

Таблиця 1. Параметри кристалічних ґраток, температури переходу в надпровідний стан і вміст кисню для гомогенних систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$)

Формула речовини	a, Å ±0,004	c, Å ±0,002	V, Å ±0,23	T _c , K	y
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,843	27,324	406,79	108–85	8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,438	409,44	110	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,844	27,452	409,90	102	8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,841	27,462	410,07		7,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,842	27,480	410,38		8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,318	406,39	114	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,839	27,322	406,15		8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,837	27,324	405,74		7,96
$\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,835	27,296	405,41		8,00

Проведені резистивні вимірювання показали, що заміщення Європію на празеодим і тербій приводить до зниження температури переходу в надпровідний стан. У системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) при заміщенні Європію на празеодим надпровідність зберігається до $x=0,1$ (табл. 1, рис. 1).

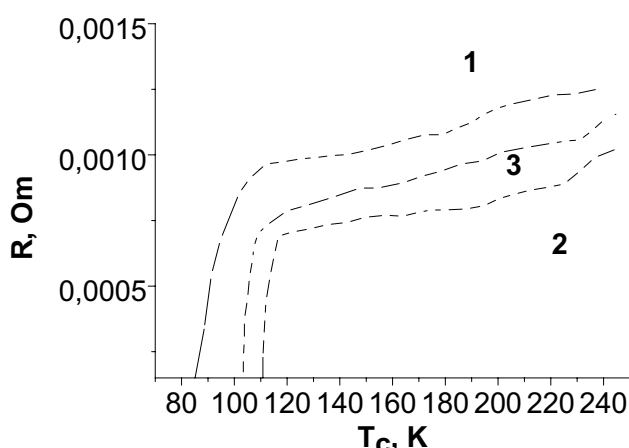


Рис. 1. Залежність електричного опору від температури для зразків: 1 – $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$, 2 – $\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$, 3 – $\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$

У випадку з тербієм надпровідність зберігається лише до $x=0,05$ (табл. 1).

При збільшенні ступеня заміщення Європію на празеодим і тербій в обох системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ та $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) відповідно, надпровідність при температурах вище 78 K зникає.

Висновки. У результаті експерименту було визначено залежності параметрів елементарної комірки, вміст кисню, вивчено електропровідність усіх гомогенних зразків у системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) і знайдено залежність надпровідних властивостей від ступеня заміщення на відповідний елемент.

1. Байков Ю.М., Шорох С.Л., Чудновский Ф.А. и др. Сверхпроводящая 90К-фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y=6,67$ // СФХТ. – 1990. – Т. 3, № 9. – С. 2090–2094.
 2. Дитятеев А.А., Русняк Ю.Н., Соколовская Е.М. Взаимодействие в квазитройной системе $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$. – СФХТ. – 1989. – Т. 2, № 4. – С. 94-96.
 3. Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 7. – С. 1391-1399.
 4. Кравченко А.В., Гудилин Е.А., Кецо В.А. и др. Особенности фазовых отношений в системе Pr-Ba-Cu-O // Доклады АН – 2002. – Т. 382, № 1. – С. 1–4.
 5. Стукан Р.А., Прусаков В.Е., Книжник А.Г., Кононов О.В., Макаров Е.Ф. Изучение методом гамма-резонансной спектроскопии ВТСП соединений $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ допированных железом // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 12. – С. 2368–2373.
 6. Aselage T., Keefer K. // J. Mater. Res. – 1988. – Vol. 3, № 6. – P. 1279–1285.
 7. Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – Vol. 46, № 3. – P. S203–S2034.

Надійшла до редколегії 10.01.07

УДК 541.183:546.92+546.97+546.93

І. Бойченко, асп.,
А. Трохимчук, д-р хім. наук

СОРБЦІЯ ОЛОВОХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЛАТИНИ, РОДІЮ ТА ІРІДІЮ НА СИЛІКАГЕЛІ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ N-(5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТІОДІАЗОЛ-2-ІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено взаємодію оловохлоридних комплексів платини, родію та ірідію з N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами, ковалентно закріпленими на поверхні силікагелю. Показано, що при використанні оловохлоридних комплексів ступінь вилучення платинових металів і сорбційна ємність сорбенту зростають, а час установалення сорбційної рівноваги зменшується.

The interaction of platinum, rhodium and iridium tin-chloride complexes with N-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N'-propylurea groups covalently fixed on the silica gel surface has been researched. It is shown, that using of the tin-chloride complexes results in increasing of the platinum metals' sorption degree and the sorbent's sorption capacity and decreasing of the time of sorption equilibrium establishment.

Вступ. Комплекси платинових металів з хлоридом олова (II) широко використовуються в аналітичній практиці, зокрема для їхнього фотометричного визначення, лабілізації кінетично інертних галогенідних комплексів відповідних металів у реакціях комплексоутворення з органічними лігандами та як каталізatori в процесах гідратування ненасичених вуглеводнів. У роботах [6; 7] оловохлоридні комплекси паладію, платини, родію та ірідію були використані для дослідження механізмів сорбції цих металів на силікагелі, модифікованому N-(2,6-диметил-4-метилентрифенілфосфонійхлорид)феніл-N'-

пропілтіосечовинними групами, що містять одночасно комплексоутворювальний та аніонообмінний центри.

У даній роботі досліджено особливості сорбційного вилучення силікагелем з хімічно зв'язаними N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами (МТПСС) оловохлоридних комплексів платинових металів, що характеризуються інтенсивним забарвленням і вираженими максимумами в електронних спектрах поглинання у видимій області.

Об'єкт і методи досліджень. МТПСС не має власного забарвлення, що є досить зручним при дослідженні процесів взаємодії іонів металів, що вилучаються, із

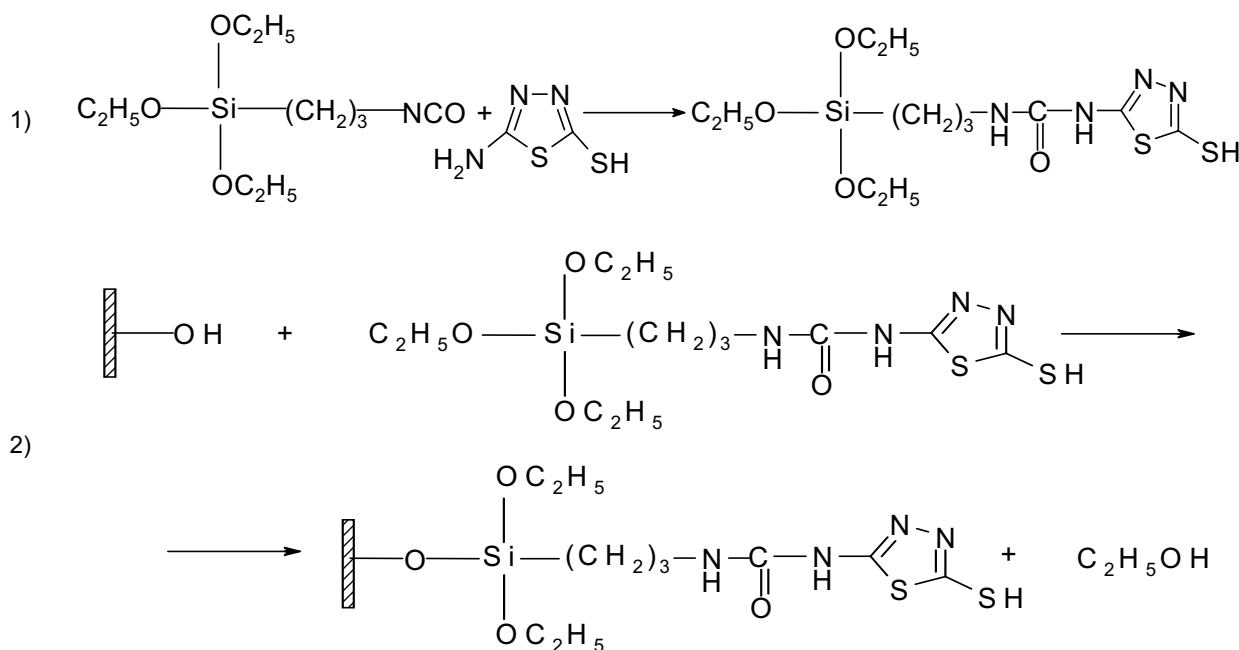
© Бойченко І., Трохимчук А., 2007

закріпленими на поверхні функціональними групами. Поверхневі групи МТПСС містять донорні атоми сірки та азоту, що зумовлює можливість комплексоутворювального механізму вилучення платинових металів, у той же час, у кислому середовищі, з якого проводять сорбцію, відбувається протонування N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинних груп, унаслідок чого вони можуть виконувати аніонообмінну функцію.

Квантово-хімічний розрахунок електронної будови прищепленого ліганду був здійснений для вакууму методом AM1 зі стандартним набором параметрів [9]. Попередньо була здійснена оптимізація геометрії молекули з використанням обмеженого методу Хартрі – Фока й алгоритму Полак – Рібера з точністю 0,001 ккал/(Å·моль). Розподіл електронної густини в молекулі такий, що в

першу чергу атакуватися протоном будуть атоми азоту гетероциклу й карбонільна група. При цьому розраховані енергії утворення двох протонуваних форм за атомами азоту гетероциклу близькі (за атомом N-3 $E = -2069,8$ ккал/моль, за N-4 – $E = -2069,7$ ккал/моль), тоді як протонування за карбонільною групою є менш енергетично вигідним ($E = -2066,6$ ккал/моль).

Хімічне модифікування поверхні SiO₂ проводили на силікагелі Silika Gel 60 фірми Merck, фракційні параметри якого наведено в [8]. Для синтезу використано фракцію 0,06–0,16 мм. Як модифікатори використовували 2-аміно-1,3,4-тіодіазол-2-іол та 3-(триетоксисиліл)пропілізоціанат (реактиви фірми Aldrich). Синтез здійснювали відповідно до такої схеми:



За результатами гравіметричного аналізу на сірку та азот концентрація прищеплених N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинних груп становить $9,5 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г сорбенту.

Вихідні розчини платини (IV) (1,12 мг/мл), родію (III) (0,674 мг/мл) та ірідію (IV) (0,19 мг/мл) готували розчиненням точних наважок комерційних препаратів PtCl₄, RhCl₃ та IrCl₄ кваліфікації "ч" у 2 М HCl. 0,01 М і 1 М розчин SnCl₂ у 2 М HCl готували за методикою [5].

Розчини оловохлоридних комплексів платини (жовтий), родію (червоно-фіолетовий) та ірідію (темно-жовтий) готували відповідно за методиками [1; 2; 4].

Сорбцію оловохлоридних комплексів платинових металів на МТПСС вивчали у статичному режимі за різних температур та при співвідношенні $V_{\text{розчину}}/m_{\text{сорбенту}}=250$. Спектри дифузного відбиття (СДВ) сорбатів платинових металів та їхніх оловохлоридних комплексів на МТПСС знімали на спектрофотометрі UV-VIS SPECORD M 40. Контроль за розподілом металів здійснювали за аналізом водної фази на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-3" з термічним атомізатором.

Результати та їх обговорення. Олово в SnCl₂ має вільні p і d орбіталі, тому може виступати в ролі акцептора й утворювати комплекс з лігандом Cl⁻. За рахунок наявності неподіленої пари електронів і намагання стабілізувати sp³ – гібридизацію іон [SnCl₃]⁻ відіграє роль донора в комплексах з платиновими металами. Для

кожного металу платинової групи характерним є взаємодія з хлоридом олова (II) з утворенням ряду сполук, що у більшості випадків супроводжується зміною його ступеня окиснення. Оловохлоридні комплекси платинових металів існують у розчинах у вигляді комплексних аніонів, що містять у внутрішній координаційній сфері іони [SnCl₃]⁻ або [SnCl₂]²⁻ і галоген, який іноді відіграє роль містка. Для таких комплексів характерним є зв'язок платиновий метал – олово [3].

Платина(II, IV) з хлоридом олова(II) у розчинах хлоридної кислоти утворює комплекси жовтого кольору з максимумом поглинання у видимій області спектра при 400 нм (1–2 М HCl) та оранжеві комплекси зі слабковираженим максимумом при 430 нм (0,25–0,5 М HCl) [3]. При цьому переважно утворюються комплекси зі співвідношенням Pt:Sn=1:2 *транс*- та *цис*-конфігурації (*цис*-ізомер характеризується жовтим забарвленням, а *транс*-ізомер – червоним). Рівновага між ізомерами залежить від співвідношення платини та олова й температури розчину. *Транс*-ізомер є менш стійким, оскільки наявність двох [SnCl₃]⁻ на одній координаті приводить до послаблення π – зв'язку платини з оловом. У даній роботі досліджувалася сорбція оловохлоридного комплексу платини з $\lambda_{\text{макс}}=400$ нм (рис. 1, кр. 1). Дані спектроскопічні характеристики описані для *цис*-[Pt(SnCl₃)₂Cl₂]²⁻.

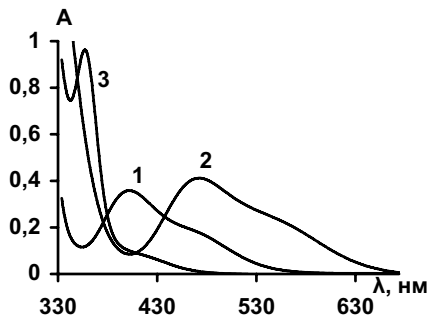


Рис. 1. Електронні спектри поглинання оловохлоридних комплексів: 1 – платини, 2 – родію та 3 – іридію.
 $C_{Pt} = 8,94$ мкг/мл, $C_{Rh} = 10$ мкг/мл, $C_{Ir} = 9,88$ мкг/мл,
 $C(HCl) = 2$ моль/л

Сорбції хлоридного комплексу платини(IV) на МТПСС при кімнатній температурі не відбувається. Кількісне вилучення Pt(IV) досягається лише при нагріванні до $95^\circ C$ на водяній бані й часі контактування фаз 40 хв. При сорбції платини(IV) на поверхні МТПСС відбувається її відновлення до Pt(II). Про перебіг указаних окисно-відновних процесів свідчить низькотемпературна люмінесценція сорбатів Pt(IV) на МТПСС з максимумом при 615 нм. Даний тип світіння (dd^* – фосфоресценція) характерний для комплексів Pt(II) із сірковмісними лігандами й зумовлений електронними переходами між рівнями іона металу-комплексоутворювача: $nd^{10} - nd^9(n+1)s$. В оптимальних умовах ступінь вилучення хлоридного комплексу платини(IV) при $pH = 1-6$ становить 99 %, а в діапазоні 1–6 М HCl – 80–90 %. У процесі сорбції хлоридного комплексу платини(IV) з 1–6 М HCl на поверхні МТПСС утворюються сполуки, забарвлені в жовтий колір, а при сорбції з розчинів з $pH = 1-6$ – червоно-фіолетовий. У СДВ останніх можна виділити смуги поглинання при 295–300, 385–400 та 550–590 нм.

Уведення в розчин платини(IV) у хлоридній кислоті $SnCl_2$ приводить до зменшення часу встановлення сорбційної рівноваги при сорбції платини на МТПСС до 10 хв при нагріванні на водяній бані ($t = 95^\circ C$) і збільшення ступеню вилучення оловохлоридного комплексу платини в межах концентрації HCl 1–4 моль/л до 99,9 %.

У СДВ сорбатів Pt-Sn-комплексу, вилученого з розчинів 1 М HCl, спостерігається пік при 550–590 нм (рис. 2, кр. 1), характерний для сорбатів хлоридних комплексів Pt(IV) на МТПСС при $pH = 1-6$, який можна віднести до d-d переходів Pt(II). При сорбції з розчинів з більшою кислотністю (2–4 М HCl) сорбати забарвлені у жовтий колір, але максимум поглинання при 400 нм не спостерігається (рис. 2, кр. 2). СДВ таких сорбатів являють собою пологі криві без чітко виражених максимумів і перегинів та, імовірно, є результатом накладення СДВ декількох різних комплексних форм платини. Імовірно, сорбція Pt-Sn-комплексу на поверхні МТПСС відбувається як за рахунок комплексоутворення, так і завдяки аніонообмінним процесам. Це припущення підтверджується також значним зростанням сорбційної ємності МТПСС відносно оловохлоридного комплексу платини (0,14 ммоль/г) порівняно з хлоридним (0,045 ммоль/г).

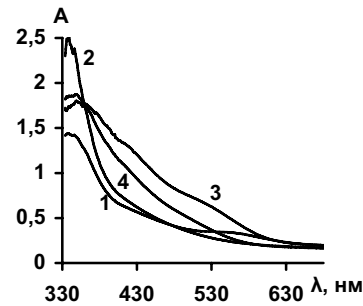


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття сорбатів оловохлоридних комплексів: 1, 2 – платини, 3 – родію, 4 – іридію на МТПСС. $C_{Pt} = 50$ мкг/0,1 г сорб, $C_{Rh} = 125$ мкг/0,1 г сорб, $C_{Ir} = 94$ мкг/0,1 г сорб, $C(HCl) = 1$ моль/л (1), $C(HCl) = 2$ моль/л (2–4)

Залежно від концентрацій олова(II), хлорид-іона, кислотності середовища родій(III) утворює оловохлоридні сполуки різного складу [2]. При зниженні концентрації олова(II) й хлоридної кислоти (≤ 1 моль/л) у розчині утворюються забарвлені в жовтий колір сполуки, в електронних спектрах поглинання яких спостерігається максимум при 430 нм. Дані характеристики приписують сполуці зі співвідношенням $Rh : Sn = 1 : 2$, в якому родій знаходиться у ступені окиснення +3. При концентрації HCl понад 1 моль/л утворюється червоно-фіолетовий оловохлоридний комплекс родію з вираженим максимумом поглинання при 476 нм (рис. 1, кр. 2). Це забарвлення зумовлене аніоном $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$, що містить Rh у ступені окиснення +1:



При контактуванні $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$ з МТПСС сорбент набуває інтенсивного оранжево-червоного забарвлення. СДВ одержаних сорбатів ідентичні СДВ сорбатів відповідних хлоридних комплексів родію(III). При цьому характерний максимум поглинання для Rh-Sn-комплексу при 476 нм не спостерігається (рис. 2, кр. 3). Це свідчить про глибоку перебудову сорбованого $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$ зі зміною його складу і ступеня окиснення родію.

Сорбція оловохлоридного комплексу родію з 1–4 М HCl відбувається на 94–98 %, тоді як хлоридний комплекс родію в цьому інтервалі кислотності сорбується не більше ніж на 77 %. Сорбційна рівновага встановлюється протягом 40 хв при нагріванні на водяній бані ($t = 95^\circ C$), тоді як для хлоридних комплексів родію – при контакті фаз 90 хв з 2 М HCl. Уведення в систему $SnCl_2$ сприяє зростанню сорбційної ємності МТПСС: для хлоридних комплексів Rh(III) з розчинів 2 М HCl вона становить $1,94 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, з розчинів з $pH = 5,6-6,6$ (оптимальні умови вилучення) – $3,64 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, а для оловохлоридного комплексу родію з 2 М HCl – $5,1 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г.

У спектрах поглинання оловохлоридного комплексу іридію (III) присутні смуги з $\lambda_{max} = 325$ і 358 нм (рис. 1, кр. 3). Сполуці іридію з хлоридом олова(II), що має смугу поглинання при 358 нм, приписують склад $[IrCl_3(SnCl_3)_2]^{4-}$, а сполуці, що має смугу поглинання при 325 нм, – склад $[IrCl(SnCl_3)_5]^{3-}$ [4].

Ступінь вилучення хлоридного комплексу Ir(IV) МТПСС у межах кислотності від $pH = 5-6$ до 4М HCl не перевищує 38 %, а Ir(III) – 33 %. При цьому сорбати Ir(IV) та Ir(III) практично безбарвні й набувають слабого жовтуватого забарвлення зі збільшенням кислотності розчину.

Сорбція оловохлоридних комплексів іридію на МТПСС досліджувалася з розчинів з переважним вмістом комплексу складу $[IrCl_3(SnCl_3)_2]^{4-}$, це досягалося

в умовах, описаних у статті [4]: мольне співвідношення Ir:Sn=1:30, температура 50 °С, C(HCl)=2 моль/л, C(SnCl₂)=0,5 моль/л. Одержані сорбати мають жовто-оранжеве забарвлення з переходом у яскраво-оранжеве зі збільшенням вмісту металу у фазі сорбенту. СДВ відповідних сорбатів характеризуються широкою смугою поглинання при 340–360 нм (рис. 2, кр. 4), тоді як СДВ сорбатів хлорокомплексів Ir(III,IV) являють собою пологі криві на межі видимої й ультрафіолетової області спектра без виражених максимумів і перегинів. Ймовірно, максимум при 340–360 нм у СДВ сорбатів оловохлоридного комплексу іридію на МТПСС зумовлений значним внеском аніонообмінного механізму сорбції за рахунок протонуваних поверхневих груп. Ступінь вилучення Ir-Sn-комплексу в діапазоні концентрації HCl 1–4 моль/л зростає від 64 до 78 % зі збільшенням концентрації кислоти. Рівновага сорбції досягається за 10 хв при нагріванні на водяній бані (95 °С). Сорбційна ємність МТПСС відносно оловохлоридного комплексу іридію становить $2,6 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г.

Висновки. Досліджено процеси сорбції оловохлоридних комплексів платини, родію та іридію на поверхні силікагелю з хімічно зв'язаними N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами. Установлено, що сорбція оловохлоридних комплексів цих металів проходить як за комплексоутворювальним, так і за іонообмінним механізмом. Показано, що сорбція плати-

ни, родію та іридію у вигляді оловохлоридних комплексів на МТПСС має суттєву перевагу порівняно з їхньою сорбцією у вигляді хлоридних комплексів, що полягає у збільшенні ступеня сорбції відповідних металів і сорбційної ємності сорбенту, а також у зменшенні часу встановлення сорбційної рівноваги.

1. Бишиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. – М., 1969.
2. Венедиктов А.Б., Гомбоева Ц.Н., Беляев А.В. Реакционная способность различных комплексных форм родия(III) при взаимодействии с хлоридом олова(II) // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11. – С. 346-351.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. Аналитическая химия платиновых металлов. – М., 1972.
4. Калинин С.К. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования иридия с хлоридом олова(II) // Журн. аналит. хим. – 1987. – Т. XLII. – С. 1863-1869.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964.
6. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2005. – № 6. – С. 961-966.
7. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2003. – № 6. – С. 923-930.
8. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. Структурные особенности силикагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и n-гексана // Коллоид. журнал. – 2004. – Т. 66, № 1. – С. 88-94.
9. Stewart J.J.P. // J. of Computer-Aided Molecular Design. – 1990. – Vol. 4. – P. 1-119.

Надійшла до редколегії 29.01.07

УДК 546. 65' 56' 431

К. Левицька, студ.,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
С. Неділько, д-р хім. наук

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8+\Delta}$, (0.05 ≤ x ≤ 0.2)

Синтезовано низку зразків складу $YBa_2Cu_4O_{8+\Delta}$ тверді розчини складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8+\Delta}$ (0.05 ≤ x ≤ 0.2) методами спієосаження та керамічним. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ від складу. Визначено електропровідність синтезованих зразків. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К у системах $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8+\Delta}$ спостерігається для всіх зразків.

$YBa_2Cu_4O_{8+\Delta}$ and $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8+\Delta}$ (0.05 ≤ x ≤ 0.2) systems were synthesized using co-precipitation and ceramic methods. Dependence of parameters and kinds of lattice symmetry of $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8+\Delta}$ from the displacement degree x was studied. At research of electric conductivity of samples $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8+\Delta}$ (0.05 ≤ x ≤ 0.2) it is positioned, that all samples pass in a superconducting condition at temperatures above 77 K.

Вступ. ВТНП сполуки складу $YBa_2Cu_3O_{7\pm z}$ (Y123) з критичною температурою $T_c \approx 92$ К у вигляді плівок знайшли своє практичне застосування при виготовленні сквідів, балотометрів, надпровідної піни, яка може стати основою для практично ідеальних обмежувачів небезпечних струмів у електроенергетиці [1; 6–7]. Проте на відміну від Y123 вона характеризується постійною стехіометрією, не має дефектів по кисневих позиціях, містить подвійний Cu-O зв'язок, є стійкішою до кисневого обміну із середовищем і, на відміну від Y123, вміст кисню в цій фазі практично не змінюється з часом. Тому в технологічному застосуванні сполука Y124, має більший потенціал, ніж Y123 [4; 7–8].

Об'єкт і мета дослідження. Метою даної роботи був вибір оптимального способу синтезу, синтезування фази $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) і твердих розчинів складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ (0.05 ≤ x ≤ 0.2), а також дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [5]. Як вихідні речовини для синтезу зразків $YBa_2Cu_4O_8$ та $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ (0.05 ≤ x ≤ 0.2), були взяті порошки $Ba(CO_3)_2$, CuO та Y_2O_3 . Вміст катіонів рідкісноземельних елементів та міді визначали методом прямого трилонометричного титрування [2], вміст Ba^{2+} – ваговим методом [3]. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 12 год при температурі 900 °С

для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів металів контролювалася методом ІЧ-спектроскопії. Потім зразки знову перетирали, пресували в таблетки та прожарювали протягом 24 год при температурі 920 °С з проміжним перетиранням та пресуванням у таблетки. Після цього зразки прожарювали протягом 24 год у потоці кисню при температурі 920 °С.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області 1200–1800 cm^{-1} , пресуючи таблетки з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $Cu_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 1 град./хв.

Просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ) здійснювали на електронному мікроскопі Hitachi S2400.

Резистивні вимірювання проводили стандартним чотиризондовим методом в інтервалі температур 300–78 К з використанням індій-галієвої евтектики.

Результати та їх обговорення. Властивості металоксидних надпровідних матеріалів у більшості випадків суттєво залежать від технології та умов синтезу. З метою знаходження оптимальних умов проведення синтезу, було вивчено умови осадження як окремих компонентів, так і їхніх сумішей. Як вихідні речовини використовували $Y(NO_3)_3$, $Ba(AC)_2$ і $Cu(AC)_2$. Для синтезу ВТНП складу