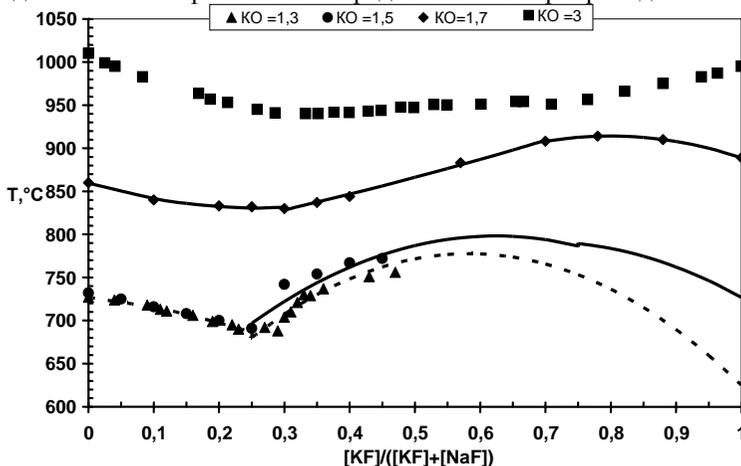


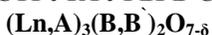
Для измерения температуры плавления использовали метод термического анализа, в некоторых случаях температуру ликвидуса определяли из эксперимента по определению электропроводности.



Кривые ликвидуса с криолитовым отношением 1,3-1,7 имеют форму с одним минимумом и одним максимумом. Значения температур плавления расплавов с КО 1,3 и 1,5 в области концентраций KF 0,25-0,3 очень близки. Для состава с КО=1,7 минимум на кривой более размыт. Для того, чтоб представить экспериментальные данные в аналитической форме, концентрационный интервал был разбит на несколько частей. Для каждой части было составлено эмпирическое уравнение.

В четверной системе NaF-KF-AlF₃-CaF₂ форма кривой ликвидуса зависит от концентрации NaF в расплаве.

НЕКОТОРЫЕ КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ



Томила А.В., Колесниченко Е.В., Чупахина Т.И.

Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

Сложные оксиды тетрагональной структурой типа Раддлесдена-Поппера, описываемые общей формулой $(\text{Ln}, \text{A})_3(\text{B}, \text{B}')_2\text{O}_{7-8}$, где Ln – редкоземельный, А – щелочноземельный элемент, В и В' – переходные металлы, обладают комплексом интересных физико-химических свойств. Элементарная ячейка такого оксида состоит из перовскитового

блока, разделенного слоем со структурой типа каменной соли, пространственная группа $I4/mmm$. Исследование соединений с эквивалентным соотношением двух катионов в позиции В интересно с точки зрения взаимного влияния различных магнитных и проводящих подрешеток а также же влияния на свойства эффекта разбавления магнитной составляющей диамагнитным катионом.

Однако, синтез таких структур сопряжен с рядом размерных и зарядовых ограничений. При синтезе фаз Раддлсдена-Поппера, содержащих в позиции В двухвалентный катион с устойчивой степенью окисления +2, возможно лишь частичное замещение более окисленного катиона. Нами получены сложные оксиды $Sr_3Fe_{2-x}Zn_xO_{6+\delta}$, где $x=0,1-0,65$ соответственно. При замещении Fe на Zn степень окисления железа повышается. Поскольку катионы цинка стабильно двухвалентны, для сохранения электронейтральности $Sr_3Fe_{2-x}Zn_xO_{6+\delta}$, часть атомов железа должна иметь формальную степень окисления +4, а часть – +3. Аналогичная ситуация имеет наблюдается при замещении Co на Cu. Однофазные образцы $Sr_3Co_{2-x}Cu_xO_{6+\delta}$ удалось получить при $0,5 \leq x \leq 0,75$.

Были также синтезированы соединения с эквивалентным замещением в позиции В, такие как $Sr_3ScCoO_{6+\delta}$, $Sr_3ScMnO_{6,5}$. В этих оксидах один из В-катионов (Sc) имеет степень окисления +3, степень окисления Mn и Co - +4, то есть, суммарное повышение степени В-катиона стабилизирует искомую структуру. Также нами впервые показано, что замещение части Sr на РЗЭ изменяет направление процесса кристаллизации. Например, оксиды Sr_3MnCuO_6 , Sr_3MnNiO_6 , Sr_3MnCoO_6 , Sr_3CuTiO_6 , имеющие модификацию типа Раддлсдена-Поппера, не существуют. Невозможность получения таких оксидов связана, по-видимому, с устойчивостью окислительного состояния входящих в их состав металлов при высоких температурах (Mn(IV), Ni(II), Co(II)) и низкой суммарной степенью окисления катионов. Однако, повышая среднюю степень окисления катионов, за счет частичного замещения стронция на редкоземельный элемент, можно стабилизировать тетрагональную структуру оксидов и их кристаллизации в фазу типа Раддлсдена-Поппера. В литературе описан сложный оксид $LaSr_2CuTiO_{6,5}$, нами синтезированы $Pr_{1,5}Sr_{1,5}CuMnO_{7-\delta}$, $Nd_{1,5}Sr_{1,5}CuMnO_{7-\delta}$, $LaSr_2CoMnO_{6,6}$. Анализ литературных данных и составов синтезированных нами соединений показал, что средняя степень окисления всех катионов в искомым оксидах не должна быть ниже +2,4. В этом случае структура $I4/mmm$ устойчива и кристаллизация оксидов идет в фазу типа Раддлсдена-Поппера.

1. Sarjeant G.M., Greenwood KB, Poeppelmeier K.R., Zhang H, Salvador P.A., Mason T.O., Marks L.D. Synthesis and structure of $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$: A new oxygen-deficient Ruddlesden-Popper phase. //Chem. Mater. 1996. V.8. №12. P. 2792 - 2798

ИЗОМОРФИЗМ СМЕШАННОВАЛЕНТНОЙ И ГОМОВАЛЕНТНОЙ ФОРМ ТЕТРАЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА КОБАЛЬТА

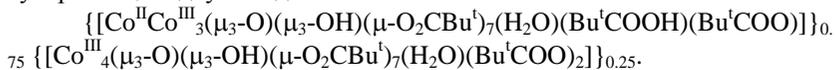
Фишер А.И., Кузнецов В.А., Беляев А.Н., Симанова С.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
andreasfischer@mail.ru

Карбоксилаты кобальта обладают исключительной каталитической активностью в процессах жидкофазного окисления углеводов. Выявление закономерностей формирования и реакционной способности комплексов кобальта имеет важное практическое значение для установления возможного механизма их каталитического действия и целенаправленного создания на их основе новых каталитических систем.

В настоящей работе представлены данные рентгеноструктурного анализа нового пивалата кобальта, представляющего собой суперпозицию двух соединений в соотношении 3:1:



Комплекс кристаллизуются в ромбической сингонии, пр. гр. *Pbca*, $a = 20.4819(12) \text{ \AA}$, $b = 20.0128(11) \text{ \AA}$, $c = 28.8277(17) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $R = 6.62 \%$.