

УДК 541.123 : 546.175 : 546.65

*О. Г. ДРЮЧКО, Д. О. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКІНА, І. О. ІВАНИЦЬКА***ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПРОМІЖНИХ ФАЗ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РЗЕ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ХОДІ ОБРОБЛЕННЯ З ТЕПЛОВОЮ АКТИВАЦІЄЮ**

У водно-сольовій системі  $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ , як модельній системі нітратних прекурсорів РЗЕ й елементів ІА, ІІА груп періодичної системи, встановлено посилення комплексоутворюючої здатності  $\text{Nd}^{3+}$  активацією нагріванням. Конкуруючі процеси заміщення молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NO}_3^-$ -групи в оточенні  $\text{Ln}^{3+}$  створюють умови для утворення відповідних високосиметричних аніонних комплексів. З'ясовується можливість використання впливу особливостей процесів структуро- і фазоутворення у таких системах на хід формування і відтворення структурочутливих характеристик цільових продуктів.

**Ключові слова:** рідкісноземельні елементи, неодим, калій, магній, нітрати, комплексоутворення, водно-сольові системи, властивості.

В водно-солевой системе  $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ , как модельной системе нитратных прекурсоров РЗЭ и элементов ІА, ІІА групп периодической системы, установлено усиление комплексообразующей способности  $\text{Nd}^{3+}$  активацией нагреванием. Конкурирующие процессы замещения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NO}_3^-$ -группы в окружении  $\text{Ln}^{3+}$  создают условия для образования соответствующих высокосимметричных анионных комплексов. Выясняется возможность использования влияния особенностей процессов структуро- и фазообразования в таких системах на ход формирования и воспроизводства структурочувствительных характеристик целевых продуктов.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, неодим, калий, магний, нитраты, комплексообразование, водно-солевые системы, свойства.

In multicomponent water-salt system  $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ , as a model system of the REE nitrate precursors and elements of ІА, ІІА groups of the periodic system, which is currently being widely used in the synthesis of functional materials for various purposes, discovered an amplification of complexing ability of  $\text{Nd}^{3+}$  activated by heating. Competing processes of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules replacement with  $\text{NO}_3^-$ -groups surrounded by  $\text{Ln}^{3+}$  create conditions for the formation of the corresponding high-symmetry anionic complexes. The factors influencing the complexation of Ln have been studied. All identified nitrates complex were synthesized in the form of a single crystal. Was conducted a study of their atomic-crystalline structure, forms of coordination polyhedra, such as coordination ligands, and a number of other properties with the help of chemical, X-ray phase analysis, X-ray structural analysis, the second harmonic generation of laser radiation, infrared spectroscopy, thermography and other methods. For  $\text{Ln}^{3+}$  ions complex formers established tendency to form a limited number of types of coordination polyhedra, three types of coordination  $\text{NO}_3^-$ -ligand. Coordination numbers of  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}$  cerium subgroup) in potassium compounds 12. Discovered the influence of the nature of  $\text{Me}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  on the form of coordination polyhedra, method of packaging systems in the spatial structure, properties of the compounds. It turns out the possibility of using the influence of the processes of structure and phase formation in such systems the formation and reproduction of the structure-sensitive characteristics of the target products.

**Keywords:** rare earth elements (REE), neodymium, potassium, magnesium, nitrates, the complexing, water-salt systems, property.

**Вступ.** Нині продовжується пошук нових методів і комплексних технологій для синтезу конструкційних і функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів широкого призначення із використанням багатоконпонентних водно-сольових систем [1 – 7].

Наявні відомості щодо стану і можливих напрямів удосконалення технологій створення таких матеріалів, існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [2 – 14] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою.

Сьогодні з'ясовуються способи управління технічними параметрами таких матеріалів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення.

А отримання досконалих зазначених матеріалів передбачає використання нанорозмірних частинок речовин – складових компонентів технологічних сумішей, а це у свою чергу підвищує інтерес до низь-

котемпературних способів їх синтезу «хімічними методами» з використанням рідких багатоконпонентних нітратних систем.

Сучасні технологічні схеми одержання РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів з використанням ряду різноманітних методик й комплексних технологій [7 – 13] передбачають знання взаємної поведінки структурних компонентів у широких температурних інтервалах і повних концентраційних співвідношеннях, використання вихідних речовин високої чистоти і застосування досконалих способів їх змішування. Це забезпечує одержання відтворюваних структурочутливих характеристик цільового продукту із заданими однорідністю, властивостями, стабільністю.

**Мета та завдання дослідження.** Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на

підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури, та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, оснований на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

Як модельна ізотермічно (25, 50, 65 °C) із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів вивчена система  $Me^I NO_3 - Me^{II} (NO_3)_2 - Ln(NO_3)_3 - H_2O$ , ( $Me^I - K$ ;  $Me^{II} - Mg$ ;  $Ln - Nd$ ) для вдосконалення технологічних регламентів розділення РЗЕ на підгрупи, концентрування, одержання, очищення індивідуальних лантанодів [14]; оцінки можливості керування процесами синтезу при багатостадійному одержанні продуктів із- й гетеровалентним заміщенням компонентів, термічного розкладання; обґрунтування механізмів фазоутворення.

Вибір складу об'єкта дослідження, температурні перерізи зумовлені рядом чинників. Серед елементів рідкісноземельного ряду вищу комплексоутворюючу здатність виявляють представники церієвої підгрупи; серед них найбільші зміни складу, структури, властивостей їх сполук – елементи його середини, Pr і Nd. Вибрані компоненти системи задають технічні характеристики цільового продукту чи є модифікаторами його властивостей. А наявність великої кількості для використання потенціальних електронних аналогів (представників природних рядів рідкісноземельних, лужних, лужно-земельних елементів) зумовлює значну варіативність і широту діапазону модифікування їх характеристик. Температурні перерізи обумовлені областями існування кристалогідратних форм вихідних компонентів.

Головну увагу дослідження спрямовано на поглиблене системне вивчення особливостей гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів, закономірності перебігу яких мало вивчені, з метою з'ясування і розуміння передумов, необхідних для виникнення нових фаз; механізму хімічної взаємодії, кінетики процесів формування новоутворень, виявлення факторів впливу і основних їх закономірностей; з'ясування складу, будови, властивостей й мікрморфології проміжних сполук для можливості їх виявлення, ідентифікації і практичного використання, тощо.

**Методика експерименту.** Дослідження проведено методом добавок за методикою, описаною в роботах [15, 16]. Рівновага фаз досягалася протягом 1 – 2 діб. Як вихідні солі використовували гідратовані й безводні нітрата вказаних елементів марки «ч. д. а.».

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, «залишків» проводили на вміст іонів  $Ln^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , азоту. Вміст  $Ln^{3+}$  визначали трилометрично;  $Mg^{2+}$  – об'ємним методом; азоту – методом відгонки; іону  $K^+$  – розрахунком по різниці, виходячи із загального вмісту нітратів, і частково по сухому залишку.

Одержані дані для окремих іонів перераховувалися на сольовий вміст, заносилися у таблицю 1 і згідно з принципом відповідності наносилися на горизонтальну і вертикальну проекції просторової ізотермічної діаграми розчинності системи (рис. 1). Графічне відображення складу твердих фаз, що утворюються у системі, проводили за Скрейнемакерсом [15].

Їх індивідуальність підтверджували хімічним, кристалооптичним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним аналізом, іншими методами.

Кристалооптичні визначення сполук виконували імерсійним методом за допомогою мікроскопу МИН-8. Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М ( $Cu K_{\alpha}$  – випромінювання, Ni – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Визначення симетрії, параметрів елементарних комірок і вимірювання інтенсивності дифракційних відбивань від монокристалів проводили на автоматичному рентгенівському монокристалному дифрактометрі CAD-4F «Enraf - Nonius» ( $Mo K_{\alpha}$  – випромінювання, графітовий монохроматор;  $\omega / 2\theta$  – метод). Усі розрахунки по визначенню й уточненню атомних структур виконувались з використанням комплексів кристалографічних програм *SHELX, XTL-SM, AREN*. ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук в області  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  реєстрували на спектрофотометрі UR-20, використовуючи стандартну методику суспендування у вазеліновому маслі.

Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від 293 до 1273 K у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 град./хв. та розробленому пристрою для ДТА.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Одержані експериментальні дані з вивчення системи  $KNO_3 - Mg(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  узагальнені та зведені в таблицю 1. Складність перетворень в об'єкті дослідження наочно демонструють приведені горизонтальна і вертикальна проекції її просторової ізотермічної розчинності (рис. 1).

Для вказаної системи в ізотермічних умовах в областях співіснування фаз визначені положення ліній диваріантних рівноваг, склад евтонічних і перехідних точок; установлені кількість, склад, характер розчинності, температурні й концентраційні межі утворення

фаз, закономірності й особливості комплексотворення, гетерогенних рівноваг.

Таблиця 1 – Дані з вивчення фазових рівноваг у системі  $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$

№ точки	Склад рідкої фази								Склад залишку, мас. %			Тверді фази*
	мас. %				У перерахунку на $\Sigma$ сухих солей, мас. %			г/100 г сухих солей				
	$\text{KNO}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\Sigma$ сухих солей	$\text{KNO}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	
1	–	43,64	1,96	45,60	–	95,70	4,30	119,29	–	33,50	30,05	Б + Е
2	2,57	40,76	1,94	45,27	5,68	90,04	4,28	120,90	0,00	32,04	37,52	Ті ж самі
3	5,64	38,24	2,93	46,81	12,04	81,32	6,27	113,63	0,17	31,69	36,82	« – »
4	9,87	39,49	3,07	52,43	18,83	75,32	5,85	90,73	0,26	32,21	34,99	« – »
5	15,02	40,47	–	55,49	27,06	72,94	–	80,21	46,04	32,70	–	А + Б
6	14,40	39,00	2,68	56,08	25,68	69,54	4,78	78,32	20,06	25,80	27,03	А + Б + Е
7	12,99	33,31	8,66	54,96	23,64	60,61	15,75	81,95	14,21	24,67	35,43	А + Е
8	12,51	28,67	17,10	58,37	21,44	49,27	29,29	71,32	9,74	25,83	37,77	Ті ж самі
9	11,91	21,03	24,64	57,58	20,69	36,53	42,77	73,67	9,15	26,07	38,33	« – »
10	14,65	16,47	31,66	62,78	23,34	26,24	50,42	59,29	7,42	27,02	38,91	« – »
11	27,26	–	51,62	78,88	34,55	–	65,45	26,77	50,19	–	44,03	А + Г
12	23,10	7,80	43,00	73,90	31,26	10,55	58,19	35,32	25,53	0,41	41,93	А + Г
13	17,41	15,54	40,88	73,83	23,58	21,05	55,37	35,45	9,58	23,40	42,36	А + Г + Е
14	16,20	10,98	41,55	68,73	23,57	15,98	60,45	45,50	4,75	24,20	43,69	Г + Е
15	21,34	–	54,91	76,25	27,98	–	72,02	31,14	32,95	–	60,97	Г + Д
16	18,67	5,26	50,35	74,28	25,13	7,08	67,79	34,63	31,45	0,59	61,96	Ті ж самі
17	19,00	7,28	50,00	76,28	24,91	9,54	65,55	31,10	19,11	11,86	52,52	Г + Д + Е
18	15,08	5,80	54,00	74,88	20,14	7,75	72,11	35,55	22,27	7,30	59,34	Д + Е
19	11,49	–	63,31	74,80	15,37	–	84,63	3,63	15,17	–	70,18	В + Д
20	10,75	4,69	58,39	73,83	14,56	6,35	79,09	35,45	9,51	9,69	59,469	В + Д + Е
21	6,20	4,29	62,02	72,51	8,55	5,92	85,53	37,91	0,47	15,76	54,37	В + Е
22	2,29	4,24	60,80	67,33	3,40	6,30	90,30	48,52	0,12	16,19	54,42	Ті ж самі
23	–	2,73	62,90	62,63	–	4,16	95,84	52,36	–	17,50	54,83	« – »

А –  $\text{KNO}_3$ ; Б –  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; В –  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Г –  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; Д –  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Е –  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Побудовані ізотермічні горизонтальна і вертикальна проекції її багатовимірної діаграми розчинності. Нанесено лінії однакового вмісту води. Установлено відносні розміри полів кристалізації усіх фаз, що утворюються.

Потрійні системи, які входять до складу четвертої магній-вмісної системи,  $\text{KNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  вивчені нами й описані у попередніх публікаціях [14, 17].

Перша система характеризується утворенням інконгруентно розчинних сполук складу  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  і  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; друга – конгруентно розчинного комплексного нітрату  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

У системі  $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  установлені межі кристалізації тільки вихідних солей.

Ізотерма розчинності системи при  $25^\circ\text{C}$  має чотири поля кристалізації  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

З підвищенням температури характер взаємодії між структурними компонентами системи дуже ускладнюється.

І при  $50^\circ\text{C}$  ізотерма розчинності системи, крім полів кристалізації вихідних солей, містить додатково ще два поля виділення у тверду фазу сполук  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  та  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Усі вказані комплексні нітрати синтезовані в моно-кристалічному виді (розміром 4 – 30 мм) та піддані всебічному вивченню.

Хімічний аналіз виділених сполук підтверджує співвідношення мас елементів у запропонованих вище формулах. З'ясовані оптимальні умови їх утворення і форми зростання, кристалооптичні характеристики (узагальнена табл. 2).

Проведено дослідження їх атомно-кристалічної будови, форми координаційних поліедрів, типу координації лігандів, ряду властивостей хімічним, рентгенофазовим (табл. 3), рентгеноструктурним (рис. 2 – рис. 6), ГДГ лазерного випромінювання, ІЧ-спектро-

скопічним (рис. 7), термографічним (табл. 4), іншими методами.

Нині встановлено, що у розчинах найпростіші іони зі структурою благородних газів ( $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ ) за рахунок енергії іон-дипольної взаємодії, утворюють стійку гідратку оболонку, яка залежно від заряду і радіуса іона містить 4 – 8 молекул розчин-

ника.

Для катіонів d-, f- елементів, які мають вільні орбіталі і можуть виступати як акцептори, забудова першої гідратної оболонки відбувається за донорно-акцепторним механізмом, оскільки кисень молекул води є донором вільної пари електронів.

Таблиця 2 – Деякі характеристики координаційних нітратів РЗЕ

Сполуки, представники Ln, що їх утворюють	Форма кристалів	Сингонія, просторова група	Кристалооптичні характеристики			Температура (°C) і характер плавлення
			Ng	Np	Оптичний знак	
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ Ln – La – Sm	анізотропні зерна	ромбіч., Fdd2	1,567	1,510	–	95, 111 інконгр.
$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ln – La – Sm	ізотропні зерна	кубіч., P4 <sub>3</sub> 32	1,510		–	347, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблицяста, стовпчики, ромбоєдри	тригон., R3	–	–	–	113, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблицяста, стовпчики, ромбоєдри	тригон., R3	–	–	–	111,5, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблицяста, стовпчики, ромбоєдри	гексагон.	–	–	–	111,2, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблицяста, стовпчики, ромбоєдри	гексагон.	1,532 (с)	1,516 (с)	” – ”	109, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблицяста, стовпчики, ромбоєдри	гексагон.	–	–	–	96, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблицяста, стовпчики, ромбоєдри	гексагон.	–	–	–	77,5, конгр.

Таблиця 3 – Міжплощинні відстані (d, Å) і відносні інтенсивності (I/I<sub>0</sub>, %) рефлексів координаційних нітратів неодиму

$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$						$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
5,42	66	2,724	40	9,48	85	3,18	55	2,082	37	8,37	100	2,386	43
5,27	90	2,664	14	7,74	92	3,07	16	2,058	15	6,54	22	2,243	37
4,94	45	2,639	19	7,65	32	3,04	17	2,012	49	6,47	65	2,160	17
4,11	72	2,594	100	5,36	39	2,844	20	1,909	21	5,72	28	2,127	62
3,88	15	2,463	37	5,27	40	2,755	12	1,837	27	5,50	55	2,114	38
3,80	42	2,392	19	4,94	30	2,730	18	1,757	19	4,15	77	2,091	25
3,66	12	2,374	44	4,76	46	2,647	55	1,729	16	3,96	35	2,027	18
3,53	42	2,314	15	4,49	87	2,592	16	1,714	18	3,50	13	1,984	20
3,35	38	2,235	25	4,26	27	2,508	87	–	–	3,34	88	1,948	92
3,18	13	2,188	10	4,06	100	2,468	78	–	–	2,867	13	1,840	17
3,05	73	2,099	21	3,89	40	2,349	32	–	–	2,782	98	1,803	20
2,873	17	2,056	24	3,78	22	2,281	21	–	–	2,752	70	–	–
2,843	33	1,993	27	3,73	39	2,249	69	–	–	2,607	47	–	–
2,783	14	1,947	26	3,36	19	2,189	54	–	–	2,545	90	–	–
2,750	17	1,777	11	3,27	26	2,108	68	–	–	2,477	47	–	–

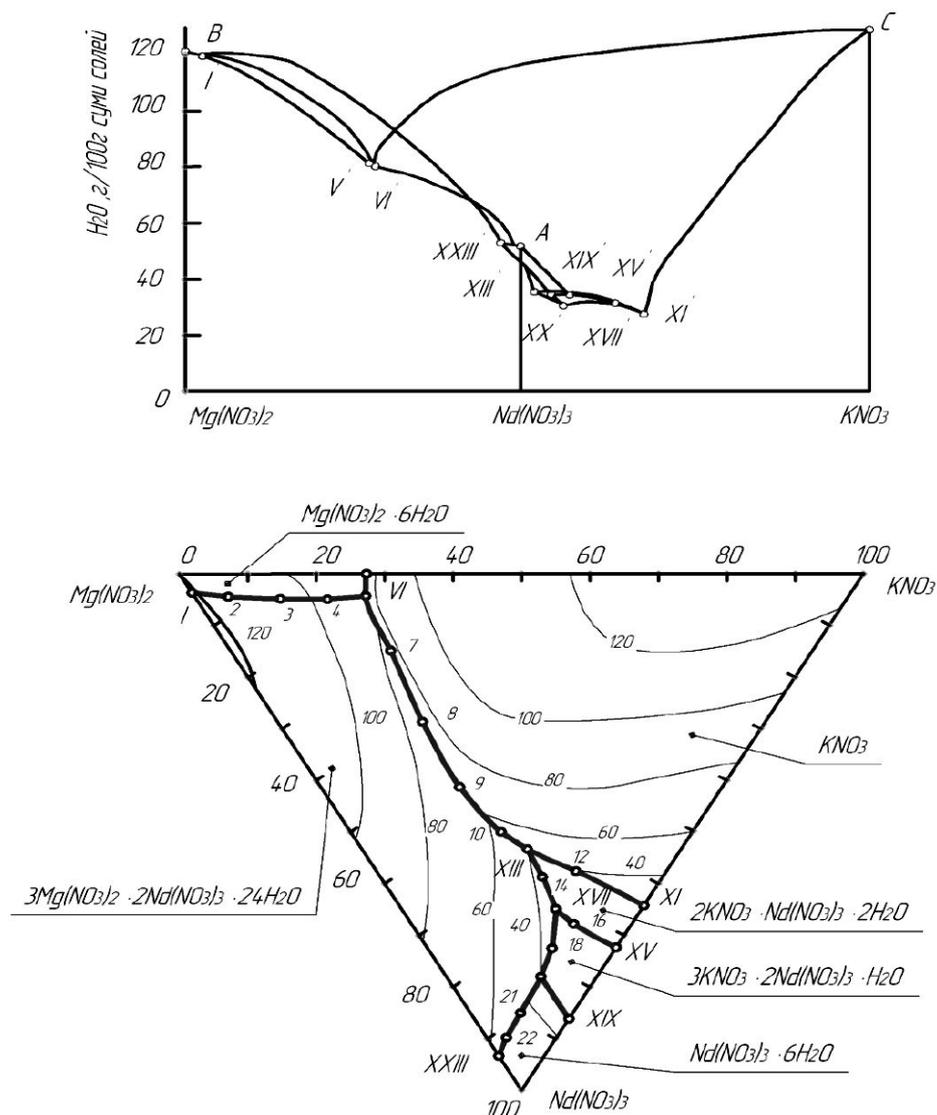


Рис. 1 – Горизонтальна і вертикальна проекції просторової діаграми розчинності системи  $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $50\text{ }^\circ\text{C}$

При цьому кількість приєднаних до катіона молекул розчинника залежить від його координаційного числа, від розміру і геометрії молекули розчинника.

Гідратовані іони можуть утворювати другу гідратну оболонку внаслідок електростатичної взаємодії між іоном і дипольними молекулами води.

У межах однієї підгрупи елементів значення їх ентальпії гідратації зменшуються із збільшенням іонних радіусів елементів.

Аніони гідратуються переважно завдяки іон-дипольній взаємодії між негативно зарядженими аніонами і позитивним полюсом диполя молекули розчинника. Ентальпія гідратації аніонів, як правило, менша ентальпії гідратації катіонів.

А ентальпія гідратації асоціату визначається сумою ентальпій гідратації катіона і аніона.

Тому утворення нітратних сполук рідкісноземельними елементами й елементами ІА, ІІА підгруп

необхідно розглядати не як приєднання  $\text{NO}_3^-$ -груп до іона  $\text{Ln}^{3+}$ , а як процес заміщення молекул води у внутрішній сфері акватованого комплексу  $\text{Ln}$  на нітрат-іони.

Хімічна взаємодія у системах нітратів лужних металів відбувається за рахунок послаблення поляризуючого впливу катіонів зовнішньої сфери, яке приводить до зміцнення зв'язку  $\text{Ln}^{3+} - \text{NO}_3^-$  і дегідратації  $\text{Ln}^{3+}$ . Але це не один фактор, обумовлюючий його виникнення. Важливу роль у процесах асоціації, ймовірно, відіграє руйнування структури води іонами  $\text{Me}^+$ .

Існуючий безперервний обмін між молекулами води «гідратного комплексу» і молекулами «вільної» води з ослабленими чи розірваними водневими зв'язками приводить до появи у гідратній оболонці катіона лантанноїда молекул води з більшою кінетичною енергією. Це послабить зв'язок  $\text{Ln}^{3+} - \text{вода}$  і збільшить можливість появи нітрат-іонів у безпосередній

близькості біля іона РЗЕ, зростає ймовірність утворення зв'язку  $\text{Ln}^{3+}-\text{NO}_3^-$ .

Серед нітратів лужних металів ступінь розупорядкування структури води зростає в ряду  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . У тій же послідовності збільшується стійкість виникаючих комплексів.

Узагальнені і важливі для практичного використання дані про калієві, магнієві координаційні нітратаи неодиму (інших лантаноїдів церієвої підгрупи) щодо природи їх хімічного зв'язку, складу, структури, типу координації ліганд, притаманних властивостей одержано нами у попередніх дослідженнях їх монокристалічних зразків дифракційними рентгенівськими методами та ІЧ-спектроскопії [14, 17–20], схематизовано і у найбільш наочній формі приведено на рисунку 2 – рисунку 5.

Результати дослідження одержаних подвійних нітратів методом ІЧ-спектроскопії дозволяють судити про ступінь ковалентності зв'язку центрального іона  $\text{Nd}^{3+}$  з атомами кисню нітрат-груп [21].

про координацію нітрат-іонів.

Ізольований іон  $\text{NO}_3^-$ , який відноситься до точкової групи симетрії  $D_{3h}$ , характеризується чотирма нормальними коливаннями  $\nu_1(A_1')$ ,  $\nu_2(A_2'')$ ,  $\nu_3(E')$  і  $\nu_4(E'')$ , із яких в ІЧ-спектрі поглинання неактивне тільки перше [21].

При координації нітрат-іона симетрія його понижується, що приводить до розщеплення полос, відповідних виродженим валентному  $\nu_3$  і деформаційному  $\nu_4$  коливанням, та зняття заборони з повносиметричного валентного коливання  $\nu_1$ .

По величині розщеплення  $\Delta\nu_3$  (в ІЧ-спектрах поглинання сполук: а –  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ , б –  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot\text{H}_2\text{O}$  на рисунку 7 позначені «\*»,  $\Delta\nu_3 = 1520 - 1315 = 205 \text{ cm}^{-1}$ ) прийнято судити про ступінь ковалентності зв'язку центрального іона  $\text{Nd}^{3+}$  з атомами кисню нітрат-груп [21].

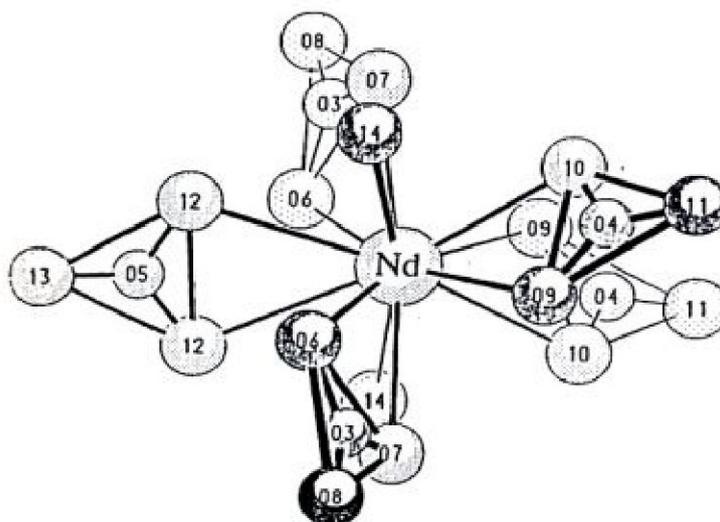


Рис. 2 – Координаційне оточення Nd у структурі  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ . (будова Ln-комплексу)

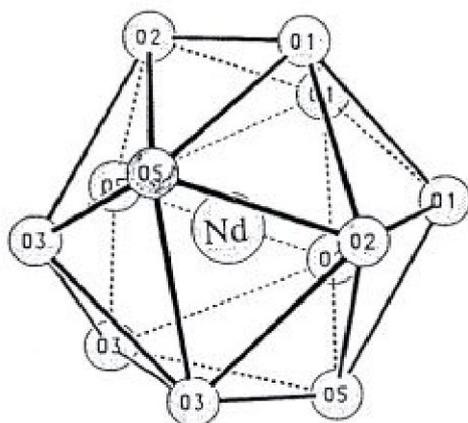


Рис. 3 – Координаційний поліедр Nd у структурі  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot\text{H}_2\text{O}$

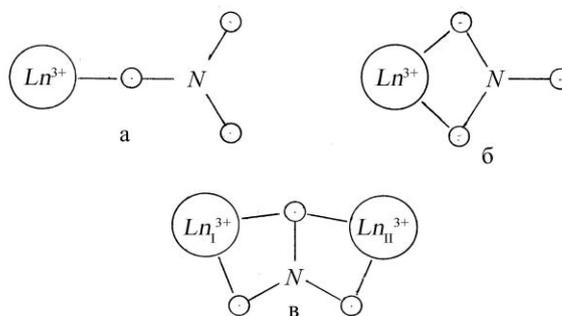


Рис. 4 – Три типи координації лантаноїдами нітрато-груп у структурах координаційних нітратів: а – моно дентатна, б – симетрична бідентатна, в – симетрична мостикова бідентатна.

По величині розщеплення  $\Delta\nu_3$  (в ІЧ-спектрах поглинання сполук: а –  $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ , б –  $K_3[Nd_2(NO_3)_9] \cdot H_2O$  на рисунку 7 позначені «\*»),  $\Delta\nu_3 = 1520 - 1315 = 205 \text{ см}^{-1}$ ) прийнято судити про ступінь ковалентності зв'язку центрального іона  $Nd^{3+}$  ( $Ln^{3+}$ ) з атомами кисню нітрат-груп [21].

Проведений аналіз свідчить, що у складі сполук містяться координовані нітрат-групи.

Специфіка плоских лігандів не дозволяє, виходячи тільки із аналізу фундаментальних частот, однозначно визначити тип їх координації.

Для розв'язку цього питання і було виконано рентгеноструктурне дослідження нових виявлених сполук [18] (рис. 2 – рис. 5).

У спектрах поглинання одержаних сполук спостерігаються полоси, що відповідають валентним, деформаційним, лібраційним коливанням молекул води, поява яких пов'язується з координацією молекул води. Таким чином, одержані дані дозволяють говорити про те, що в утворенні координаційної сфери  $Nd^{3+}$  ( $Ln^{3+}$ ) у подвійних нітратах разом з групами  $NO_3^-$  приймають участь і молекули води.

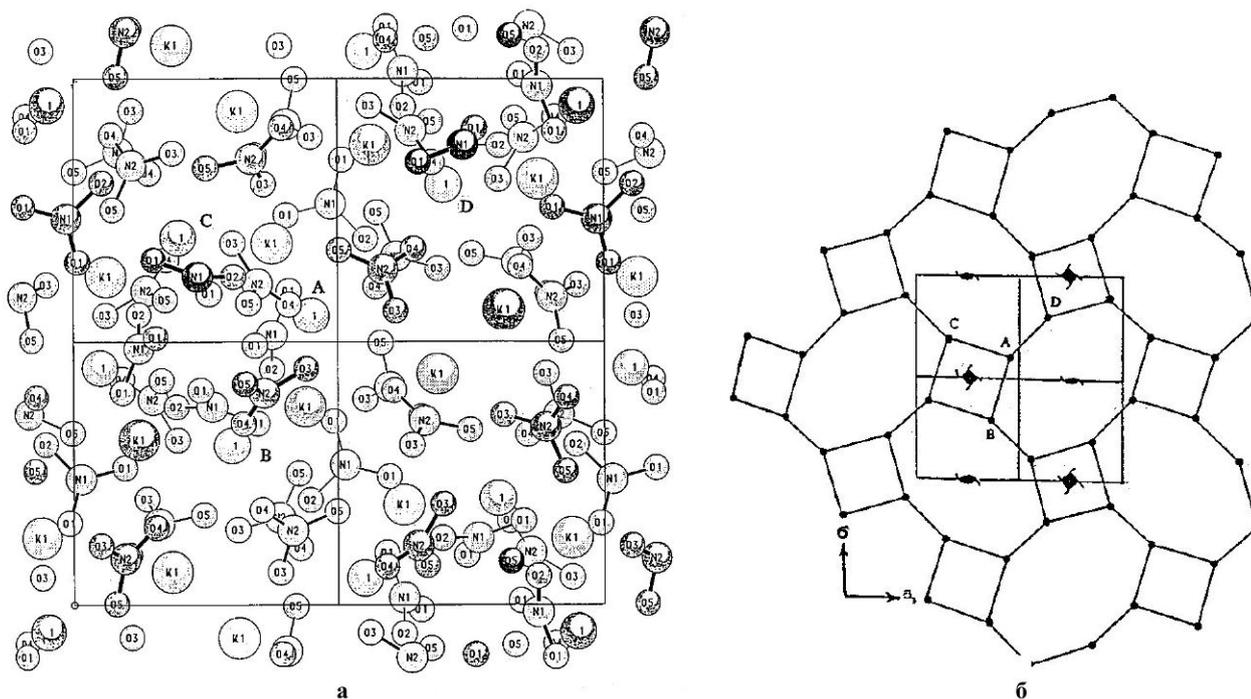


Рис. 5 – Проекція структури  $K_3[Nd_2(NO_3)_9] \cdot H_2O$  на: а – площину  $xy$  та б – схематичне її зображення.

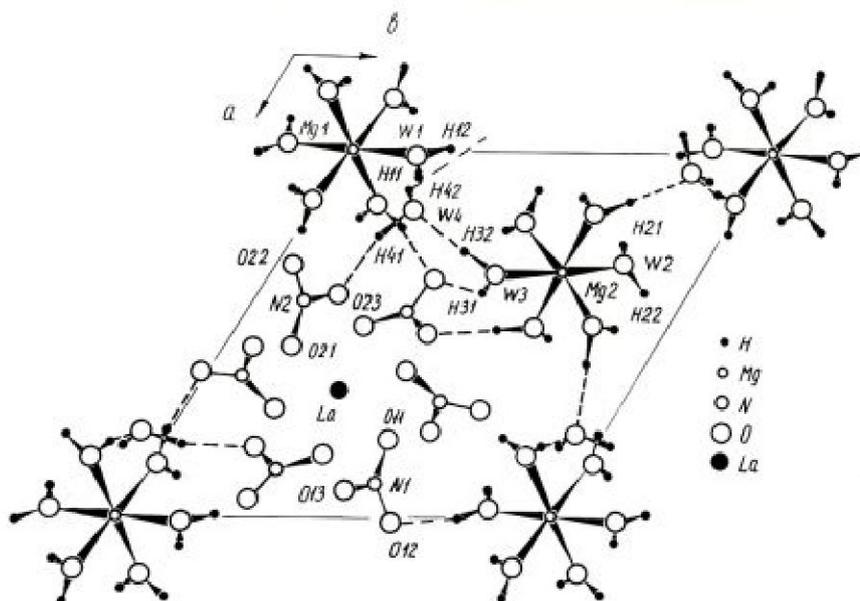


Рис. 6 – Структурний мотив кристалів  $[Mg(H_2O)_6]_3[Ln(NO_3)_6] \cdot 6H_2O$  ( $Ln - La - Sm$ ) у проекції на площину  $ab$

Виявлено, що схильність неодиму до утворення складних сполук з елементами ПА підгрупи у розчинах нітратів набагато нижча, ніж з лужними металами. Більші заряди і відносна схильність до комплексоутворення іонів  $Me^{2+}$ , високі значення енергії Гіббса гідратації цих катіонів і зміни ентропії води в процесі гідратації, а також перевага для них ефектів упорядкування структури води обумовлюють і інший тип будови їх подвійних сполук порівняно з комплексними нітратами  $Ln^{3+}$ , що містять іони одновалентних лужних металів. На це вказують структурні дослідження [22]  $[Mg(H_2O)_6]_3[Ln(NO_3)_6]_2 \cdot 6H_2O$  (рис. 6). Як і у водних розчинах, в таких сполуках магній оточений

шістьма молекулами води. У структурі тригональних сполук комплекси  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$  і  $[Ln(NO_3)_6]^{3-}$  зв'язані водневими зв'язками. Широкий температурний інтервал виділення у тверду фазу гідратованих таких сполук указує на велику стійкість аквакомплексу магнію. Це не випадково,  $Mg^{2+}$  за багатьма параметрами дуже відрізняється від інших елементів ПА групи. Він має невеликий іонний радіус і відповідно малий атомний об'єм й найбільш високу гідратаційну здатність.

А у досліджуваних водно-сольових системах нітратів кальцію, стронцію, барію в температурному діапазоні існування розчинів нових твердих фаз не утворюється [17], системи евтонічного типу.

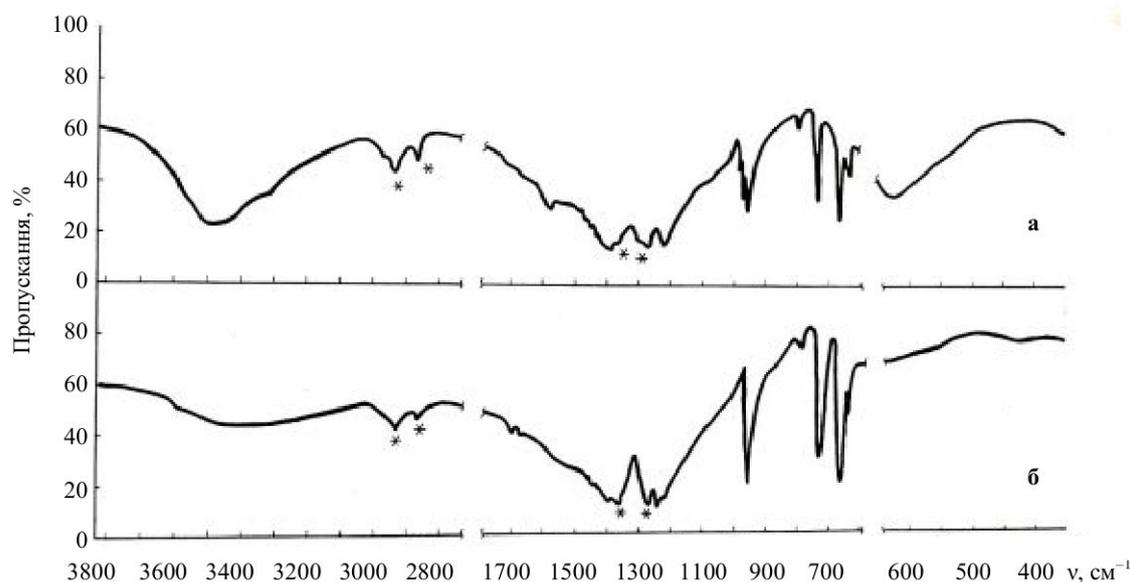


Рис. 7 – ІЧ-спектри поглинання сполук: а –  $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ , б –  $K_3[Nd_2(NO_3)_9] \cdot H_2O$ .

Таблиця 4 – Рентгенографічні дані продуктів розкладання калієвих координаційних нітратів неодиму (960 °С)

$K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$						$K_3[Nd_2(NO_3)_9] \cdot H_2O$					
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
6,88	40	2,744	98	2,006	8	1,757	7	3,32	20	1,787	1
3,46	100	2,666	5	1,956	7	1,724	8	3,22	2	1,772	1
3,35	5	2,574	6	1,937	6	1,708	20	3,00	70	1,713	45
3,31	23	2,546	12	1,914	13	1,684	5	2,905	100	1,659	4
3,10	6	2,472	5	1,899	10	1,658	6	2,225	37	1,614	21
3,00	97	2,329	30	1,884	6	1,609	15	2,063	1	1,599	13
2,902	60	2,300	50	1,868	14	1,596	10	1,996	1	1,498	16
2,864	6	2,259	27	1,844	10	1,542	5	1,916	20	1,451	8
2,781	50	2,224	28	1,795	12	–	–	1,858	1	1,366	6
2,769	95	2,179	35	1,771	12	–	–	–	–	–	–

Примітка: d, Å – міжплощинні відстані; I/I<sub>0</sub>, % – відносні інтенсивності рефлексів.

Дослідження термічної стійкості новоутворених фаз  $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ ,  $K_3[Nd_2(NO_3)_9] \cdot H_2O$  свідчить, що їх термограми мають дві ділянки стабілізації маси (крім вихідного стану), яким відповідає утворення безводних нітратів і продуктів термперетворення вище 900 °С. Обезводнення зразків ступінчате, першо-

го – з частковим плавленням у кристалізаційній воді. Характер дегідратації першої фази допускає присутність води у внутрішній сфері комплексної сполуки, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного дослідження і методами ІЧ-спектроскопії. Подальше її нагрівання (219 °С) приводить до поліморфного

перетворення. Плавлення зразків відбувається відповідно при 314 °С і 347 °С. Послідує підвищення температури клікає інтенсивне розкладання розплавів з виділенням оксидів азоту і безперервну зміну складу досліджуваних зразків. Склад продуктів термолізу 960 °С (табл. 4) залежить від складу вихідних координаційних нітратів і ступеня летючості оксиду калію. У продуктах розкладання  $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$  по кривій ТГ зафіксована втрата маси, що відповідає утворенню диоксонеодимату калію. Рентгенограма продукту містить як лінії  $KNdO_2$ , так і лінії невеликої кількості А-форми оксиду неодиму.

У продуктах розкладання  $K_3[Nd_2(NO_3)_9] \cdot H_2O$  знайдено тільки А-форму  $Nd_2O_3$ .

У вивчених водно-сольових системах нітратних прекурсорів механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні  $Ln^{3+}$  на  $NO_3^-$ -групи. Ступінь повноти заміщення залежить від природи  $Ln^{3+}$ , впливу на ці процеси розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних одно-, двозарядних катіонів лужних, лужноземельних металів, характеру теплового руху структурних компонентів, властивостей електронно-донорних атомів кисню і просторової будови  $NO_3^-$ -лігандів, концентрації аніонів, кількості розчинника. Виявлено значний вплив на ці процеси теплового фактора та їх стадійність. Наявність певних значень температури початку виділення у тверду фазу комплексних сполук вказує на існування енергетичного бар'єру та необхідність надання системі деякої додаткової енергії для можливості здійснення таких перетворень.

У роботі [14] встановлені відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, Y, а також серед РЗЕ всередині першої підгрупи.

При утворенні нітратних комплексів значною мірою виконуються вимоги симетрії, і планарний малий розмірами ліганд  $NO_3^-$  є «зручним» для утворення високосиметричного оточення іонів  $Ln^{3+}$ .

Основу структури сполук складають рідкісноземельні координаційні поліедри, що так чи інакше зв'язані у просторі [18]. Вода відіграє важливу роль, координаційно насичуючи іони-комплексоутворювачі і забезпечуючи додаткові контакти між комплексами у структурі за рахунок водневих зв'язків.

Для іонів  $Ln^{3+}$ -комплексоутворювачів встановлена схильність утворювати обмежену кількість видів координаційних поліедрів, три типи координації  $NO_3^-$ -лігандів. Координаційні числа  $Nd^{3+}$  ( $Ln^{3+}$  церієвої підгрупи) у калієвих сполуках 12.

Виявлено вплив природи  $Me^+$ ,  $Mg^{2+}$  на форму координаційних поліедрів, спосіб упаковки комплексів у просторову будову, властивості сполук.

Виходячи із симетричних уявлень про будову калієвих координаційних сполук, можна прогнозувати властивості, які вони можуть виявляти, і пропонувати фізичні експрес-методи для їх виявлення та ідентифікації у ході перероблення (табл. 5).

Магнієві комплексні нітрати Ln являються центросиметричними і виявляють лише подвійне променезаломлення.

У публікації наводяться відомості про особливості внутрішньої організації новоутворень – координаційних нітратів РЗЕ для можливості поєднання і спрямування сучасних наукових, технологічних, технічних зусиль на розв'язання нагальних завдань по формуванню досконалих багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів зі змішаною електронною та кисневою провідністю, швидким іонним транспортом для систем взаємного перетворення різних форм енергії, кисень-провідних матеріалів при конверсії природного газу, паливних елементів, багатьох каталітичних і магнітних систем, кисневих мембран, високотемпературних електродів, нагрівальних елементів, у газових сенсорах та інших.

На перспективність використання такого виду прекурсорів указують існування достатньо представницького сегменту (цілого класу) координаційних РЗЕ-вмісних нітратних сполук лужних металів [14] і магнію, виявлення серед них ізотипних за складом і структурою груп сполук відповідних представників ряду лантанодів, ряду лужних металів, прояв комплексу цінних у технологічному відношенні притаманних їм властивостей:

- висока розчинність і сумісність з більшістю компонентів;
- достатньо широкий температурний діапазон існування комплексних нітратів;
- конгруентний характер перетворень більшості сполук  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Mg^{2+}$  як у розчинах так і в розплавленому стані;
- виявлення високої активності їх реагуючими частинками (у малозакристалізованому стані), одержаних термолізом розчинника [12], до того ж нанорозмірів та однорідними за величиною й морфологією;
- існування широкого спектру способів, методів, технічних засобів для активації таких процесів.

Слід звернути увагу і на те, що нині більшого поширення набувають комбіновані способи перетворення зі спеціальними вимогами і швидкопротікаючі синтези з комбінованими способами активації систем і масовим виробництвом.

Таблиця 5 – Виникнення п'єзо-, піро- та сегнетоелектрики, подвійного заломлення, обертання площини поляризації і наявність особливої полярної (біполярної) осі в ацентричних кристалах калієвих координаційних нітратів РЗЕ залежно від їх видів симетрії

Сполуки	Сингонія	Точкова група	Просторова група	Властивості	Температурний інтервал утворення, °С	Характер розчинності
$Me_3[Ln_2(NO_3)_9]$ Me – K, Rb, $NH_4^+$ Ln – La – Sm	кубіч.	432	$P4_32$	$\updownarrow$ $\curvearrowright$	50 – 100	конгр.
$K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ , Ln – La – Sm	ромбіч.	mm2	Fdd2	$\updownarrow$ $\oplus$ $\ominus$	50	інконгр.
$K[Ln(NO_3)_4(H_2O)_2]$ , Ln – Y, Gd – Lu	ромбіч.	mm2	$P2_1cn$	$\updownarrow$ $\oplus$ $\ominus$	50 – 100	конгр.

Проведені багатопланові дослідження з використанням комплексу вказаних методів дозволили визначити тенденції сумісної поведінки структурних компонентів у системі нітратних прекурсорів РЗЕ й елементів ІА, ІІА груп періодичної системи, гетерогенні рівноваги, особливості фазоутворення, фактори впливу та їх визначальність, низку фізико-хімічних властивостей виявлених нових проміжних фаз.

Систематизовані відомості про їх атомно-кристалічну будову мають як наукову, так і прикладну цінність. Вони дозволяють з'ясувати механізми, кінетику перетворень структурних компонентів в аналогічних технологічних об'єктах, дають можливість перенести одержану систему знань у площину регламенту керованого синтезу новітніх схем одержання оксидних РЗЕ-вмісних багатофункціональних матеріалів зі структурою граната, перовскіта, їх модифікацій та інших типів з використанням методів «м'якої хімії».

### Висновки.

1. Комплексним вивченням багатокомпонентної водно-сольової системи  $KNO_3 - Mg(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  підтверджено, що неодим відноситься до найактивніших комплексоутворювачів із природного ряду лантанодів, а його комплексоутворююча здатність у водних розчинах нітратів знаходиться у великій залежності як від природи самого центрального атома Ln, так і природи катіонів лужних, лужноземельних металів, температурного, концентраційного факторів. Простежуються відмінності у характері взаємодії складових системи; у стабільності, особливостях і закономірностях перебігу перетворень; у властивостях утворюваних сполук.

2. Вивчено природу хімічного зв'язку, механізми утворення координаційних нітратів неодиму (лантанодів церієвої підгрупи) з калієм, магнієм, особливості їх атомно-кристалічної будови, низки притаманних їм властивостей, що можуть бути використані для їх виявлення й ідентифікації.

3. Одержані нові дані становлять основу для:

– обґрунтування перебігу підготовчих процесів і використання координаційних нітратів  $Ln^{3+}$  як прекурсорів у низькотемпературних синтезах РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів різного призначення з відтворювальними властивостями;

– з'ясування природи іонно-обмінних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах у різних агрегатних станах у ході їх термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; факторів впливу; можливих способів керування;

– пошуку способів збільшення активності Ln-форм.

### Список літератури

1. Ramesha K., Smolyaninova V. N., Gopalakrishnan J., Greene R. L. *Novel Ferromagnetic Manganites Exhibiting Negative Giant Magnetoresistance*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1436 – 1439.
2. Дрючко О. Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Буякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63.
3. Boix T., Sapiña F., El-Fadli Z., Martinez E., Beltrán A. *Electronic Properties of Mixed Valence Manganates: the Role of the Cationic Vacancies*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1569 – 1575.

4. Ng-Lee Y., Sapiña F., Martínez-Tamayo E., Folgado J.-V., Ibañez R., Beltrán D., Lloret F., Segura A. *Low-temperature synthesis, structure and magnetoresistance of submicrometric  $La_{1-x}K_xMnO_{3-\delta}$  perovskites*. J. Mater. Chem, 1997, Vol. 7 (9), pp. 1905 – 1909.
5. Kim J. H., Yoon C. S. *Domain switching characteristics and fabrication of periodically poled potassium niobate for second-harmonic generation*. Appl. Phys. Lett., 2002, Vol. 81, pp. 3332.
6. Zhang Q., Schmidt N., Lan J., Kimb W., Cao G. A facile method for the synthesis of the  $Li_{0.3}La_{0.57}TiO_3$  solid state electrolyte. Chem. Com., 2014, Vol. 50, pp. 5593 – 5596.
7. Chu W-F., Thangadural V., Weppner W. *Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise*. Ionics, 2006, No. 12, pp. 1 – 6.
8. Ramzy A., Thangadural V. *Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like. Solid Electrolytes*. A. Chem. Soc., 2010, Vol. 2, No. 2, pp. 385 – 390.
9. Jena H., Govindan K. V. Kuttu *Studies on the ionic transport and structural investigations of  $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$  perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site*. J. Mater. Sci., 2005, Vol. 40, pp. 4737 – 4748.
10. Зверева И. А. Механизм образования перовскитоподобного слоистого оксида  $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$  / [И. А. Зверева, А. М. Санкович, А. Б. Миссюль и др.] // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 2. – С. 261 – 269.
11. Родионов И. А. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов  $ALnTiO_4$  (A = Na, Li, H) / И. А. Родионов, О. И. Силоков, И. А. Зверева // Журнал общей химии. – 2012. – № 4. – С. 548 – 551.
12. Кудренко Е. О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термоллиза растворителя / Е. О. Кудренко, И. М. Шмытько, Г. К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 924 – 930.
13. Ok K.-M., Kim K.-L., Kim T. W., Kim D. H., Hee-Dae Park, Y.-M. Sung, Park H.-Ch., Yoon S.-Y. *Preparation and characterization of  $La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$  electrolyte using glycine-nitrate process*. Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2013, Vol. 23, No. 1, pp. 37 – 43.
14. Storozhenko D. O., Dryuchko O. G., Bunyakina N. V., Ivanitska I. O. *Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation*. Innovations in Corrosion and Materials Science, 2015, Vol. 5, Iss. 2, pp. 80 – 84.
15. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Филалов. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
16. Горощенко Я. Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я. Г. Горощенко. – К.: Наукова думка, 1978. – 490 с.
17. Дрючко О. Г. Особливості перетворень у РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскитоподібних оксидних матеріалів / [О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ «ХП». – 2016. – № 22 (1194). – С. 63 – 71.
18. Вигдорчик А. Г. Низкотемпературное рентгеноструктурное исследование калий-неодимовых нитратов  $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$  и  $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$  / [А. Г. Вигдорчик, Ю. А. Малиновский, А. Г. Дрючко и др.] // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – Вып. 4. – С. 882 – 888.
19. Дрючко О. Г. Хімічна взаємодія і фазоутворення у нітратних водно-солевих системах рідкоземельних елементів і літію / [О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 52 (1094). – С. 29 – 35.
20. Стороженко Д. О. Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатах, нітратних, хлоридних водно-солевих системах неодиму і лужних металів / [Д. О. Стороженко, О. Г. Дрючко, Н. В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – С. 121 – 126.
21. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – С. 129 – 135.
22. Anderson M. R., Jenkin G. T., White J. W. *A neutron diffraction study of lanthanum magnesium nitrate*. Acta crystallogr, 1977, Vol. 33, No 12, pp. 3933 – 3936.

#### References (transliterated)

1. Ramesha K., Smolyaninova V. N., Gopalakrishnan J., Greene R. L. *Novel Ferromagnetic Manganites Exhibiting Negative Giant Magnetoresistance*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1436 – 1439.
2. Dryuchko A. G., Storozhenko D. O., Bunyakina N. V., Ivanitskaia I. O. *Fizyko-khimichni aspekty vykorystannya RZEmisnykh nitratnykh system pry syntezi konstruksiyonoy i funktsional'noyi keramiky [Physical and chemical aspects of REE-containing nitratnih systems in the synthesis of structural and functional ceramics]*. Zb. naukovykh prats VAT “UkrNDIV imeni A. S. Berezhnoho” [Bulliten of the scientific works of JSC “UkrNDIV named A. S. Berezhnoy”]. Kharkov, “Karavela” Publ., 2010, No. 110, pp. 58 – 63.
3. Boix T., Sapiña F., El-Fadli Z., Martinez E., Beltrán A. *Electronic Properties of Mixed Valence Manganates: the Role of the Cationic Vacancies*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1569 – 1575.
4. Ng-Lee Y., Sapiña F., Martínez-Tamayo E., Folgado J.-V., Ibañez R., Beltrán D., Lloret F., Segura A. *Low-temperature synthesis, structure and magnetoresistance of submicrometric  $La_{1-x}K_xMnO_{3-\delta}$  perovskites*. J. Mater. Chem, 1997, Vol. 7 (9), pp. 1905 – 1909.
5. Kim J. H., Yoon C. S. *Domain switching characteristics and fabrication of periodically poled potassium niobate for second-harmonic generation*. Appl. Phys. Lett., 2002, Vol. 81, pp. 3332.
6. Zhang Q., Schmidt N., Lan J., Kimb W., Cao G. A facile method for the synthesis of the  $Li_{0.3}La_{0.57}TiO_3$  solid state electrolyte. Chem. Com., 2014, Vol. 50, pp. 5593 – 5596.
7. Chu W-F., Thangadural V., Weppner W. *Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise*. Ionics, 2006, No. 12, pp. 1 – 6.
8. Ramzy A., Thangadural V. *Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like. Solid Electrolytes*. A. Chem. Soc., 2010, Vol. 2, No. 2, pp. 385 – 390.
9. Jena H., Govindan K. V. Kuttu *Studies on the ionic transport and structural investigations of  $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$  perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site*. J. Mater. Sci., 2005, Vol. 40, pp. 4737 – 4748.
10. Zvereva I. A., Sankovich A. M., Missyul A. B., Ugolkov V. L. *Mechanism of formation of perovskitopodobny layered  $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$  oxide [The mechanism of formation of the layered perovskite oxide  $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ]*. Physics and chemistry of glass. 2010, Vol. 36, No. 2, pp. 261 – 269.
11. Rodionov I. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. *Research of photocatalytic activity of layered  $ALnTiO_4$  oxides (A = Na, Li, H) [Study of photocatalytic activity of the layered oxides  $ALnTiO_4$  (A = Na, Li, H)]*. Journal of General chemistry, 2012, No. 4, pp. 548 – 551.
12. Kudrenko E. O., Shmyt'ko Y. M., Strukova H. K. *Structure of pre-cursors of complex oxides of rare-earth elements prepared by solvent*. Physics of the Solid State, 2008, Vol. 50, No. 5, pp. 966 – 971.

13. Ok K.-M. , Kim K.-L. , Kim T. W., Kim D. H., Hee-Dae Park, Y.-M. Sung, Park H.-Ch., Yoon S.-Y. *Preparation and characterization of  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$  electrolyte using glycine-nitrate process*. Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2013, Vol. 23, No. 1, pp. 37 – 43.
14. Storozhenko D. O., Dryuchko O. G., Bunyakina N. V., Ivanitska I. O. *Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation*. Innovations in Corrosion and Materials Science, 2015, Vol. 5, Iss. 2, pp. 80 – 84.
15. Anosov V. Ya., Ozerova M. Y., Fyalkov Yu. Ya. *Osnovy fizyko-khymycheskoho analiza [Basis of the physical chemistry analysis]*. Moscow, Nauka Publ., 1976. – 503 p.
16. Horoshchenko Ya. H. *Fyzyko-khymycheskyi analiz homohennykh y heterohennykh system [Physical chemistry analysis of the homogeneous and heterogeneous systems]*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1978. – 490 p.
17. Driuchko O. G., Storozhenko D. O., Buniakina N. V., Korobko B. O., Ivanitckaia I. O., Pashchenko A. M. *Osoblyvosti peretvoren' v RZE-vmisnykh systemakh nitratnykh prekursoriv u pidhotovchykh protsesakh formuvannya perovskitopodobnykh oksydykh materialiv [Peculiarities of transformation REE-containing systems of nitrate precursors in the preparatory process of formation perovskite-like of oxide materials]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of national technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2016, No. 22 (1194), pp. 63 – 71.
18. Vigdorshchik A. G. Malinovsky Yu. A., Dryuchko A. G. Verin I. A. *Low-temperature x-ray diffraction study of potassium-neodymium nitrate  $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$  and  $K_2[Nd(NO_3)_3(H_2O)_2]$* . Soviet physics. Crystallography. 1992, Vol. 37, No. 4, pp. 466 – 469.
19. Driuchko O. G., Storozhenko D. O., Buniakina N. V., Ivanitckaia I. O. *Khimichna vzayemodiya i fazoutvorenniya u nitratnykh vodno-sol'ovykh systemakh ridkozemel'nykh elementiv i litiyu [Chemical interaction and Fazotron nitrate in water-salt systems of rare earth elements and lithium]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of national technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2015, No. 52 (1094), pp. 29 – 35.
20. Storozhenko D. O., Driuchko O. G., Buniakina N. V., Ivanitckaia I. O. *Khimichna vzayemodiya y fazoutvorenniya u sul'fatakh, nitratnykh, khloridnykh vodno-sol'ovykh systemakh neodymu i luzhnykh metaliv [Chemical interaction and Fazotron in sulfate, nitrate, chloride water-salt systems of neodymium and alkaline metals]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of national technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2013, No. 57 (1030), pp. 121 – 126.
21. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York-London: John Wiley & Sons Inc., 1963. 324 p.
22. Anderson M. R., Jenkin G. T., White J. W. *A neutron diffraction study of lanthanum magnesium nitrate*. Acta crystallogr, 1977, Vol. 33, No. 12, pp. 3933 – 3936.

Надійшла (received) 17.07.17

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна, І. О. Іваницька** // Вісник НТУ «ХПІ». – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – 2017. – № 48 (1269). – С. 34 – 46. – Бібліогр.: 22 назв. – ISSN 2079-0821.

**Химические превращения и свойства промежуточных фаз в многокомпонентных РЗЭ-содержащих системах нитратных прекурсоров в ходе обработки с тепловой активацией / А. Г. Дрючко, Д. А. Стороженко, Н. В. Буныкина, И. А. Иваницкая** // Вісник НТУ «ХПІ». – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – 2017. – № 48 (1269). – С. 34 – 46. – Бібліогр.: 22 назв. – ISSN 2079-0821.

**Chemical transformations and properties of intermediate phases in multi-component REE-containing systems of nitrate precursors during processing with heat activation / O. G. Driuchko, D. O. Storozhenko, N. V. Buniakina, I. O. Ivanitckaia** // Visnyk NTU "KhPI". – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – 2017. – № 48 (1269). – P. 34 – 46. – Bibliogr.: 22 names. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Дрючко Олександр Григорович** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Дрючко Олександр Григорьевич** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Dryuchko Alexander Grigorevich** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Стороженко Дмитро Олексійович** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Стороженко Дмитрій Алексеевич** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, заведующий кафедрой химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Storozhenko Dmitry Alekseevich** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Head of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Буныкіна Наталія Володимирівна** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Буныкина Наталья Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Vunyakina Natalia Vladimirovna** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Іваницька Ірина Олександрівна** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, декан гуманітарного факультету, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Иваницкая Ирина Александровна** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, декан гуманитарного факультета, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

**Ivanitskaia Iryna Oleksandrivna** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Dean of the Faculty of Humanities, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

УДК 661.842:666.3

**С. П. КРИВІЛЬОВА**

## КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ І $ZrO_2$ , ПРИЗНАЧЕНІ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В НАПРУЖЕНИХ ЧАСТИНАХ СКЕЛЕТУ

У статті розглянута можливість отримання композиційних матеріалів біомедичного призначення на основі гідроксилапатиту, які для підвищення тріщиностійкості і міцності армовані нанокристалічними частками  $ZrO_2$ , частково стабілізованого 3 мол. %  $Y_2O_3$  або  $MgO$ . Визначені оптимальні співвідношення вихідних компонентів і режими термообробки композиційних матеріалів, які мають в 2 – 3 рази більш високий рівень тріщиностійкості у порівнянні з тріщиностійкістю неармованих матричних матеріалів. Визначено, що композиційні матеріали, які можуть бути отримані термообробкою (при 1150 – 1300 °C) сумішей попередньо синтезованого нанодисперсного  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  і нанокристалічного  $ZrO_2$  тетрагональної модифікації, характеризуються біологічною сумісністю з кістковою тканиною (за рахунок вмісту  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) і інертністю по відношенню до рідинних середовищ організму (за рахунок вмісту  $ZrO_2$ ).

**Ключові слова:** композиційний матеріал, гідроксилапатит, діоксид цирконію, тетрагональна модифікація, рентгенофазовий аналіз, електронна мікроскопія, біосумісність.

В статье рассмотрена возможность получения композиционных материалов биомедицинского назначения на основе гидроксилатаптита, которые для повышения трещиностойкости и прочности армированы нанокристаллическими частицами  $ZrO_2$ , частично стабилизированного 3 мол. %  $Y_2O_3$  или  $MgO$ . Определены оптимальные соотношения исходных компонентов и режимы термообработки композиционных материалов, которые имеют в 2 – 3 раза более высокий уровень трещиностойкости по сравнению с трещиностойкостью неармированных матричных материалов. Определено, что композиционные материалы, которые могут быть получены термообработкой (при 1150 – 1300 °C) смесей предварительно синтезированного нанодисперсного  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  и нанокристаллического  $ZrO_2$  тетрагональной модификации, характеризуются биологической совместимостью с костной тканью (за счет содержания  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) и инертностью по отношению к жидкостным средам организма (за счет содержания  $ZrO_2$ ).

**Ключевые слова:** композиционный материал, гидроксилатапатит, диоксид циркония, тетрагональная модификация, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, биологическая совместимость.

© С. П. Кривільова, 2017