

5. Role of oxygen on the flux pinning and vortex phase transitions in  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  / Pradhan A.K., Feng Y., Shibata S., Nakao K., Koshizuka N. // *Physica C*. – 2001. – V. 357–360. – P. 457–460.

6. Shimizu H. Electrical and magnetic properties of  $\text{Gd}(\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  / Shimizu H., Tomimatsu T., Motoya K. // *Physica C*. – 2000. – V. 341–348. – P. 621–622.

7. Sudhakar Reddy E. Superconducting foams / Sudhakar Reddy E., Schmitz G.J. // *Supercond. Sci. Technol.* – 2002. – V. 15. – P. L21–24.

8. Suematsu H. Peak effect in critical current density induced by oxygen non-stoichiometry in cation-stoichiometric  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor / Suematsu H., Kawano M., Onda T. // *Physica C*. – 1999. – V. 324. – P. 161–171.

9. Tretyakov Yu.D. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates / Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2001. – V. 46, № 3. – P. S203–S234.

Надійшла до редколегії 31.05.13

Т. Войтенко, канд. хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ЗАМЕЩЕНИЕ $\text{Ba}^{2+}$ / $\text{Ln}^{3+}$ В СИСТЕМЕ $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ( $\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) $0 \leq x \leq 0,6$

*Синтезирована серия образцов ВТСП керамики состава  $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$  ( $\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) ( $0 \leq x \leq 0,6$ ). Исследована зависимость параметров, вида симметрии кристаллической решетки систем и кислородной стехиометрии от степени замещения  $x$ . Показано, что для твердых растворов  $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$  ( $\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) только соединения со степенью замещения  $x=0$  и  $x=0,05$  в интервале температур 77–300 К проявляют сверхпроводящие свойства.*

*Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, редкоземельные элементы, золь-гель синтез.*

T. Voitenko, PhD,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SUBSTITUTIONS $\text{Ba}^{2+}$ / $\text{Ln}^{3+}$ IN $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ( $\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) $0 \leq x \leq 0,6$ SYSTEMS

*Ceramic HTSC samples of  $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$  ( $\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) were synthesized. Dependence of parameters and kinds of lattice symmetry and oxygen stoichiometry from the displacement degree  $x$  was studied. It's adjusted that for solid solutions  $\text{GdLn}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$  ( $\text{Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) just substances with  $x=0$  and  $x=0,05$  have superconductivity properties in temperature interval 77–300 K.*

*Key words: high temperature superconductors, rare-earth elements, sol-gel synthesis*

УДК 546.05'654'74

В. Куліченко, ст. викладач,  
Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ  
С. Неділько, д-р хім. наук, О. Дзязько, канд. хім. наук, І. Фесич, канд. хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
В. Чорновол, канд. тех. наук, Т. Вітовецька, канд. хім. наук,  
Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ

## ОДЕРЖАННЯ НІКЕЛАТІВ ЛАНТАНУ ЗА МЕТОДОМ СУМІСНОГО ОСАДЖЕННЯ КОМПОНЕНТІВ

*Визначено оптимальні умови одержання нікелатів лантану, які відносяться до фаз Руддлессдена-Поппера (ФРП)  $\text{La}_{n-1}\text{La}_2\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  з  $n=1$  ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ ) та  $n=2$  ( $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$ ), методом сумісного осадження компонентів з наступним прожарюванням шихти.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$  кристалізується в тетрагональній сингонії (просторова група  $I4/mmm$ ;  $a=0,3843(2)$  нм,  $c=1,263(3)$  нм).  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$  кристалізується в орторомбічній сингонії (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ) з параметрами ґратки  $a=0,5445(3)$  нм,  $b=0,5389(2)$  нм,  $c=2,526(4)$  нм. Методом йодометричного титрування визначено кисневу нестехіометрію зразків одержаних нікелатів.*

*Ключові слова: сумісне осадження, фази Руддлессдена-Поппера (ФРП), нікелати лантану, киснева нестехіометрія.*

**Вступ.** Пошук нових оксидних матеріалів для сучасної техніки, які мають цінні фізико-хімічні характеристики є актуальною задачею сьогодення. Серед вищезгаданих матеріалів увагу дослідників привертають складні оксидні сполуки на основі нікелатів рідкісноземельних елементів (РЗЕ), завдяки можливості їх широкого практичного застосування та наявності цікавих електрофізичних, магнітних і каталітичних властивостей [1–9].

З літературних джерел відомо про одержання нікелатів лантану керамічним методом з суміші оксидів (або карбонатів) лантану і нікелю [10], за золь-гель технологією [11], піролізом сумішей нітратів [12].

Застосування низькотемпературних методів для синтезу нікелатів РЗЕ при одержанні матеріалів високої гомогенності, обумовлена меншим часом термічної обробки, а відповідно і низькими енергетичними затратами, екологічною чистотою процесу синтезу, більш суворим дотриманням стехіометрії між металами, що входять до складу сполуки, а також вищою якістю кераміки і монокристалів, що одержуються в порівнянні з традиційною керамічною технологією. До таких методів належить сумісне осадження компонентів з розчинів (СОК) з наступним відпадом одержаної шихти.

При синтезі складних оксидних матеріалів, одержаних за методом СОК, важливе значення має вивчення процесів розкладу сумісно осадженої шихти, вивчення механізму утворення оксидних сполук, глибоке розумін-

ня яких дає можливість цілеспрямовано впливати на фізико-хімічні властивості сполук, що одержуються [13].

Метою нашого дослідження було встановлення оптимальних умов співосадження компонентів з розчинів нітратів лантану й нікелю та вивчення особливостей процесів термолізу сумісно осадженої шихти.

**Методика експерименту.** Визначення оптимальних умов осадження йонів лантану та нікелю проводили наступним чином: до вихідних розчинів  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  і  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  однакової концентрації (0,2 моль/л) з мольним співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$  приливали розраховану кількість осаджувача – розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$  з концентрацією 0,5 моль/л – так, щоб співвідношення між концентраціями осаджувача і сумарною концентрацією металів  $n$  змінювалась в кожній серії від 0,5 до 12. Розчини в колбах доводили до мітки, витримували впродовж 3 діб, потім фільтрували, а в фільтраті визначали залишкові концентрації металів і рН.

Результати аналізів, отримані як середнє з трьох паралельних визначень, наведено на рис. 1.

Найкращі результати отримано при використанні як осаджувача розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при мольному співвідношенні суми осаджуваних йонів до осаджувача  $n=1,75$  і  $\text{pH}=10-11$ .

Необхідно зазначити, що при дії розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нікель осаджується повністю не одночасно з лантаном, а дещо пізніше. Для даних умов осадження, при  $\text{pH}=10-11$ , найбільш імовірно, осадження йонів лантану

та нікелю відбувається з утворенням гідроксокарбонатів загального складу  $La_nNi_m(OH)_{3n+2m-x}(CO_3)_{x/2} \cdot tH_2O$  (де n:m як 2,00:1; 1,85:1; 1,75:1; 1,65:1; 1,50:1 ; t – змінна кількість молей води).

Також було синтезовано повітряно-суху шихту гідроксокарбонату лантану  $La(OH)CO_3$  та гідроксокарбонату нікелю  $Ni_4CO_3(OH)_6(H_2O)_4$  згідно з [14, 15] для порівняння та спрощення ідентифікації ІЧ-спектрів.

Виходячи з отриманих результатів, можна зробити наступні висновки:

- 1) розчин  $K_2CO_3$  є гарним осаджувачем в системі  $La^{+3}:Ni^{+2}$  при  $n \geq 1.75$  і  $pH=10-11$  при кімнатній температурі;
- 2) осадження основних карбонатів лантану та нікелю з суміші їх нітратних розчинів іде незалежно одне від іншого.

Для синтезу оксидних композицій розраховані кількості розчинів нітратів металів поміщали в хімічний стакан, після чого швидко приливали необхідну кількість розчину  $K_2CO_3$ . Осадження відбувалось при  $pH=10-11$ . Суміш перемішували впродовж трьох годин на магнітному змішувачі для більш ефективної гомогенізації системи. Після чого залишали реакційні суміші на три доби для завершення процесу старіння осадів.

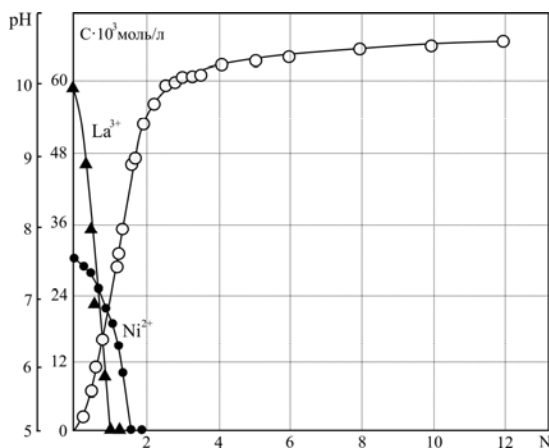


Рис. 1. Дослідження повноти осадження іонів лантану та нікелю з нітратного розчину 0,5 моль/л розчином  $K_2CO_3$ .

Повноту осадження іонів металів перевіряли оберненим титруванням маточного розчину 0,025 М розчином  $ZnCl_2$  з індикатором ксиленоловим оранжевим [16–18]. Потім осаді центрифугували, промивали дистильованою водою, і сушили на повітрі. Отриману шихту перетирали в агатовій ступці.

Термогравіметричні дослідження повітряно-сухої шихти проводили на дериватографі Q-1500 фірми "MOM" (Угорщина). Для дослідження були взяті наважки шихти (вагою) 0,2-0,4 г. Швидкість нагрівання зразків складала  $10^\circ C/хв$ .

Ізотермічні витримки шихти проводили при температурах: 25, 50, 150, 350, 450, 650, 750, 850, 950  $^\circ C$  впродовж двох годин у муфельній печі СНОЛ-1,6,2,5.1/9-И4.

Рентгенографічний аналіз зразків здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М (Cu-K $\alpha$  - ви-

промінювання, Ni-фільтр) в інтервалах кутів 10-80 градусів із швидкістю 1 градус на хвилину по 2 $\theta$ .

Для визначення процесів, які відбуваються при термообробці шихти проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження на приладі UR-10 в таблетованій суміші з KBr в інтервалі частот 400–4000  $cm^{-1}$ .

**Результати та їхнє обговорення.** Термогравіметричні дослідження, проведені для різних складів шихти, дозволили встановити не тільки температури кристалізації шихти, а також і процеси, які відбуваються при її термічному розкладі.

Типова дериватограма сумісно осадженої шихти наведена на рис. 2, а результати термогравіметричних досліджень – у табл. 1.

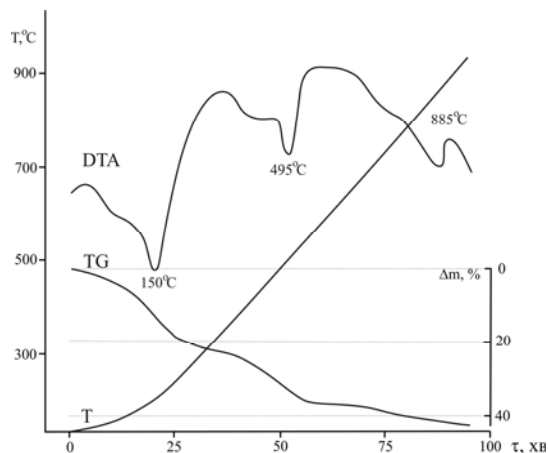


Рис. 2. Дериватограма шихти з співвідношенням  $La^{+3}:Ni^{+2}=2:1$ .

На отриманих дериватограмах спостерігаються два ендо-ефекта при температурах відповідно 150–170 $^\circ C$  і 490–520 $^\circ C$ , які, зважаючи на втрату маси при цих температурах, відповідають відщепленню легких компонентів. Екзотермічний ефект в температурному інтервалі 885–895 $^\circ C$ , вказує на температуру кристалізації нікелатів лантану. З метою встановлення якісного складу легких компонентів було проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження шихти з мольним співвідношенням  $La^{+3}:Ni^{+2}=2:1$  і 3:2. ІЧ-спектри ізотермічно витриманих зразків наведено на рис. 3–5. Для полегшення інтерпретації отриманих результатів були зняті ІЧ-спектри гідроксокарбонатів лантану та нікелю, осаджених за описаною вище методикою.

На всіх спектрах повітряно-сухої шихти проявляються смуги поглинання, що відповідають внутрішнім коливанням  $CO_3^{2-}$ -угруповань: дві вузькі смуги при 720–760  $cm^{-1}$ , а також широка смуга на ділянці 1300–1700  $cm^{-1}$ . В області валентних коливань  $OH^-$ -груп при 3000–3600  $cm^{-1}$  спостерігається широка інтенсивна смуга. Деформаційні коливання молекул води проявляються при 1640  $cm^{-1}$ .

Розглядаючи динаміку зміни спектрів, слід зазначити, що вже повітряно-суха шихта не є механічною сумішшю гідроксидів і гідроксокарбонатів осаджуваних металів. При витримванні зразків при температурі вище 200 $^\circ C$  відбувається зменшення інтенсивності валентних коливань води, а також зменшення вмісту  $CO_3^{2-}$ -угруповань.

Таблиця 1

$La^{+3}/Ni^{+2}$	Результати термогравіметричних досліджень				Екзоефект, T, $^\circ C$
	$T_1, ^\circ C$	Ендоєфекти		Втрата ваги, %	
2,00:1	15	Втрата ваги, %	$T_2, ^\circ C$	Втрата ваги, %	890
1,85:1	150	26,2	490	16,4	885
1,75:1	170	26,6	495	15,6	890
1,65:1	160	28,0	520	17,3	895
1,50:1	160	25,8	490	16,4	890
		28,5	490	14,9	890

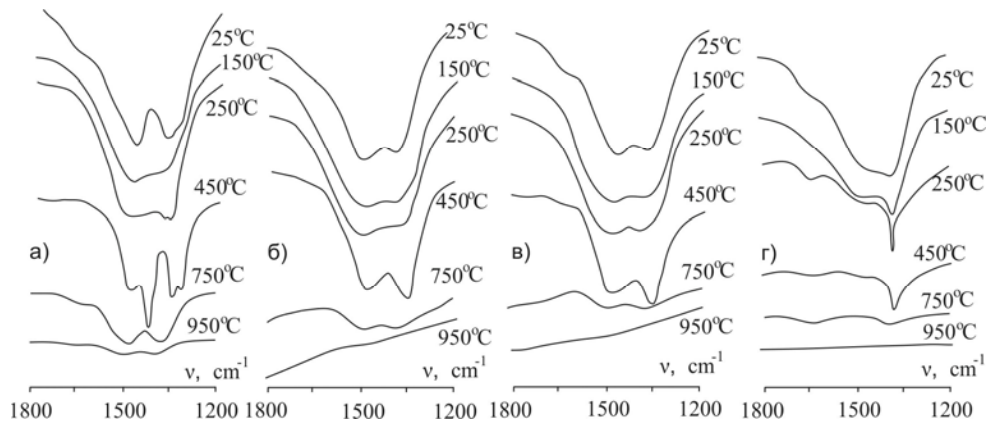


Рис. 3. Еволюція ІЧ-спектрів (область коливань карбонатних груп) ізотермічних витримок шихти: а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$ ; в) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$ ; г) шихта гідроксокарбонату нікелю

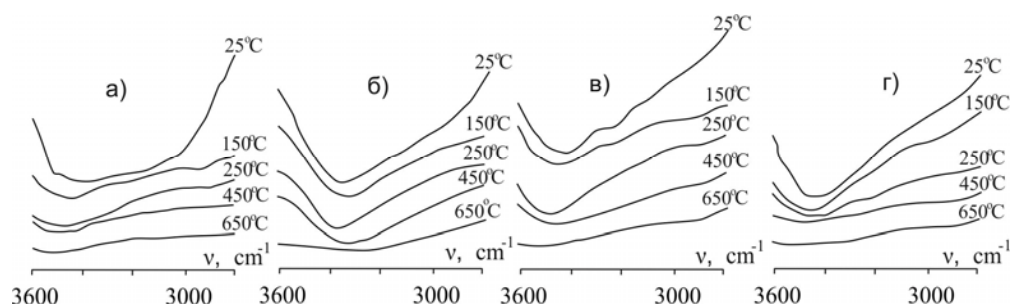


Рис. 4. Еволюція ІЧ-спектрів (область коливань гідроксидних груп) ізотермічних витримок шихти: а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$ ; в) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$ ; г) шихта гідроксокарбонату нікелю

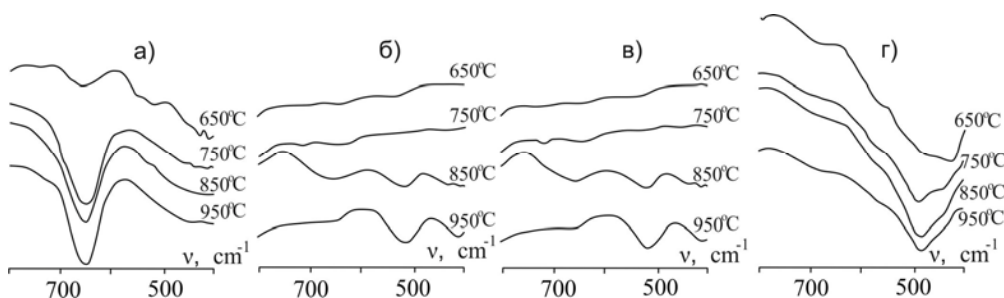


Рис. 5. Еволюція ІЧ-спектрів (область валентних коливань зв'язку  $-\text{La}-\text{O}-$  та  $-\text{Ni}-\text{O}-$ ) ізотермічних витримок шихти: а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$ ; в) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$ ; г) шихта гідроксокарбонату нікелю

Подальше збільшення температури термічної обробки до  $650^\circ\text{C}$  призводить до поступового зменшення валентних коливань карбонатних угруповань, що підтверджує їх видалення із зразка. Шихта, випалена при температурах  $850$  і  $950^\circ\text{C}$  має відмінний від попередніх зразків вигляд спектрів на ділянці  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  та ідентичні спектрам нікелатів лантану (рис. 5).

Таким чином, узагальнюючи дані, отримані для досліджуваних зразків, можна припустити, що розклад шихти відбувається без утворення проміжних сполук. При цьому сумісно осаджену шихту можна розглядати як складну полімерну систему з водневими зв'язками (широка смуга поглинання на ділянці  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ) при розкладі, якої відбувається перерозподіл зв'язків, а не дифузні процеси з утворенням проміжних фаз.

Підсумовуючи дані ІЧ-спектроскопічного та термогравіметричних досліджень, можна зробити висновок, що розклад повітряно-сухої шихти нікелатів лантану відбувається в декілька стадій, а саме: відщеплення хімічно-зв'язаної води в температурному інтервалі

$150\text{--}170^\circ\text{C}$ ; відщеплення вуглекислого газу з повним руйнуванням карбонатних груп в інтервалі температур  $490\text{--}520^\circ\text{C}$ , перерозподіл зв'язків між лантаном, нікелем і киснем (на що вказують ІЧ-спектри зразків, аналогічні до нікелатів лантану при температурі термічної обробки  $850^\circ\text{C}$ , а також наявність коливань нікелатів невеликої інтенсивності для зразків витриманих при температурах  $650$  і  $750^\circ\text{C}$ ), нарешті, при температурі  $885\text{--}895^\circ\text{C}$  відбувається кристалізація нікелатів.

Методом йодометричного титрування визначено кисневу стехіометрію зразків за методикою [19]. Точність визначення кисню становила  $\pm 0,02$  на формульну одиницю.

Порошкові рентгенограми  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$  і  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$  наведено на рис. 6. Рентгенографічними дослідженнями встановлено, що сполука  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$  кристалізується в тетрагональній сингонії зі структурою типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (просторова група  $I4/mmm$ ) з параметрами кристалічної ґратки  $a=0,3843(2)$  нм,  $c=1,263(3)$  нм.  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,02}$  кристалізується в ромбічній сингонії з просторовою групою  $Fmmm$ . Параметри ґратки  $a=0,5445(3)$  нм,  $b=0,5389(2)$  нм,  $c=2,52(4)$ .

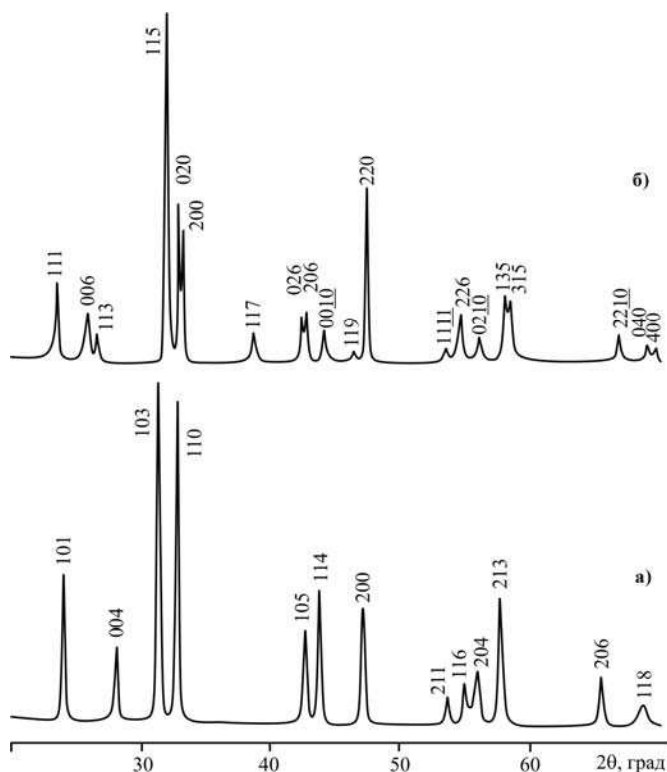


Рис. 6. Рентгенограми порошку (Cu-K $\alpha$ ) La<sub>2</sub>NiO<sub>4,17</sub> (a) і La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7,02</sub> (б)

**Висновки.** В результаті проведеного дослідження знайдено оптимальні умови сумісного осадження йонів нікелю і лантану. Визначено оптимальні режими термічної обробки сумісно осадженої шихти. Одержано фази Руддлсдена-Поппера з  $n=1$  і  $2$ , визначено параметри їх кристалічної ґратки, та встановлено кисневу стехіометрію складних нікелатів лантану.

#### Список використаних джерел

- Singha W. Electrical Property of Mn and Co Dopants on La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7,25</sub> and La<sub>2,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7,25</sub> / W. Singha, S. Kuharungrong // Adv. Mater. Res. – 2010. – V. 93–94, № 1. – P. 566–569.
- Zhao H. Ln<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> cathode materials for solid oxide fuel cells / H. Zhao, Q. Li, L.P. Sun // Sci. China Chem. – 2011. – V. 54, № 6. – P. 898–910.
- Catalytic Production of Carbon Nanotubes by Decomposition of CH<sub>4</sub> over the Pre-reduced Catalysts LaNiO<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> / H. Li, Q. Liang, L.Z. Gao et al. // Catal. Lett. – 2001. – V. 74, № 3–4. – P. 185–188.
- Methane Catalytic Cracking to Make CO<sub>x</sub> Free Hydrogen and Carbons (Nanotubes, Microfibers, Microballs) / L. Gao, W. Zhang, A. Comejo et al. // Adv. Mater. Res. – 2009. – V. 79–82. – P. 585–588.
- Ladavos A.K. Structure and catalytic activity of perovskites La-Ni-O supported on alumina and zirconia / A.K. Ladavos, P.J. Pomonis // Appl. Catal., B. – 1993. – V. 2, № 1. – P. 27–47.
- Electrochemical investigation of a propane-fed solid oxide fuel cell based on a composite Ni-perovskite anode catalyst / M.L. Faro, D.L. Rosa, I. Nicotera et al. // Appl. Catal., B. – 2009. – V. 89, № 1–2. – P. 49–57.
- Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides / S.M. Lima, A.M. Silva, L.O.O. Costa et al. // Appl. Catal., B. – 2012. – V. 121–122. – P. 1–9.
- LaNiO<sub>3</sub> as a precursor of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Effect of the presence of an amorphous NiO phase / R. Pereñiguez, V.M. Gonzalez-

delacruz, A. Caballero et al. // Appl. Catal., B. – 2012. – V. 123–124. – P. 324–332.

9. Methyl ethyl ketone combustion over La-transition metal (Cr, Co, Ni, Mn) perovskites / M.C. Álvarez-Galván, V.A. Peña O'Shea, G. Arzamendi et al. // Appl. Catal., B. – 2009. – V. 92, № 3–4. – P. 445–453.

10. Bannikov D.O. Thermodynamic properties of complex oxides in the La-Ni-O system / D.O. Bannikov, V.A. Cherepanov // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179, № 8. – P. 2721–2727.

11. High performance La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cathode prepared by a facile sol-gel method for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Z. Lou, J. Peng, N. Dai et al. // Electrochem. Commun. – 2012. – V. 22. – P. 97–100.

12. Preparation and characterization of thin films of LaNiO<sub>3</sub> for anode application in alkaline water electrolysis / R.N. Singh, L. Bahadur, J.P. Pandey et al. // J. Appl. Electrochem. – 1994. – V. 24, № 2. – P. 149–156.

13. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций: монография / Б. Дельмон. – М.: Мир, 1972. – 554 с.

14. Рипан Р. Неорганическая химия (химия металлов): учебник в 2-х т. / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.

15. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

16. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование: учеб. пособие для вузов / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

17. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов: учебник / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 431 с.

18. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе: монография / Р. Пршибил. – 2-е изд., перераб. и расширен. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 580 с.

19. Куличенко В.А. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю, кобальту / В.А. Куличенко, С.А. Неділько, О.Г. Дзязько // Вісник Київського університету. Серія "Хімія". – 1996. – Вип. 33. – С. 130–132.

Надійшла до редколегії 06.06.13

В. Куличенко, ст. преподаватель,  
 Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев  
 С. Неділько, д-р хим. наук, А. Дзязько, канд. хим. наук, И. Фесич, канд. хим. наук,  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Киев  
 В. Чернопол, канд. тех. наук, Т. Витовецкая, канд. хим. наук,  
 Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

#### ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛАТОВ ЛАНТАНА МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Определены оптимальные условия получения никелатов лантана, которые относятся к фазам Руддлсдена-Поппера (ФРП) La<sub>n</sub>-La<sub>2</sub>Ni<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> с  $n=1$  (La<sub>2</sub>NiO<sub>4,17</sub>) и  $n=2$  (La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7,02</sub>) методом совместного осаждения компонентов с последующим обжигом полученной шихты. Найдено, что La<sub>2</sub>NiO<sub>4,17</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пространственная группа I4/mmm;  $a=0,3843(2)$ нм,  $c=1,263(3)$ нм). La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7,02</sub> кристаллизуется в орторомбической сингонии (пространственная группа Fmmm) с параметрами решетки  $a=0,5445(3)$ нм,  $b=0,5389(2)$ нм,  $c=2,526(4)$ нм. Методом йодометрического титрования определена кислородная нестехиометрия синтезированных никелатов лантана.

Ключевые слова: совместное осаждение, фазы Руддлсдена-Поппера (ФРП), никелаты лантана, кислородная нестехиометрия.

V. Kulichenko, Senior lecturer,  
Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv  
S. Nedilko, Professor, A. Dzyazko, PhD, I. Fesych, PhD,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
V. Chornovol, PhD, T. Vitovetskaya, PhD,  
Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv

### THE PREPARATION OF LANTHANUM NICKELATES BY THE COMPONENT COPRECIPITATION METHOD

Optimal conditions were determined for preparation of lanthanum nickelates that relate to Ruddlesden-Popper phases  $La_{n-1}La_2Ni_nO_{3n+1}$  with  $n=1$  ( $La_2NiO_{4,17}$ ) and  $n=2$  ( $La_3Ni_2O_{7,02}$ ) by a coprecipitation method with the following calcination of the obtained blend.  $La_2NiO_{4,17}$  has tetragonal syngony (space group  $I4/mmm$ ;  $a=0,3843(2)$ нм,  $c=1,263(3)$ нм).  $La_3Ni_2O_{7,02}$  has orthorhombic syngony (space group  $Fmmm$ ) with cell parameters  $a=0,5445(3)$ нм,  $b=0,5389(2)$ нм,  $c=2,526(4)$ нм. The oxygen stoichiometry in the compounds was studied by iodometric titration techniques.

Key words: coprecipitation, Ruddlesden-Popper phases (RPP), lanthanum nickelates, oxygen nonstoichiometry.

УДК 546.650+543.42

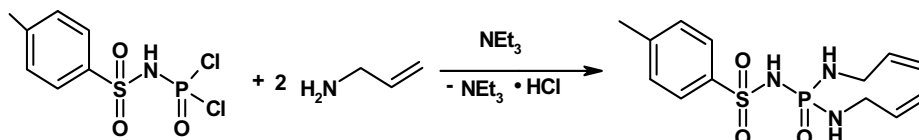
I. Олишевець, студент, Н. Каряка, асп., В. Труш, канд. хім. наук,  
Т. Слива, канд. хім. наук, В. Амірханов, д-р хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З N-(БІС(АЛІЛАМІНО)ФОСФОРІЛ)-4-МЕТИЛБЕНЗЕНСУЛЬФОНАМІДОМ

Синтезовано новий ліганд сульфонамідофосфатного типу ( $HL = p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ) та його натрієву сіль ( $\text{NaL}$ ). На їх основі одержано та виділено в кристалічному стані ряд координаційних сполук складу  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ , де  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ . Отримані сполуки було досліджено за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР, ІЧ та електронної спектроскопії. Встановлено, що ліганд координується до центрального йону бідентатно через атоми кисню сульфонільної та фосфорильної груп.

Ключові слова: сульфонамідофосфати, лантаноїди, координаційні сполуки.

**Вступ.** Металокомплекси з бідентатно-хелатуючими лігандами мають велике практичне значення. Вони використовуються при екстракційному розділенні рідкісноземельних елементів (РЗЕ), при створенні спектральних зондів та нових люмінофорних матеріалів [1, 2]. Фосфорильовані сульфаміди загальної формули  $\text{RSO}_2\text{NHPO}(\text{R}')_2$  можна розглядати як гетерозаміщені структурні аналоги  $\beta$ -дикетонів, які, за наявності відповідних замісників ( $\text{R}, \text{R}'$ ), у складі координаційних сполук можуть, виступати як "антени" для ефективного перенесення енергії збуджуючого випромінювання на іон металу (центр люмінесценції) [2].



До тригорлого реактора об'ємом 500 мл з крапельною лійкою, термометром та хлоркальцієвою трубкою поміщали 3,74 мл (0,05 моль) розчину аліламіну та 6,94 мл (0,05 моль) розчину тріетиламіну в 100 мл дихлорметану. Суміш охолоджували до  $0-2^\circ\text{C}$ . До отриманого розчину при інтенсивному перемішуванні по краплинах додавали розчин 7,18 г (0,025 моль) дихлорангідриду толуїлсульфонамідофосфорної кислоти в 60 мл діоксану, регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала  $5^\circ\text{C}$ . Після додавання всього розчину, пере-

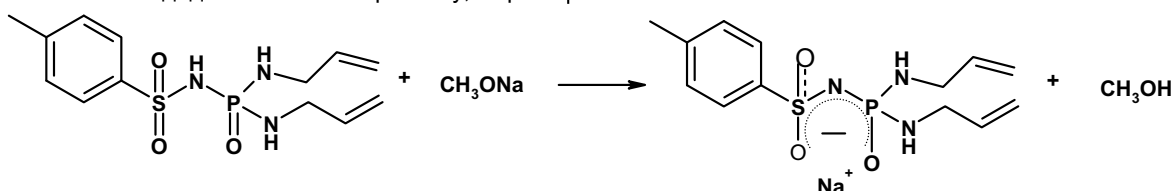
Аніонні комплекси лантаноїдів можна використовувати як вихідні речовини для отримання гетеробіядерних сполук, та, залежно від природи катіону, для створення електропровідних розчинів, що містять люмінесцюючі центри, або в якості іонних рідин [3].

Метою даної роботи є синтез та дослідження аніонних комплексів лантаноїдів на основі N-(біс(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфонаміду.

**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез  $HL$ . Ліганд отримували відповідно до схеми:

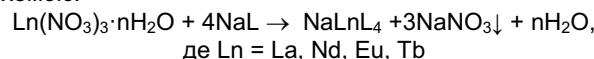
мішування продовжували протягом 1 год та залишали суміш на 3 год. Потім розчинник випаровували на ротонному випаровувачі, одержаний осад висушували. Сухий залишок розчиняли у воді, додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції. З розчину випадав осад, який перекристалізували з циклогексану. Вихід становив 90%. Одержана сполука є безбарвною кристалічною речовиною з  $t_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$ ; розчинна в спиртах, ацетоні, дихлорметані.

Синтез  $\text{NaL}$  проводили за схемою:



Розчиняли 0,345 г (0,015 моль) натрію в 15 мл метанолу і додавали до цього розчину 4,94 г (0,015 моль)  $HL$  в 15 мл метанолу. Отриманий розчин упарювали на ротонному випаровувачі. Отримували маслянисту речовину, яку розчиняли в ізопропанолі. Через деякий час з розчину виділявся білий кристалічний осад  $\text{NaL}$  з  $t_{\text{пл}}=180^\circ\text{C}$ . Сполука розчинна в спиртах, ацетоні та практично нерозчинна в неполярних органічних розчинниках.

Синтез комплексів складу  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$  відбувався за схемою:



Наважку 1 ммоль  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчиняли в 10 мл ізопропанолу. Як дегідратуючий агент використовувалася ортоетилформіат у кількості, еквімолярній до кількості кристалізаційної води. Розчини нагрівали до повного розчинення солі лантаноїду. До цієї суміші приливали