

РЕЗЮМЕ. Проведено детальний аналіз ізотерм сорбції, які отримані при вивченні рівноважних процесів масопереносу в гетерогенній системі диметилхлорсиланаєросил (ДМХСА)—диполарний розчинник—водний розчин легкогідролізованих катіонів (ЛГК) у залежності від природи сорбату, рН середовища та температури. Розподілення сорбату в даній системі здійснюється за двома стадіями: екстракція нейтральних гідроксоформ ЛГК в об'єм закріпленої псевдорідинної фази (ПРФ) органічного розчинника та перенесення сорбату з ПРФ на кремнеземну поверхню ДМХСА. Встановлено, що в цілому масоперенос сорбату залежить від його кінетичних і термодинамічних характеристик, кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи, а також умов проведення сорбції.

SUMMARY. A detailed analysis of isotherms of sorption received when studying the processes in a heterogeneous system dimethylchlorosilaneerosil (DMCSA)—organic layer hydrophilizer—aqueous solution hydrolyzed ions depending on the nature of sorbate, pH and temperature were been. Allocation of sorbate in the system is implemented in two stages: extracting neutral hydroxo forms of metal ions from the aqueous phase in the solvating layer of hydrophilizer and then to surface DMCSA. Found that, mass transfer of adsorbate depends on its kinetic and thermodynamic characteristics and acid-base properties of the components of heterogeneous systems and well as the modalities of the sorption.

1. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтьє Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух кн. -Пер.с англ. / Под ред. П.К. Агасяна. -М.: Химия, 1978.

2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
3. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
4. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхностях химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
5. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: Физматлит, 2003.
6. Ying P.T., Dorsey J.G. // Talanta. -1991. -38. -Р. 237.
7. Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Спиваков Б.Я., Потешкина Е.В. // Журн. аналит. химии. -2005. -60, № 9. -С. 909—916.
8. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -72, вып. 8. -С. 731—744.
9. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 9. -С. 36—42.
10. Джэйлс Ч., Инграм Б., Ключи Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
11. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Химия, 1979.
12. Чеботарев А. Н., Маркова В. Г., Нгуен Данг Дык // Укр. хим. журн. -1991. -57, №10. -С. 1073—1077.
13. Скопенко В.В., Савранский Л.Л. Координаційна хімія: Підручник. -Київ: Либідь, 1997.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 21.10.2010

УДК 532.783 : 541.48

И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определен концентрационно-температурный интервал существования жидких кристаллов и стекол, а также исследованы электронные спектры поглощения жидкокристаллических расплавов и стекол в бинарной системе $\text{Na}_2\text{Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

ВВЕДЕНИЕ. Каприлаты металлов — представители нетрадиционного класса ионных жидких кристаллов алканоатов металлов — ионных металло-

мезогенов, характерными свойствами которых является широкий температурный интервал существования мезофазы, собственная ионная проводимость

© И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, 2011

и хорошая способность сольватировать как ионно-построенные, так и молекулярные соединения [1—3]. Кроме того, благодаря возможности получения в системах алканоатов металлов оптически анизотропных стекол со смектическим ионным упорядочением, они представляют особый интерес при создании новых фоторефрактивных материалов для оптоэлектроники, лазерной техники и голографии [4, 5]. Проблему создания низкоплавкой стеклующейся мезоморфной металл-алканоатной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкоплавкие стеклообразующие мезогенные алканоаты металлов. Известно, что среди каприлатов металлов наиболее устойчивые стекла образуются в системах на основе каприлатов кадмия и *3d*-переходных металлов [6—8]. Исследования особенностей строения и свойств этих соединений в разных агрегатных средах (расплав, мезофаза, стекло) представляют несомненный интерес для развития как наук о стеклах и жидких кристаллах, так и для материаловедения.

Материалы, содержащие ионы Co^{2+} , интересны тем, что преобладание той или иной формы координации Co^{2+} зависит от многих факторов — от природы растворителя, используемого в системе [9], температуры [9—13], концентрации ионов Co^{2+} [7, 8, 4—15], природы внешнесферного катиона и способа его координации [7, 8, 16] и от других факторов. К сожалению, практически не проводились исследования о влиянии разных факторов на способ координации ионов Co^{2+} в жидкокристаллических системах. Известны только исследования оптических свойств в системах каприлата кобальта с каприлатами лития и цинка [7, 8].

В настоящей работе изучена фазовая диаграмма бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия. Также исследованы электронные спектры поглощения катиона Co(II) в мезофазах и стеклах этой бинарной системы в зависимости от температуры и концентрации компонентов для получения информации о взаимном расположении ионов в каприлатных мезофазах и стеклах и о координации ионов Co(II) в поле каприлатных лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Каприлат натрия ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$) синтезировали при взаимодействии карбоната металла с каприловой кислотой в метаноле, полученную соль несколько раз перекристаллизовывали из горячего метанола. Каприлат кобальта ($(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co}$)

получали метатезисом при добавлении насыщенных водных растворов хлорида кобальта к раствору каприлата калия в воде. Полученный каприлат кобальта неоднократно промывали горячей водой. Все соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток. Данные ИК-спектров синтезированных солей свидетельствуют об отсутствии в них воды и карбоновой кислоты. Взвешенные в нужном мольном соотношении компоненты тщательно механически перемешивали и сплавляли в атмосфере аргона для предотвращения возможного разложения образцов. Образцы хранили в атмосфере сухого аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество — Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах составляла 2.5 град/мин .

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком применяли для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий кристалл—мезофаза ($T_{\text{пл}}$) и мезофаза—изотропная жидкость ($T_{\text{пр}}$).

Электронные спектры поглощения расплавов и стекол регистрировали в диапазоне $400\text{—}800\text{ нм}$ на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 с нагревательным блоком до $200\text{ }^\circ\text{C}$. Использовали кварцевые кюветы с толщиной 10 мкм .

Температуры фазовых переходов синтезированных в данной работе индивидуальных солей (каприлатов кобальта и натрия) находятся в хорошем соответствии ($\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) с литературными данными [17, 18]. Так, каприлат кобальта ($(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co}$) плавится при $95\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием смектической мезофазы, представляющей собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов. Температура просветления мезофазы каприлата кобальта, то есть его перехода в изотропную жидкость, определена при $164\text{ }^\circ\text{C}$. При охлаждении мезофаза каприлата кобальта стеклуется. Каприлат натрия $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ имеет твердофазный переход при $123\text{ }^\circ\text{C}$, плавится с образованием смектической мезофазы при $220\text{ }^\circ\text{C}$ и переходит в изотропную жидкость при $332\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 1 приведена диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100 - x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$, которая свидетельствует

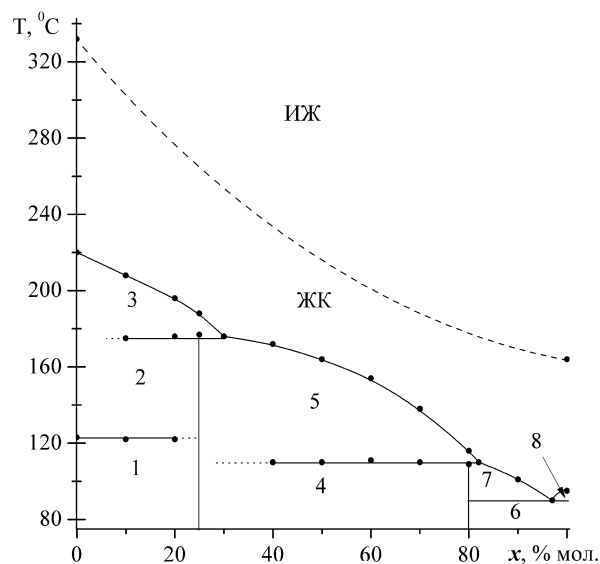


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. 1 — $\text{K}_{\text{Na}1} + \text{K}_{\text{P}1}$; 2 — $\text{K}_{\text{Na}2} + \text{K}_{\text{P}1}$; 3 — $\text{K}_{\text{Na}2} + \text{ЖК}$; 4 — $\text{K}_{\text{P}1} + \text{K}_{\text{P}2}$; 5 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{P}1}$; 6 — $\text{K}_{\text{P}2} + \text{K}_{\text{Co}}$; 7 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{P}2}$; 8 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{Co}}$, где K_{Na} , K_{Co} — твердые фазы каприлатов натрия и кобальта, $\text{K}_{\text{P}1}$, $\text{K}_{\text{P}2}$ — твердые фазы соединений P_1 и P_2 , плавящихся инконгруэнтно.

об образовании двух инконгруэнтно плавящихся соединений вероятного состава: $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} \cdot 3\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ (P_1) и $4(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ (P_2). Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 90°C , $x=97\%$ мол. Имеются две перитектические точки: при 180°C , $x=30\%$ мол. и при 110°C , $x=82\%$ мол. В системе образуются непрерывные жидкокристаллические растворы по эвтектической реакции между каприлатом кобальта и инконгруэнтно плавящимся соединением P_2 . Кривую температур просветления мезофазы в системе полностью построить не удалось, поскольку текстура мезофазы бинарных композиций при микроскопическом наблюдении в поляризованном свете была псевдоизотропной, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов.

Переохлаждение и образование оптически анизотропных (мезоморфных) стекол наблюдали в концентрационном интервале $30 < x \leq 100\%$ мол.

Для установления координационного состояния ионов $\text{Co}(\text{II})$, находящихся в окружении каприлатных лигандов в жидкокристаллических рас-

плавах и стеклах бинарных систем каприлатов кобальта и натрия, изучены электронные спектры поглощения.

Стекла, образующиеся в бинарной системе каприлатов кобальта и натрия, окрашены в фиолетовый цвет, причем с увеличением концентрации каприлата натрия и соответственно с уменьшением концентрации каприлата кобальта интенсивность окраски увеличивается. Для всех образцов наблюдался термохромный эффект, то есть изменение их окраски с изменением температуры. При температурах выше температур плавления цвет полученной мезофазы всегда был синий, а при охлаждении до комнатной температуры образцы становились фиолетовыми. Во всех случаях температурные изменения цвета были обратимыми.

Электронный спектр поглощения мезоморфного стекла каприлата кобальта (рис. 2) представляет собой широкую полосу в области 480—630 нм с максимумом при 562.7 нм и характеризуется наличием выраженного плеча при 535.7 нм. Присутствие широкой полосы поглощения с неразрешенной структурой в жидкокристаллическом расплаве или стекле с высокой концентрацией ионов кобальта свидетельствует о сосуществовании нескольких координационных форм ионов $\text{Co}(\text{II})$. Разделение электронного спектра поглощения на компоненты (рис. 2) свидетельствует о присутствии двух координационных форм ионов $\text{Co}(\text{II})$, полосы с

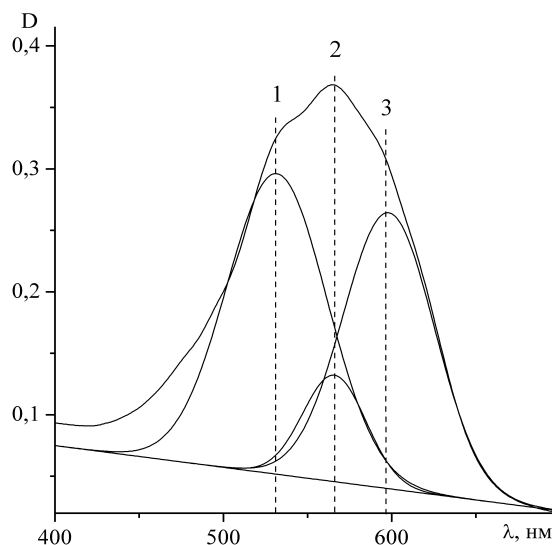


Рис. 2. Электронный спектр поглощения ионов Co^{2+} , разложенный на компоненты, в мезоморфном стекле каприлата кобальта, где 1 — соответствует переходу ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$, 2 — ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$, 3 — ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$.

максимумами при 531 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$) и 565 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$) характерны для октаэдрически координированных ионов Co(II) , а полоса с максимумом при 595 нм (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$) — для тетраэдрических комплексов [16, 19]. Учитывая тот факт, что молярный коэффициент поглощения для тетраэдрических комплексов Co(II) намного больше, чем для октаэдрических комплексов, можно предположить, что в каприлате кобальта преобладающей формой координации ионов Co(II) является октаэдрическая, хотя тетраэдрическая форма координации также присутствует.

При наличии в каприлатной системе катионов натрия электронный спектр поглощения ионов Co(II) обнаруживает заметную зависимость от температуры в отличие от данных, полученных для индивидуального каприлата кобальта (оптический спектр поглощения каприлата кобальта практически не изменяется при увеличении температуры от 70 до 170 °C). На рис. 3 приведен электронный спектр поглощения ионов Co(II) для образца системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ эквимолярного состава, снятого в режиме охлаждения жидкокристаллического расплава. Как видно, с ростом температуры происходит уменьшение интенсивности поглощения. Уменьшение интенсивностей полос поглощения с ростом температуры ($\Delta D/\Delta T < 0$) может быть вызвано следующими причинами: существование в расплаве координационных частиц переходных металлов нецентросимметричного строения, термическое разбавление расплава (понижение плотности расплава и, как следствие, уменьшение концентрации хромофора), термическое и окислительно-восстановительное изменение концентрации хромофора [19]. В нашем случае наблюдаемый характер зависимости ($\Delta D/\Delta T < 0$) является, в основном, следствием преобладания нецентросимметричного окружения кобальта. В нецентросимметричных частицах вибранный механизм не оказывает значительного воздействия на изменение характеристик (D , ϵ , β) электронного спектра поглощения $d-d$ переходов, поскольку их проявление обусловлено причиной статического характера — нецентросимметричным строением комплекса. Для них отмечено понижение интенсивности переходов ($\Delta D/\Delta T < 0$) и постоянство полуширин полос поглощения с ростом температуры, то есть наблюдается уменьшение силы осциллятора перехода [11].

Как видно из рис. 4, в системе каприлата кобальта с каприлатом натрия при уменьшении кон-

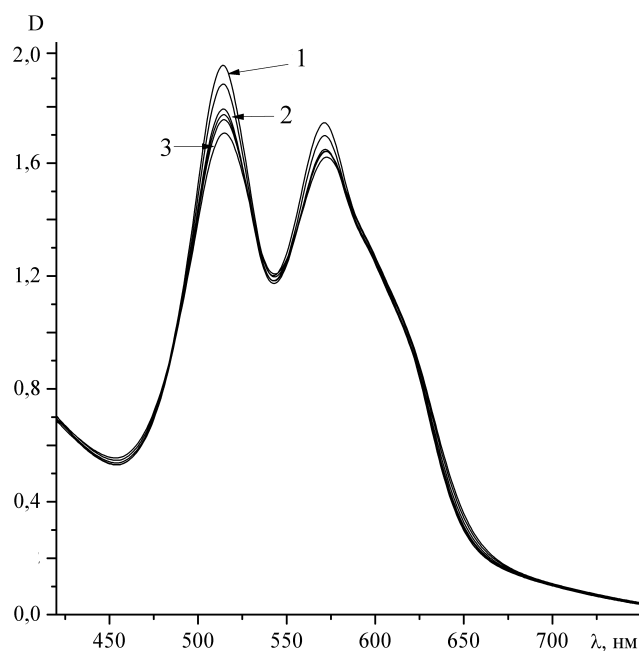


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ионов Co(II) в расплавах системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ эквимолярных составов при разных температурах: 1 — 70, 2 — 130, 3 — 170 °C.

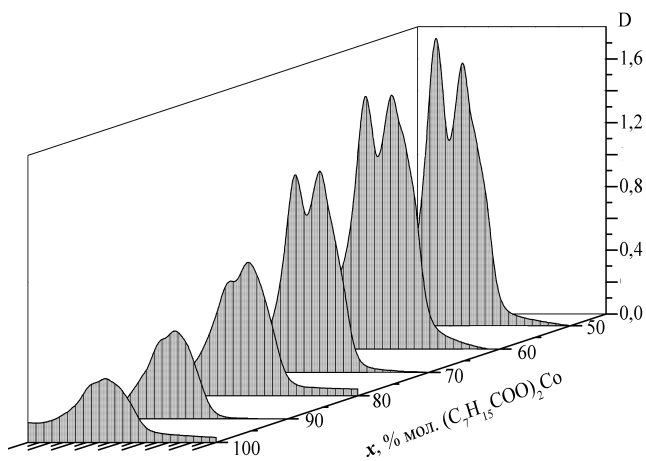


Рис. 4. Электронные спектры поглощения ионов Co(II) в мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ при разных концентрациях каприлата кобальта.

центрации каприлата кобальта наблюдается рост оптической плотности вплоть до $x=50$ % мол. В области $30 < x < 50$ % мол. исследование провести не удалось из-за плохого качества получаемых стекол. Во всех образцах с уменьшением концентрации каприлата кобальта при его разбавлении кап-

рилатом натрия максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область вплоть до $x=80$ % мол. При дальнейшем разбавлении каприлатом натрия происходит выделение коротковолнового плеча на основной полосе поглощения в отдельную полосу с максимумом поглощения при ≈ 515 нм с дальнейшим сдвигом основной полосы при 660—670 нм в более длинноволновую область, а второй полосы — в коротковолновую область (табл. 1). Причем наблюдается ситуация, когда значение оптической плотности коротковолнового максимума возрастает до такой степени (1.8 для эквимолярного состава), что становится больше, чем значение оптической плотности для длинноволнового максимума (1.6 для эквимолярного состава).

Т а б л и ц а 1

Максимумы поглощения иона Co(II) в оптически анизотропных мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$

x , % мол.	λ , нм	x , % мол.	λ , нм
100	562.7	70	568.9; 516.1
90	564.6	60	570.1; 514.9
80	567.8	50	571.6; 514.1

Т а б л и ц а 2

Значения оптической плотности и положения пиков при разделении спектра электронного поглощения стекол эквимолярного состава бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ на компоненты

${}^4B_1 \rightarrow {}^4E$ (D_{2d})		${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow$ ${}^4T_{1g}({}^4P)$ (Oh)		${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2$ (D_{2d})		${}^4A_2({}^4F) \rightarrow$ ${}^4T_1({}^4P)$ (Td)	
λ , нм	D	λ , нм	D	λ , нм	D	λ , нм	D
508	1.4	531	0.3	569	1.5	616	0.7

Форма и вид электронных спектров поглощения полученных жидкокристаллических стекол на основе бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия свидетельствуют о сосуществовании нескольких координационных форм ионов Co(II) . Разделение электронного спектра поглощения жидкокристаллического стекла эквимолярного состава бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия на компоненты (рис. 5) свидетельствует о присутствии трех коор-

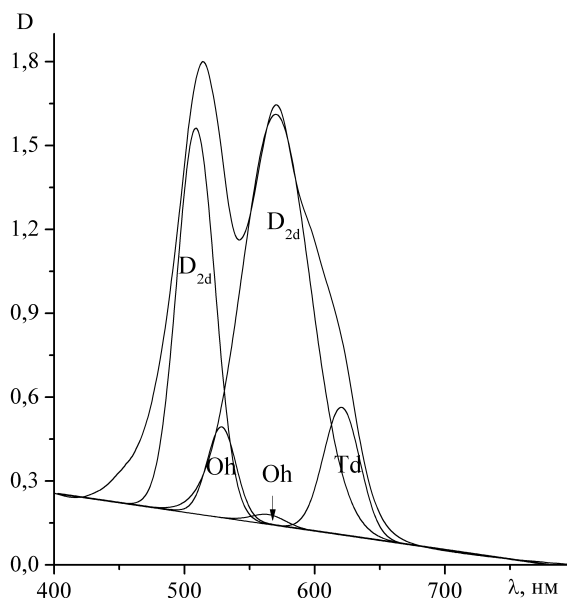


Рис. 5. Электронный спектр поглощения ионов Co^{2+} , разложенный на компоненты, в мезоморфном стекле бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ эквимолярного состава.

динационных форм ионов Co(II) , полосы с максимумами при 531 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$) и 568 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$), характерные для октаэдрически координированных ионов Co(II) , полоса с максимумом при 616 нм (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$) — для тетраэдрических комплексов, а полосы с максимумами при 508 (${}^4B_1 \rightarrow {}^4E$) и 569 нм (${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2$) — для додекаэдрических комплексов. Додекаэдрические комплексы Co(II) образуются в случае использования бидентатных кислородсодержащих лигандов, таких как алканоат-анионы, когда концентрация “свободных” лигандов достаточно высока [12, 20—22]. Добавление каприлата натрия к каприлату кобальта приводит к увеличению степени ионности расплава и значительному росту количества “свободных” лигандов, вследствие чего становится возможным образование додекаэдрического окружения вокруг иона Co(II) . Поскольку коэффициент экстинкции для додекаэдрических комплексов больше, чем для тетраэдрических, и намного больше, чем для октаэдрических, то, исходя из данных табл. 2, можно предположить, что в данном образце преобладающими формами координации являются тетраэдрическая и додекаэдрическая, хотя присутствуют также и октаэдрически координированные ионы Co(II) .

Таким образом, изучение фазового равновесия бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия показало, что выраженная нерегулярность в распределении кулоновских зарядов при замене двухзарядного катиона кобальта на односторонний катион натрия приводит к формированию в системе комплексных соединений, плавящихся инконгруэнтно. Мезогенный каприлат натрия имеет неограниченную растворимость в жидкокристаллической фазе каприлата кобальта. При охлаждении жидкокристаллического расплава наблюдается образование оптически анизотропных стекол в широком концентрационном диапазоне системы. Показано, что при увеличении концентрации каприлата натрия количество тетраэдрических комплексов ионов Co(II) увеличивается относительно октаэдрических комплексов. Также происходит образование додекаэдрического окружения вокруг ионов Co(II), причем при уменьшении концентрации каприлата кобальта количество додекаэдрических комплексов возрастает.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурний інтервал існування рідких кристалів і стекол, а також вивчено електронні спектри поглинання рідкокристалічних розплавів і стекол у бінарній системі Na,Co||C₇H₁₅COO.

SUMMARY. Phase equilibria in the binary system of Na,Co||C₇H₁₅COO have been investigated by differential thermal analysis and polythermal polarization microscopy. The temperature and concentration ranges of ionic crystal and glass formation in binary system have been established. Absorption spectra of Co(II) ions are investigated in the liquid crystalline melts and glasses in this binary system.

1. *Mirnyaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids. NATO Science Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Ed. R.D. Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439.

2. *Binnemans K.* // Chem. Rev. -2005. -**105**. -P. 4148—4204.
3. *Mishra S., Daniele S., Hubert-Pfalzgra L.G.* // Chem. Soc. Rev. -2007. -**36**. -P. 1770—1787.
4. *Klimusheva G.V., Bugaychuk S.A., Garbovskiy Yu.A. et al.* // Opt. Lett. -2006. -**31**. -P. 235—237.
5. *Garbovskiy Yu.A., Gridyakina A.V., Klimusheva G.V. et al.* // Liq. Cryst. -2010. -**37**. -P. 1411—1418.
6. *Мирная Т.А., Судавацова Л.С., Яремчук Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 9. -С. 1557—1561.
7. *Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, №7. -С. 40—44.
8. *Токменко И.И., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г.* Там же. -2010. -**76**, № 5. -С. 20—25.
9. *Carmona N., Bouzasa V., Jimenez F. et al.* // Sensors and Actuators B. -2010. -**145**. -P. 139—145.
10. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // J. Non-Cryst. Sol. -1997. -**217**. -P. 189—198.
11. *Волков С.В., Буряк Н.И.* // Журн. неорган. химии. -1974. -**21**. -P. 2891—2895.
12. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. (A) -1969. -**16**. -P. 2398—2402.
13. *Duan X.L., Yuan D.R., Cheng X.F. et al.* // Opt. Mat. -2003. -**23**. -P. 327—330.
14. *Vranes M., Gadzuric S.B., Zsigrai I.J.* // J. Mol. Liq. -2007. -**135**. -P. 135—140.
15. *Matijevic B., Zsigrai I.J., Vranes M., Gadzuric S.B.* // Ibid. -2010. -**154**. -P. 82—87.
16. *Torres F.J., Rodriguez-Mendoza U.R., Lavin V. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. -2007. -**353**. -P. 4093—4101.
17. *Corkey R.W.* PhD Thesis. -Australian National University, 1998.
18. *Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L., Franzosini P.* // Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts. IUPAC Chemical Data Ser. № 28 / Eds. P. Franzosini, M. Sanesi. -Oxford: Pergamon Press, 1980.
19. *Лувер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
20. *Dickinson J.R., Johnson K.E.* // J. Mol. Spec. -1970. -**36**. -P. 1—7.
21. *Bergman J.G., Cotton F.A.* // Inorg. Chem. -1966. -**5**, № 8. -P. 1420—1424.
22. *Bergman J.G., Cotton F.A.* // Ibid. -1966. -**5**, № 7. -P. 1208—1213.

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

Поступила 30.11.2010