

Лантан-вмісні халатні метало цикли мають типову для аналогічних комплексів конфігурацію [6]. Параметри дієдральних кутів в трапеціодах у поліедри лантану складають: $\delta_1 = 18.9^\circ$, $\delta_2 = 29.9^\circ$, $\delta_3 = 18.9^\circ$, $\delta_4 = 29.9^\circ$ (для ідеального додекаедра відповідні кути дорівнюють $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 29.5^\circ$), тому координаційний поліедр атому лантану (КЧ = 8) можна інтерпретувати як викривлений додекаедр [5]. Застосування допоміжного параметру φ ($\varphi_1 = \varphi_2 = 6^\circ$) також підтверджує вибір викривленого додекаедра.

Висновки. Синтезовано, виділено в кристалічному стані координаційні сполуки лантанодів $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ на основі диметил-*n*-толуїлсульфоніламідодифосфату. Сполуки досліджено методом ІЧ спектроскопії та РСТА. Запропоновано бідентатний спосіб координації координованих лігандів. Розшифровано кристалічну структуру $\text{Na}[\text{LaL}_4]$.

УДК 546.34'42'654'73

С. Неділько, д-р хім. наук, І. Фесич, студ., О. Дзязько, канд. хім. наук, В. Дрозд, канд. хім. наук, І. Багінський, канд. хім. наук

ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ LA – LI – SR – CO – O

Синтезовано сполуки загального складу $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$). За результатами рентгенофазового аналізу встановлено межі існування твердих розчинів в системі $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$, побудовано концентраційні залежності параметрів кристалічної комірки від ступеня заміщення. Знайдено кореляцію між величиною кисневої нестехіометрії та структурними характеристиками цих оксидних матеріалів. Досліджено їх електрофізичні властивості.

A number of compounds, which correspond to composition of $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) have been synthesized. Limits of existence of solid solutions in the $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$ system were found using XR analysis, concentration dependencies of crystal lattice parameters on substitution degree have been plotted. The correlation between a value of oxygen nonstoichiometry and structure characteristics of the oxide materials has been found. Their electro physical properties were investigated.

Вступ. В останні роки значно загострилася проблема розробки та вдосконалення джерел енергії, які не пов'язані з використанням традиційних паливних ресурсів. Це обумовлено ускладненням екологічної ситуації в промислово розвинених регіонах та поступовим виснаженням родовищ вугілля, нафти та газу. Як автономні джерела енергоживлення традиційно використовуються акумуляторні батареї, які не в повній мірі задовольняють вимогам за собівартістю, енергоємністю та екологічною безпекою. Найбільш широко використовуються свинцеві, нікель-кадмієві, нікель-металгідридні акумулятори, які характеризуються низькою питомою енергією та містять високотоксичні метали. У зв'язку з цим актуальною є проблема розробки нових хімічних джерел струму, таких як літієві, які мають високу питому енергію та є більш екологічно безпечними.

Лантан-стронцієві кобальтати $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-5}$ зі структурою перовскіту знаходять останнім часом широке застосування як електродів різних електрохімічних пристроїв та каталізаторів догорання вихлопних газів. Є відомості про те, що кобальтати лантану, які леговані лужно-земельним металом мають дуже велику електропровідність та характеризуються високою каталітичною активністю [8, 7]. Одним із методів отримання таких сполук є метод сумісного осадження компонентів (СОК), що потребує низьких енергетичних затрат та дозволяє отримувати матеріали з високим ступенем однорідності.

Об'єкти й методи їх дослідження. У літературі знайдено велику кількість публікацій, які присвячено дослідженню властивостей перовскітоподібних сполук $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-5}$ (M = Ca, Sr, Ba) та встановленні впливу природи та концентрації замісника на електричні, магнітні та каталітичні характеристики матеріалів. Відомо, що заміщення іону La^{3+} на іон M^{2+} призводить до порушення електронейтральності складного оксиду та виникнення, як наслідок, еквівалентної кількості кисневих

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) МОН України (проект F25/193-2008).

1. Бокій Г.Б., Кристаллохимия. М., "Наука", 1971. 2. Кирсанов А.В., Шевченко В.И. Эфиры арилсульфонимидофосфорных кислот // Журн. Общ. Химии. – 1954. – Т. 24, – с. 474–484. 3. Левченко Е.С., Кирсанов А.В. Реакция пятихлористого фосфора с N-хлорпроизводными арилсульфамидов // Журн. Общ. Химии. – 1959. – Т. 29, – с. 1813. 4. Скопенко В.В., Амиханов В.М., Слива Т.Ю., и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонатов и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 8. – С. 797–813. 5. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структ. химии. – 1972. – Т. 13. – №2. – с. 266–276. 6. Moroz O.V., Shishkina S.V., Trush V.A., et al., Catena-poly[neodymate(III)bis[*l*-dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphato]sodium(I)-bis[*l*-dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphato]] // Acta Cryst., Sect E 63 – 2007 – m3175-m3176.

Надійшла до редколегії 10.12.09

вакансій для компенсації надлишкового позитивного заряду в катіонній підгратці, що в свою чергу вносить вклад в електрофізичні та магнітні властивості сполук. З огляду на це, особливо цікавим стає дослідження ізовалентно заміщених твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$. Можна припустити, що в таких сполуках величина нестехіометричного кисню δ буде залежати від температури T та тиску кисню $p(\text{O}_2)$. Тому нами була поставлена задача вивчити процеси фазоутворення в системі $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$, визначити структурні параметри утворених індивідуальних сполук, вивчити кисневу нестехіометрію та дослідити електрофізичні властивості складних оксидів.

Синтез цих сполук було здійснено із використанням попередньо одержаного за методом сумісного осадження компонентів прекурсору. Переваги цього методу полягають не тільки в однорідності отриманого матеріалу, але й в зниженні температури синтезу сполук на 300–400 °С. Як вихідні реагенти для синтезу складних оксидів використовувались розчини азотнокислих солей лужноземельних металів, кобальту та лантану, карбонат літію (кваліфікація "х.ч." або "ч.д.а."). Аналіз розчинів на вміст іонів металів проводили трилонометрично: La, Co – прямим титруванням з індикатором кислородним оранжевим [6] та мурексидом [1] відповідно; лужноземельних металів – оберненим титруванням з еріохромом чорним Т [4]. Вихідні розчини мали концентрації не менше 0,6 моль/л.

Для осадження використовували 1М розчин Na_2CO_3 (кваліфікація "х.ч."). Авторами [2] було встановлено, що повне осадження іонів металів розчином Na_2CO_3 досягається при мольному співвідношенні суми осаджуваних іонів металів до осаджувача $n = 1,75$ в інтервалі $\text{pH} \approx 10$.

Продукти осадження висушувались на повітрі, розтирались в агатовій ступці та піддавались термічній обробці при 700–800 °С на протязі 12–24 годин. Після

цього до отриманої шихти додавали розраховану кількість Li_2CO_3 , суміш гомогенізували, пресували на таблетки при ізостатичному тиску та витримували близько 15 годин при $\sim 870^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря.

Для попереднього знаходження температур утворення твердих розчинів застосовували термогравіметричні дослідження, які проводились на дериватографі системи "F. Paulic, G. Paulic, L. Erdey" угорської фірми "MOM" в інтервалі температур $20\text{--}900^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря.

З метою контролю видалення CO_2 та H_2O знімалися ІЧ-спектри сполук на приладі Nicolet 4700 FT-IR в таблєтках KBr в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Рентгенографічні дослідження зразків проводили на приладі Enraf-Nonius CAD-4 з графітовим монохроматором на $\text{MoK}\alpha$ - випромінюванні ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$).

Застосування методу СЕМ (скануючої електронної мікроскопії) дозволило опосередковано підтвердити фазовий склад та визначити розміри кристалітів одержаних сполук.

Вміст надлишкового кисню в складних оксидах кобальту встановлювали методом йодометричного титрування [2].

Електричний опір в інтервалі температур $300\text{--}77\text{ K}$ вимірювали чотирьохконтактним методом на установці "АСТН" при змінному струмі частотою $\sim 985\text{ Гц}$. Зразки для резистивних вимірювань мали форму дисків діаметром $d = 10\text{ мм}$ та товщину $1\text{--}2\text{ мм}$.

Результати та обговорення. З метою якісної оцінки змін, які відбуваються в шихті, в залежності від температури нагрівання були проведені дериватографічні дослідження. На кривих ДТА сумісноосаджених основних карбонатів в інтервалі температур $20\text{--}800^\circ\text{C}$ зафіксовані лише ендотермічні ефекти, що супроводжуються втратою маси зразка. Причому, в інтервалі температур $100\text{--}220^\circ\text{C}$ спостерігаються два сильні ендоефекти, які відповідають виділенню адсорбованої ($100\text{--}150^\circ\text{C}$) та кристалізаційної води ($150\text{--}220^\circ\text{C}$). При температурах $870\text{--}900^\circ\text{C}$ крива ТГ виходить на лінійну ділянку і не залежить від температури. Це дозволяє нам стверджувати, що оптимальні умови синтезу знаходяться в межах 900°C .

Проводилося ІЧ-спектроскопічне дослідження шихти СОК, яка піддавалась попередній термічній обробці з поступовим підняттям температури від 500°C до 800°C із швидкістю 100°C на годину. Вже після витримання шихти при 800°C упродовж 15 годин слідів CO_2 та H_2O не було виявлено.

За допомогою рентгенофазового аналізу визначено фазовий склад утворених полікристалічних зразків. Знайдено, що область ізоморфного заміщення знаходиться в межах $0 \leq x \leq 0,20$. Для однофазних складних оксидів було визначено кристалографічні параметри та побудовані їх концентраційні залежності (рис.). Як бачимо із наведеної залежності при поступовому заміщенні La^{3+} на Li^+ та Sr^{2+} відбувається утворення твердих розчинів, які не зберігають ромбоєдричну структуру вихідного LaCoO_3 (просторова група $R\bar{3}c$, $a = 3,84\text{ \AA}$, $\alpha = 90,67^\circ$) навіть при малих ступенях заміщення. Зразки $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) належать до моноклінної симетрії (просторова група $P2_1$) і по мірі збільшення x спостерігається монотонне зростання параметрів b , c та об'єму кристалічної ґратки V , що пов'язано із більшим середнім іонним радіусом Sr^{2+} ($1,44\text{ \AA}$) в порівнянні з La^{3+} ($1,36\text{ \AA}$) для КЧ = 12 [10]. При $x = 0,25\text{--}0,33$ утворюється суміш фаз, в якій основним компонентом є фаза $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, яка при даних мольних співвідношеннях і умовах синтезу є більш термодинамічно стійкою.

Аналіз мікроструктурних даних (табл.) показав, що розміри зерен зразків системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0,33$) не перевищують $d = 4\text{ мкм}$ і зростають при збільшенні x , що, як стверджують автори [9], пов'язано із наявністю легуючого компоненту Li_2O , який покращує спікання полікристалічних матеріалів.

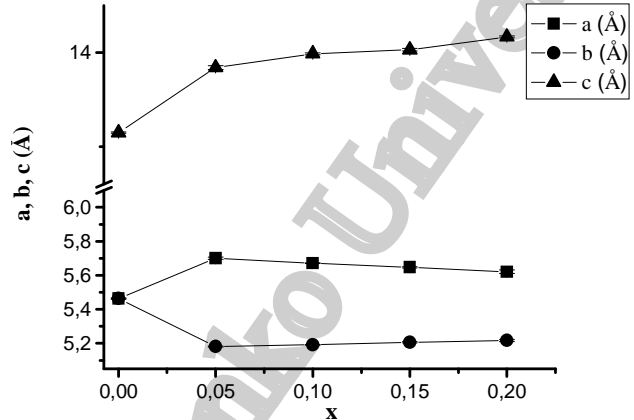


Рис. Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки фаз, які утворилися в системі $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$

Таблиця

Розміри зерен зразків системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0,33$)

Формула зразка	Середній розмір часточок, мкм
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$	0,22
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	0,59
$\text{La}_{0,55}\text{Li}_{0,15}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$	0,60
$\text{La}_{0,4}\text{Li}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	0,52
$\text{La}_{0,25}\text{Li}_{0,25}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	0,41
$\text{La}_{0,1}\text{Li}_{0,3}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_3$	1,93
$\text{Li}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{CoO}_3$	4,00

Процес синтезу та термообробки матеріалів, а також часткове заміщення La^{3+} на Li^+ та Sr^{2+} призводить до появи дефектів акцепторного типу Me'_{La} та електронних дірок в зоні провідності, які зумовлюють порушення кисневої нестехіометрії [3]. І дійсно, за результатами хімічного аналізу нами було встановлено, що збільшення концентрації замісників є причиною зростання величини кисневої нестехіометрії (δ), яка в свою чергу впливає на електрофізичні властивості. Висока концентрація кисневих вакансій при збільшенні вмісту літію та стронцію може приводити до упорядкування кисневих вакансій [5], а також іонів Co^{3+} та Co^{4+} , за рахунок чого відбувається різке збільшення параметру c , що було показано вище.

Для оксидів з $x = 0,20\text{--}0,30$ досліджено температурну залежність електричного опору і зафіксовано перехід типу провідності від металічної ($0,20$) до напівпровідникової ($0,25\text{--}0,30$). Така зміна електрофізичних властивостей сполук ймовірно може бути пояснена присутністю домішкових фаз при $x = 0,25\text{--}0,30$, які вносять свій вклад у величину електроопору цих матеріалів.

Висновки. В ході проведеного дослідження було отримано нестехіометричні за киснем складні оксиди складу $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0,33$). Однофазні зразки ($0 \leq x \leq 0,20$) мають моноклінно спотворену кристалічну комірку, що є наслідком взаємного впливу замісників металів на деформацію $[\text{CoO}_6]$ – октаєдрів. Також було показано, що при збільшенні вмісту замісників в області

гомогенності відбувається збільшення середнього ступеня окиснення Со. Перехід метал – напівпровідник зафіксовано при $x \geq 0,25$, тобто в не однофазній області.

1. Бусел А.И., Тинцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. – М., 1966. 2. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю, кобальту. // Вісник Київського університету. – 1996. – Т. 33. – С. 130–132. 3. Петров А.Н. Нестехиометрические твердые оксиды - новые материалы современной техники. // Известия Уральского государственного университета. – 2001. – №19. – С. 43–51. 4. Пришл П. Комплексоны в хим. анализе: Пер. с чеш. – М., – 1955. 5. Филонова Е.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз, образующихся в системах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ – $\text{LaCoO}_{3+\delta}$ – MCoO_2

– MMnO_3 (M = Sr, Ba): Автореф. дис... канд. хим. наук. – Е., 1998. 6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. – М., – 1970. 7. Borovskikh L., Mazo G., Kernitz E. Reactivity of oxygen of complex cobaltates $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ and LaSrCoO_4 // Solid state sciences. – 2003. – Vol.5, №3. – P. 409–417. 8. Lim K.S., Lee K. S., Han I.S. and al. Fabrication and Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2001. – Vol. 38, №10. – P. 886. 9. Moehlecke S., Westphal C.H., Torikachvili M.S. and al. Enhancement of the intergranular superconducting properties in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ with Li additions // Physica C: Superconductivity. – 1993. – Vol.211, №1–2. – P. 113–120. 10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – Vol. A32, № 5. – P. 751–767.

Надійшла до редколегії 20.05.09

УДК 543.544:547.94

В. Халаф, канд. хім. наук., В. Зайцев, д-р хім. наук., В. Левчик, інж, О. Галицька, інж.

ВИЗНАЧЕННЯ КОФЕЇНУ В БЕЗАЛКОГОЛЬНИХ НАПОЯХ МЕТОДОМ ОБЕРНЕНОФАЗОВОЇ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Вивчено вплив складу водно-ацетонітрильного елюенту, його кислотності та швидкості потоку рухомої фази на розділення компонентів безалкогольних напоїв методом оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії. В оптимальних умовах розділення, при об'ємному співвідношенні ацетонітрил – ацетатний буферний розчин (pH 4,8) 12,5:87,5 з витратами рухомої фази 80 мкл/хв досліджені зразки чаю "Граф Грей", "Принцеса Нупі" та кави "Acteca", "Alescado", "Chibo exclusive", "Grand", "Nescafe Classic" на вміст кофеїну.

The influence of the composition of aqueous-acetonitrile eluate, its acidity and a flow rate of the mobile phase on the separation of ingredients of the soft beverages was studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography. Samples of tea "Граф Грей", "Принцеса Нупі" and coffee "Acteca", "Alescado", "Chibo exclusive", "Grand", decaffeinate "Nescafe Classic" was analyzed in optimal conditions of separations, under the optimal composition of acetonitrile – acetic buffer solution (pH 4,8) – 12,5:87,5 (volume:volume), flow rate of the mobile phase 80 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Вступ. Відомо, що вміст кофеїну в безалкогольних напоях варіюється в широких межах: від 100 мг/мл (100 ppm) в газованих водах до 1000 мг/мл в певних сортах кави [2]. Стакан чаю містить 0,05–0,1 г кофеїну. Кофеїн швидко всмоктується в кишках. Його дія настає через 20–30 хв. Після прийому всередину і через 5–8 хв. після підшкірного введення. Він є стимулятором центральної нервової системи. В медичній практиці кофеїн застосовують при гострій судинній недостатності, слабкості серцевого м'язу, для зменшення психічного та фізичного болю, особливо при мігрені.

Визначення кофеїну в напоях проводять через їх загальнопоширену фальсифікацію. Наприклад, дуже розповсюджене додавання фармацевтичного кофеїну в каву або кавовий сурогат [3]. Фармацевтичний кофеїн додають у каву, як для фальсифікації кави, так і для формування у населення стійкого попиту на каву певної фірми.

На сьогоднішній день розроблено багато методів визначення кофеїну в чаї. Використання хроматографічних [6, 13, 5], спектроскопічних [9, 11, 7], електрохімічних [15, 4, 12, 10] методів дає можливість визначати його з високою точністю, чутливістю та селективністю. Найчастіше визначення кофеїну проводять за допомогою хроматографічних методів, так як спектроскопічні та електрохімічні методи менш чутливі. Як методи прободіготовки в аналізі кофеїну використовують: рідинну екстракцію [15, 11, 10], твердофазну екстракцію [8, 14]. При фотометричному визначенні кофеїну одним із етапів прободіготовки є його дериватизація [7]. Методом оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії [6] кофеїн в напоях можна визначати без попередньої дериватизації отриманого екстракту.

Мета нашої роботи полягала в оптимізації умов хроматографування при визначенні кофеїну в водних розчинах методом оберненофазової рідинної хроматографії [3] та визначення його вмісту в безалкогольних напоях: чаї та кави.

Об'єкти й методи дослідження. У роботі використовували ацетонітрил для рідинної хроматографії (х.ч., додатково очищений перегонкою над P_2O_5), воду "Міліпор", кофеїн (Aldrich, чистота 99%). Стандартний розчин кофеїну (С = 0,2 мг/мл) готували розчиненням його наважки у воді. Градувальні розчини кофеїну готували розбавленням стандартного розчину в 2, 4, 10 разів та фільтруванням їх через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм. Ацетатний буферний розчин pH = 4,8 готували розчиненням натрію ацетату ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в бідистиляті. Елюент: ацетонітрил – ацетатний буферний розчин у об'ємному співвідношенні 12,5:87,5 готували додаванням до 12,5 мл ацетонітрилу 1 мл приготовленого ацетатного буферного розчину, доводячи водою до мітки в колбі на 100 мл. Елюент профільтрували через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм під вакуумом. Елюент застосовували на протязі 7 діб від дня приготування при кімнатній температурі зберігання.

Аналіз проб проводили на рідинному хроматографі "Міліхром-2" з УФ-спектрофотометричним детектором при довжинах хвиль детектування 230 і 210 нм.

Розділення проводили на аналітичній хроматографічній колонці Сепарон C_{18} (64x2 мм) при ізократичному режимі елюювання. Витрати елюенту становили 80 мкл/хв, об'єм введеної проби – 10 мкл.

Кислотність розчину контролювали за допомогою іономера лабораторного "И-106М".

Підготовка проб чаю та кави. В кінчну колбу вносили наважку чаю (кави) масою $m = 1$ г, 50 мл гарячої бідистильованої води. Розчини охолоджували, водну фазу кількісно переносили в колби на 250 мл, доводили розчин до мітки бідистильованою водою. Розчини центрифугували 30' при 8000 об/хв, потім фільтрували через паперовий фільтр з синьою стрічкою, а потім через мембранний фільтр.