

макромолекулы уже при низких концентрациях ионов металлов и выпадению нерастворимых частиц полимера, не достигая равновесной концентрации реагентов в системе, характерной для низкомолекулярных веществ.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив комплексоутворення йонів кобальту (II) з поліакриловою кислотою на розміри клубка макромолекули поліакрилової кислоти при 22 та 72 °С, рН 9.3 і низькій концентрації йонів кобальту (II). Показано, що при температурі 22 °С утворення комплексів обмежене гнучкістю макромолекули поліакрилової кислоти. Утворення комплексів при 72 °С протікає по першому порядку за йоном кобальту (II) та йоном гідроксилу і нулевому порядку — за поліакриловою кислотою. Логарифм концентрації мономерних ланок поліакрилової кислоти в клубку макромолекули пропорційний до відношення початкової концентрації поліакрилової кислоти до початкової концентрації йонів кобальту (II). Зміна концентрації мономерних ланок в клубку макромолекули поліакрилової кислоти при комплексоутворенні з йоном кобальту (II) протікає по першому порядку за мономерними ланками.

**SUMMARY.** An influence of the complex formation of cobalt (II) ions with polyacrylic acid on the size of the macromolecule globule of polyacrylic acid at 22 and 72 °C, pH 9/3 and low cobalt (II) ion concentration was

investigated. At the temperature of 22 °C, complex formation limits by the flexibility of polyacrylic acid macromolecule. Complex formation at 72 °C proceeds according to the first order on cobalt (II) ion and hydroxyl ion and zero order on polyacrylic acid. Logarithm of the monomer link concentration of polyacrylic acid in the macromolecule globule is proportional to the ratio of initial concentration of polyacrylic acid to the initial concentration of cobalt (II) ion in the mixture. The change of monomer link concentration in the macromolecule globule of polyacrylic acid proceeds according to the first order on the monomer links at the complex formation with cobalt (II) ion.

1. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 2. -С. 71—74.
2. Kislenco V.N., Oliynyk L.P. // J. Polym. Sci. Pt. A. -2002. -40, № 4. -P. 914—922.
3. Eldride R.J., Treluar F.E. // J. Phys. Chem. -1970. -74, № 7. -P. 1446—1449.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
5. Ритман Р., Четяну И. Неорганическая химия. -М.: Мир, 1972. -Т. 2.
6. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978.
7. Кисленко В.Н. // Журн. физ. химии. -2002. -76, № 3. -С. 500—504.
8. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 4. -С. 120—125.

Национальный университет “Львівська політехніка”

Поступила 28.04.2006

УДК 546.302:547.854:547.497.1

**Т.В. Кокшарова**

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5,5-ДИЭТИЛБАРБИТУРАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

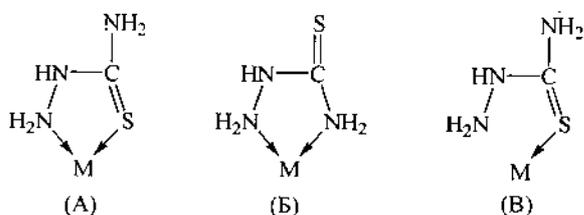
Изучено взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) с тиосемикарбазидом. Продукты взаимодействия выделены и исследованы методами химического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии и термogrавиметрии.

5,5-Диэтилбарбитураты 3d-металлов представляют собой довольно интересные объекты. При взаимодействии в водной среде солей 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия (NaBarb) образуются продукты, состав которых постоянен и отвечает стехиометрии  $M\text{Barb}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , а цвета вполне характерны для соответствующих ионов в гидратированном состоянии: серовато-зеленый для хрома (III), оранжево-коричневый для железа

(III), грязно-розовый для кобальта (II), зеленый для никеля (II), голубовато-сиреневый для меди (II), белый для цинка (II). Это позволило авторам [1—3] приписать, в частности, 5,5-диэтилбарбитуратам кобальта (II) и никеля (II) составы  $M\text{Barb}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ). Однако проведенный нами рентгеноструктурный анализ соответствующих соединений никеля (II) и цинка (II) [4] в совокупности с другими методами исследования пока-

© Т.В. Кокшарова, 2007

зал, что продукты взаимодействия солей  $3d$ -металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде представляют собой не простые кристаллогидраты, а агрегаты, где аморфная гидросоль  $\text{MОНVarb}$  адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Представляет интерес изучить не только строение, но и реакционную способность подобных соединений по отношению к другим потенциальным лигандам. Весьма удобным для этого органическим лигандом является тиосемикарбазид (HL). Тиосемикарбазид является амбидентатным лигандом, способным при координации образовывать пятичленные металлоциклы либо связываться монодентатно через серу:



Кроме того, тиосемикарбазид способен образовывать комплексы в депротонированном состоянии. Благодаря относительно высокой прочности связи  $3d$ -металл—сера, а также возможности образования пятичленных циклов, отличающихся большой устойчивостью, тиосемикарбазид способен вступать в комплексообразование с широким кругом солей, что и делает его удобной модельной системой для изучения реакционной способности веществ в реакциях комплексообразования.

Цель настоящей работы — выделение и исследование состава и строения продуктов взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов  $3d$ -металлов с тиосемикарбазидом в водной среде.

В работе использовали хлориды кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II), 5,5-диэтилбар-

битурат натрия и тиосемикарбазид марки ч.д.а.

Взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов  $3d$ -металлов с тиосемикарбазидом (HL) изучали по следующей методике: 0.91 г тиосемикарбазид (0.01 моль) растворяли при нагревании в 50 мл воды. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. К раствору порциями при перемешивании прибавляли 0.0025 моль сухого 5,5-диэтилбарбитурата  $3d$ -металла, полученного по методике [4]. После прибавления всего барбитурата смесь перемешивали (Zn (II) — 30 мин, остальные металлы — по 15 мин) с помощью магнитной мешалки до тех пор, пока весь осадок не становился однородным. Затем осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе до постоянной массы. В случае Ni (II) при перемешивании смеси осадок полностью растворялся, раствор светло-синего цвета переносили в фарфоровую чашку и оставляли стоять для самопроизвольного удаления растворителя. Когда большая часть воды испарялась, выделяли осадок красноватого цвета, промывали небольшим количеством воды и сушили при  $70^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Результаты химического анализа продуктов взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов  $3d$ -металлов с тиосемикарбазидом представлены в табл. 1.

Данные химического анализа позволяют предположить, что для меди реализуется соединение состава  $\text{CuL(HL)(Varb)}$ . Тиосемикарбазидные комплексы аналогичного состава были получены для глицилглицината меди (II) [5]. Для никеля образуются комплексы  $\text{Ni(HL)}_2(\text{Varb})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , для кобальта —  $\text{Co(HL)}_3(\text{Varb})_3$ , при этом кобальт (II) окисляется кислородом воздуха до кобальта (III). Для цинка выделяется осадок с очень высоким содержанием металла, очевидно, представляющий собой продукт гидролиза первоначально образовавшегося комплекса. Следует отметить, что для меди (II) и для никеля (II) цвета выделяющихся в

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа и цвет продуктов взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов  $3d$ -металлов с тиосемикарбазидом

Соединение	M, %		N, %		Цвет
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	
$\text{Co(HL)}_3(\text{Varb})_3$ (I)	6.3	6.7	23.6	23.8	Коричневый
$\text{Ni(HL)}_2(\text{Varb})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (II)	7.9	8.3	19.3	19.6	Красно-бурый
$\text{CuL(HL)(Varb)}$ (III)	14.6	15.0	26.6	26.2	Темно-серый

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах тиосемикарбазида, 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, 5,5-диэтилбарбитурата натрия и тиосемикарбазид-5,5-диэтилбарбитуратных комплексов 3d-металлов

Соединение	$\nu$ (NH)	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (NCS)	Тиоамид			
				I	II	III	IV
HL	3370, 3260, 3170			1530	1315	1000	800
HBarb	3340, 3315, 3145, 3105	1700, 1655, 1610					
NaBarb	3410, 3270, 3200, 3130	1635, 1610					
Co(HL) <sub>3</sub> (Barb) <sub>3</sub>	3410, 3325, 3300, 3285, 3235, 3170	1760, 1745, 1700, 1675, 1600	2090	1520	1375	995	735
Ni(HL) <sub>2</sub> (Barb) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	3600–2800 ( $\nu$ (OH))	1745, 1720, 1675, 1600	2270, 2060	1540	1375	1005	735
CuL(HL)(Barb)	3415, 3300, 3260, 3220, 3150	1755, 1715, 1670	2080	1575, 1505	1370	995	780, 745

твердом виде соединений и гидратированных комплексов в растворе отличаются друг от друга. Это характерно и для тиосемикарбазидных комплексов этих металлов с другими анионами. Для меди (II) из темно-синих водных растворов выпадают в осадок соединения  $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$  коричневого цвета и  $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{SO}_4$  серо-голубого цвета [6]. Для никеля (II) из голубых водных растворов были получены, в частности, коричневый  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ , серый  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ , зеленый  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ , а гидрат  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  сохраняет голубой цвет, характерный для раствора [7].

Анализ ИК-спектров тиосемикарбазида и продуктов его взаимодействия с барбитуратами 3d-металлов (табл. 2) показывает, что полоса тиоамид II сдвигается в область более высоких частот. Частота тиоамид IV понижается, при этом для комплекса меди (II) происходит ее расщепление в дублет. Полоса тиоамид I ведет себя по-разному. Для комплексов кобальта (III) и никеля (II) она существенно уменьшает свою интенсивность, однако не слишком изменяется по частоте: для кобальта (III) понижается на  $10 \text{ см}^{-1}$ , а для никеля (II) на такую же величину повышается. В случае же медного комплекса изменения ее интенсивности не происходит, но наблюдается расщепление в две полосы. Весьма существенно понижение интенсивности полосы тиоамид III для всех трех комплексов. Известно [8], что подобный характер изменения тиоамидных полос соответствует бидентатной координации лигандов с участием атомов серы и азота, то есть реализуются хелатные узлы  $\text{Cu}(\text{NS})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NS})_2$  и  $\text{Co}(\text{NS})_3$ .

Для всех трех синтезированных комплексов в ИК-спектрах появляются весьма интенсивные полосы около  $2200\text{—}2100 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующие как в спектре исходного тиосемикарбазида, так и в спектрах барбитуратных производных. Ранее [9] было изучено взаимодействие ряда алифатических карбоксилатов меди (II)  $\text{Cu}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$  с тиосемикарбазидом и установлено, что при  $n \geq 4$  карбоксилат-анион не входит в состав продуктов реакции, а тиосемикарбазид выступает в депротонированном виде и образует соединение  $\text{CuL}_2$ , в ИК-спектре которого имеются аналогичные полосы. Область  $2200\text{—}1900 \text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний кумулированных двойных связей [10], в частности, для роданид-ионов. Так, в спектре комплекса  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  со связью  $\text{Co}\text{—}\text{NCS}$  имеются полосы поглощения при  $2085$  и  $2067 \text{ см}^{-1}$  [11], что почти совпадает с полученными нами частотами. Группировка NCS, подобная роданогруппе, в нашем случае может возникнуть лишь в том случае, если металл связан с атомом азота, соседним с атомом углерода. Следовательно, следует предположить, что тиосемикарбазид депротонирован и образует четырехчленный цикл, где металл связан ковалентной связью с азотом и координационной связью — с серой.

Отщепившийся от тиосемикарбазида водород, очевидно, присоединяется к карбоксильной группе, что подтверждается величинами частот поглощения  $\nu$  (C=O). Полосы валентных колебаний карбонильной группы в спектрах синтезированных соединений сдвинуты в сторону больших частот не только по сравнению со спектром натриевой соли 5,5-диэтилбарбитурата, но даже и по сравне-

нию со спектром свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Это может быть свидетельством того, что в полученных нами веществах карбонильные группы находятся не в составе анионов  $\text{COO}^-$ , а в составе протонированной группы  $\text{COOH}$ . Повышение  $\nu(\text{C}=\text{O})$  по сравнению со спектром свободной кислоты, вероятно всего, связано с отсутствием водородных связей в группах  $\text{COOH}$  в 5,5-диэтилбарбитурат-тиосемикарбазидных комплексах металлов. В свободной кислоте присутствуют водородные связи [12], за счет чего частота  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ее ИК-спектре понижена, а при возникновении этой же кислоты без водородных связей в результате комплексообразования эта частота оказалась большей.

В спектре комплекса никеля (II) имеется весьма широкая полоса при  $3600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями  $\nu(\text{OH})$ , что под-

тверждает наличие воды в составе соединения. В то же время не удается обнаружить в ИК-спектре данного комплекса веерных, крутильных и маятниковых колебаний, что позволяет отнести связанные молекулы воды к внешнесферным [13]. В пользу этого может свидетельствовать и относительно невысокая температура начала отщепления воды, зафиксированная методом термогравиметрии. Вместе с тем существенная ширина полосы  $\nu(\text{OH})$  и ее большая интенсивность несомненно связаны с присутствием водородных связей [13], связывающих молекулы внешнесферной воды между собой и, возможно, с 5,5-диэтилбарбитуровой кислотой.

Присутствие молекулярных форм 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в составе полученных продуктов наряду с данными ИК-спектроскопии подтверждают и результаты рентгенофазового исследования (табл. 3). Сравнение экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с табличными значениями [14] показывает, что наборы межплоскостных расстояний полученных продуктов соответствуют моноклинной модификации с призматическими кристаллами 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Для исходных 5,5-диэтилбарбитуратов  $3d$ -металлов были также получены продукты, в составе которых содержалась эта кислота, однако для простых 5,5-диэтилбарбитуратов  $3d$ -металлов она присутствовала в тригональной полиморфной модификации [4].

Результаты термогравиметрического исследования синтезированных соединений представлены в табл. 4. Для всех простых 5,5-диэтилбарбитуратов  $3d$ -металлов первым на термогравиграмах наблюдался эндоэффект без потери массы, с температурой, соответствующей плавлению 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, которая, согласно литературным данным [15], составляет  $191\text{ }^\circ\text{C}$ . Для их комплексов с тиосемикарбазидом картина несколько отлична. Эффект плавления кислоты проявляется лишь для никелевого комплекса, однако это второй эндоэффект для этого соединения, а первым является эндоэффект, который, очевидно, соответствует частичной потере связанной воды. Потеря массы при этом эффекте составляет 4.5 %, а вычисленное значение потери двух молекул воды равно 5.0 %. Остальные молекулы воды, также находящиеся во внешней сфере, теряются при более высоких температурах, что может быть связано с присутствием водородных связей, подтвержденным методом ИК-спектроскопии. Следовательно, для никелевого соединения можно пред-

Т а б л и ц а 3

Межплоскостные расстояния и интенсивности тиосемикарбазид-барбитуратных комплексов  $3d$ -металлов

$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$
Co(HL) <sub>3</sub> (Barb) <sub>3</sub>					
7.88	21	2.86	41	3.55	40
5.75	33	2.66	22	3.47	22
5.32	100	2.60	7	3.27	22
4.86	18	2.53	9	3.03	38
3.86	16	2.46	6	2.97	13
3.58	12	2.27	7	2.88	26
3.25	7	2.23	8	2.84	68
3.09	10	2.14	3	2.77	96
2.87	10	2.08	4	2.66	32
2.66	10	1.935	8	2.60	77
CuL(HL)(Barb)					
7.17	7	1.890	7	2.53	14
6.45	9	1.805	7	2.45	19
5.78	52	1.741	7	2.25	18
5.32	100	Ni(HL) <sub>2</sub> (Barb) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>		2.10	12
4.91	9	8.48	89	2.06	11
4.47	7	7.88	52	2.009	9
3.86	6	7.12	35	1.967	9
3.76	24	6.90	25	1.890	8
3.67	20	6.31	23	1.824	8
3.52	14	5.74	68	1.792	8
3.32	32	5.32	100	1.753	10
3.03	24	4.34	22	1.723	10
2.97	20	4.14	28	1.670	12
		3.89	44	1.627	12
		3.76	24		

Т а б л и ц а 4

## Результаты термического анализа тиосемикарбазид-5,5-диэтилбарбитуратных комплексов 3d-металлов

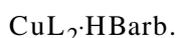
Соединение	Эндоэффекты		Экзоэффекты		Общая убыль массы, %
	<i>t</i> , °C	$\Delta m$ , %	<i>t</i> , °C	$\Delta m$ , %	
Co(HL) <sub>3</sub> (Barb) <sub>3</sub> (I)	60–148 (100)	17.0	290–400 (350)	15.5	83.3
	180–200 (188)	4.1			
Ni(HL) <sub>2</sub> (Barb) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (II)	80–120 (90)	4.5	180–280 (220)	42.0	63.6
	170–180	—	280–400 (350)	12.1	
CuL(HL)(Barb) (III)	70–140 (98)	11.9	260–300 (290)	34.6	80.3
	150–190 (180)	11.2			
	190–220 (205)	21.4			

П р и м е ч а н и е. В скобках указаны температуры максимумов эффектов.

положить следующие стадии термолиты: 1) потеря части связанной воды, 2) плавление 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, 3) разложение с выгоранием органических фрагментов молекул.

В случае медного и кобальтового соединений первые два эндоэффекта довольно близки по температурам, затем для кобальта (III) идет экзоэффект, а для комплекса меди (II) имеются два эффекта: эндотермический и лишь затем экзотермический. Последние экзоэффекты, очевидно, соответствуют выгоранию органической части молекул.

Результаты, полученные совокупностью методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии, позволяют предполагать, что продукты взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом представляют собой такие агрегаты, где аморфная соль, в которой в качестве анионов выступают депротонированные молекулы тиосемикарбазиды, адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Состав этих продуктов может быть описан следующими формулами:



Для них можно предполагать строение, представленное на схемах 1, 2.

Ранее [4] методом рентгеноструктурного анализа было показано, что исходные 5,5-диэтилбарбитураты 3d-металлов также представляют собой подобные агрегаты. Соединения такого типа, где молекула комплекса металла в момент образования сокристаллизуется с кристаллической органической молекулой, которая не проявляет значительного взаимодействия с атомом комплексообразователя, описаны в литературе и полу-

чили название решеточных аддуктов [16]. Следует отметить принципиальные моменты, отличающие полученные нами продукты от простых смесей. Во-первых, они, в отличие от механических смесей, имеют постоянный состав. Во-вторых, под микроскопом все полученные продукты имеют вид совершенно однородных черных порошков. В-третьих, наиболее характерные полосы в ИК-спектрах синтезированных соединений несколько-

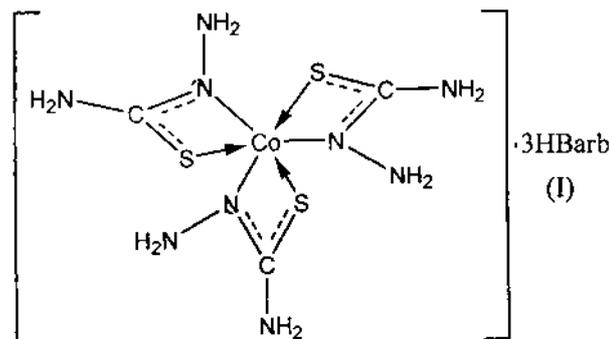


Схема 1.

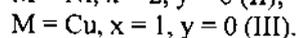
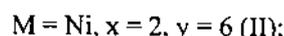
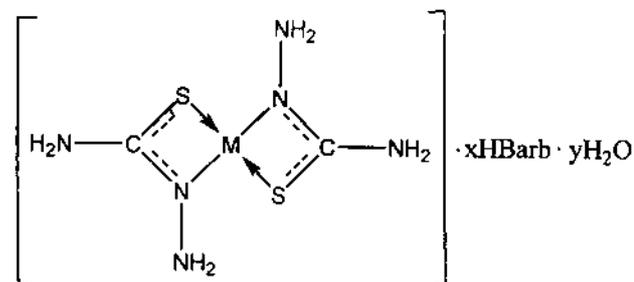


Схема 2.

ко отличаются от полос в спектре свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. В-четвертых, не для всех полученных продуктов на термогравиграммах присутствует эффект плавления кислоты.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено взаємодію 5,5-діетилбарбітуратів кобальту (II), нікелю (II), міді (II) та цинку з тіосемікарбазидом. Продукти взаємодії виділені та досліджені методами хімічного та рентгенофазового аналізів, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії.

**SUMMARY.** The interaction of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) 5,5-diethylbarbiturates with thiosemicarbazide has been studied. The interaction products have been isolated and investigated by chemical analysis, X-ray powder diffraction study, IR spectroscopy and thermogravimetry methods.

1. Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К. // Журн. неорган. химии. -1983. -**28**, № 4. -С. 1067, 1068.
2. Ковальчукова О.В., Зайцев Б.Е., Молодкин А.К., Гридасова Р.К. // Там же. -1985. -**30**, № 7. -С. 1769—1773.
3. Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К., Вычужанин В.А. // Там же. -1985. -**30**, № 12. -С.

3134—3138.

4. Кокишарова Т.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 81—84.
5. Кокишарова Т.В. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, № 10. -С. 1644—1648.
6. Campbell M.J., Grzeskowiak R. // J. Chem. Soc. (A). -1967. -№ 3. -Р. 396—401.
7. Кокишарова Т.В., Присяжнюк А.И. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 12. -С. 1244—1247.
8. Singh B., Singh R., Chaudhary R.V., Thakur K.P. // Ind J. Chem. -1973. -**11**, № 2. -Р. 174—177.
9. Присяжнюк А.И., Кокишарова Т.В. Деп. в ВИНТИ 11 янв. 1983 г., № 184—83 Деп.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
11. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії. -Київ: Вища шк., 1977.
12. Craven B.M., Vizzini E.A., Rodrigues M.M. // Acta Cryst. -1969. -**B25**. -Р. 1978—1993.
13. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высш. шк., 1985.
14. ASTM Diffraction data file, Phil, 1969.
15. Краткая химическая энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1961. -Т. 1. -С. 534.
16. Lai Chian Sing, Tieknik Edward R.T. // Appl. Organomet. Chem. -2003. -**17**, № 4. -Р. 251—252; РЖХим 03.21-19В.23.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 09.12.2005

УДК 621.315.592:54-185

**О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, Л.Л. Коваленко, А.Г. Белоус**

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРИДА БОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ**

Получена сегнетоэлектрическая полупроводниковая керамика на основе метатитаната бария-стронция с добавкой нитрида бора, изучены ее микроструктура и электрофизические свойства. Определены концентрационные пределы стронция и нитрида бора, в которых керамика является низкоомной и проявляет эффект положительного температурного коэффициента сопротивления при относительно низкой температуре ( $\approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ). Исследована зависимость электрофизических свойств от химического состава синтезированной керамики.

Керамика на основе сегнетоэлектрического полупроводникового метатитаната бария благодаря положительному температурному коэффициенту сопротивления (ПТКС) широко применяется в технике (термостабилизированные нагреватели, системы защиты электрических схем и др.) [1, 2]. Полупроводниковые свойства в сегнетоэлектрическом метатитанате бария образуются при частичном гетеровалентном замещении ионов бария

ионами редкоземельных элементов (донорные добавки) [3]. При использовании в качестве донорной добавки иттрия с концентрацией 0.2—0.4 % мол. керамика обладает высоким температурным коэффициентом сопротивления. Температурный интервал, в котором проявляется эффект ПТКС, связан с температурой фазового перехода сегнетоэлектрик—параэлектрик (в метатитанате бария  $\approx 120^\circ\text{C}$ ). Температуру фазового перехода можно

© О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, Л.Л. Коваленко, А.Г. Белоус, 2007