

но при одинаковых условиях спекания.

Таким образом, образование небольшого количества побочных фаз $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ и Sr_2MnO_4 при термообработке химически осажденных компонентов лимитирует процесс образования однофазного перовскита. Степень окисления марганца в манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ практически не зависит от условий синтеза. Химическое осаждение компонентов также, как и длительная термообработка механически смешанных компонентов, способствует образованию однородной микроструктуры. Гидроксидно-карбонатный метод перспективен при синтезе сложных магниторезистивных материалов на основе LaMnO_3 .

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив умов синтезу на фазові перетворення, структурні особливості, микроструктуру та магніторезистивні властивості манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$. Визначено фазові співвідношення і послідовність твердофазних реакцій при синтезі стехіометричних манганітів ((La+Sr)/Mn=1) в залежності від умов гомогенізації компонентів (механічне змішування та хімічне осадження). Показано, що хімічне осадження компонентів також, як і довготривала термообробка їх механічної суміші, сприяє утворенню однофазної микроструктури.

SUMMARY. The effect of synthesis conditions on the phase transformations, structural features, microstructure and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

manganites has been investigated. Phase ratios and sequence of solid-state reactions during the synthesis of stoichiometric manganites ((La+Sr)/Mn=1) for different conditions of components homogenization (mechanical mixing and chemical precipitation) have been determined. Chemical precipitation of components as well as prolonged heat treatment of mechanically mixed components has been shown to favor in the formation of homogeneous microstructure.

1. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В., и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
2. Черепанов В.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Екатеринбург, 2001.
3. Роде Е.И. Кислородные соединения марганца. -М.: Изд.-во АН СССР, 1952.
4. Лукин Е.С. Огнеупоры и техническая керамика. -1996. -№ 9. -С. 2—10.
5. Методика определения марганца двуокиси для химических источников тока. ТУ ГОСТ 25823—83.
6. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.I. // J. Solid State Chem. -1997. -**134**. -P. 38—44.
7. Слободин Б.В., Васильев В.Г., Носов А.П. // Журн. неорган. химии. -1997. -**42**, № 10. -С. 1602—1604.
8. Majewski P., Eppe L., Aldinger F. // J. Amer. Cer. Soc. -2000. -**83**, № 6. -P. 1513—1517.
9. Powder Diffraction File, 1997. - PDF-2, Database Sets. -P. 1—47.
10. Zheng F., Pederson L.R. // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 8. -P. 2810—2816.
11. Комиссарова П.И., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты. -М.: Наука, 1984.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Институт магнетизма НАН Украины, Киев

Поступила 05.05.2004

УДК 535.37:541.49:546.65

В.П. Антонович, С.Б. Мешкова, К.И. Турта, Д.Н. Продиус, В.М. Меракре, А.В. Кириак

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ Fe_3LnO_2 С АНИОНАМИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ *

В УФ-, видимой и ближней ИК-областях изучены спектры диффузного отражения твердых образцов и спектры поглощения водных растворов трихлорацетатов (ТХА) лантанидов (Ln) и железа (III), а также их четырехъядерных кластеров Fe_3LnO_2 , включающих тетрагидрофуран (THF). В аналогичных условиях рассмотрены спектры 4f-люминесценции лантанидов в этих соединениях. Установлено тушащее действие Fe (III) на интенсивность люминесценции ионов европия (III), самария (III) и неодима (III).

* Работа выполнена в рамках гранта INTAS-2000-00565.

© В.П. Антонович, С.Б. Мешкова, К.И. Турта, Д.Н. Продиус, В.М. Меракре, А.В. Кириак, 2005

Гетероядерные *f-d* комплексы привлекают внимание исследователей благодаря их необычным магнитным свойствам [1—7]. Однако *4f*-спектры поглощения и люминесценции лантанидов (Ln) в таких комплексах изучены недостаточно. Известно лишь, что в кристаллах и в растворах разнометальных *f-d*-комплексов в подавляющем большинстве случаев наблюдается тушение люминесценции Eu (III), Tb (III) ионами Cu (II) и Fe (II) [8, 9]. Ионы Zn (II) в зависимости от типа соединения либо не влияют на люминесценцию Ln [8], либо усиливают ее [10, 11]. Описано полное тушение *4f*-люминесценции Tb (III) ионами Cu (II) в карбоксилатных *f-d*-кластерах (ацетатах, трифторацетатах, оксидацетатах) [12].

Целью данной работы было выяснение влияния ионов Fe (III) на характеристические *4f*-спектры поглощения и люминесценции четырехъядерных кластеров Fe_3LnO_2 , где Ln = Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III) с трихлорацетат-анионом и тетрагидрофураном.

Трихлорацетаты Ln были синтезированы согласно работе [13] растворением оксидов Ln_2O_3 в трихлоруксусной кислоте с последующей перекристаллизацией из воды.

Соединение $[Fe_3O(CCl_3COO)_6(H_2O)_3]CCl_3COO$ было получено реакцией между $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и избытком CCl_3COOH при 120 °С с последующей рекристаллизацией из смеси воды и метанола. Реакцией между $[Fe_2BaO(CCl_3COO)_6(THF)_6]$ и $La_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ в воде и после-

дующей рекристаллизацией из ТГФ было получено соединение $[Fe_4O_2(CCl_3COO)_8(THF)_4]$. Соединение $[Fe_3EuO_2(CCl_3COO)_8H_2O(THF)_3]THF$ было получено по реакции, приведенной в работе [14], между $[Fe_2BaO(CCl_3COO)_6(THF)_6]$ (1.5 г, 1.89 ммоль) и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.27 г, 0.60 ммоль) в 30 мл ацетона при перемешивании и с последующим удалением растворителя на водяной бане (≈ 50 °С). Из сухого остатка продукт экстрагировали несколькими порциями тетрагидрофурана. Через несколько дней выпали призматические кристаллы темно-красного цвета, которые отфильтровали, промыли бензолом и высушили на воздухе. Выход составил 85 %. Вещество хорошо растворимо почти во всех органических растворителях, нерастворимо в гексане и толуоле. Таким же методом, используя нитраты других лантанидов Pr (III), Nd (III), Sm (III), Gd (III), были получены кристаллические соединения состава $[Fe_3LnO_2(CCl_3COO)_8H_2O(THF)_3]THF$, где Ln = Pr (III), Nd (III), Sm (III), Gd (III). Структура комплексов Fe (III) и тетраядерных Fe_3LnO_2 подтверждена данными РСА.

Состав полученных соединений установлен методом элементного анализа и подтвержден рентгеноструктурными данными.

Регистрацию спектров диффузного отражения и поглощения трихлорацетатов Ln и Fe, а также тетраядерных Fe_3LnO_2 кластерных соединений, включающих также тетрагидрофуран, в твердом виде и в растворах проводили

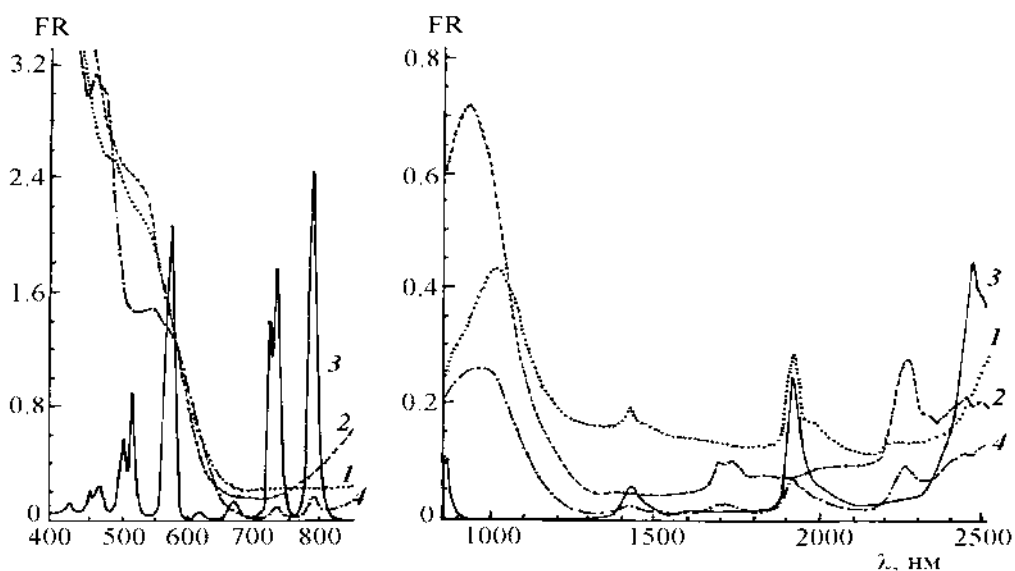


Рис. 1. Спектры диффузного отражения: 1 — $[Fe_3O(CCl_3COO)_6(H_2O)_3]CCl_3COO$; 2 — $[Fe_4O_2(CCl_3COO)_8(THF)_4]THF$; 3 — $Nd(CCl_3COO)_3 \cdot 3(H_2O)$; 4 — $[Fe_3NdO_2(CCl_3COO)_8(THF)_4]THF$.

Т а б л и ц а 1

Положение максимумов и интенсивность полос в спектрах диффузного отражения исследуемых соединений *

Соединение	Область спектра		
	UV	VIS	NIR
	λ , нм (FR)		
[Fe ₃ O(CCl ₃ COO) ₆ (H ₂ O) ₃ CCl ₃ COO] (I)	300–350 (5.2)	420 (5.2); 500 (2.5); 550 (2.2)	1011 (0.44); 1421 (0.19); 1921 (0.28)
[Fe ₄ O ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄] (II)	300–350 (4.9)	420 (4.2); 470 (3.6); 550 (2.4)	869 (0.64); 916 (0.72); 1729 (0.10); 2261 (0.28); 2442 (0.22)
Pr(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (III)	200–270 (>1.0)	<u>443</u> (0.31); <u>469</u> (0.14); <u>482</u> (0.13); <u>589</u> (0.08)	1455 (0.1); <u>1540</u> (0.2); 1933 (0.17); 2130 (0.18); 2469 (0.24)
[Fe ₃ PrO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (IV)	300–350 (4.8)	<u>465</u> (3.14); <u>549</u> (1.77)	991 (0.43); 1467 (0.12); <u>1557</u> (0.19); 1688 (0.08); 1970 (0.13); 2267 (0.26); 2435 (0.18)
Nd(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (V)	200–230 (>1.0); <u>354</u> (0.15)	<u>476</u> (0.06); <u>512</u> (0.14); <u>524</u> (0.22); <u>583</u> (0.51); <u>683</u> (0.04); <u>736</u> (0.34); <u>745</u> (0.44); <u>801</u> (0.61)	<u>870</u> (0.09); 1436 (0.06); 1924 (0.25); 2461 (0.44)
[Fe ₃ NdO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (VI)	300–350 (5.2)	457 (3.11); 547 (1.5); <u>748</u> (0.14); <u>801</u> (0.24)	947 (0.26); 1420 (0.02); 1650– 1670 (0.02); 1919 (0.07); 2264 (0.1)
Sm(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (VII)	200–235 (>1.0); <u>342</u> ; <u>365</u> (0.03); <u>375</u> (0.04)	<u>403</u> (0.1); <u>416</u> (0.06); <u>464</u> (0.07); <u>478</u> (0.07); <u>854</u> (0.03)	<u>950</u> (0.04); <u>1090</u> (0.12); <u>1250</u> (0.14); 1400 (0.12); <u>1532</u> (0.09); 1927 (0.12); 2139 (0.17); 2467 (0.23)
[Fe ₃ SmO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (VIII)	300–350 (4.7)	441 (3.3); 448 (3.3); 455 (3.3); 544 (1.97)	998 (0.49); <u>1234</u> (0.2); 1265(0.1); 1383 (0.15); <u>1491</u> (0.09); 1728 (0.08); 1963 (0.06); 2264 (0.26); 2435 (0.2)
Eu(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (IX)	207–223 (2.8); 267 (1.7); 298 (0.9); <u>307</u> (0.42); <u>333</u> (0.13); <u>375</u> (0.08); <u>390</u> (0.07)	<u>420</u> (0.14); <u>465</u> (0.18); <u>528</u> (0.09); <u>538</u> (0.1)	1434 (0.42); 1926 (1.38); 2023 (1.1); 2470 (1.74); 2497 (1.61)
[Fe ₃ EuO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (X)	300–370 (4.8)	455; 463 (2.6); 548 (1.14)	995 (0.25); 1690–1728 (0.04); 2090 (0.05); 2262 (0.14)
Gd(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (XI)	200–250 (>1.0); <u>273</u> (0.28); <u>287</u> (0.27)		1423 (0.03); <u>1562</u> (0.03); 1922 (0.24); 2013 (0.18); 2134 (0.24); 2463 (0.17)
[Fe ₃ GdO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (XII)	300–370 (4.9)	455–464 (3.18); 554 (1.57)	987 (0.36); 1690–1728 (0.05); 2264 (0.17)

* Значения λ округлены до целых; максимумы характеристических линий лантанидов [15, 16] подчеркнуты.

на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR.

Спектры люминесценции твердых образцов и их водных растворов ($C_{\text{компл}} = n \cdot 10^{-2}$ М) регистрировали в видимой области спектра для Sm

(545–670 нм), Eu (570–660 нм) и в ИК-области — для Nd (855–1080 нм) с использованием дифракционного люминесцентного спектрометра СДЛ-1, возбуждая люминесценцию ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-250 с выде-

Т а б л и ц а 2

Положение максимумов и интенсивность полос в спектрах поглощения трихлорацетатов Ln и их кластерных соединений с Fe (III)

Соединение	Область спектра		
	UV	VIS	NIR
	λ , нм (A)		
Pr(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (III)	—	443 (0.14); 468 (0.06); 481 (0.05); 588 (0.03)	—
[Fe ₃ PrO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (IV)	—	—	—
Nd(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (V)	360 (0.05)	521 (0.05); 574 (0.09); 730 (0.02); 739 (0.09); 793 (0.14); 798 (0.08)	866 (0.04)
[Fe ₃ NdO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (VI)	—	730 (0.09); 739 (0.10); 793 (0.11); 798 (0.09)	866 (0.08)
Sm(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (VII)	—	402 (0.01)	1090 (0.01)
[Fe ₃ SmO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (VIII)	—	—	—
Eu(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (IX)	394 (0.01)	—	—
[Fe ₃ EuO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (X)	—	—	—
Gd(CCl ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O (XI)	273 (0.12)	—	—
[Fe ₃ GdO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ (THF) ₄]THF (XII)	—	—	—

лением наиболее интенсивных линий в УФ-области (313 и 365 нм) светофильтром УФС-2.

В табл. 1 приведены характеристики спектров диффузного отражения исследуемых соединений в области 200—2500 нм.

На рис. 1 для примера представлены спектры трихлорацетатов Fe и Nd и Fe₃NdO₂ кластера, содержащего также тетрагидрофуран.

Как видно из данных табл. 1, в спектрах диффузного отражения кластерных соединений в УФ и видимой областях интенсивные полосы Fe (III) полностью перекрывают характеристические линии Sm, Eu и Gd, наблюдающиеся в спектрах их трихлорацетатов. Только в ИК-области можно наблюдать батохромный сдвиг полос (на 12 и 17 нм) с максимумами при 1455 и 1540 нм в спектре трихлорацетата Pr (соединение III) в результате образования кластера с Fe (соединение IV). В случае соединений Nd в спектрах диффузного отражения как его трихлорацетата (V), так и кластера (VI), положение полос с максимумами при 745 и 801 нм неизменно.

В отличие от них две полосы в спектре отражения трихлорацетата Sm (соединение VII) с максимумами при 1250 и 1532 нм при образовании кластера смещаются гипсохромно на 16 и 43 нм (1234 и 1491 нм) с одновременным появлением плеч справа.

В спектрах отражения всех кластерных соединений, а также комплекса Fe (соединение II), содержащего, кроме трихлорацетат-аниона, и тетрагидрофуран, присутствуют полосы в области 1600—1800 и 2100—2500 нм, характерные, вероятнее всего, для THF. Полосы в области 1380—1430 нм, по-видимому, соответствуют CCl₃COO⁻, а при больших длинах волн (более 1850 нм) обусловлены наличием воды.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, в спектрах поглощения трихлорацетатов Ln наблюдаются полосы, характерные для их аква-ионов [13], и только в случае кластера Nd с Fe (соединение VI) в области 725—850 нм, свободной от поглощения Fe (III), наблюдаются те же линии Nd, что и в трихлорацетате его, с небольшим увеличением поглощения для некоторых из них. Область 400—650 и 860—1200 нм в спектрах диффузного отражения и поглощения этих соединений оказывается недоступной для наблюдения линий Ln.

Спектры люминесценции трихлорацетатов Nd, Sm, Eu и их кластерных соединений с Fe (III) регистрировали как в твердом виде (рис. 2), так и в растворах (рис. 3). В табл. 3 приведены значения максимумов полос излучения ионов Ln и их интенсивность (*I*) для трихлорацетатов (*I*₁) и их кластеров (*I*₂), а также величина

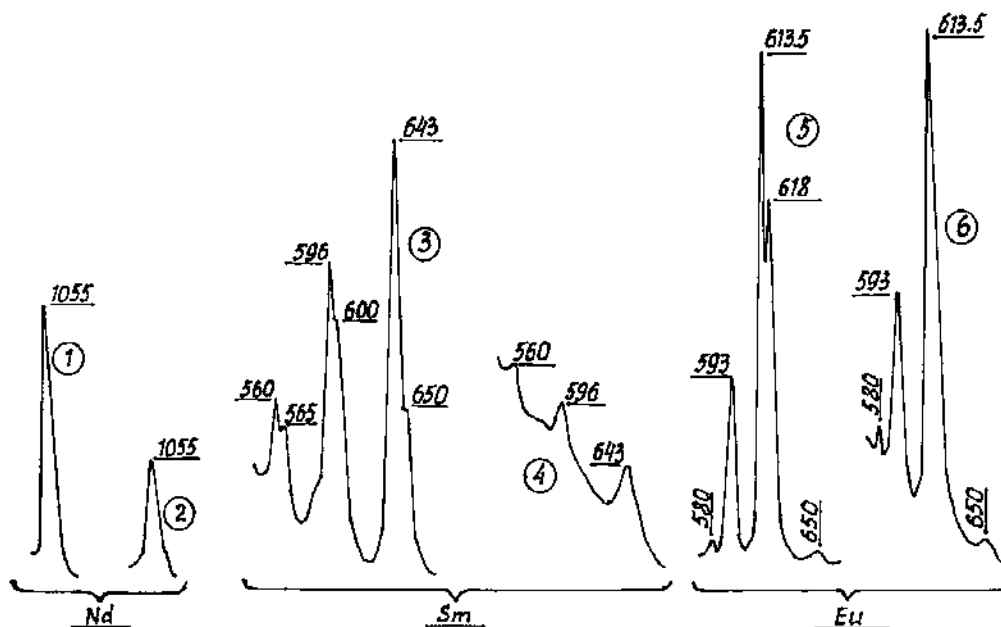


Рис. 2. Спектры люминесценции твердых образцов трихлорацетатов Ln (1, 3, 5) и четырехъядерных кластеров Fe_3LnO_2 , включающих также тетрагидрофуран (2, 4, 6): 1 — Nd (входная–выходная щели спектрометра 2.0–2.0 мм); 2 — Sm (щели 0.2–0.2 мм); 3 — Eu (щели 0.05–0.05 мм); 4 — Nd (щели 2.0–2.0 мм); 5 — Sm (щели 1.0–1.0 мм); 6 — Eu (щели 0.5–0.5 мм).

снижения интенсивности люминесценции Ln (I_1/I_2) при введении в комплекс Fe (III).

Для удобства сопоставления регистрацию спектров твердых образцов проводили при разном раскрытии входной и выходной щелей спектрометра СДЛ-1. При этом следует отметить, что наличие при 580 нм очень слабой люминесценции Eu (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) может быть обусловлено снятием запрета по разным причинам.

Из полученных данных следует, что положение характеристических линий Ln в спектрах комплексов не изменяется, но в значительной степени снижается их интенсивность за счет тушащего действия ионов Fe (III), входящих в кластер (рис. 2). Это тушение в наибольшей степени проявляется в случае соединений Eu (I_1/I_2 : 66.7–136.7 раза) и в меньшей степени для Sm (47.5–71.4 раза) и Nd (3.1–4.3 раза).

В спектрах растворов трихлорацетатов Sm и Eu наблюдаются те же линии, что и в твердом состоянии, но в присутствии ионов Fe (III) в растворах ($1.4 \cdot 10^{-2}$ М) кластерных соединений люминесценция их потушена полностью. Люминесценция Nd в растворе его трихлорацетата ($C_{\text{Nd}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ М) не регистрируется даже при полностью открытых щелях спектрометра. Различ-

ное соотношение интенсивностей полос люминесценции с $\lambda_{\text{макс}} = 593$ нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) и $\lambda_{\text{макс}} = 613\text{--}616$ нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) (рис. 2 и 3) в случае трихлорацетата Eu в твердом ви-

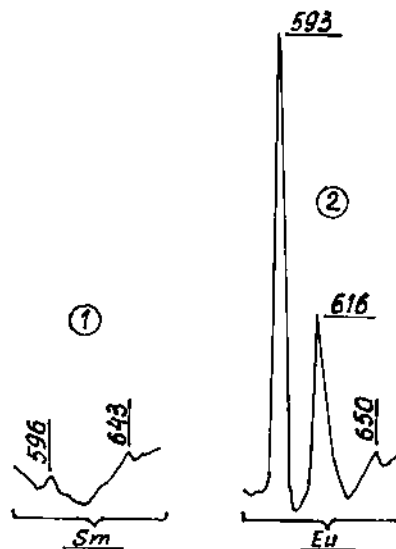


Рис. 3. Спектры люминесценции растворов трихлорацетатов Sm (1) и Eu (2). $C = 1.4 \cdot 10^{-2}$ М, входная–выходная щели спектрометра 1.0–1.0 мм.

Т а б л и ц а 3

Положение и интенсивность линий в спектрах люминесценции выделенных в твердом виде трихлорацетатов Ln и их кластерных соединений, включающих ионы Fe (III)

Соединение	I, отн. ед. при λ , нм								I ₁ /I ₂ * при λ , нм			
	I		II		III		IV		I	II	III	IV
	λ (переход)	I	λ (переход)	I	λ (переход)	I	λ (переход)	I				
Nd(CCl ₃ COO) ₃ · 3H ₂ O (V)	877 (⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2})	15	900 (⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2})	30	1055 (⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2})	20	—	—	3.8	4.3	3.1	—
[Fe ₃ NdO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ · (THF) ₄]ГНФ (VI)	877	4	900	7	1055	6.5	—	—				
Sm(CCl ₃ COO) ₃ · 3H ₂ O (VII)	560 (⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2})	19	596 (⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2})	64	643 (⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{9/2})	100	—	—	47.5	64.0	71.4	—
[Fe ₃ SmO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ · (THF) ₄]ГНФ (VIII)	560	0.4	596	1.0	643	1.4	—	—				
Eu(CCl ₃ COO) ₃ · 3H ₂ O (IX)	580 (⁵ D ₀ → ⁷ F ₀)	4	593 (⁵ D ₀ → ⁷ F ₁)	41	613 (⁵ D ₀ → ⁷ F ₂)	118	650 (⁵ D ₀ → ⁷ F ₃)	2	66.7	136.7	131.1	100
[Fe ₃ EuO ₂ (CCl ₃ COO) ₈ · (THF) ₄]ГНФ (X)	580	0.06	593	0.3	613	0.9	650	0.02				

Примечание. I₁ — соединения V, VII, IX; I₂ — VI, VIII, X; I₁/I₂ — снижение интенсивности люминесценции (n, раз).

де и в растворе может быть обусловлено искажением или изменением конфигурации комплекса при растворении.

Наблюдаемые значительные изменения в спектрах люминесценции трихлорацетатов Ln при образовании кластерных соединений свидетельствует об эффективном переносе энергии от Ln к иону Fe (III) в кластере.

РЕЗЮМЕ. В УФ-, видимій та ближній ІЧ-областях досліджені спектри дифузного відбиття твердих зразків та спектри поглинання водних розчинів трихлорацетатів (ТХА) лантанідів (Ln) і заліза (III), а також їх чотириядерних кластерів Fe₃LnO₂, які включають тетрагідрофуран (ТНФ). В аналогічних умовах розглянуті спектри 4f-люмінесценції лантанідів у цих сполуках. Установлено гасящий вплив Fe (III) на інтенсивність люмінесценції йонів європію (III), самарію (III) та неодиму (III).

SUMMARY. UV, VIS and near IR spectra of diffusion reflection of lanthanides (Ln) and ferrum(III) trichloroacetates (THA) and its tetranuclear clusters Fe₃LnO₂, including also tetrahydrofuran (THF), in solid state and in water solution was studied. The 4f-luminescence spectra of these lanthanide compounds in analogous conditions (VIS – Eu, Sm, near IR – Nd) were observed. It was

found, that ions Fe (III) quenches of luminescence intensity of europium (III), samarium (III) and neodymium (III).

1. Sakamoto M., Manseki K., Okawa H. // *Coord. Chem. Rev.* -2001. -**219–221**, № 2. -P. 379–414.
2. Bunzli J.-C.G., Piguet C. // *Chem. Rev.* -2002. -**102**. -P. 1897–1928.
3. Piguet C., Edder K., Bernardinelli G. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2000. -P. 3999–4006.
4. Naohiro Kameta, Hisanori Imura, Kousaburo Ohashi et al. // *Inorg. Chem. Comm.* -1999. -**2**, № 4. -P. 124–127.
5. Fraser C., Bosnich B. // *Inorg. Chem.* -1994. -**33**, № 2. -P. 338–341.
6. Кузьмина Н.П., Рязанов М.В., Кецо В.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* -2002. -**47**, № 1. -С. 30–34.
7. Скопенко В.В., Козкозей В.Н., Василькова О.Ю. и др. // *Теорет. и эксперим. химия.* -2003. -**39**, № 5. -С. 265–274.
8. Edder K., Piguet C., Bunzli J.-C.G. et al. // *Chem. Eur. J.* -2001. -**7**, № 14. -P. 3014–3024.
9. Sakamoto M., Yamamoto K., Matsumoto A. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -1994. -**67**. -P. 2707–2711.
10. Higashiyama N., Adachi G. // *Chem. Lett.* -1990. -P. 2029–2032.
11. Reany O., Gunnlaugsson T., Parker D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* -2000. -**2**. -P. 1819–1831.
12. Barja B., Baggio R., Garland M.T. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* -2003. -**346**, № 1. -P. 187–196.

13. Junk P.C., Kepert C.J., Lu Wei-Min et al. // Aust. J. Chem. -1999. -52. -P. 459—463.
14. Turta C., Shova S., Prodius D. et al. // Abstr. XIV th Conf. "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Sept. 9–12, 2002. -P. 95.
15. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П.,

Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -К.: Наук. думка, 1989. -С. 28—33.

16. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // J. Chem. Phys. -1968. -49, № 10. -P. 4412—4455.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса
Інститут хімії академії наук Молдови, Кишинев

Поступила 10.05.2004

УДК 546.541.12.017

І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ З ДВОХІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $Rb_3(Cs_3)Sb_2Br_9(I_9)$

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $Rb_3Sb_2I_9—Cs_3Sb_2Br_9$ та побудовано відповідну діаграму стану. Встановлено неквазібінарний характер розрізу $Rb_3Sb_2Br_9—Cs_3Sb_2I_9$. Характер взаємодії в дослідженій системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних тернарних компонентів.

Незважаючи на значні успіхи в галузі неорганічного матеріалознавства, розробка наукових основ одержання матеріалів із заданими властивостями залишається актуальною проблемою. Це зумовлюється, насамперед, принциповою нездатністю властивостей індивідуальних речовин заповнити неперервний діапазон необхідних для сучасної техніки параметрів. Одним із можливих шляхів управління властивостями матеріалів є одержання твердих розчинів, властивості яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів. Саме тому дослідження фазових рівноваг у системах за участю перспективних для практичного використання речовин, визначення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі стають надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями.

Протягом останніх десятиріч на кафедрі неорганічної хімії Ужгородського національного університету проводяться систематичні дослідження складних галогенідних систем $Rb(Cs)Br(I)—Sb(Bi)Br_3(I_3)$ та квазібінарних розрізів на основі проміжних сполук, що в цих системах утворюються [1—11]. Було встановлено [1—3], що найхарактернішою особливістю систем $Rb(Cs)Br(I)—Sb(Bi)Br_3(I_3)$ є утворення проміжних тернарних сполук $A_3B_2C_9$ (A – Rb, Cs; B –

Sb, Bi; C – Br, I) з конгруентним характером плавлення. Всі зазначені тернарні сполуки є напівпровідниками з широким діапазоном оптичної прозорості, окремі їх представники мають перспективи практичного застосування в якості електро- та акустооптичних матеріалів. Спорідненість кристалічних структур сполук $A_3B_2C_9$ (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; C – Br, I), близькість розмірів і хімічна аналогія йонів Rb^+ і Cs^+ , Sb^{3+} і Bi^{3+} , Br^- та I^- дозволяли прогнозувати утворення широких областей твердих розчинів у системах між згаданими тернарними галогенідами [3], що згодом підтвердили подальші дослідження [4—10]. На сьогодні вивчено всі 12 вищезгаданих квазібінарних систем, вихідні тернарні компоненти котрих відрізняються одним йоном, і в кожній з цих систем спостерігається утворення широких концентраційних меж існування твердих розчинів, аж до необмеженої взаємної розчинності. Встановлено також вірогідний взаємозв'язок між кристалічною структурою тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$ (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; C – Br, I) та характером фізико-хімічної взаємодії в системах на їх основі [9].

Виходячи з цих міркувань, певної теоретичної і практичної актуальності набули дослідження 16-ти можливих систем з двох- та трьохіонним заміщенням між сполуками зазначеного класу. Спорідненість кристалічних структур

© І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш, 2005