідає 1.5 молекулам води на молекулу комплексу. Можна припустити, що при цьому втрачається моле-

Дані хімічного аналізу HL і його комплексів з тербієм(III) та європієм(III)

Сполука	С, %		Н, %		Метал, %	
	знайдено	розраховано	знайдено	розраховано	знайдено	розраховано
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (HL)	69.33	69.21	7.71	7.74		
$\text{TbL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	23.60	23.68	4.88	4.93	26.45	26.15
$\text{EuL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	24.11	23.96	4.89	4.99	25.71	25.29

кула координаційно зв'язаної води і здійснюється відщеплення гідроксильної групи з утворенням димера, що містить містковий атом кисню за схемою:

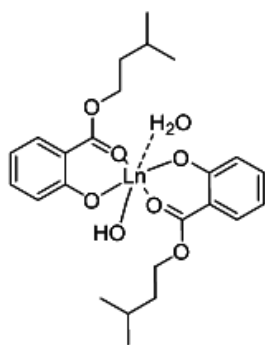


Подальший процес втрати маси відбувається поступово в декілька стадій і пов'язаний з деградацією ліганду. На першій стадії, до температури приблизно 315 °С, має місце елімінація ліганду без його горіння, потім спостерігається термічне руйнування залишку органічної частини, що супроводжується потужним екзотермічним ефектом на кривій DTA. При $t \approx 500$ °С починається процес формування оксиду, який закінчується після досягнення температури ~ 670 °С.

ІЧ-спектри виділених комплексів тербію(III) та європію(III) ідентичні, що може свідчити про їх ізоструктурність. Аліфатичні естери саліцилової кислоти утворюють міцні внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки в твердому стані, рідкій і газоподібній фазах [18], тому частота валентних коливань карбонільної групи, у порівнянні з аліфатичними β -кетоестерами, зміщена в область низьких частот $\nu_{\text{CO}} = 1680\text{ cm}^{-1}$ [19]. У спектрах комплексів тербію(III) та європію(III) спостерігається її низькочастотний зсув до 1666 cm^{-1} , що свідчить про координацію карбонільної групи до іона Ln^{3+} . На координацію також вказує зсув смуги валентних коливань $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ естерного фрагменту від 1255 в HL до 1242 cm^{-1} у комплексах. В області валентних коливань гідроксильної групи спостерігається широка смуга помірної інтенсивності з умовним максимумом

$\sim 3360\text{ см}^{-1}$, яка належить νOH молекул води, пов'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками. На тлі цієї смуги можна ідентифікувати пік середньої інтенсивності з максимумом 3572 см^{-1} , який, імовірно, належить валентному коливанню гідроксильної групи, пов'язаної з іоном лантаніду.

Отже, дані хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії і термічного дослідження підтверджують склад виділених комплексів тербію (III) і європію (III), що виражається формулою $[\text{LnL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$, а їх будову можна схематично відобразити наступним чином:



На рис. 1 наведено спектр збудження (1) порошку $[\text{TbL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$, зареєстрований при кімнатній температурі в спектральному діапазоні 250–420 нм, при моніторингу випромінювання, що відповідає довжині хвилі найбільш інтенсивного переходу $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_5$ тербію (III) ($\lambda = 545\text{ нм}$). Збудження відбувається у всьому УФ-діапазоні з добре вираженими двома максимумами з λ 280 і 365 нм. Такий характер спектра свідчить про те, що люмінесцентний сигнал, який з'являється при $\lambda = 545\text{ нм}$, пов'язаний з поглинанням ліганду і подальшою внутрішньомолекулярною передачею енергії збудження на іон Tb^{3+} . Спектр люмінесценції (рис. 1, крива 2), отриманий при опроміненні зразка ультрафіолетом з λ 365 нм, складається з ряду вузьких смуг при λ 490, 545, 590, 620 нм, характерних для внутрішньоконфігураційних переходів f -електронів із збудженого $^5\text{D}_0$ на підрівні основного $^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) стану іона Tb^{3+} . Спектр випромінювання аналогічного комплексу європію (III) (рис. 1, крива 3) складається з широкої смуги фосфоресценції органічного ліганду, розташованої на межі ультрафіолетової та видимої областей випромінювання, з максимумом при λ 440 нм. Відсутність у спектрі люмінесценції характерних для європію (III) вузьких смуг f - f -переходів пояснюється невідповідністю енергії триплетного рівня ізоамілового естеру саліцилової кислоти ($E_{T1} = 23500\text{ см}^{-1}$) та резонансного $^5\text{D}_0$

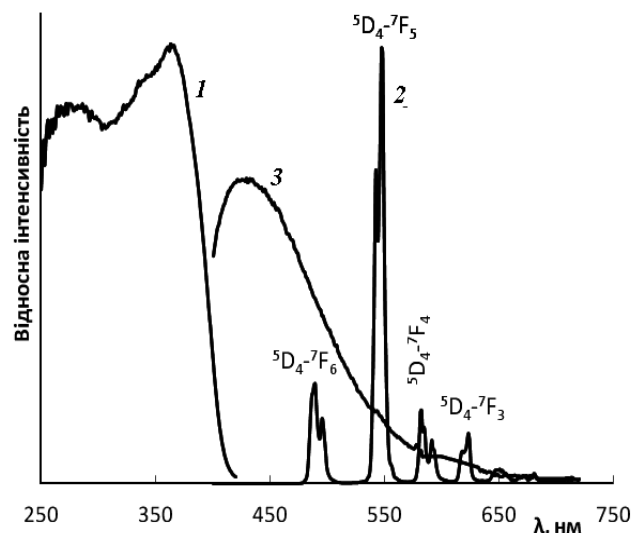


Рис. 1. Спектр збудження (1) ($\lambda_{\text{випр}} 545\text{ нм}$) та люмінесценції (2) ($\lambda_{\text{збудж}} 365\text{ нм}$) комплексу $[\text{TbL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ та спектр фосфоресценції (3) комплексу $[\text{EuL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$.

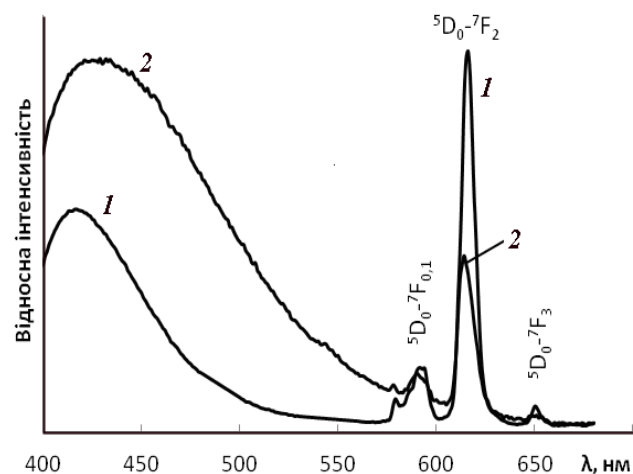


Рис. 2. Спектри люмінесценції комплексу $[\text{EuL}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$, допованого лантаном (1) та ітрієм (2) у співвідношенні 1:1.

рівня іона Eu^{3+} ($E = 17\,300\text{ см}^{-1}$) і, як наслідок, неможливістю внутрішньомолекулярного перенесення енергії збудження. Однак ці смуги з'являються в спектрах осадів комплексів європію (III) з НЛ у присутності подібних сполук лантану (III), ітрію (III) або гадолінію (III) (рис. 2), причому широка смуга молекулярної фосфоресценції ліганду ($\lambda_{\text{макс}} 440\text{ нм}$) залишається. Між її інтенсивністю та інтенсивністю електрично-дипольного $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_2$ -пе-

реходу іона Eu^{3+} існує антибатна залежність: чим вище інтенсивність смуги $f-f$ -переходу, тим нижче інтенсивність смуги молекулярної фосфоресценції. Це узгоджується з уявленнями про те, що при перенесенні частини енергії збудження від акцептора (I) до донора (II) власне випромінювання донора повинно зменшуватися.

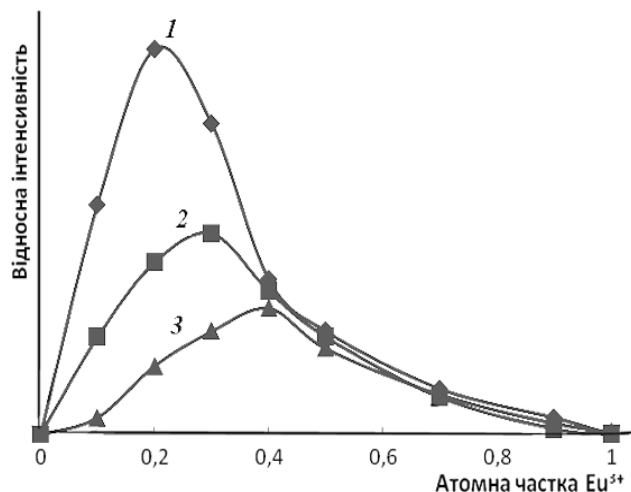


Рис. 3. Залежність інтенсивності люмінесценції європію (III) від його атомної долі (x) в змішаних осадах складу $[\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ у суміші з La^{3+} — 1, Gd^{3+} — 2 та Y^{3+} — 3.

Люмінесценція європію (III) в сумішах осадів з'являється при різних співвідношеннях $\text{Eu} : \text{Ln}$ і спостерігається для пар $\text{Eu}-\text{La}$, $\text{Eu}-\text{Gd}$, $\text{Eu}-\text{Y}$. Максимальне значення інтенсивності люмінесценції в рядах осадів залежить як від природи лантаніду-допанта, так і від співвідношення $\text{Eu} : \text{Ln}$. Як видно з рис. 3, найбільш ефективно європій випромінює в суміші з лантаном при співвідношенні 1:4. Трохи меншою є інтенсивність люмінесценції європію (III) в суміші з гадолінієм, при цьому оптимальне співвідношення $\text{Eu} : \text{Gd}$ становить 3:7, а в суміші з ітрієм — 2:3. Ці дані показують, що прийняті а ргіорі та описані в окремих публікаціях по кофлюоресценції умови ($\text{Eu} : \text{Ln} = 1:1$), мабуть, не є оптимальними [20–22].

Для встановлення кількісних характеристик міжмолекулярної сенсibilізації люмінесценції доцільно дослідити залежність інтенсивності світіння постійного вмісту акцептора (сполука Eu^{3+}) від змінних концентрацій до-

нора енергії збудження (сполука Ln^{3+}). Таке дослідження легко провести для розчинів, але не так просто у випадку осаджених фаз, що пов'язано з необхідністю забезпечення сталості об'єму зразків. Тому нами було отримано ряд змішаних осадів складу $[\text{Eu}_{0.2}\text{Ln}_x\text{Sc}_{(1-x-0.2)}\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$, де значення x змінювалося від 0.1 до 0.8 атомних часток, а зміни об'єму суміші компенсувалися добавками комплексу скандію. Попередньо було встановлено, що він не впливає на люмінесцентні характеристики Eu^{3+} при будь-яких співвідношеннях. Експериментальна залежність інтенсивності люмінесценції іонів Eu^{3+} від кількості доданого донора енергії збудження в таких "потрійних" змішаних осадах приведена на рис. 4, з якого видно, що із збільшенням вмісту допуючого елемента (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) інтенсивність люмінесценції європію (III) зростає у ступеневому порядку. Теоретично вона може бути описана рівнянням [23]:

$$I_C/I_0 = 1 + \alpha^* \cdot [\text{Ln}] + \beta^* \cdot [\text{Ln}]^{\theta/3}, \quad (1)$$

де I_C — інтенсивність люмінесценції європію (III) в присутності, а I_0 — у відсутності сенсibilізатора (Ln); α^* — константа сенсibilізації люмінесценції, яка відбувається по міграційному механізму; β^* — по мультипольному механізму; $\theta/3$ — величина, що характеризує ступінь мультипольної взаємодії (приймає значення 6, 8 і 10 при диполь-дипольній, диполь-квадрупольній і

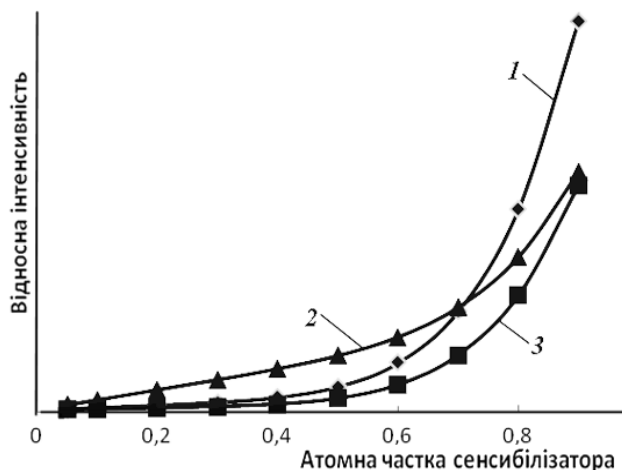


Рис. 4. Залежність інтенсивності люмінесценції європію (III) від кількості доданого сенсibilізатора в змішаних осадах складу $[\text{Eu}_{0.2}\text{Ln}_x\text{Sc}_{(1-x-0.2)}\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$: 1 — La^{3+} ; 2 — Y^{3+} ; 3 — Gd^{3+} .

квадруполь-квадрупольній взаємодії) [24].

Логарифмуючи рівняння (1), отримаємо:

$$\lg(I_C/I_0 - 1) = \lg(\alpha^*[Ln] + \beta^*[Ln]^{\Theta/3}), \quad (2)$$

тоді відповідні експериментальні залежності $\lg(I_C/I_0 - 1) = f(\lg[Ln])$ приймають вигляд, представлений на рис. 5. Вони апроксимуються прямими залежностями, в той час як рівняння (2) не є таким. Якщо допустити, що внесок міграційного механізму при міжмолекулярній взає-

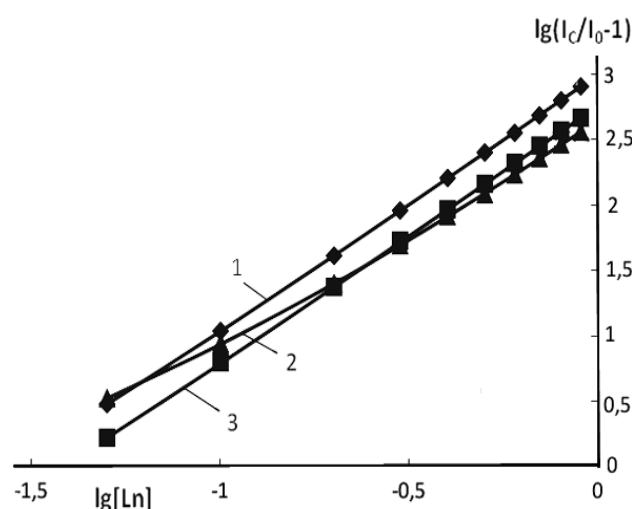


Рис. 5. Графіки залежностей $\lg(I_C/I_0 - 1) = f(\lg[Ln])$ для суміші осадів складу $[Eu_{0.2}Ln_xSc_{(1-x-0.2)}L_2OH(H_2O)]$: 1 — La^{3+} ; 2 — Y^{3+} ; 3 — Gd^{3+} .

модії в твердій фазі незначний ($\alpha^* = 0$), то після нескладних перетворень рівняння (2) набуває вигляду:

$$\lg(I_C/I_0 - 1) \approx \lg \beta^* + \Theta/3 \lg[Ln].$$

Тоді константу сенсibilізації $\lg \beta^*$ можна визначити з рис. 5 по довжині відрізка, що відсікається продовженнями прямих з віссю ординат, а значення Θ — з кутів їх нахилу. Отримані значення $\lg \beta^* = 2.98$, $\Theta = 5.81$ для лантану, $\lg \beta^* = 2.75$, $\Theta = 5.86$ для гадолінію та $\lg \beta^* = 2.59$, $\Theta = 4.91$ для ітрію показують, що міжмолекулярне перенесення енергії збудження у координаційних сполуках європію (III) з метиловим естером саліцилової кислоти, допованих оптично нейтральними іонами La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , має мультипольний характер ($\beta^* \gg 0$) і пов'язане переважно з диполь-дипольною

взаємодією між молекулами ($\Theta \approx 6$).

ВИСНОВКИ. Методом осадження з водного середовища отримані комплекси тербію (III) і європію (III) з ізоаміловим естером саліцилової кислоти складу $[Tb(Eu)L_2OH(H_2O)]$. Сполука тербію проявляє яскраву метал-центровану люмінесценцію зеленого кольору, що зумовлена внутрішньомолекулярним переносом енергії збудження з ліганду на іон Tb^{3+} . Ізоморфний йому європейвмісний комплекс під дією ультрафіолетового опромінювання проявляє тільки молекулярну фосфоресценцію НЛ, не пов'язану з процесами переносу енергії збудження. *f-f*-люмінесценція іона Eu^{3+} може бути реалізована в твердих осадах його комплексів з НЛ, допованих оптично-неактивними іонами La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} складу $[Eu_x(La,Gd,Y)_{(1-x)}L_2OH(H_2O)]$. Інтенсивність люмінесценції іона Eu^{3+} в змішаних осадах залежить від природи допанта іона лантаніду, його співвідношення з європієм (III) і зумовлена процесами міжмолекулярного перенесення енергії збудження за рахунок диполь-дипольної взаємодії.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ИЗОАМИЛСАЛИЦИЛАТЕ ЕВРОПИЯ (III), ДОПИРОВАННОМ ИОНАМИ La^{3+} , Gd^{3+} И Y^{3+}

И.И.Желтвай^{1*}, Н.С.Новикова¹, Е.Д.Килименчук¹, Е.В.Малинка²

¹ Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

² Одесская национальная академия пищевых технологий МОН Украины, ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина

* e-mail: zselvay@i.ua

Методом осаждения получены механические смеси комплексов $[LnL_2OH(H_2O)]$ (I) и $[EuL_2OH(H_2O)]$ (II) (L – анион изоамилового эфира саліцилової кислоти, Ln = La, Gd, Y), в которых наблюдается сенсibilизированная *f-f*-люмінесценция ионов Eu^{3+} , возникающая в результате межмолекулярной передачи энергии возбуждения от донора II к акцептору I. По степени эффективности усиления люмінесценции европия (III) ионы-доноры располагаются в ряд $La^{3+} > Gd^{3+} > Y^{3+}$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: тербий, європей, ізоаміловий ефір саліцилової кислоти, соосадження, колюмінесценція.

INTERMOLECULAR TRANSFER OF EXCITATION ENERGY IN EUROPIUM(III) ISOAMILSALICYLATE, DOPED BY La^{3+} , Gd^{3+} AND Y^{3+} IONS

I.I.Zseltvay^{1*}, N.S.Novikova¹, E.D.Kilimenchuk¹, E.V.Malinka²

¹ A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorskaya road, Odessa, 65080, Ukraine

²Odessa National Academy of Food Technologies MES of Ukraine, 112 Kanatnaya Str., Odessa, 65039, Ukraine

* e-mail: zseltvay@i.ua

The terbium (III) and europium (III) complexes with isoamyl ester of salicylic acid (HL) were obtained by the method of precipitation from an aqueous medium. According to elemental analysis, thermogravimetry and IR spectroscopy, it is established that in complexes of composition $[\text{Tb}(\text{Eu})\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$, the ligand is coordinated by the oxygen atoms of the ester and hydroxyl groups. The terbium compound exhibits a bright metallic-centered green luminescence caused by intramolecular transfer of excitation energy from the ligand to the Tb^{3+} ion. The europium-containing complex, which is isomorphic to terbium complex, exhibits only molecular phosphorescence of HL that is not associated with the processes of excitation energy transfer under the influence of ultraviolet irradiation. The ff-sensitized luminescence of the Eu^{3+} ion can be realized in the sediments of its complexes with HL doped with optically-inactive La^{3+} , Gd^{3+} or Y^{3+} ions of the composition $[\text{Eu}_x(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_{(1-x)}\text{L}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ due to the intermolecular transfer of excitation energy. In terms of the degree of efficiency of the europium (III) luminescence enhancement, the donor ions are arranged in the $\text{Ln}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$ series. The maximum values of the luminescence intensity of Eu^{3+} in the rows of mixed sediments are observed at Eu^{3+} ratios: $\text{Ln}^{3+} = 4:1$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$), 7: ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$), 3:2 ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$). It is established that the process of intermolecular transfer of excitation energy from the donor (Ln^{3+}) to the acceptor (Eu^{3+}) is carried out by a multipole mechanism with a sensitization constant $\lg v = 2.75$ and a degree of multipole interaction $\Theta = 6$.

К е у в о р д с: terbium, europium, isoamyl ester of salicylic acid, coprecipitation, columinescence.

ЛІТЕРАТУРА

1. Желтвай И.И., Мешкова С.Б., Новикова Н.С. и др. Синтез и люминесцентные свойства координационных полимеров тербия и европия с 1,4-бис-(4-метоксикарбонил-3-гидроксифеноксикар-

- бонил)бутаном // Журн. общ. химии. -2014. -**84**, № 10. -С. 1717–1724.
2. Новикова Н.С., Желтвай И.И., Кирименчук Е.Д. и др. Синтез перспективных материалов для OLED на основе производных 2,4-дигидроксibenзойной кислоты // Тез. докл. IV Всерос. конф. по органич. химии. -Москва, 2015.
3. Пат. UA 112115 U. Люмінесцентні координаційні сполуки тербію зеленого світіння для захисту цінних паперів та документів від підробок / Желтвай И.И., Новікова Н.С., Кондратьева Р.В. та ін. -Опубл. 2016.
4. Пат. UA 111303 U. Пігменти зеленого світіння для плівкових маскуючих матеріалів / Желтвай И.И., Новікова Н.С., Деркач Л.Г. та ін. -Опубл. 2016.
5. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С., Никонова М.П. Экстракционно-флуориметрическое определение самария и европия в смеси окислов редких земель // Завод. лаборатория. -1964. -**30**, № 7. -С. 779–783.
6. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Тищенко М.А. и др. Сенсибилизированная тербием люминесценция европия в комплексных соединениях // Журн. прикл. спектроскопии. -1966. -**5**, № 5. -С. 625–629.
7. Мелентьева Е.В., Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И. Использование флуоресценции четырехлигандных β -дикетонных комплексов европия и самария с органическими основаниями в анализе // Журн. аналит. химии. -1967. -**12**, № 2. -С. 187–192.
8. Yang J-H., Zhu G-Y., Wu B. Enhanced luminescence of the europium/terbium/ thenoyltrifluoroacetone/1,10-phenanthroline/surfactant system, and its analytical application // Analyt. Chim. Acta. -1987. -**198**. -P. 287–292.
9. Ci Y-X., Lan Z-H. Fluorometric Determination of Samarium and Gadolinium by Enhancement of Fluorescence of Samarium-Thenoyltrifluoroacetone-1, 1.0-Phenanthroline Ternary Complex by Gadolinium // Anal. Chem. -1989. -**61**. -P. 1063–1069.
10. Lin C., Yang J., Wu X. et al. Enhanced fluorescence of the terbium-gadolinium-nucleic acids system and the determination of nucleic acids // Analyt. Chim. Acta. -2000. -**403**. -P. 219–224.
11. Sun C., Yang J., Wu X. et al. Study on the fluorescent enhancement effect in terbium-gadolinium-protein-sodium dodecyl benzene sulfonate system and its application on sensitive detection of protein at nanogram level // Biochimie. -2004. -**86**. -P. 569–578.
12. Tremblay M.S., Halim M., Sames D. Cocktails of Tb^{3+} and Eu^{3+} Complexes: A General Platform for the Design of Ratiometric Optical Probes // J. Amer. Chem. Soc. -2007. -**129**. -P. 7570–7577.
13. Zhang T., Xu Z., Qian L. et al. Improved emission

- of Eu^{3+} by energy transfer via Tb^{3+} in coprecipitates $\text{Tb}_x\text{Eu}_{(1-x)}(\text{aspirin})_3(\text{phen})$ // *J. Appl. Phys.* -2005. -**98**. -P. 063503. doi: 10.1063/1.2042532
14. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. Перенос энергии в люминесцирующих комплексах Eu^{3+} и Tb^{3+} с гомо- и сополимерами акриловой кислоты и алкилметакрилатов // *Изв. РАН. Сер. хим.* -1996. -№ 6. -С. 1425–1428.
 15. Jiu H. Ding J., Sun Y. et al. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix // *J. Non-Cryst. Solids*. -2006. -**352**. -P. 197–202.
 16. *Препаративная органическая химия*. Изд. 2-е. -М.: Госхимиздат, 1964.
 17. Пат. UA 100092 U. Плівкова кювета для реєстрації оптичних характеристик порошкоподібного зразка / Желтвай О.І., Желтвай І.І. -Опубл. 2015.
 18. Wojcik M.J., Paluszkiwicz C. Infrared spectra of hydrogen-bonded salicylic acid and its derivatives. Methyl salicylate // *Can. J. Chem.* -1983. -**61**. -P. 1449. <https://doi.org/10.1139/v83-253>
 19. Varghese H.T., Panicker C.Y., Philip D. et al. IR, Raman and SERS studies of methyl salicylate // *Spectrochim. Acta A*. -2007. -**66**. -P. 959–963. doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.034
 20. Biju S., Ambili Raj D.B., Reddy M.L.P. et al. Dual emission from stoichiometrically mixed lanthanide complexes of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate and 2,20-bipyridine // *J. Mater. Chem.* -2009. -**19**. -P. 1425–1432. DOI: 10.1039/b809563a
 21. Zhao D., Hong Z., Liang D. et al. Enhanced electroluminescence of europium (III) complex by terbium (III) substitution in organic light emitting diodes // *Thin Solid Films*. -2000. -**363**. -P. 208–210.
 22. Li Y., Zhao Y. Intramolecular Energy Transfer and Co-luminescence Effect in Rare Earth Ions (La, Y, Gd and Tb) Doped with Eu^{3+} β -diketone Complexes // *J. Fluoresc.* -2009. -**19**. -P. 641–647.
 23. Малинка Е.В. Люминесцентное определение самария и европия с использованием их комплексов с диазакраун-эфирами и β -дикетонами: Дис. ... канд. хим. наук. -Одесса, 1989.
 24. Полуэктов Н.С., Ефреюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. -Киев: Наук. думка, 1976.
 2. Novikova N.S., Zseltvay I.I., Kilimenchuk E.D. Synthesis of promising materials for OLED based on derivatives of 2,4-dihydroxybenzoic acid. In: Moscow-2015: Proc. Int. Conf. (Moscow-2015). [in Russian].
 3. Patent UA 112115. Zseltvay I.I., Novikova N.S., Kondratieva R.V., Doga P.G. Fluorescent coordination compounds of green light terbium for the protection of counterfeit securities and documents. 2016.
 4. Patent UA 111303. Zseltvay I.I., Novikova N.S., Derkach L.G. Kilimenchuk E.D. Green glow pigments for film masking materials. 2016.
 5. Kononenko L.I., Poluektov N.S., Nikonova M.P. Extraction-fluorimetric determination of samarium and europium in a mixture of rare earth oxides. *Zavod. laboratoryja*. 1964. **30**(7): 779. [in Russian].
 6. Poluektov N.S., Vitkun R.A., Tishchenko M.A. Luminescence of Europium in Complex Compounds, Sensitized by Terbium. *Zhurn. Prikl. Spectr. (Russ. J. Appl. Spectr.)*. 1966. **5**(5): 625.
 7. Melentjeva E.V., Poluektov N.S., Kononenko L.I. The use of fluorescence of four-ligand β -diketone complexes of europium and samarium with organic bases in the analysis. *Zhurn. Analyt. Chim. (Russ. J. Analyt. Chem.)*. 1967. **12**(2): 187.
 8. Yang J-H., Zhu G-Y., Wu B. Enhanced luminescence of the europium/terbium/ thenoyltrifluoroacetone/1,10-phenanthroline/surfactant system, and its analytical application. *Analyt. Chim. Acta*. 1987. **198**: 287.
 9. Ci Y-X., Lan Z-H. Fluorometric Determination of Samarium and Gadolinium by Enhancement of Fluorescence of Samarium-Thenoyltrifluoroacetone-1, 10-Phenanthroline Ternary Complex by Gadolinium. *Anal. Chem.* 1989. **61**: 1063.
 10. Lin C., Yang J., Wu X., Zhang G., Liu R., Cao X., Han R. Enhanced fluorescence of the terbium-gadolinium-nucleic acids system and the determination of nucleic acids. *Analyt. Chim. Acta*. 2000. **403**: 219.
 11. Sun C., Yang J., Wu X., Liu S., Su B. Study on the fluorescent enhancement effect in terbium-gadolinium-protein-sodium dodecyl benzene sulfonate system and its application on sensitive detection of protein at nanogram level. *Biochimie*. 2004. **86**: 569.
 12. Tremblay M.S., Halim M., Sames D. Cocktails of Tb^{3+} and Eu^{3+} Complexes: A General Platform for the Design of Ratiometric Optical Probes. *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. **129**: 7570.
 13. Zhang T., Xu Z., Qian L. Improved emission of Eu^{3+} by energy transfer via Tb^{3+} in coprecipitates $\text{Tb}_x\text{Eu}_{(1-x)}(\text{aspirin})_3(\text{phen})$. *J. Appl. Phys.* 2005. **98**: 063503. doi: 10.1063/1.2042532
 14. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E. Energy transfer in luminescent complexes of Eu^{3+} and Tb^{3+} with homo- and copolymers of acrylic acid

REFERENCES

- and alkyl methacrylates. *Russian Chemical Bulletin*. 1996. (6): 1425. [in Russian].
15. Jiu H. Ding J., Sun Y., Bao J., Gao C., Zhang Q. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. **352**: 197.
 16. Preparative organic chemistry. Ed. 2. (Moscow: Goskhimizdat, 1964). P. 374.
 17. Patent UA 100092. Zheltvai O.I., Zseltvay I.I. Film cuvette for recording of optical characteristics of a powder sample. 2015.
 18. Wojcik M.J., Paluszkiewicz C. Infrared spectra of hydrogen-bonded salicylic acid and its derivatives. Methyl salicylate. *Can. J. Chem.* 1983. **61**: 1449.
 19. Varghese H.T., Panicker C.Y., Philip D., Mannekutla I.R., Inamdar S.R. IR, Raman and SERS studies of methyl salicylate. *Spectrochim. Acta A*. 2007. **66**: 959. doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.034
 20. Biju S., Ambili Raj D.B., Reddy M.L.P., Jayasankar C.K., Cowley A.H., Findlater M. Dual emission from stoichiometrically mixed lanthanide complexes of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate and 2,20-bipyridine. *J. Mater. Chem.* 2009. **19**: 1425. doi: 10.1039/b809563a
 21. Zhao D., Hong Z., Liang D., Zhao D., Liu X., Li W., Lee C.S., Lee S.T. Enhanced electroluminescence of europium (III) complex by terbium (III) substitution in organic light emitting diodes. *Thin Solid Films*. 2000. **363**: 208.
 22. Li Y., Zhao Y. Intramolecular Energy Transfer and Co-luminescence Effect in Rare Earth Ions (La, Y, Gd and Tb) Doped with Eu³⁺ β -diketone Complexes. *J. Fluoresc.* 2009. **19**: 641.
 23. Malinka E.V. Ph. D. (Chem.) Thesis. (Odessa, 1989). [in Russian].
 24. Poluektov N.S., Efrushina N.P., Gava S.A. *Determination of microquantities of lanthanides by the luminescence of crystal phosphors*. (Kiiv: Naukova Dumka, 1976). [in Russian].

Надійшла 13.02.2018

УДК 544.332.031:[546.650:547.484.34]-386

А.М.Мищенко*

ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С МЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ**

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

В диапазоне 283–296 К исследована температурная зависимость ступенчатых констант образования комплексов La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) и Lu(III) с метилацетоацетатом в водно-этанольном растворе (90 % мас. C₂H₅OH) при ионной силе 0.1 моль/л (LiCl). На основании полученных данных рассчитаны значения ΔH°_{298} и ΔG°_{298} для реакций образования моно- и бис-комплексов. Показано, что в ряде лантанидов величина $|\Delta H^\circ_{298}|$ возрастает вследствие уменьшения ионного радиуса металла. Также определены термодинамические параметры реакции кислотной диссоциации метилацетоацетата: $\Delta H^\circ_{298} = 47.3$ кДж/моль, $\Delta S^\circ_{298} = -51.9$ Дж/(К·моль).

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексы лантанидов, метилацетоацетат, термохимия, константы образования.

ВВЕДЕНИЕ. Несмотря на то, что комплексные соединения лантанидов (Ln) с β-дикарбонильными лигандами активно изучаются в течение многих десятилетий [1–4], работы, посвященные определению их стандартных термодинамических характеристик, довольно немногочисленны. Объектами подобных исследований являются преимущественно комплексы алифатических β-дикетонов. Так, найдены термодинамические параметры реакций образования моно-, бис- и трис-комплексов металлов с ацетилацетоном в водном растворе [5]. В работах авторов [6, 7] методом растворной калориметрии определены стандартные энтальпии образования кристаллических трис-дипивалоилметанатов лантанидов.

Информация о термодинамических параметрах комплексов лантанидов с другими классами β-дикарбонильных лигандов (β-кетозфирами, эфирами малоновой кислоты) в литературе практически отсутствует. В то же время, термохимические данные необходимы для выбора оптимальных условий синтеза подобных комплексных соединений. Поэтому в настоящей

работе на основании температурной зависимости термодинамических констант устойчивости определены стандартные значения ΔH°_{298} и ΔG°_{298} реакций комплексообразования La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) и Lu(III) с β-кетозфиром метилацетоацетатом (CH₃C(O)CH₂C(O)OCH₃) в водно-этанольном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходные водные растворы солей лантанидов готовили из нитратов Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = La, Nd), Ln(NO₃)₃·5H₂O (Ln = Gd, Ho) и Lu(NO₃)₃·4H₂O квалификации ч.д.а. Точную концентрацию металла определяли комплексонометрическим титрованием с индикатором арсеназо I. Хлорид лития LiCl получали из Li₂CO₃ квалификации ч. и очищали по методике [8]. Метилацетоацетат (meacac) очищали вакуумной перегонкой, этанол (96 % мас. C₂H₅OH) — атмосферной.

Константу кислотной диссоциации метилацетоацетата (k_{meacac}) и ступенчатые константы образования лантанидных комплексов (k_n) определяли методом рН-потенциометрического титрования [9] в водно-этанольном раство-

** Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Украины для молодых ученых.

ре, содержащем 90 % мас. C_2H_5OH , на фоне 0.1 моль/л $LiCl$. Для этого к 25 мл 0.035 моль/л этанольного раствора метилацетоацетата, содержащего $2.6 \cdot 10^{-3}$ моль $LiCl$, добавляли 1 мл воды или 1 мл 0.1 моль/л водного раствора соли металла, после чего раствор титровали 0.1 моль/л раствором $NaOH$ в 90 %-м этаноле.

Константу кислотной диссоциации рассчитывали по стандартной методике [10], зависимость pK_{meacac} от температуры показана на рис. 1, а. Для определения состава и устойчиво-

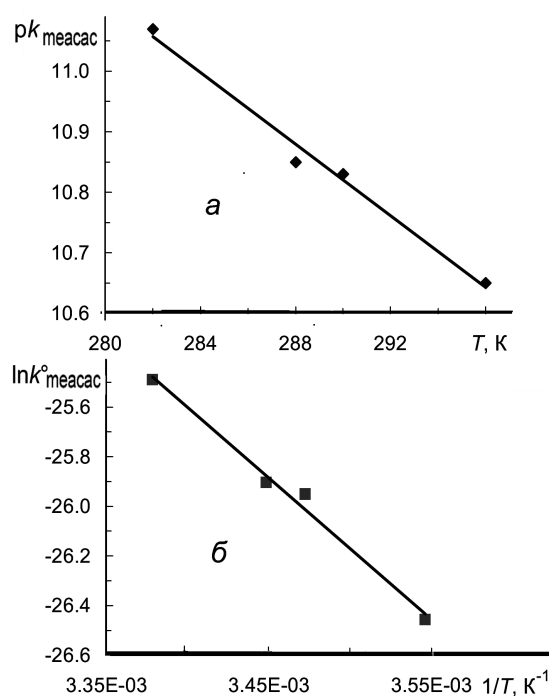


Рис. 1. Зависимости pK_{meacac} от T (а) и $\ln K^o_{meacac}$ от $1/T$ (б).

сти комплексов лантанидов для каждой точки на полученных кривых титрования рассчитывали концентрацию свободного лиганда $[meacac^-]$ и функцию образования $\tilde{n}$:

$$-\lg[meacac^-] = pK_{meacac} - p a_{H^+} - \lg(C_L - C_T - a_{H^+}),$$

$$\tilde{n} = (C_T + a_{H^+} - [meacac^-])/C_{Ln},$$

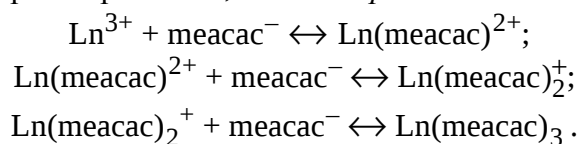
где C_L и C_{Ln} — общая концентрация лиганда и металла соответственно; C_T — концентрация добавленного к раствору титранта; a_{H^+} — активность ионов водорода.

Т а б л и ц а 1

Зависимость логарифмов концентрационных констант образования $\lg k_n$ комплексов $Ln(III)$ с метилацетоацетатом от температуры ($I = 0.1$ моль/л $LiCl$)

T, K	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$
La			
283	5.18(1)	4.03(1)	3.6(1)
288	5.38(1)	4.16(1)	3.6(1)
290	5.40(1)	4.25(1)	3.8(1)
296	5.43(1)	4.28(1)	3.7(1)
Nd			
283	5.75(2)	4.68(2)	4.2(1)
288	5.89(2)	4.75(2)	4.0(1)
290	5.91(2)	4.82(2)	4.2(1)
296	5.90(2)	4.81(2)	4.2(1)
Gd			
284	6.19(2)	4.94(2)	4.6(1)
288	6.33(2)	5.02(2)	4.5(1)
290	6.36(2)	5.08(2)	4.6(1)
296	6.33(2)	5.07(2)	4.6(1)
Ho			
284	6.40(3)	5.05(3)	5.0(1)
288	6.54(3)	5.16(3)	4.9(1)
290	6.54(3)	5.21(3)	5.0(1)
296	6.53(3)	5.30(3)	5.0(1)
Lu			
285	6.55(5)	5.47(5)	5.2(1)
288	6.75(5)	5.53(5)	5.2(1)
291	6.69(5)	5.67(5)	5.3(1)
295	6.65(5)	5.63(5)	5.1(1)

Для всех исследованных металлов максимальное значение $\tilde{n}$ приближается к 3, что свидетельствует о последовательном образовании в растворе моно-, бис- и трис-комплексов:



Первичную оценку ступенчатых констант образования проводили, используя полуцелые значения функции образования, после чего значения констант уточняли по методу сходимости Бьеррума [11]. Анализируя полученные результаты, обнаружили, что применение метода сходимости систематически занижает константы образования трис-комплексов. Поэтому для каждого лантанида при фиксированных значе-

ниях k_1 и k_2 дополнительно уточняли k_3 путем минимизации разницы между экспериментальными величинами $\tilde{n}$ и теоретическими значениями, найденными по формуле:

$$\tilde{n} = \{ \beta_1[\text{meacac}^-] + 2\beta_2[\text{meacac}^-]^2 + 3\beta_3[\text{meacac}^-]^3 \} / \{ 1 + \beta_1[\text{meacac}^-] + \beta_2[\text{meacac}^-]^2 + \beta_3[\text{meacac}^-]^3 \},$$

где β_n — общие константы образования ($\beta_n = k_1 \cdot k_2 \dots k_n$) [11].

Результаты расчетов $\lg k_n$ приведены в табл. 1. Вследствие более низкой точности определения константы образования *трис*-комплексов в дальнейших термодимических расчетах не использовали.

Термодинамические константы образования комплексов $\lg k_n^\circ$ рассчитывали по уравнению Девиса [12, 13]:

$$\lg k_n^\circ = \lg k_n - A|z_+ \cdot z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right), \quad (1)$$

где I — ионная сила раствора; z — заряды реагирующих ионов; A — коэффициент уравнения Дебая–Хюккеля, $A = 1.825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$; T — температура; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

В расчетах принимали, что величина ϵ не зависит от температуры и равняется 29.5 [14].

С целью проверки применимости уравнения (1) были определены константы образования комплексов Gd(III) в диапазоне $I = 0.05$ – 0.15 моль/л при $T = 296$ К. Полученные значения экстраполировали на нулевую ионную силу, используя функцию $\lg k_n$ от $\sqrt{I}$ (рис. 2). Разница между значениями термодинамических констант, определенными путем экстраполяции и рассчитанными по формуле (1), составляет 2.1 % для $\lg k_1^\circ$ и 3.8 % для $\lg k_2^\circ$, что свидетельствует о пригодности уравнения Девиса для исследуемых систем.

Значения термодинамической константы диссоциации лиганда k_{meacac}° также определяли с помощью уравнения Девиса. Логарифм константы линейно зависит от обратной температуры (рис. 1, б), поэтому термодинамические параметры реакции кислотной диссоциации метилацетоацетата ($\Delta H_{298}^\circ = 47.3$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^\circ = -51.9$ Дж/(К·моль)) устанавливали стандар-

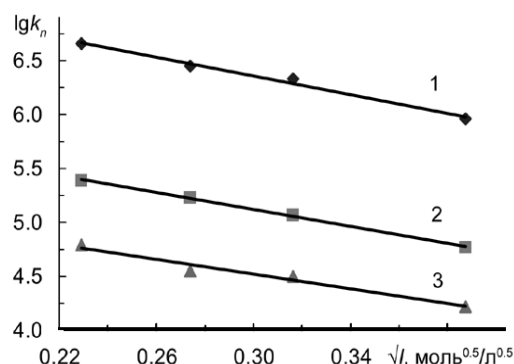


Рис. 2. Зависимости $\lg k_n$ от $\sqrt{I}$ для комплексов Gd(III) при $T = 296$ К: $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3).

тным методом по уравнениям изобары и свободной энергии Гиббса [15].

Изменение свободной энергии в реакциях образования лантанидных комплексов вычисляли по формуле [11]:

$$\Delta G_n = -2.303 RT \lg k_n^\circ, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Изменение энтальпии определяли по методике [16]. Для этого температурную зависимость термодинамических констант аппроксимировали полиномом второго порядка:

$$\lg k_n^\circ = a_{n0} + a_{n1}T + a_{n2}T^2, \quad (3)$$

где a_{ni} ($i = 0, 1, 2$) — коэффициенты, которые находили по методу наименьших квадратов (МНК).

Значения ΔH рассчитывали по формуле:

$$\Delta H_n = 2.303RT^2(a_{n1} + 2a_{n2}T),$$

которая получается подстановкой выражения (3) в уравнение изобары химической реакции [16]. По результатам расчетов определено, что в исследованном температурном диапазоне 283–296 К зависимость изменения энтальпии от температуры близка к линейной (рис. 3):

$$\Delta H_n = b_{n0} + b_{n1}T, \quad (4)$$

где b_{ni} ($i = 0, 1$) — коэффициенты, которые также определяли по МНК. Стандартные изменения ΔG_n° и ΔH_n° рассчитывали соответственно по формулам (2), (3) и (4) подстановкой $T = 298$ К. Полученные величины приведены в табл. 2.

Кислотность растворов измеряли на рН-метре рН-150МИ (“Измерительная техника”). Активность ионов водорода в смешанном водно-спи-

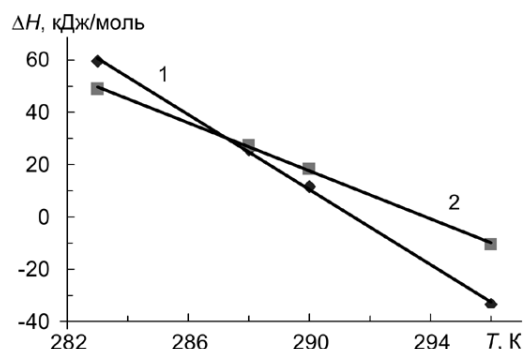


Рис. 3. Зависимости ΔH_1 (1) и ΔH_2 (2) от T для комплексов La(III) .

Т а б л и ц а 2

Стандартные изменения энтальпии и свободной энергии в реакциях образования моно- и бис-комплексов Ln(III) с метилацетоацетатом (кДж/моль)

Ln(III)	$-\Delta H^\circ_1$	$-\Delta H^\circ_2$	$-\Delta G^\circ_1$	$-\Delta G^\circ_2$
La	46.4(1)	18.4(1)	38.0(1)	28.7(1)
Nd	44.7(1)	23.4(1)	42.6(1)	32.6(1)
Gd	69.6(1)	29.3(1)	43.3(1)	36.2(1)
Ho	59.1(2)	41.0(2)	43.3(2)	36.9(1)
Lu	104.8(3)	55.9(3)	47.0(3)	47.0(1)

ртовом растворителе рассчитывали по формуле:

$$p\alpha_{\text{H}^+} = p\text{H}_\text{B} - \Delta,$$

где $p\text{H}_\text{B}$ — показания pH-метра; Δ — поправка на растворитель (для раствора, содержащего 90 % мас. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\Delta = -0.4$) [17].

По результатам определения констант образования комплексов лантанидов с метилацетоацетатом было найдено, что в интервале температур 283–296 К кривые зависимости $\lg k^\circ_1$ и $\lg k^\circ_2$ от T не являются монотонными и проходят через максимум (рис. 4). Подобный ход кривых можно объяснить наличием двух различных типов взаимодействия между катионами Ln(III) и анионами лиганда: не зависящего от температуры ковалентного и температурно зависящего электростатического [16, 18]. В исследованном температурном диапазоне тепловые эффекты ΔH_1 и ΔH_2 реакций образования моно- и бис-комплексов линейно уменьшаются с ростом температуры, причем при $T \approx 292$ К функция ΔH_n пересекает ось абсцисс и изменяет знак

(рис. 3). Согласно уравнению изобары, этой температуре соответствует максимальное значение $\lg k^\circ_n$.

На рис. 5 показано влияние катиона металла на стандартные изменения энтальпии ΔH°_n и свободной энергии ΔG°_n в реакциях образования комплексов. По мере уменьшения ионного радиуса в ряду лантанидов величины $|\Delta H^\circ_n|$ преимущественно возрастают, что обусловлено высокой степенью ионности связи металл–лиганд (незначительным участием валентных электронов лантанида в образовании связующих молекулярных орбиталей). Абсолютная величина изменения свободной энергии также увеличивается, однако изменение $|\Delta G^\circ_2|$ с ростом порядкового номера Ln больше, чем $|\Delta G^\circ_1|$. Это различие можно объяснить тем, что вследствие координации второго лиганда строение внутренней сферы комплексов (форма координационного полиэдра и координационное число центрального иона) изменяется более существенно, чем при присоединении первого лиганда.

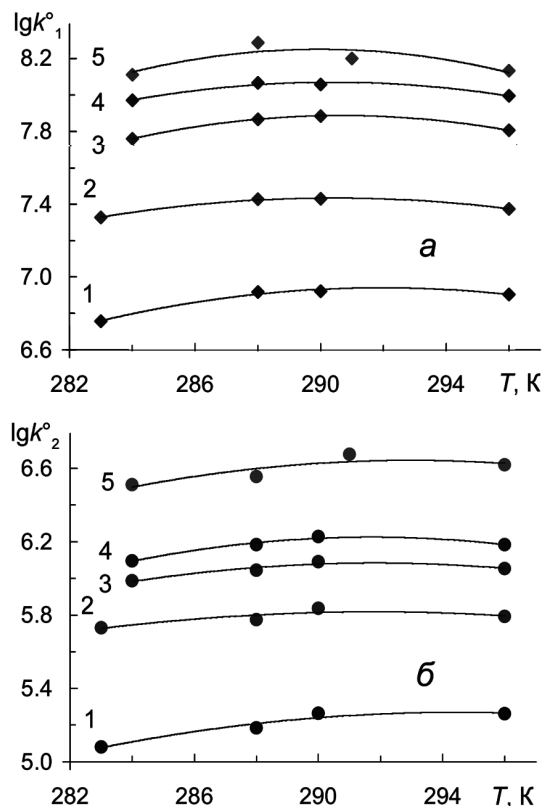


Рис. 4. Зависимости $\lg k^\circ_1$ (а) и $\lg k^\circ_2$ (б) от T : 1 — La(III) , 2 — Nd(III) , 3 — Gd(III) , 4 — Ho(III) , 5 — Lu(III) .

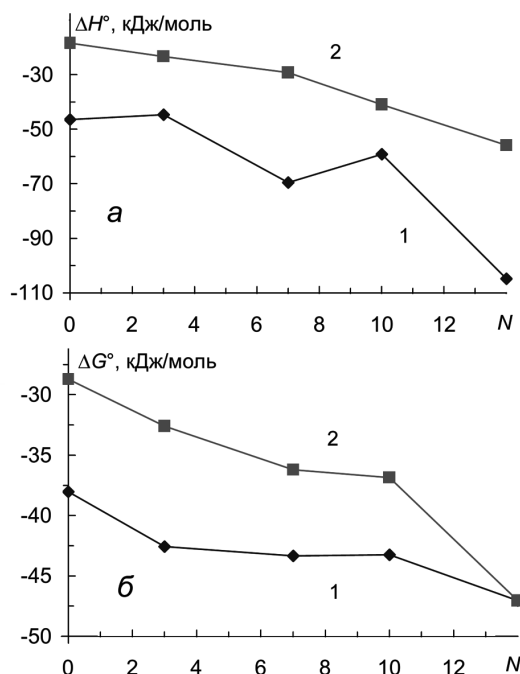


Рис. 5. Зависимости ΔH°_n (а) и ΔG°_n (б) от количества электронов N на 4f-подуровне иона Ln(III) : $n = 1$ (1), 2 (2).

ВЫВОДЫ. Сопоставление величин ΔG°_n и ΔH°_n позволяет сделать вывод о том, что термодинамическая устойчивость исследованных комплексов определяется энтальпийным вкладом. Этот результат согласуется с принципом жестких и мягких кислот и оснований, поскольку катионы Ln(III) (кислоты Льюиса) и О-донорный анион meacac^- (основание) относятся к жесткому типу соединений. При $T > 292 \text{ K}$ реакции комплексообразования являются экзотермическими, поэтому проводить синтез комплексов лантанидов с метилацетоацетатом при температурах выше комнатной нецелесообразно, поскольку повышение температуры будет смещать равновесие в сторону исходных веществ.

Автор выражает благодарность научному руководителю Е.К.Труновой за обсуждение рукописи статьи.

ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С МЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ
А.М.Мищенко*

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34,

Київ, 03142, Україна

* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

У діапазоні 283–296 К досліджено температурну залежність ступінчастих констант утворення комплексів La(III) , Nd(III) , Gd(III) , Ho(III) і Lu(III) з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині (90 % мас. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) при іонній силі 0.1 моль/л (LiCl). На підставі отриманих даних розраховано значення ΔH°_{298} і ΔG°_{298} для реакцій утворення моно- та біс-комплексів. Показано, що в ряду лантанідів величина $|\Delta H^\circ_{298}|$ зростає внаслідок зменшення іонного радіуса металу. Також визначено термодинамічні параметри реакції кислотної дисоціації метилацетоацетату: $\Delta H^\circ_{298} = -47.3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\circ_{298} = -51.9 \text{ Дж/(К·моль)}$.

К л ю ч о в і с л о в а: комплекси лантанідів, метилацетоацетат, термохімія, константи утворення.

HEATS OF COMPLEXATION REACTIONS OF LANTHANIDE IONS WITH METHYL ACETOACETATE

A.M.Mishchenko*

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

The data on thermodynamic parameters of lanthanide complexes with β -ketoesters is still scarce. In the present paper the standard enthalpy and free energy changes in the formation reactions of the *mono*- and *bis*-complexes of La(III) , Nd(III) , Gd(III) , Ho(III) and Lu(III) with methyl acetoacetate were calculated on the basis of the temperature dependence of the corresponding thermodynamic formation constants in the 283–296 K range. The formation constants were evaluated by pH-potentiometric titration in water-ethanol solution (90 % w/w $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) at ionic strength of 0.1 mol/L (LiCl) and extrapolated to zero ionic strength using the Davies equation. It was found that the dependence of the thermodynamic formation constants on temperature is not monotonic and has a maximum at $\sim 292 \text{ K}$, which indicates that the enthalpy changes of the formation reactions are temperature-dependent. The calculated $|\Delta H^\circ_{298}|$ values were shown to increase in the lanthanide series from La(III) ($\Delta H^\circ_1 = -46.4(1) \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_2 = -18.4(1) \text{ kJ/mol}$) to Lu(III) ($\Delta H^\circ_1 = -104.8(3) \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_2 = -55.9(3) \text{ kJ/mol}$) due to decrease of the metal ionic radius. Thermodynamic parameters were also determined for the acid dissociation reaction of methyl acetoacetate in the same solvent: $\Delta H^\circ_{298} = 47.3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ_{298} = -51.9 \text{ J/(K·mol)}$.

Keywords: lanthanide complexes, methyl acetoacetate, thermochemistry, formation constants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1966.
2. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates // Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -Amsterdam: Elsevier North-Holland, 2005. -P. 107–272. -Vol. 35.
3. Comby S., Bunzli J.-C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices // Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -Amsterdam: Elsevier North-Holland, 2007. -P. 217–470. -Vol. 37.
4. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes // Coord. Chem. Revs. -2009. -253. -P. 1099–1201.
5. Прик Г.А., Козер Б.Е. Термодинамика комплексообразования металлов с ацетилацетоном в водном растворе // β -Дикетонаты металлов. -М.: Наука, 1978. -С. 49–52.
6. Santos L.S., Jr, Petrucelli G.P., Airoldi C. Thermochemistry of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates of lanthanide group elements // Polyhedron. -1999. -18. -P. 969–977.
7. Giera E. Standard molar enthalpies of formation of eight lanthanide(III) 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates in the crystalline and gaseous states: mean Ln–O bond dissociation enthalpies // J. Chem. Thermodynamics. -2000. -32. -P. 821–833.
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
9. Давиденко Н.К., Жолдаков А.А. Устойчивость бензоилацетонатных комплексов редкоземельных элементов в водно-метанольном растворе // Журн. неорганич. химии. -1967. -12. -С. 1195–1198.
10. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М., Л.: Химия, 1964.
11. Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М.: Мир, 1983.
12. Davies C.W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficients of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates // J. Chem. Soc. -1938. -P. 2093–2098.
13. Васильев В.П. Приближенный расчет термодинамических констант нестойкости комплексных соединений // Теорет. и эксперим. химия. -1966. -2. -С. 353–358.
14. Wyman J. The dielectric constant of mixtures of ethyl alcohol and water from -5 to 40° // J. Amer. Chem. Soc. -1931. -53. -P. 3292–3301.
15. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
16. Малетин Ю.А., Шека И.А. Природа связи металл–лиганд в комплексах двухвалентных металлов с производными 2-оксициклопентадиенона // Координац. химия. -1978. -4. -С. 1639–1645.
17. Александров В.В. Кислотность неводных растворов // Научное наследие Н.А.Измайлова и актуальные проблемы физической химии / Ред. В.И. Лебедь, Н.О.Мчедлов-Петросян, Ю.В.Холин. -Харьков: ХНУ им. В.Н.Каразина, 2007. -С. 227–407.
18. Сергеева О.В. Реакции в водных растворах (сложные ионные равновесия). -Минск: Белорусский гос. ун-т, 2009.

REFERENCES

1. Yatsimirskii K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A., Davidenko N.K., Kriss E.E., Ermolenko V.I. *Chemistry of the complex compounds of the rare-earth elements*. (Kiev: Naukova Dumka, 1966). [in Russian].
2. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the physics and chemistry of rare earth, Volume 35*; Eds. Gschneidner K.A., Jr., Bunzli J.-C.G., Pecharsky V.K. (Amsterdam: Elsevier North-Holland, 2005). P. 107.
3. Comby S., Bunzli J.-C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. *Handbook on the physics and chemistry of rare earth, Volume 37*; Eds. Gschneidner K.A., Jr., Bunzli J.-C.G., Pecharsky V.K. (Amsterdam: Elsevier North-Holland, 2007). P. 217.
4. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. *Coord. Chem. Revs.* 2009. 253: 1099.
5. Priik G.A., Kozier B.E. Thermodynamics of metal complexation with acetylacetone in aqueous solution. *Metal β -diketonates*; Ed. Spitsyn V.I. (Moscow: Nauka, 1978). P. 49. [in Russian].
6. Santos L.S., Jr, Petrucelli G.P., Airoldi C. Thermochemistry of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates of lanthanide group elements. *Polyhedron*. 1999. 18: 969.
7. Giera E. Standard molar enthalpies of formation of eight lanthanide(III) 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates in the crystalline and gaseous states: mean Ln–O bond dissociation enthalpies. *J. Chem. Thermodynamics*. 2000. 32: 821.
8. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Pure chemicals*. (Moscow: Mir, 1974). [in Russian].
9. Davidenko N.K., Zholdakov A.A. Stability of the

- benzoyl acetonate complexes of the rare earth elements in water-methanol solution. *Zh. Neorg. Khimii*. 1967. **12**: 1195. [in Russian].
10. Albert A., Serjeant E.P. *Ionization constants of acids and bases: a laboratory manual*. (London: Methuen, 1962).
 11. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M. *Solution equilibria*. (Chichester: Ellis Horwood, 1980).
 12. Davies C.W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficients of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *J. Chem. Soc.* 1938: 2093.
 13. Vasil'ev V.P. Approximate calculation of thermodynamic instability constants of complex compounds. *Theor. Exp. Chem.* 1967. **2**: 269.
 14. Wyman J. The dielectric constant of mixtures of ethyl alcohol and water from -5 to 40° . *J. Amer. Chem. Soc.* 1931. **53**: 3292.
 15. Gorshkov V.I., Kuznetsov I.A. *Physical chemistry basics*. (Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2014). [in Russian].
 16. Maletin Yu.A., Sheka I.A. The nature of metal–ligand bonding in the complexes of bivalent metals with 2-oxocyclopentadienone. *Koord. Khimiya*. 1978. **4**: 1639. [in Russian].
 17. Alexandrov V.V. Acidity of nonaqueous solutions. *Scientific heritage of N.A. Izmailov and topical problems of physical chemistry*; Eds. Lebed V.I., Mchedlov-Petrosyan N.O., Kholin Yu.V. (Kharkov: V. Karazin Kharkov National University, 2007). P. 227. [in Russian].
 18. Sergeeva O.V. *Reactions in water solutions (complex ionic equilibria)*. (Minsk: Belarusian State University, 2009). [in Russian].

Поступила 26.01.2018