

турой перовскита с параметрами элементарной ячейки  $a=4.1160(3)$  Å. Золь-гель метод позволяет синтезировать однофазный  $\text{BaSnO}_3$  при относительно низких температурах с использованием  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaCO}_3$  в качестве исходных реагентов.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано нанорозмірний гомогенний порошок станату барію  $\text{BaSnO}_3$  золь-гель методом. Особливість синтезу — отримання однофазного порошку станату барію при відносно невисокій температурі ( $1000^\circ\text{C}$ ) з використанням як вихідних реагентів  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{BaCO}_3$ . Методом інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового та диференціально-термічного аналізів встановлено, що формування  $\text{BaSnO}_3$  починається при температурі  $700^\circ\text{C}$ , а однофазним продуктом стає після термообробки при  $1000^\circ\text{C}$ . Отриманий станат барію характеризується псевдокубічною структурою типу перовскіту з параметром елементарної комірки  $a=4.1160(3)$  Å.

**SUMMARY.** Nanosizes homogeneous barium stannate powder,  $\text{BaSnO}_3$  has been synthesized using sol-gel method. The synthesis feature is the preparation of single phase barium stannate powder at the relatively low temperature ( $1000^\circ\text{C}$ ) using  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{BaCO}_3$  as initial reagents. Infra-red spectroscopy, X-ray powder diffraction and differential-thermal analysis shown that the formation of  $\text{BaSnO}_3$  starts at  $700^\circ\text{C}$ . After the heat treatment at  $1000^\circ\text{C}$ , the synthesized barium stannate was single-phase

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

Поступила 15.03.2006

УДК 546.47'48'49'682'221.1

**В.И. Пехньо, Л.Б. Харьков, Д.И. Дзанашвили, Т.А. Марсагишвили, Р.Г. Тушурашвили, Ц.М. Басиладзе, Н.В. Путкардзе, О.Г. Янко**

### **СИНТЕЗ ТИОИНДАТОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ (II) МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ \***

Методом соосаждения сульфидов синтезированы тиоиндаты  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$ . Исследованы их химический состав, ИК-спектроскопические, рентгенофазовые характеристики, а также термическое поведение и изменение электропроводности при воздействии гамма-излучения. Радиационная стойкость полученных соединений укладывается в ряд  $\text{HgIn}_2\text{S}_4 < \text{ZnIn}_2\text{S}_4 < \text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

Растущие потребности в материалах для электронной, оптоэлектронной и нелинейной техники ставят вопрос о дальнейшем интенсивном развитии работ в области синтеза и изучения свойств новых халькогенидных соединений, в частности,

and characterized by pseudocubic perovskite structure with unit cell parameter of  $a=4.1160(3)$  Å.

1. *Subbarao E.C.* // *Ferroelectrics*. -1981. -**35**. -P. 143—148.
2. *Vivekanandan R., Kutty T.R.N.* // *Ceram. Int.* -1988. -**14**. -P. 207—216.
3. *Hennings D.* // *Int. J. High Technol. Ceramics*. -1987. -**3**. -P. 91—111.
4. *Zhou Zhi-Gang, Zhao Gang, Wei Ming, Zhang Zhong-Tai* // *Sensors and Actuators*. -1989. -**19**. -P. 71—81.
5. *Zhou Z., Zhao G.* // *Ferroelectrics*. -1990. -**101**. -P. 43—54.
6. *Zhai Jiwei, Shen Bo, Yao Xi, Zhang Liangying* // *Mater. Res. Bull.* -2004. -**39**. -P. 1599—1606.
7. *Day V.W., Eberspacher T.A., Frey M.H. et al.* // *Chem. Mater.* -1996. -**8**. P. 330.
8. *Kakihana M.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* -1996. -**6**. -P. 4—57.
9. *Pat. U.S.* -Publ. July, 1967.
10. *Yoshino N., Kondo Y., Yoshino T.* // *Synthesis in inorganic and metal-organic chemistry*. -1973. -**4**, № 3. -P. 397—405.
11. *Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W.* // *J. Chem. Soc.* -1957. -P. 4775—4778.
12. *Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W.* // *Ibid.* -1957. -P. 3039—3042.
13. *Kakihana M., Yoshimura M.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -1999. -№ 72. -P. 1427—1443.
14. *Драго Р.* Физические методы в химии. -М.: Мир, 1981. -Т. 1.
15. *Megaw H.D.* // *Proceed. Phys. Soc.* -1946. -**58**. -P. 133—152.

двойных сульфидов на основе редких элементов. Поэтому синтез и изучение физико-химических свойств тиоиндатов таких элементов, изыскание путей их возможного практического применения является актуальной проблемой.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (грант Gr-91(j)).

© В.И. Пехньо, Л.Б. Харьков, Д.И. Дзанашвили, Т.А. Марсагишвили, Р.Г. Тушурашвили, Ц.М. Басиладзе, Н.В. Путкардзе, О.Г. Янко, 2007

Имеющиеся в литературе работы по исследованию реакций образования тиосолей индия разделяются на два основных способа их проведения. Первый — высокотемпературное твердофазное взаимодействие элементов и соответствующих сульфидов в эквимольных соотношениях [1—3]. Однако процесс сплавления реагентов требует применения специальной аппаратуры и больших энергетических затрат. Второй способ — соосаждение продуктов из растворов солей индия и соответствующих металлов [4, 5]. Преимуществом этого способа синтеза следует считать быстроту проведения реакции и легкость технического осуществления.

Цель данной работы — изучение реакций образования тиоиндатов цинка, кадмия и ртути (II) методом соосаждения и исследование их свойств различными физико-химическими методами.

Известно, что реакция соосаждения зависит от многих факторов, в том числе от структуры сульфидов (кристаллическая или аморфная), условий образования осадков и процесса их "старения" [6]. Поэтому оптимальный режим синтеза тиоиндатов был установлен путем использования большого числа комбинаций соотношений между сульфидами и разных условий (температура, кислотность, режим сушки).

В качестве исходных реагентов применялись сульфид натрия —  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки х.ч., хлорид индия —  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и растворимые в воде хлориды и ацетаты цинка, кадмия и ртути (II).

Для осуществления контроля за протеканием химических реакций, установления состава синтезированных тиосолей и исследования их свойств использовали методы: рН-метрии (ОРЕ 204/1), рентгенофазового (дифрактометр рентгеновский Дрон-3М), термического анализа (дериватограф Паулик-Паулик-Ердей MOM Q-1500 D, диапазон температур 20—1000 °С), ИК-спектроскопии (спектрометр Specord M-80, диапазон 4000—200  $\text{см}^{-1}$ , образцы в виде таблеток с KBr) и различные методики химического анализа. Серу и индий определяли гравиметрическим методом осаждением сульфата бария и гидроокиси индия соответственно, металлы — объемными и гравиметрическими методами. Радиационную стойкость соединений исследовали путем облучения (мощность дозы 0.1 кГр/ч) с помощью гамма-установки пресованных образцов в специальном держателе, подсоединенных к цифровому омметру токоподводами.

С целью количественного соосаждения тиоиндатов металлов была подобрана оптимальная кислотность раствора и синтез проводили при не-

прерывном контроле рН реакционной среды.

Предварительно были изучены условия реакции осаждения сульфида индия из растворов. Установлено, что индивидуальный  $\text{In}_2\text{S}_3$  осаждается при рН 1—2. Увеличение рН приводит к образованию форм сульфида, содержащих  $\text{OH}^-$ -группы, а уменьшение — к неполному осаждению ионов  $\text{In}^{3+}$ , что связано с растворимостью сульфида индия в сильноокислой среде.

Произведения растворимости сульфидов цинка ( $1.2 \cdot 10^{-28}$ ), кадмия ( $4 \cdot 10^{-53}$ ) и ртути ( $1.4 \cdot 10^{-27}$ ) делают их практически нерастворимыми в сильноокислой среде при рН 1—2 [7] и благоприятствуют их полному осаждению при добавлении насыщенного раствора сульфида натрия к растворам солей этих металлов.

Противоположность кислотно-основных свойств перечисленных сульфидов относительно сульфида индия предполагает при их совместном осаждении образование химических соединений — тиоиндатов соответствующих элементов.

В результате проведенных исследований установлено, что при соосаждении тиоиндатов цинка, кадмия и ртути из образованных соединений наиболее устойчивыми являются соединения состава  $\text{MIn}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg (II)}$ ). Основываясь на этих данных, синтез тиоиндатов цинка, кадмия и ртути проводили согласно реакции:



следующим образом. Свежеприготовленные растворы солей этих металлов и индия смешивали в стехиометрическом соотношении и подкисляли раствором  $\text{HCl}$  (1:1) до соответствующего рН (для цинка — 2.0, для кадмия — 1.5, для ртути — 1.0). Затем из бюретки при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) по каплям добавляли насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ . Выпавшие из реакционной смеси осадки тиоиндатов отфильтровывали, промывали разбавленной  $\text{HCl}$  и водой и высушивали при 70—80 °С.

Получаемые в таких условиях продукты являлись мелкодисперсными и рентгеноаморфными. Их перевод из аморфного состояния в кристаллическое осуществляли нагреванием в струе  $\text{CO}_2$  при 210—220 °С. Рентгенограммы полученных таким образом тиоиндатов находились в хорошем соответствии с рентгенограммами эталонных аналогов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$  из картотеки ASTM (табл. 1). Данные химического анализа (табл. 2) подтверждают результаты рентгенофазового.

Для интерпретации ИК-спектров полученных тиоиндатов использован фрагментарный подход,

Т а б л и ц а 1

Данные рентгенофазового анализа тиоиндатов цинка, кадмия и ртути

Тиоиндат цинка		ASTM-23-295, ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>		Тиоиндат кадмия		ASTM-27-60, CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>		Тиоиндат ртути		ASTM-27-317, HgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	
$d_{\alpha}/n$	$I/I_0$	$d_{\alpha}/n$	$I/I_0$	$d_{\alpha}/n$	$I/I_0$	$d_{\alpha}/n$	$I/I_0$	$d_{\alpha}/n$	$I/I_0$	$d_{\alpha}/n$	$I/I_0$
6.10	20	6.09	25	6.26	15	6.26	16	4.22		6.26	2
3.70	8	3.75	10	5.10	10			3.78		3.835	65
3.50	12			3.83	40	3.83	40	3.27		3.271	100
3.33	10			3.27	100	3.27	100	3.13		3.131	12
3.19	100	3.19	100	3.13	15	3.131	8			2.713	16
3.06	15	3.06	10	2.71	25	2.712	25	2.21		2.213	30
2.96	8			2.21	15	2.213	14	2.08		2.087	45
2.65	15			2.08	40	2.087	40	1.91		1.918	55
2.54	10			1.91	60	1.916	50	1.73		1.715	4
2.41	8	2.417	6	1.86	30	1.833	2	1.64		1.655	16
2.20	10	2.156	8	1.71	10	1.715	4	1.62		1.635	4
2.04	45	2.04	50	1.65	10	1.654	12			1.566	4
1.87	65	1.874	75							1.450	12
1.79	10	1.79	10							1.413	20

Т а б л и ц а 2

Данные химического анализа тиоиндатов цинка, кадмия и ртути

Соединение	M (Zn, Cd, Hg), %		In, %		S, %		Окраска
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	15.11	15.45	54.57	54.25	30.32	30.30	Белая
CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	22.04	23.90	49.30	48.83	28.66	27.27	Оранжевая
HgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	36.42	35.91	40.88	41.12	22.70	22.97	Черная

основанный на сравнении с известными в литературе [8] спектрами ZnS, CdS, HgS, InS. В спектре ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> широкая и сильная полоса поглощения 320 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связи Zn-S. Из-за наложения в виде плеча на этой полосе в области 240 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания связи In-S. ИК-спектр CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> содержит сильные полосы поглощения 290<sup>-1</sup> и 255—245 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связей Cd-S и In-S соответственно. Аналогично спектр тиоиндата ртути (II) содержит полосы поглощения валентных колебаний Hg-S (средней интенсивности 345 и 280 см<sup>-1</sup>) и In-S (сильной — 240 см<sup>-1</sup>).

Синтезированные тиоиндаты цинка, кадмия и ртути (II) были исследованы термографически. На термограмме тиоиндата цинка при температуре 400 °C отмечается экзоэффект, который, по-види-

мому, является суммой двух эффектов: эндоэффекта разложения тиоиндата цинка и экзоэффекта окисления серы. При дальнейшем нагревании образца идут процессы окисления металлов. Конечными продуктами этих процессов являются оксиды цинка и индия, что подтверждается рентгенофазовым анализом нагретого до 1000 °C образца тиоиндата цинка. Тиоиндат кадмия при термообработке ведет себя аналогично. Его разложение начинается экзоэффектом при 330 °C. Конечными продуктами при 1000 °C по данным рентгенофазового анализа являются оксиды кадмия и индия.

Термическое поведение тиоиндата ртути (II) несколько отличается от поведения цинкового и кадмиевого аналогов. Разложение и одновременное окисление тиоиндата ртути начинается при 400 °C. Однако рентгенофазовый анализ нагретого до 1000 °C образца указывает на наличие только од-

Т а б л и ц а 3

**Зависимость электрического сопротивления тиоиндатов от поглощенной дозы гамма-излучения**

D, КГр	R, Ом		
	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	HgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
0	2.25	64.81	72.27
0.25	2.20	70.17	78.95
0.50	2.03	78.47	83.44
0.75	1.85	86.55	86.40

ной фазы — оксида индия. Очевидно, что ртуть после разложения тиоиндата, как и ожидалось, полностью испаряется.

Исследована радиационная стойкость синтезированных тиоиндатов. При облучении гамма-лучами тиоиндата кадмия значение электрического сопротивления уменьшалось (табл. 3), причем этот процесс продолжался в течение 15 мин после прекращения облучения. Относительное изменение электрического сопротивления тиоиндата кадмия составило 5 %. В случае тиоиндатов цинка и ртути значения сопротивления увеличивались, а после прекращения облучения — не изменялись (табл. 3). Относительное изменение электрического сопротивления для соединения цинка составило 24 %, для соединения ртути — 41 %.

Таким образом, облучение исследованных соединений приводит к изменению значения их сопротивления и, следовательно, их электропроводности, то есть по своей радиационной стойкости

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт неорганической химии и электрохимии  
им. Р. Агладзе АН Грузии, Тбилиси

они образуют ряд HgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub><ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub><CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

**РЕЗЮМЕ.** Методом співосадження сульфідів синтезовано тиоіндати ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> та HgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Досліджено їх хімічний склад, ІЧ-спектроскопічні, рентгенофазові характеристики, а також термічну поведінку та зміну електропровідності при дії гама-випромінювання. Радіаційна стійкість одержаних сполук складає ряд HgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub><ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub><CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

**SUMMARY.** The thioindates ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and HgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> have been synthesized by the coprecipitation of sulfides. Their chemical composition, IR spectroscopic, X-ray phase characteristics, as well as their thermal behavior and conductivity variation under the action of gamma radiation have been investigated. The radiation stability of the compounds obtained decreases in the order HgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub><ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub><CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

1. Чаус И.С., Коваль Л.Б., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1975. -**41**, № 9. -С. 914—917.
2. Hoppe R., Lidecke W., Frorath F. // Z. anorg. allg. Chem. -1961. -**309**, № 1-2. -S. 49—54.
3. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. -М.: Высш. шк., 1965. -С. 284.
4. Руднев Н.А., Малофеева Г.И. Современные методы анализа. -М.: Наука, 1965. -С. 262.
5. Руднев Н.А., Малофеева Г.И. // Журн. неорган. химии. -1963. -**8**, № 7. -С. 1777—1780.
6. Руднев Н.А., Джумаев Р.М. // Там же. -1966. -**11**, № 5. -С. 1084—1090.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. -М.: Химия, 1976. -Т. 1. -С. 382.
8. Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm<sup>-1</sup>). -New York: Academ. Press Inc., 1971. -P. 251—255.

Поступила 23.12.2005

УДК: 54-143:546.31.654.16

**Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук**

### **ПОВЕДІНКА ТРИФТОРИДУ ЛАНТАНУ В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ ФТОРИДІВ ЛІТІЮ ТА НАТРІЮ**

Методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено поведінку LaF<sub>3</sub> у розплавленій суміші NaF—LiF. Показано, що закономірності фазових перетворень, характерні для бінарних систем MF—LaF<sub>3</sub> (де М — Na, Li), зберігаються і в потрійній системі NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>. У досліджених розрізах виявлено наявність фази складу NaLaF<sub>4</sub>. Фторид літію не утворює сполук з трифторидом лантану.

© Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук, 2007