

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 ЛІТІУ 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

Аналіз літературних даних [1, 2] показав, що деякі потрійні системи фторидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та лужних металів останнім часом привертають до себе увагу, оскільки проявляють властивості, що можуть бути використані при створенні приладів оптичної електроніки, квантових генераторів. Основою для дизайну цих матеріалів та оптимізації складу є результати дослідження фазових рівноваг у даних системах. Відповідні діаграми стану необхідні також для моделювання поведінки трансуранових елементів, при переробці відпрацьованого ядерного палива по фторидній технології [2].

Раніше [1] було показано, що для переважної більшості бінарних систем  $\text{MF—LnF}_3$  (де М — Li, Na, K, Rb, Cs, Ag,  $\text{NH}_4$ ; Ln — Sc, РЗЕ) характерні сполуки складу  $\text{MLnF}_4$ , однак відмічено, що фторид літію утворює комплекси не з усіма фторидами РЗЕ. Системи  $\text{LiF—LnF}_3$  (де Ln — La–Nd) є евтектичними і лише починаючи з  $\text{SmF}_3$  спостерігається досить вузька температурна область утворення  $\text{LiSmF}_4$ . Починаючи з  $\text{ErF}_3$  по  $\text{LuF}_3$  включно, в бінарних системах  $\text{LiF—LnF}_3$  утворюється сполука складу  $\text{LiLnF}_4$ , яка має інконгруентний характер плавлення [3]. В міру наближення до ербію перитектична точка зміщується в сторону збільшення концентрації фториду літію [4], причому температура плавлення евтектичних сумішей  $\text{LiF—LnF}_3$  знижується із зменшенням радіусу фториду рідкісноземельного елемента.

У системі  $\text{NaF—LaF}_3$ , на відміну від  $\text{LiF—LaF}_3$ , евтектична точка якої характеризується складом 86 % мол.  $\text{LaF}_3$  та температурою плавлення  $750^\circ\text{C}$ , утворюється сполука  $\text{NaLaF}_4$ , яка має інконгруентний характер плавлення (рис. 1). Евтектика складу 29 % мол.  $\text{LaF}_3$  плавиться при температурі  $725^\circ\text{C}$ . Склад суміші, що містить 36 % мол.  $\text{LaF}_3$ , відповідає перехідній точці і має температуру плавлення  $785^\circ\text{C}$  [5]. Система  $\text{NaF—LiF}$  утворює евтектику наступного складу (% мол.):  $\text{NaF}(39)\text{—LiF}(61)$  з температурою плавлення  $652^\circ\text{C}$  [6].

Інформація про фазові рівноваги в потрійних системах  $\text{NaF—LiF—LnF}_3$  вкрай обмежена. Відомо, що в системах  $\text{NaF—KF—MF}_3$  (де М — La, Y),  $\text{NaF—M}^{\text{I}}\text{F—M}^{\text{II}}\text{F}_4$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  — Li, K,  $\text{M}^{\text{II}}$  — U, Th) тверді розчини утворюються на основі фаз  $\text{NaF}\cdot\text{La(Y)F}_3$ ,  $2\text{NaF}\cdot\text{U(Th)F}_4$  [7]. Система  $\text{LiF—NaF—ThF}_4$  характеризується наявністю трьох евтектичних точок (% мол.): 30—56.5—13.5; 43.5—32.5—24; 54.5—13.5—32 з температурами плавлення  $505$ ,  $509$  та  $525^\circ\text{C}$  [8]. В евтектиці складу (% мол.) 17  $\text{LaF}_3$ , 25  $\text{NaF}$  та 58  $\text{KF}$  системи  $\text{NaF—KF—LaF}_3$  ( $t_{\text{пл}}=563^\circ\text{C}$ ) сходяться поля кристалі-

зації  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  та твердих розчинів  $\text{NaLaF}_4$  і  $\text{KLaF}_4$  [5].

У даному повідомленні приведені результати досліджень хімічної поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію та літію.

Поляризуєча сила ( $e/r^2$ ) в ряду  $\text{LiF—NaF—KF—RbF—CsF}$  зменшується із збільшенням радіусу лужного металу, тому слід очікувати, що утворення сполук  $\text{MLnF}_4$  у бінарних системах буде найбільш характерним з фторидами лужних металів, катіони яких мають невисоку поляризуєчу силу, оскільки вони сприяють збільшенню енергії зв'язку  $\text{Ln—F}$  в комплексному аніоні  $[\text{LnF}_4]^-$ . Дане припущення підтверджується результатами дослідження бінарних систем  $\text{MF—LnF}_3$  [1]. Приймаючи до уваги те, що літій має найбільшу поляризуєчу силу, в потрійній системі  $\text{NaF—LiF—LaF}_3$  слід очікувати утворення головним чином сполуки складу  $\text{NaLaF}_4$ .

Взаємодію в системі  $\text{NaF—LiF—LaF}_3$  досліджували методом диференціально-термічного аналізу на дериватографі Q-1500 в атмосфері аргону. Швидкість нагрівання досліджуваних зразків складала 5—10 град./хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням методом порошку. В дослідженнях використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Синтез досліджуваних зразків проводили в корундових чи скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, температура експерименту не перевищувала  $700\text{—}980^\circ\text{C}$ . Зразки масою 0.5—0.6 г відпалювали в інтервалі температур  $625\text{—}650^\circ\text{C}$  протягом 5—10 год.

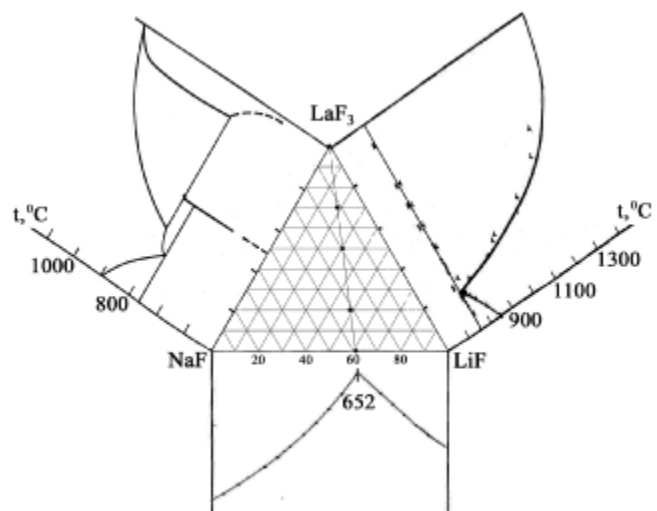


Рис. 1. Потрійна діаграма стану системи  $\text{NaF—LiF—LaF}_3$  та її бінарні розрізи.

Хімічну поведінку трифториду лантану в розплаві фторидів лужних металів досліджували на фоні попередньо приготовленої суміші (% мол.) NaF(39)—LiF(61), температура плавлення якої складала 650 °С [9]. Вміст фториду РЗЕ відносно суміші NaF—LiF становив 10, 20, 50 та 70 % мол. (рис. 1).

Раніше [10] було показано, що наявність в суміші фторидів натрію, літію трифториду лантану до 50 % мас. зменшує температуру плавлення до 625 °С. Збільшення концентрації LaF<sub>3</sub> до 70—75 % мол. приводить до підвищення температури плавлення, яка наближається до температури плавлення LaF<sub>3</sub>. Було помічено, що суміші, які містили 70—75 % мол. LaF<sub>3</sub> при ізотермічній витримці 5—10 год в інтервалі температур 960—980 °С не змінювали агрегатного стану. При збільшенні тривалості витримки до 20—25 год при температурі 1000 °С в ній відмічена поява білих кристалів, які за результатами рентгенофазового аналізу відповідають сполуці NaLaF<sub>4</sub>. Не виключено, що дані кристали утворилися внаслідок твердофазної реакції між складовими компонентами досліджуваної системи.

Суміші NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>, в яких концентрація трифториду лантану становила 10, 20, 50 % мол., мають температуру плавлення 625—630 °С. На кривих нагрівання (рис. 2) в інтервалі температур 625—645 °С реєстрували ендоефект плавлення вихідної суміші та ендоефект, який, очевидно, вказує на температурну область стійкості сполуки NaLaF<sub>4</sub> (рис. 2, крива 2). Помічено, що температура даних термoeфектів зростає із збільшенням концентрації трифториду лантану в системі і наближається до температури плавлення LaF<sub>3</sub>.

РФА продуктів взаємодії в потрійній системі показав, що при концентрації трифториду РЗЕ 10, 20, 50 % мол. основним компонентом досліджуваних зразків є сполука, яка відповідає формулі NaLaF<sub>4</sub> з параметрами кристалічної ґратки:  $a=6.181$ ,  $c=9.54$  Å, що добре узгоджується з літературними даними [11], та фторид літію, що не ввійшов до її складу. Порівняння результатів аналізу зразків з різним вмістом трифто-

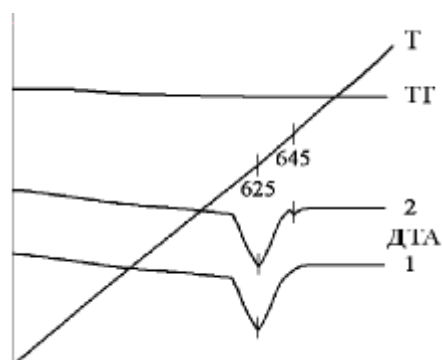


Рис. 2. Криві ДТА зразка системи складу NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>, концентрація трифториду лантану в суміші (% мол.): 1 — 10; 2 — 50.

риду рідкісноземельного металу (таблиця) підтверджує висунуті нами раніше припущення про те, що температура плавлення сумішей, концентрація трифториду РЗЕ в яких становила близько 70—75 % мол., наближається до температури плавлення чистого LaF<sub>3</sub>, оскільки в останніх виявлено присутність не лише фториду лужного металу, але й тригалогеніду РЗЕ.

Порівняльний аналіз бінарних систем MF—

**Результати РФА досліджуваних сумішей з різним вмістом трифториду лантану (концентрація LaF<sub>3</sub>, % мол.)**

NaF—LiF—LaF <sub>3</sub> (C <sub>LaF<sub>3</sub></sub> =50)			NaF—LiF—LaF <sub>3</sub> (C <sub>LaF<sub>3</sub></sub> =70)			
Експериментальні дані	Літературні дані [11]		Експериментальні дані	Літературні дані [11]		
	NaLaF <sub>4</sub>	LiF		NaLaF <sub>4</sub>	LiF	LaF <sub>3</sub>
5.37 (38)	5.38 (65)	—	5.38 (29)	5.38 (65)	—	—
3.12 (100)	3.11 (100)	—	3.69 (45)	—	—	3.68 (40)
3.09 (85)	3.09 (100)	—	3.60 (57)	—	—	3.58 (30)
2.68 (25)	2.69 (16)	—	3.23 (100)	—	—	3.23 (100)
2.32 (8)	—	2.33 (95)	3.10 (36)	3.11 (100)	—	—
2.19 (70)	2.20 (90)	—	2.57 (14)	—	—	2.57 (12)
2.03 (84)	2.02 (16)	2.01 (100)	2.33 (23)	—	2.33 (95)	—
1.79 (63)	1.78 (80)	—	2.20 (22)	2.20 (90)	—	—
1.63 (12)	1.63 (16)	—	2.08 (71)	—	—	2.08 (50)
1.55 (9)	1.54 (12)	—	2.02 (65)	2.02 (16)	2.01 (100)	2.03 (50)
1.48 (8)	1.49 (10)	—	1.90 (28)	1.91 (16)	—	—
1.44 (24)	—	1.45 (14)	1.83 (25)	—	—	1.84 (6)
1.20 (16)	—	1.21 (10)	1.81 (66)	—	—	1.81 (35)
			1.78 (37)	1.78 (80)	—	—
			1.74 (19)	—	—	1.74 (20)
			1.55 (14)	1.54 (12)	—	—
			1.45 (17)	—	—	1.45 (14)
			1.43 (26)	—	1.42 (48)	—

LaF<sub>3</sub> (де М — Li, Na) [1] з отриманими експериментальними даними дає підстави вважати, що на всьому концентраційному проміжку суміші LiF—LaF<sub>3</sub>, на відміну від системи NaF—LaF<sub>3</sub>, комплексоутворення між LiF та LaF<sub>3</sub> не спостерігається. Отримані результати співпадають з встановленими раніше закономірностями поведінки LaF<sub>3</sub> в розплаві фторидів цезію та літію [12].

Таким чином, в ході виконаних експериментальних досліджень поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію та літію встановлено, що в дослідженому концентраційному інтервалі фториду РЗЕ основними сполуками є NaLaF<sub>4</sub> та LiF.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференціально-термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізу досліджено поведінку LaF<sub>3</sub> в расплавленной суміші NaF—LiF. Показано, що закономірності фазових превращень, которые являются характерными для бинарных систем MF—LaF<sub>3</sub> (где М — Na, Li), сохраняются и в тройной системе NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>. В исследуемых разрезах установлено присутствие фазы состава NaLaF<sub>4</sub>. Фторид лития не образует соединений с трифторидом лантана.

**SUMMARY.** The behaviour LaF<sub>3</sub> in melted mixture NaF—LiF have been investigated by methods of differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase analyses. It is shown, that to law of phase changes, which are characteristic for binary mixtures MF—LaF<sub>3</sub> (where М — Na, Li), are conserved and in threefold system NaF—LiF—

LaF<sub>3</sub>. In researched sections presence of a phase of composition NaLaF<sub>4</sub> is established. Lithium fluoride does not form connections with lanthanum trifluoride.

1. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792—1818.
2. Bowman C.D. // Proc. of the III Intern. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. - Praha, June 7–11, 1999.
3. Иванова И.А., Морозов А.М., Петрова М.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1975. -**11**, № 12. -С. 2175—2179.
4. Иванова И.А., Петрова М.А., Подколзина И.Г. // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 9. -С. 2292, 2293.
5. Бухалова Г.А., Бабаева Э.П., Хлиян Т.М. // Там же. -1965. -**10**, № 9. -С. 2127—2131.
6. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -**31**. -С. 752, 753.
7. Коршунов Б.Г., Сазонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов / Под ред. Б.Г. Коршунова. -М.: Металлургия, 1977.
8. Roy E. Thoma // J. Inorg. Nucl. Chem. -1972. -**34**, № 9. -Р. 2747—2760.
9. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.: Ленинград: Изд-во АН СССР, 1961.
10. Савчук Р.М., Нагорний П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 69—73.
11. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
12. Бухалова Г.А., Бабаева Э.П. // Журн. неорган. химии. -1965. **10**, № 8. -С. 1883—1885.

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

Надійшла 22.01.2006

УДК 541.49:546.289

**І.Й. Сейфулліна, О.Е. Марцинко, О.Г. Песарогло, Т.Г. Вербецька**

## **РІЗНОМЕТАЛЬНІ ОКСІЕТИЛДЕНДИФОСФОНАТИ ДЕЯКИХ *d*- ТА *s*-МЕТАЛІВ**

Вперше шляхом постадійного синтезу з використанням в якості вихідних реагентів триамонійної солі оксіетилдендифосфонової кислоти (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HOedph та ацетатів металів одержано гомометалічні, а потім на їх основі — гетерометалічні комплекси складу [M<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-μ-{Ni(NH<sub>4</sub>Oedph)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}]·2H<sub>2</sub>O (M = Mg (I), Ca (II), Zn (III)), M<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(Oedph)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (M = Mg (IV), Ca (V)). Сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження (елементний та рентгенофазовий аналізи, вимірювання магнітної сприйнятливості, термогравиметрія, ІЧ-спектроскопія та спектроскопія дифузного відбиття). Запропоновано схеми їх будови.

Координаційні сполуки на основі оксіетилдендифосфонової кислоти (H<sub>4</sub>Oedph) (схема) ви-

кликають інтерес з точки зору їх застосування в медицині, сільському господарстві, мікробіології.

© І.Й. Сейфулліна, О.Е. Марцинко, О.Г. Песарогло, Т.Г. Вербецька, 2007