

О. Г. ДРЮЧКО, Д. О. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, Б. О. КОРОБКО

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ОХАРАКТЕРИЗУВАННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ НІТРАТІВ РЗЕ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ – ПРЕКУРСОРІВ ОКСИДНИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Комплексним системним дослідженням взаємодії структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи – прекурсорів сучасних багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів на їх основі – встановлено утворення цілого класу лужних координаційних нітратів лантаноїдів. Всі вони синтезовані в монокристалічному виді. Їхній склад, атомно-кристалічну будову, форми координаційних поліедрів Ln, типи координації лігандів, ряд їхніх властивостей досліджено з використанням комплексу фізико-хімічних методів: хімічним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, кристалооптичним, термографічним, ГДГ лазерного випромінювання. З'ясовані об'єктивні кристалохімічні закономірності будови цього типу сполук поглиблюють розуміння про: хімічні і фізичні властивості Ln, їх комплексують здатність; можливість утворення й існування в аналогічних системах асоційованих нових фаз і їх стійкість; вплив природи лантаноїдів і лужних металів на структуру комплексних аніонів і сполук у цілому; індивідуальність Ln комплексів; існування ізотипних за складом і структурою груп сполук за природними рядами лантаноїдів і лужних металів; роль NO₃⁻-груп в стереохімії цього класу нітратів; роль води у формуванні найближчого оточення іонів Ln³⁺-комплексують агенти. Одержані дані є основою для виявлення, ідентифікації, контролю утворюваних фаз, визначення елементного складу і вмісту проб, проведення аналізу і порівняння фазового стану об'єктів у підготовчих стадіях перероблення в інноваційних технологіях з використанням нітратних попередників елементів різної електронної структури і різними комбінованими способами їх активації, встановлення технологічно-функціональних залежностей, керованого модифікування властивостей продуктів синтезу. На перспективність використання такого виду прекурсорів вказують існування достатньо представницького класу (понад 70) комплексних нітратів лантаноїдів, виявлення серед них ізотипних за складом і структурою груп сполук представників Y, La – Lu; Li – Cs, прояв комплексу цінних у технологічному відношенні притаманних їм властивостей.

Ключові слова: лужні координаційні нітрати лантаноїдів, кристалічна будова сполук, рентгенографічні дані, ІЧ-спектри поглинання, умови утворення, властивості.

А. Г. ДРЮЧКО, Д. А. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, Б. О. КОРОБКО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ НИТРАТОВ РЗЕ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Комплексным системным исследованием взаимодействия структурных компонентов в системах нитратов редкоземельных и ІА элементов периодической системы – прекурсором современных многокомпонентных оксидных полифункциональных материалов на их основе – установлено образование целого класса щелочных координационных нитратов лантаноидов. Все они синтезированы в монокристаллическом виде. Их состав, атомно-кристаллическое строение, формы координационных полиэдров Ln, типы координации лигандов, ряд их свойств изучены с использованием комплекса физико-химических методов: химическим, рентгенофазовым, рентгеноструктурным, ИК-спектроскопическим, кристаллооптическим, термографическим, ГВГ лазерного излучения. Выясненные объективные кристаллохимические закономерности строения этого типа соединений углубляют понимание о: химических и физических свойствах Ln, их комплексобразующей способности; возможности образования и существования в аналогичных системах ассоциированных новых фаз и их устойчивости; влиянии природы лантаноидов и щелочных металлов на структуру комплексных анионов и соединений в целом; индивидуальности Ln комплексов; существовании изотипных по составу и структуре групп соединений по природным рядам лантаноидов и щелочных металлов; роли NO₃⁻-групп в стереохимии этого класса нитратов; роли воды в формировании ближайшего окружения ионов Ln³⁺-комплексобразователей. Полученные данные являются основой для выявления, идентификации, контроля создаваемых фаз, определения элементного состава и содержания проб, проведения анализа и сравнения фазового состояния объектов в подготовительных стадиях переработки в инновационных технологиях с использованием нитратных предшественников элементов различной электронной структуры и различными комбинированными способами их активации, установления технологически-функциональных зависимостей, управляемой модификации свойств продуктов синтеза. На перспективность использования такого вида прекурсором указывают существование достаточно представительского класса (более 70) комплексных нитратов лантаноидов, выявление среди них изотипных по составу и структуре групп соединений представителей Y, La – Lu; Li – Cs, проявление комплекса ценных в технологическом отношении присутствующих у них свойств.

Ключевые слова: щелочные координационные нитраты лантаноидов, кристаллическое строение соединений, рентгенографические данные, ИК-спектры поглощения, условия образования, свойства.

O. G. DRYUCHKO, D.O. STOROZHENKO, N. V. BUNYAKINA, B. O. KOROBKO

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF COORDINATION NITRATES OF REE AND ALKALINE METALS – PRECURSORS OF OXIDE POLYFUNCTIONAL MATERIALS

Complex system research of the interaction of structural components in nitrate systems of rare-earth and ІА elements of the periodic system - precursors of modern multicomponent oxide polyfunctional materials on their basis - established the formation of a class of alkaline coordination nitrates of lanthanides. All of them are synthesized in monocrystalline form. Their composition, atomic-crystalline structure, forms of coordination polyhedra Ln, types of coordination of ligands, and a number of their properties were studied using a set of physico-chemical methods: chemical, X-ray diffraction, IR spectroscopy, crystallo-optical, thermographic, the generation of the second harmonic of laser radiation. Obtained objective crystallochemical laws of the structure of this type of compounds deepen the understanding of: the chemical and physical properties of Ln, their composing ability; the possibility of the formation and existence in associated systems of associated new phases and their stability; the influence of the nature of lanthanides and alkali metals on the structure of complex anions and compounds in general; Individuality of Ln complexes; the existence of isotypic composition and structure of the groups of compounds on the natural rows of lanthanides and alkali metals; the role of NO₃⁻-groups in stereochemistry of this class of nitrates; the role of water in the formation of the closest environment of Ln³⁺-ions-complexing agents. The obtained data are the basis for detection, identifying, controlling the formed phases, determining the elemental composition and content of the samples, conducting analysis and comparing the phase state of objects in the preparatory stages of processing in innovative technologies using nitrate precursors of elements of different electronic structures and various combinational methods of their activation, the establishment of technological and functional dependencies, the controlled modification of the properties of synthesis products. The prospect of using this kind of precursors is the existence of a rather representative class (more than 70) of complex nitrate lanthanides, revealing among them the isotypic composition and structure of the groups of compounds of the representatives of Y, La – Lu; Li – Cs, a manifestation of a complex of technologically valuable properties inherent to them.

Keywords: alkaline coordination nitrates of lanthanides, crystal structure of compounds, X-ray diffraction data, IR absorption spectra, formation conditions, properties.

© О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякина, Б. О. Коробко, 2018

Вступ. У роботі триває обговорення результатів комплексних досліджень, що проводяться авторами, спрямованих на вирішення фундаментальних завдань зі створення нових й удосконалення наявних технологій одержання досконалих однофазних оксидних матеріалів перехідних і рідкісноземельних елементів зі структурою перовскіта, граната із відтворюваними властивостями низькотемпературними методами «м'якої хімії» та з використанням нітратних прекурсорів. Ці сполуки є абсолютними лідерами як за масштабами їх використання, так і щодо уваги з боку дослідників [1–10]. Тому сучасне матеріалознавство на їх основі потребує технологічних регламентів простих за конфігурацією, малостадійних, енергоефективних, таких, що характеризуються масштабністю, з можливістю відтворення продуктів із заданими однорідністю, стабільністю, комплексом наперед заданих характеристик.

Існує багато методик синтезу вказаних оксидних багатокомпонентних матеріалів [2–12], заснованих на різних фізичних і хімічних принципах. Основними з них є:

- високотемпературний метод твердофазних хімічних реакцій;
- конденсаційні рідкофазні методи отримання нанорозмірних оксидних матеріалів засновані на:
 - різних варіантах змішування вихідних компонентів (хімічного осадження (співосадження); золь-гель; гідротермальний; комплексонатної гомогенізації; заміни розчинника); синтез під дією мікрохвильового випромінювання);
 - швидкому термічному розкладанні прекурсорів у розчині (розпилювальна сушка; швидкого розширення надкритичних флюїдних розчинів; криохімічний);
 - самозайманні (гліцин-нітратний; метод Пекіні; целюлозна (тканинна, паперова) технологія; піроліз полімерно-солевих плівок).

Вибір використання конкретного методу залежить від хімічної природи отримуваних сполук, розміру і морфологічних особливостей частинок продуктів синтезу, можливостей наявної лабораторної бази тощо. Ці методи використовують як незалежно один від одного, так і в комбінації.

Сьогодні підвищена увага до складних оксидів зі структурою дефектного перовскіта ((La,Li)TiO₃, (La_(2/3-x)Li_{3x}V_(4/3-2x)M₂O₆ (V – вакансія; M – Nb, Ta)) [3–5] і на основі граната Li₅La₃M₂O₁₂ (M – Nb, Ta) [6, 7] зумовлена особливістю А-дефіцитної кристалічної решітки: наявністю у базових структурах достатньої кількості вакансій, що забезпечують вільну міграцію носіїв заряду – іонів літію, і каналів провідності, за якими здійснюється іонне транспортування. Це дозволяє в межах однієї структури і близького хімічного складу змінювати властивості матеріалів від іонних провідників до ультрависокочастотних (НВЧ) діелектриків і сегнетоелектриків-напівпровідників [9]. Нині для запобігання літєвих втрат і відтворення монофазних зразків з регульованою упорядкованістю катіонів і вакансій у кристалографічних позиціях структур перовскітів розробляють низькоте-

мпературні методи «м'якої хімії» з використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем [10–12].

Відомі широкі можливості хімічного дизайну нових матеріалів на основі шаруватих перовскітоподібних сполук, засновані на різних реакціях іонного обміну в їх структурі, процесах інтеркаляції, топомічної конденсації [13]. Вказані реакції можуть бути використані для отримання багаточислових гомологів перовскітоподібних оксидів з менш стійких, метастабільних, структурних фрагментів та бути набором інструментів під час створення поліфункціональних матеріалів на їх основі. Отримані з їх допомогою нові речовини з шаруватою структурою зберігають структурні особливості своїх перовскітоподібних попередників. При цьому велика варіативність їх складу і структури пояснює широкий спектр функціональних властивостей, притаманний таким матеріалам, та можливість застосування як мультиферроїків, високотемпературних напівпровідників, суперіонних провідників, діелектричної кераміки, надпровідників, каталізаторів, люмінофорів тощо.

Претендує на увагу нещодавно розроблена групою авторів нова низькотемпературна (350 °C) технологічна схема [14] отримання порошкових чистих та легуваних лантанодвмісних складних оксидів (перовскітового і гранатового типу, як приклад, LaAlO₃) шляхом об'єднання твердотільної реакції метатезису (спонтанного обміну атомними / іонними складовими між реагентами після короткого періоду ініціювання (використання, наприклад, мікрохвильового випромінювання, механічної, теплової активації) або реакції зсуву та розплавленого нітрату лужного металу (чи суміші нітратів металів) як реакційного середовища. Запропонована двоетапна методологія є швидкою, простою і не передбачає використання будь-яких дорогих хімікатів. Це не потребує ні складного, ні дороговартісного обладнання, ні спеціальних запобіжних заходів. Наскільки нам відомо, це найнижча температура синтезу, яку коли-небудь повідомляли про однофазні перовскітові порошки. Метод також виявився корисним для одержання акцептор-легованих порошків, що мають гарні характеристики спікання, а отже, перспективи використання під час виготовлення електродів, киснево-провідних електролітів для твердих оксидних паливних елементів, які демонструють майже чисту провідність іонів кисню при малому парціальному тиску кисню і високим температурах, відмінну термічну і хімічну стійкість при стандартних умовах експлуатації; керамічних мембран для розділення кисню та часткового окиснення вуглеводнів, газових датчиків та інше.

Доведено, що флюїди розплавлених нітратів лужних металів, їх сумішей є ефективним реакційним середовищем для швидкого та низькотемпературного синтезу різних багатокомпонентних РЗЕ-вмісних оксидних фаз [15]. Цей факт можна пояснити утворенням високоактивних проміжних нітратних комплексів Ln і лужних металів (див. рис. 1) та, звичайно, через їх низькі значення температури плавлення (наприклад, NaNO₃ t_{пл.} = 303 °C), високу стійкість у широкому температурному інтервалі у розпла-

вленому рідкому стані (~ 550 °C) низьку вартість і високу розчинність у воді, що полегшує відновлення цільової фази за допомогою простого миття.

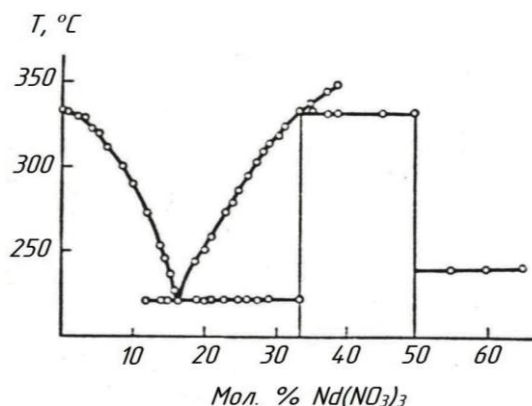


Рис. 1 – Комплексоутворення Nd(NO₃)₃ у розплаві KNO₃, [15]

Є дані з вивчення синтезу монокристалів безводних потрібних літєвих нітратів лантаноїдів відповідно типу Li₂[Ln(NO₃)₅] (Ln – La, Pr – Eu) [16] і з одиничними нітрат-іонами Li₃[Ln(NO₃)₅](NO₃) (Ln – Gd – Lu, Y) [17], отриманих шляхом розчинення вихідних попередньо зневоднених при 180 °C під вакуумом гідратованих нітратів РЗЕ в розплаві LiNO₃. Наводиться кристалохімічна характеристика їх представників, відповідно Li₂[Ln(NO₃)₅] (Ln – La, Pr, Eu) та Li₃Er(NO₃)₆, одержана дифракційними рентгенографічними методами.

Складні шаруваті перовскітоподібні оксиди, які відносяться до гомологічного ряду (A, Ln)_{n+1}Ti_nO_{3n+1}, де n – число наночарів перовскіта (відповідно, NaNdTiO₄ у своїй структурі містить один наночар перовскіта, Na₂Nd₂Ti₃O₁₀ – три), – фаз Раддлєсдена-Поппера (ALnTiO₄ і A₂Ln₂Ti₃O₁₀, де A – H, Li, Na, K, Rb, Cs; Ln – La, Nd) та Діона-Якобсона (ANdTa₂O₇, де A – H, Li, Na, K, Rb, Cs і ANdNb₂O₇, где A – Rb, Cs), є наноструктурованими об'єктами. Висока рухливість міжшарових катіонів в них дозволяє в широких межах варіювати склад подібних фаз і впливати тим самим на їхні оптичні властивості, електронну будову і фотокаталітичну активність [18–20]. Окремі шаруваті оксиди здатні до оборотної інтеркаляції молекул води в міжшаровий простір, що може призводити як до збільшення ефективної питомої поверхні фотокаталізатора, так і сприяти просторовому розділенню центрів окислення-відновлення.

Основними цілями сучасних досліджень шаруватих складних оксидів є зміщення спектральної області дії з ультрафіолетової у видиму і підвищення квантового виходу за рахунок подавлення небажаних побічних процесів. Крім синтезу нових матеріалів, серед основних напрямів робіт слід також назвати модифікацію властивостей фотокаталізаторів за допомогою допування і створення композитів. Встановлено залежності швидкості фотоіндукованого виділення водню з суспензій шаруватих перовскітоподібних оксидів від катіонного складу [20]. З'ясовано, що найбільшу каталітичну активність виявляють танталати і ніобати Rb, Cs за відсутності

інтеркаляції води і стійкості до іонного обміну у водному середовищі. Вивчаються можливості формування подібних оксидних фаз з використанням нітратних координаційних РЗЕ-вмісних прекурсорів. Досліджується фотокаталітична активність зразків у взаємозв'язку з їхнім складом, способом одержання, структурою, морфологією структурних компонентів, характером взаємодії з водою, можливістю Ln³⁺ церієвої підгрупи у натрієвих системах утворювати ланцюгові структури тощо.

Накопичені нові знання про природу і механізми досліджуваних явищ, тенденції розвитку технічних засобів, розширення сфер використання сучасних оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів, підвищення вимог до їх стабільності і відтворення комплексу функціонально-технологічних характеристик, пошук напрямів удосконалення технологій їх виготовлення і можливостей апаратурного забезпечення зумовили продовження нашого дослідження з даної теми.

Нині сформульовані загальні принципи відносно розподілу катіонів за кристалографічними місцями структури досліджуваних оксидів та виявлені великі можливості ізоморфних заміщень. З'ясовуються способи керування параметрами функціональних матеріалів на їхній основі за рахунок вибору складу, умов синтезу і наступного оброблення. Процеси одержання цільового продукту проходять через низку стадій і супроводжуються утворенням проміжних фаз. Знання про їх склад, умови утворення й існування, властивості, особливості і закономірності перетворення дають можливість керувати такими процесами і проводити направлений синтез.

Реальне вирішення таких завдань непросте в силу обмеженої наявної для нього інформації, складності і часто непізнаності механізмів перетворень, наявних труднощів у виявленні й ідентифікації найбільш усереднених характерних структурних форм, швидких змін і нерівноважності процесів, багатофакторності можливих впливів та дії інших конкретних чинників.

Мета роботи. Проведення синтезу монокристалічних зразків і комплексне кристалохімічне охарактеризування фізико-хімічними методами лужних координаційних нітратів рідкісноземельних елементів – нітратних попередників багатокомпонентних оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів з метою формування достовірних уявлень і одержання об'єктивних знань про особливості перетворень в системах нітратних прекурсорів у ході перероблення з тепловою активацією, необхідних для удосконалення й розроблення методологій і регламентів сучасних технологій їх виготовлення.

Методика експерименту. Синтез монокристалічних подвійних нітратів здійснювали ізотермічно методом випаровування розчинника із маточних розчинів в умовах, з'ясованих із даних з вивчення фазових діаграм розчинності відповідних нітратних систем. Як вихідні солі використовували гідратовані і безводні нітрати складових елементів марки «ч. д. а.».

Хімічний аналіз зразків проводили на вміст іонів Ln³⁺, азоту. Вміст Ln³⁺ визначали трилонометрично;

азоту – методом відгонки; іону Me^+ – розрахунком за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів, і частково за сухим залишком.

Індивідуальність сполук 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_{α} – 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 рентгєнівському монокристалному дифрактометрі CAD-4F «Enraf – Nonius» (Mo K_{α} – випромінювання, графітовий монохроматор; $\omega / 2\theta$ – метод). Усі розрахунки з визначення й уточнення атомних структур виконувались з використанням комплексів кристалографічних програм *SHELX*, *XTL-SM*, *AREN*. ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук в області $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ реєстрували на спектрофотометрі UR-20, використовуючи стандартну методику суспендування у вазеліновому маслі. Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від 293 К до 1273 К у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 град./хв та розробленому пристрої для ДТА [21].

Результати досліджень та їх обговорення. Дані з вивчення фазових рівноваг у водно-солевих системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи, амонію опубліковані в попередніх випусках Вісника Національного технічного університету «ХПІ» [22–25] і систематизовані авторами у даній публікації (див. табл. 1). Одержані відомості дозволяють моделювати підготовчі стадії формування багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів на їх основі з використанням рідких нітратних прекурсорів.

Як відомо, будь-який синтез – це нерівноважний процес. Наявні виявлені тенденції фазоутворення в модельних досліджуваних системах є термодинамічно найбільш вірогідними межами перетворень в технологічних об'єктах в умовах формування й отримання цільових продуктів. А можливі реальні відхилення в подібних системах зумовлюються неоднорідністю реакційного середовища за складом, вмістом реагуючих компонентів, за умовами їх знаходження, скінченністю швидкості перетворення, дифузійними особливостями, теплоємністю, зв'язкістю, природою перетворень на межі утворюваних гетеро фаз, використанням застосованих принципів і способів їх активації та іншими конкретними чинниками. І виявлені процеси комплексоутворення у водних розчинах нітратів сприяють гомогенізації систем структурних компонентів на молекулярному рівні при комплексному чи комбінованому переробленні.

Встановлено характер взаємодії між структурними компонентами систем, кількість, склад, харак-

тер розчинності, температурні й концентраційні межі утворення й існування вихідних речовин та нових фаз, склад евтонічних і перехідних точок, зроблено вибір оптимальних умов кристалізації подвійних нітратів. Проведено синтез подвійних сполук і дослідження форм росту й охарактеризування комплексом фізико-хімічних методів їх монокристалічних зразків. Одержані відомості дозволяють проводити ідентифікацію утворюваних нових РЗЕ-вмісних нітратних фаз.

Усі нові виявлені фази синтезовані у монокристалічному вигляді. Більшість із них має ізометричну форму, розмір 4–30 мм. Їхній склад, атомно-кристалічну будову, форми координаційних поліедрів Ln, типи координації лігандів, ряд їхніх властивостей досліджено з використанням комплексу фізико-хімічних методів: хімічним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, кристалооптичним, термографічним, ГДГ лазерного випромінювання.

Хімічний аналіз виділених сполук підтверджує співвідношення мас елементів у запропонованих вище формулах. Систематизовані дані з вивчення літєвих координаційних рідкісноземельних нітратів $Li_3[Ln_2(NO_3)_9] \cdot 3H_2O$ (Ln – La – Sm) наведені авторами в [23]; натрієвих сполук $Na_2[Ln(NO_3)_5] \cdot H_2O$ (Ln – La – Sm) – в [24]; калієвих сполук $K_2[Ln(NO_3)_5(H_2O)_2]$ (Ln – La – Nd), $K_3[Ln_2(NO_3)_9] \cdot nH_2O$ (Ln – La – Sm, n = 0, 1) – в [25] (експериментальні дані останніх узгоджуються з результатами раніше вивчених рентгєнографічно калієвих нітратів лантану [26], празеодиму [27]); рубідієвих і цезієвих комплексних нітратів представників ізоструктурних груп лантанодів церієвої і ітрієвих підгруп, що нині інтенсивновивчаються, вперше наводяться в табл. 2–4.

Узагальнені і важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів – прекурсори перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення, природи хімічного зв'язку, складу, будови, типу координації ліганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структурі, притаманних їм властивостей систематизовані авторами й у найбільш наочній формі наведені в табл. 1–4. Вибір такої форми представлення одержаних результатів найбільш інформативний і корисний під час розроблення інноваційних проєктів дозволяє прогнозувати причинно-наслідкові фундаментальні закономірності поведінки структурних компонентів в аналогічних виробничих процесах, правильно вибирати режими, стадійність, способи формування й одержання цільових продуктів з відтворюваними структуро-чутливими характеристиками.

ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук вивчали в області $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. В табл. 3 представлені хвильові числа смуг поглинання нових твердих фаз і проведено їх віднесення. Для порівняння там же приведені смуги поглинання $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Із аналізу ІЧ-спектрів поглинання ново утворюваних фаз (як приклад, рис. 1 – двох нових цезієвих нітратів неодиму) видно, що до складу сполук входять координовані нітрато-групи, оскільки в спектрах присутні великої інтенсивності смуги повносиметричного

коливання ν_1 і розщеплення смуг, що відповідають виродженим валентному ν_3 і деформаційному ν_4 коливанням. Величина розщеплення $\Delta\nu_3 = 200\text{--}210\text{ см}^{-1}$ вказує на достатньо високу ступінь ковалентності зв'язку іонів Ln^{3+} з атомами кисню нітрато-груп. В ІЧ-спектрах відсутні смуги поглинання нітрат-іона 1390 см^{-1} і в області $830\text{--}840\text{ см}^{-1}$, характерні для іонних нітратів лужних металів. Проведений аналіз свідчить, що у склад сполук містяться координовані нітрато-групи, і подвійні нітрати лантанодів можна вважати комплексними. Специфіка плоских лігандів не дозволяє, виходячи тільки із аналізу фундаментальних частот, однозначно визначити тип їх координації. Для розв'язання цього питання і було виконано рентгеноструктурне дослідження нових виявлених сполук (див. табл. 4).

У спектрах поглинання одержаних сполук спостерігаються смуги, що відповідають валентним, деформаційним, лібраційним коливанням молекул води, поява яких пов'язується з координацією молекул води. Уточнення складу синтезованих сполук і їх запис у комплексову виді було здійснено за даними комплексного їх дослідження вказаними вище методами і проведенням низькотемпературного рентгенографічного експерименту у процесі вивчення їх атомно-кристалічної структури.

У модельних системах виявлено утворення цілого класу аніонних координаційних сполук, що налічує понад 70 представників. Одержані результати дозволили встановити наявні види сполук, межі їх ізостехіометричності складу і схеми переходу структури за природними рядами іонів елементів Y^{3+} , La^{3+} – Lu^{3+} ; Li^+ – Cs^+ , NH_4^+ ; визначальну роль комплексоутворювальної здатності центрального атома Ln в аналогічних технологічних об'єктах; немонотонність зміни властивостей Ln у процесах комплексоутворення.

Рентгенографічно доведено існування 13 груп ізотипних за будовою сполук (табл. 4), 6 із яких об'єднують нецентросиметричні кристалічні нітрати здатні виступати п'єзо-, сегнето-, піроелектриками, двозаломлювати [25].

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+} . Одержані дані свідчать, що основу структури сполук складають рідкісноземельні координаційні поліедри, що так чи інакше зв'язані у просторі [25–29]:

– у Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ нітратних системах рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи, у яких координаційне насичення комплексів лантанодів відбувається без участі молекул води, нітрато-група одного із 3 незалежних атомів нітрогену «обслуговує» два незалежних Ln-комплексоутворювача, а її мостикові атоми кисню зв'язують комплекси $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ у трьохмірний каркас складу $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]^{3-\infty\infty}$;

– входження води у координаційну сферу Ln-комплексоутворювача заважає полімеризації комплексів за рахунок утворення місткових нітрато-груп і є умовою існування дискретних комплексів Ln^{3+} (Зв'язок комплексів у трьохмірну побудову здійснюється за допомогою іонних зв'язків M–O);

– унікальність натрієвих нітратних систем РЗЕ церієвої підгрупи полягає в тому, що Ln-поліедри, з'єднуючись спільними вершинами, утворюють ланцюжки – основу кристалічної побудови даних сполук;

– цезієва фаза $\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ [28] виявляє особливий інтерес, бо в ній зафіксована координація нітрато-груп неодимом по типу монодентатного ліганда;

– цезієві комплексні нітратні сполуки неодиму [28, 29] різного складу виявляють однаково організовану координаційну сферу, що яскраво ілюструє домінуючу роль іону Ln^{3+} у структуроутворенні лужних рідкісноземельних нітратів.

Таким чином, у системах лужних нітратних попередників РЗЕ зустрічаються як ізольовані комплекси, так і полімеризовані у різній степені: двоядерні $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{11}]^{5-}$, ланцюжкові $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]^{2-\infty}$, каркасні $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]^{3-\infty\infty}$. Беручи участь у координаційних сферах Ln і M, NO_3^- -групи зберігають плоску форму. Вода, яка входить до складу більшості лужних рідкісноземельних нітратів, координаційна і кристалізаційна, відіграє важливу роль, координаційно насичуючи іони Ln^{3+} і здійснюючи додаткові контакти у структурах за допомогою водневих зв'язків.

Індивідуальність Ln-комплексів нітратних прекурсорів проявляється: в обмеженому наборі Ln-координаційних поліедрів; у схильності іону Ln^{3+} -комплексоутворювача створювати навколо себе симетрично організовану координаційну сферу і в тому, що комплексам формально різного складу і стехіометрії можуть відповідати однакові координаційні поліедри.

Наявні статистичні відомості й свідчать про те, що найбільша вірогідність зміни складу й структури при відповідних рівних умовах спостерігається для сполук Nd. У нашому дослідженні лужні нітрати неодиму також представлені самою найбільш чисельною групою сполук (див. табл. 1). Разом з тим з підвищенням температури у нітратних досліджених системах зі збільшенням радіусів одновалентних катіонів комплексоутворювача здатність Nd зростає (у системах з участю Li^+ і Na^+ утворюються по одному виду сполук; з участю K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ – по два види).

Координаційні числа Ln^{3+} церієвої підгрупи у літєвих – рубідієвих сполуках 12, у цезієвих сполуках їх КЧ = 10 і координаційна ємність NO_3^- -груп використана не повністю; елементи ітрієвої підгрупи в усіх сполуках мають КЧ 10. Виявлено вплив природи Me^+ , NH_4^+ на форму координаційних поліедрів, спосіб упакування комплексів у просторову будову, властивості сполук.

На перспективність використання такого виду координаційних РЗЕ-вмісних нітратних прекурсорів вказано авторами в [25].

Отримані надійні емпіричні дані про атомно-кристалічну структуру координаційних нітратів лантанодів відіграють важливу роль в оптимізації розробок технологій виготовлення нових багатфункціональних РЗЕ-вмісних матеріалів, які сприяють інноваційній діяльності в різних галузях. Одержані кристалографічні відомості слугують для пояснення та прогнозування властивостей проміжних фаз і мають як самостійну наукову, так і прикладну цінність.

Таблиця 1 – Склад і температурний інтервал утворення координаційних нітратів РЗЕ й елементів ІА групи, виявлених у водно-солевих системах $\text{MeNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$

MPЗЕ	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
Li	$\text{Li}_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P2_13$					евт. 25-100 °C		евт. 25-100 °C									
	100 °C	100 °C	100 °C	65-100 °C													
Na	$\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $P2_1/a$							евт. 25-100 °C									
	25-100 °C		50-100 °C			100 °C											
K	$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ромбіч.; $Fdd2$							$\text{K}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ приміт. ромбіч.; $P2_1cn$ 50-100 °C									
	25-50 °C																
	$\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P4_332$																
Rb	$\text{Rb}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ моноклін.; Cc		$\text{Rb}_5[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $C2/c$					$\text{Rb}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін. ; $P2_1/n$ 25-50 °C									
	25-100 °C		25-50 °C			50-100 °C											
	$\text{Rb}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P4_332$																
Cs	$\text{Cs}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ моноклін.; $C2/c$			25-100 °C				$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін. ; $P2_1/n$ 25-50 °C									
	25-50 °C																
	$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ триклін.; $P\bar{1}$																
				50 °C	50-65 °C												

Таблиця 2а – Рентгенографічні дані представників ізоструктурних груп рубідієвих і цезієвих координаційних нітратів РЗЕ церієвої підгрупи

$\text{Rb}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{Rb}_5[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$				$\text{Rb}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$				$\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$	
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %		
8,76	25	2,7609	21,5	5,21	20	9,66	68	2,029	7	6,799	11,5	2,2191	11	6,667	80,8		
6,916	100	2,7184	14,5	4,64	100	7,90	39	1,965	10	5,9375	15,5	2,1923	28,5	5,4070	19,6		
6,707	8	2,5390	29	4,55	62	4,85	18	1,945	10	5,0980	55	2,1841	26	5,2727	36,5		
6,185	18,5	2,4661	26,5	3,63	71	4,58	100	1,822	11	4,8385	51,5	2,1681	16,5	4,4489	61,9		
5,776	20,5	2,3963	35	3,07	44	4,34	56	1,791	22	4,3708	49,5	2,0597	16	4,2467	29,2		
5,433	23,5	2,3926	28	3,05	51	4,15	90	1,762	17	4,2148	10	2,03162	23	4,1409	11,9		
5,1273	41	2,3767	15	2,907	22	3,96	18	1,747	16	3,6775	100	1,84121	32,5	3,9241	8,8		
5,0634	43,5	2,3575	11,5	2,853	51	3,81	25	1,645	14	3,4241	18,5	–	–	3,7231	14,2		
4,484	16	2,3258	13,5	2,757	29	3,67	9	1,622	10	3,3334	60	–	–	3,5700	13,1		
4,370	86,5	2,2839	16	2,693	27	3,43	13	–	–	3,2995	54,5	–	–	3,4035	8,8		
4,271	69,5	2,2564	86	2,548	22	3,33	16	–	–	3,0639	27	–	–	3,3384	49,6		
4,219	12,5	2,2056	22	2,472	31	3,24	41	–	–	2,9760	8,5	–	–	3,2781	52,3		
3,911	21	2,1933	28,5	2,395	82	2,699	63	–	–	2,9024	36,5	–	–	3,2314	13,5		
3,5644	8,5	2,1691	20	2,252	44	2,648	12	–	–	2,8013	11,5	–	–	2,7152	8,8		
3,5145	7,5	2,1493	16	2,141	36	2,556	98	–	–	2,7427	23	–	–	2,6727	100		
3,4714	17,5	2,1007	17,5	2,058	11	2,515	55	–	–	2,7041	10,5	–	–	2,5829	11,5		
3,3606	32,5	2,02129	10	2,023	20	2,395	10	–	–	2,6573	41	–	–	2,3528	16,5		
3,3164	38,5	1,93168	7,5	1,988	20	2,326	28	–	–	2,6048	26	–	–	2,2739	5,8		
3,1662	40,5	1,91250	9,5	1,861	31	2,296	70	–	–	2,5758	17	–	–	2,2307	9,6		
3,1443	61,5	1,82943	13,5	–	–	2,263	18	–	–	2,5293	18,5	–	–	2,1882	14,2		
3,0973	8,5	1,70364	35	–	–	2,233	43	–	–	2,4149	16	–	–	1,91250	28,8		
2,9877	37	1,69954	15,5	–	–	2,176	8	–	–	2,4012	16	–	–	1,62366	20,8		
2,9209	55	1,43593	23	–	–	2,148	43	–	–	2,3671	22,5	–	–	1,61946	10		
2,8841	24,5	1,43317	14	–	–	2,123	21	–	–	2,3375	27,5	–	–	–	–		
2,8447	49	1,41883	14,5	–	–	2,098	15	–	–	2,2939	15	–	–	–	–		
2,8394	47,5	1,34424	20	–	–	2,051	32	–	–	2,2728	56,5	–	–	–	–		

Таблиця 26 – Рентгенографічні дані представників ізоструктурних груп калієвих, рубідієвих і цезієвих координаційних нітратів РЗЕ ітрієвої підгрупи

K[Tb(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]				Rb[Tm(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] · H ₂ O				Cs[Dy(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] · H ₂ O			
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
7,900	19,4	2,6742	22,5	8,934	15	2,1801	38,3	8,934	17,8	2,8823	42,2
6,511	67,5	2,5829	27,5	6,1338	23,3	2,0606	15,8	7,900	30	2,7427	15
6,3076	21,9	2,4441	42,5	5,9217	42,5	2,03162	59,2	7,762	18,3	2,7184	28,3
5,7909	51,3	2,3963	63,1	4,9184	35,8	2,02558	36,3	5,9375	11,7	2,6727	12,8
5,7461	28,8	2,3914	61,3	4,6620	35	1,98192	22,5	5,6586	7,8	2,6345	10
5,6586	10	2,3767	22,5	4,4846	34,2	1,90646	25,4	5,3041	25,6	2,5902	41,7
5,5276	26,9	2,3328	16,9	4,2669	38,3	1,90195	19,2	5,1332	100	2,5715	17,2
5,3939	17,5	2,3189	40,6	4,1371	40,4	1,87538	19,2	4,8438	65,6	2,4701	13,3
5,2295	63,8	2,3132	38,8	3,9832	17,5	1,86815	25,4	4,7161	12,2	2,3480	10
4,9347	24,4	2,2254	38,8	3,8015	12,1	1,84330	59,6	4,4667	86,1	2,3189	36,1
4,5299	100	2,1493	30	3,6273	11,3	1,83842	25,4	4,3666	18,9	2,2950	15,6
4,2467	16,3	2,0951	43,8	3,4476	11,7	1,77232	40,4	4,0259	31,7	2,2861	13,9
3,9656	38,8	2,04294	21,3	3,3212	100	1,76848	22,5	3,9621	64,4	2,2318	16,1
3,7509	14,4	1,93868	13,8	3,0015	31,3	1,68224	34,2	3,7047	17,2	2,2212	12,8
3,5927	13,8	1,92396	14,4	2,9265	10,4	1,67940	17,1	3,6186	22,2	2,1701	28,3
3,5448	15,6	1,87176	23,1	2,6883	14,6	1,60446	15	3,5728	9,4	2,1319	14,4
3,4528	16,9	1,85103	17,8	2,6136	31,7	1,47124	72,5	3,3606	27,8	2,1101	17,2
3,3606	43,8	1,73233	36,3	2,5873	25,4	1,46666	34,6	3,2852	13,9	2,00098	9,4
3,3482	74,4	1,72808	17,5	2,5307	13,8	1,40782	23,8	3,2086	10	1,98695	7,8
3,2291	75	1,60446	16,3	2,5088	20,4	–	–	3,1728	11,1	1,96084	6,1
2,9378	28,1	–	–	2,3865	8,8	–	–	3,1015	14,4	1,94811	11,7
2,8394	17,5	–	–	2,2839	13,8	–	–	2,9760	33,9	1,90948	9,4
2,8185	80	–	–	2,2521	27,1	–	–	2,9061	37,8	1,78590	10,6

Примітка: d, Å – міжплосинні відстані; I/I₀, % - відносні інтенсивності рефлексівТаблиця 3 – Хвильові числа (см⁻¹) смуг поглинання в ІЧ спектрах подвійних нітратів

Новоутворені сполуки	Віднесення										
	γ H ₂ O	ν ₄ (A ₁)(C _{2h} , O ₂ NO)	ν ₄ (B ₂)(C _{2h} , O ₂ NO)	ν ₂ (B ₁)(C _{2h} , O ₂ NO)	ν ₁ (A ₁)(C _{2h} , O ₂ NO)	ν ₃ (A ₁)(C _{2h} , O ₂ NO)	ν ₃ (B ₂)(C _{2h} , O ₂ NO)	δ H ₂ O	ν ₁ (A ₁ ') + ν ₄ (E') (D _{3h} , NO ₃)	ν H ₂ O	Δν ₃ = ν ₃ (B ₂) - ν ₃ (A ₁)
Li ₃ [Nd ₂ (NO ₃) ₉]·3H ₂ O	570-645	720	750	820	1045 1055	1320	1520	1645	1760 1800	3200-3600	200
Na ₂ [Nd(NO ₃) ₅]·H ₂ O	570-650	722	750	817	1050	1325	1525	1640	1760 1795	3200-3600	200
K ₂ [Nd(NO ₃) ₅ (H ₂ O) ₂]	570-680	720	750	820	1045 1055	1315	1520	1665	1760 1795	3200-3600	205
K ₃ [Nd ₂ (NO ₃) ₉]·H ₂ O	–	730	750	820	1050	1315 1335	1520	1665	1765 1800	3200-3600	205
Rb ₅ [Nd ₂ (NO ₃) ₁₁]·H ₂ O	580-660	730	750	820	1045 1055	1315	1520	1640	1760 1800	3200-3600	205
Rb ₃ [Nd ₂ (NO ₃) ₉]·H ₂ O	–	730	750	820	1050	1315 1335	1525	1665	1760 1800	3200-3600	210
Cs ₂ [Nd(NO ₃) ₅ (H ₂ O) ₂]	570-645	720	745	820	1045 1055	1310	1520	1640	1760 1800	3200-3600	210
Cs[Nd(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₃]	–	718	745	820	1045	1310	1520	1640	1760 1800	3200-3600	210
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	600-680	720	750	820	1045	1320	1460	1630 1665	1760 1790	3200-3600	140

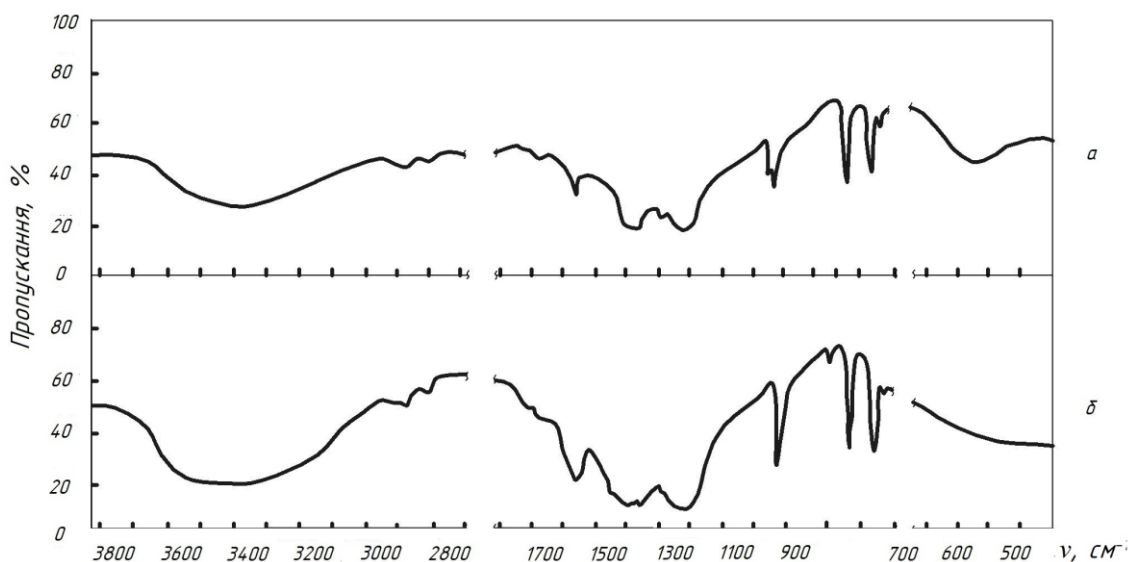


Рис. 1 – ІЧ-спектри поглинання сполук: а) $\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$; б) $\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$

Таблиця 4 – Кристалографічні характеристики досліджених представників ізоструктурних груп координаційних нітратів РЗЕ

Сполуки	Сингонія	Точкова група	Пр. гр.	Z	Параметри комірки(Å, град.)	V, Å ³
$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	кубіч.	23	$P2_13$	4	13,220(1)	2308,4
$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$P2_1/a$	8	15,157(4) 21,289(8) 7,911(5) 90,67(2)	2552,3
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	ромбіч.	mm2	Fdd2	8	11,137(1) 21,272(3) 12,151(2)	2878,5
$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$	кубіч.	432	$P4_332$	4	13,474(3)	2446,6
$\text{Rb}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	моноклін.	m	Cc	4	11,092(2) 8,984(2) 17,873(6) 100,85(1)	1748,2
$\text{Rb}_5[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$C2/c$	4	15,767(4) 14,593(4) 14,336(4) 108,28(2)	3131,9
$\text{Rb}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$	кубіч.	432	$P4_332$	4	13,759(2)	2604,7
$\text{Cs}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	моноклін.	2/m	$I2/a$	4	10,868(3) 9,063(4) 17,557(4) 103,20(3)	1683,7
$\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	моноклін.	2/m	$C2/c$	4	11,136(7) 8,750(4) 16,399(9) 103,43(5)	1554,0
$\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$	триклін.	$\bar{1}$	$P\bar{1}$	2	6,968(5) 80,58(4) 7,089(3) 104,68(4) 13,908(6) 105,33(5)	697,1
$\text{K}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	ромбіч.	mm2	$P2_1cn$	4	7,966(2) 11,571(9) 12,694(6)	1170,1
$\text{Rb}[\text{Tm}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$P2_1/n$	4	11,466(2) 11,641(3) 10,578(4) 111,30(3)	1315,4
$\text{Cs}[\text{Dy}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$P2_1/n$	4	10,859(3) 11,217(4) 11,887(3) 108,55(2)	1372,6

Крім того, дослідження фазового складу продуктів перероблення дифракційними рентгенівськими методами дозволяє також прогнозувати особливості й характер перетворень, їх стадійність, розробляти регламенти і режими формування, проводити керований синтез виробництва конкретних видів продукції, вибирати кращий варіант способу перероблення.

Приклади формування каталітично-активних перовскітоподібних фаз, описані у роботах [11, 14, 20], наочно ілюструють цінність одержаної системи знань про процеси перетворень у системах РЗЕ-вмісних нітратних попередників і кристалохімічні властивості зразків координаційних нітратів Ln для з'ясування взаємозв'язку між способом приготування, варіативністю методу активації систем, методологією виготовлення і фазовим складом, параметрами решіток, величиною питомої поверхні, морфологією складових частинок, каталітичною активністю зразків в реакціях неповного окиснення вуглеводів та інших сферах використання. Накопичені відомості дозволяють глибше розібратися в механізмах процесів і ефективніше використовувати наноструктуровані перовскітоподібні сполуки і тверді розчини на їх основі як прекурсори для отримання інших перовскітоподібних фаз шляхом реакцій іонного обміну, що може суттєво спростувати процедури синтезу цільових продуктів.

Висновки.

1. Комплексним системним дослідженням взаємодії структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи – прекурсорів сучасних багатоконпонентних оксидних функціональних матеріалів на їх основі – встановлено утворення цілого класу лужних координаційних нітратів лантаноїдів. Усі вони синтезовані в монокристалічному виді і всебічно вивчені. З'ясовані об'єктивні кристалохімічні закономірності будови цього типу сполук поглиблюють розуміння про:

- хімічні і фізичні властивості Ln, їх комплексуювальну здатність,
- можливість утворення й існування в аналогічних системах асоційованих нових фаз і їх стійкість,
- вплив природи лантаноїдів і лужних металів на структуру комплексних аніонів і сполук у цілому, – індивідуальність Ln комплексів,
- існування ізотипних за складом і структурою груп сполук за природними рядами лантаноїдів і лужних металів,
- роль NO_3^- груп в стереохімії цього класу нітратів,
- роль води у формуванні найближчого оточення іонів Ln^{3+} - комплексуювачів,

2. Одержані дані є основою для виявлення, ідентифікації, контролю утворюваних фаз, визначення елементного складу і вмісту проб, проведення аналізу і порівняння фазового стану об'єктів у підготовчих стадіях перероблення в інноваційних технологіях з використанням нітратних попередників елементів різної електронної структури і різними комбінованими способами їх активації, встановлення технологічно-функціональних залежностей, керованого модифікування властивостей продуктів синтезу.

Список літератури

1. Мазуренко Е. А., Герасемчук А. И., Трунова Е. К. и др. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов. *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70, № 7. С. 32–37.
2. Белоус А. Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. *Укр. хим. журн.* 2009. Т. 75, № 7. С. 3–14.
3. Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte. *Chem. Com.* 2014, vol. 50, pp. 5593–5596.
4. Гавриленко О.М., Пашкова О.В., Білоус А.Г. Кристалохімічні особливості та властивості Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту. *Укр. хим. журн.* 2005. Т. 71, № 8. С. 73–77.
5. Фортальнова Е. А., Гавриленко О. Н., Белоус А. Г. и др. Литий-проводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 111, № 5. С. 43–51.
6. Гавриленко О. М. Літій-провідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості. *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70, № 9. С. 31–34.
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. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопропускаемых диэлектриков. *Укр. хим. журн.* 2008. Т. 74, № 1. С. 3–21.
10. Jena H., Govindan Kutty K.V. Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 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.
11. Пат. 2440292 С 2 RU, С 01 В 3/18 Способ получения перовскитов / Яковлева И.С., Исупова Л.А. (RU); заявка 2009149781/05; заявл. 31.12.2009; опубл. 20.01.2012. Бюл. № 2, 19 с.
12. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *American Chemical Society. Chem. Rev.* 2016, vol. 116, pp. 14493–14586.
13. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials.* 2002, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1471.
14. Mendoza E., Padmasree K.P., Montemayor S.M. et al. Molten salts synthesis and electrical properties of Sr- and/or Mg-doped perovskite-type LaAlO_3 powders. *Journal of Materials Science.* 2012, vol. 47, pp. 6076–6085.
15. Крюкова А.И., Коршунов И.А., Жаркова А.С. и др. Комплексообразование редких земель в нитратных расплавах. III, IV Изучение комплексообразования неодима и празеодима методом физико-химического анализа. *Радиохимия.* 1974. Т. 16, № 6. С. 791–798.
16. Manek E., Meyer G. Synthese und Struktur der ersten wasserfreien ternären Lithiumnitrate der Lanthanide, $\text{Li}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$ (M = La, Pr–Eu). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1993, vol. 619, no. 3, pp. 513–516.
17. Manek E., Meyer G. Ternäre Lithium-Selten-Erd-Nitrate mit einsamen Nitraten: $\text{Li}_3[\text{M}(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$ (M = Gd–Lu, Y). Die Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{Er}(\text{NO}_3)_6$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1995, vol. 621, no. 11, pp. 1903–1906.
18. Зверева И. А., Санкович А. М., Миссюль А. Б. и др. Механизм образования перовскитоподобного слоистого оксида $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36, № 2. С. 261–269.
19. Зверева И.А., Санкович А.М., Миссюль А.Б. Термическая устойчивость слоистых перовскитоподобных оксидов NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. *Журнал общей химии.* 2010. Т. 80, №7. С. 1076–1082.
20. Родионов И. А., Силоков О. И., Зверева И. А. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов ALnTiO_4 (A = Na, Li, H). *Журнал общей химии.* 2012, № 4. С. 548–555.
21. Пат. 43549 Україна. МПК G 05 D 23/00. Спосіб програмного формування лінійного закону зміни температури нагрівника / О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна, І.О. Іваницьк – у 2009 01783; Заявлено 02.03.2009; Опубл. 25.08.2009, Бюл. №16. 10 с.
22. Стороженко Д. О., Дрючко О. Г., Бунякіна Н. В. та ін. Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатах, нітратних, хлоридних

- водно-солевых системах неодима и лужных металлов. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2013, № 57 (1030). С. 121–126.
23. Дрючко О. Г., Стороженко Д. О., Буняка Н. В. та ін. Хімічна взаємодія і фазоутворення у нітратних водно-солевих системах рідкоземельних елементів і літію. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2015, № 52 (1094). С. 29–35.
 24. Дрючко О. Г. Використання особливостей поведінки структурних компонентів РЗЕ-вмісних водно-солевих систем у підготовчих процесах формування багатоконпонентних оксидних функціональних матеріалів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2014, № 53 (1095). С. 33–40.
 25. Дрючко О. Г., Стороженко Д. О., Буняка Н. В. та ін. Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатоконпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2017, № 48 (1269). С. 34–46.
 26. Eriksson B., Larsson L. O., Niinisto L. et al. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratolanthanate (III). *Acta Chem. Scand.* 1980. A 34. No. 8. pp. 567–572.
 27. Carnall W. T., Siegel S., Ferraro J. R. et al. Anhydrous double nitrate salts of lanthanoides. *Inorg. Chem.* 1973, vol. 12, no. 3, pp. 560–564.
 28. Вигдорчик А. Г., Малиновский Ю. А., Дрючко А. Г. Получение и кристаллическая структура Cs[Nd(NO₃)₄(H₂O)₃]. *Журнал структурной химии*. 1989. Т. 30, № 5. С. 175–179.
 29. Вигдорчик А. Г., Малиновский Ю. А., Дрючко А. Г. Получение и кристаллическая структура Cs₂[Nd(NO₃)₅(H₂O)₂]. *Кристаллография*. 1989. Т. 34, В. 2. С. 292–296.
- References (transliterated)**
1. Mazurenko E. A., Gerasemchuk A. I., Trunova E. K. i dr. Koordinacionnye soedinenija metallov – prekursorsy funkcional'nyh materialov [Coordination compounds of metals – precursors of functional materials]. *Ukr. chem. journal*. 2004, vol. 70, no. 7. pp. 32–37.
 2. Belous A. G. Nekotorye tendencii razvitija funkcional'nyh materialov na osnove slozhnyh oksidnyh system [Some trends in the development of functional materials based on complex oxide systems]. *Ukr. chem. journal*. 2009, vol. 75, no. 7. pp. 3–14.
 3. Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the Li_{0.3}La_{0.57}TiO₃ solid state electrolyte. *Chem. Com.* 2014, vol. 50, pp. 5593–5596.
 4. Gavrilenko O. M., Pashkova O. V., Bilous A. G. Kristalohimichni osoblivosti ta vlastivosti Li⁺, {Na⁺, K⁺}-zamiwennyh niobativ lanтанu i strukturoju defektnogo perovskitu [Crystallochemical properties and properties of Li⁺, {Na⁺, K⁺}-substituted niobates of lanthanum and the structure of defective perovskite]. *Ukr. chem. journal*. 2005, vol. 71, no. 8. pp. 73–77.
 5. Fortal'nova E. A., Gavrilenko O. N., Belous A. G. i dr. Litijprovodjajwie oksidy: sintez, struktura, jelektroprovodjajwie svojstva [Lithium conductive oxides: synthesis, structure, electrically conducting properties]. *Ros. chem. journal*. 2008, vol. LII, no. 5. pp. 43–51.
 6. Gavrilenko O. M. Litij-providni materiali na osnovi niobativ i tantalativ lanтанu: sintez, struktura, vlastivosti [Lithium-conductive materials based on niobates and tantalates of lanthanum: synthesis, structure, properties]. *Ukr. chem. journal*. 2004, vol. 70, no. 9. pp. 31–34.
 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. Belous A. G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvisokochastotnyh i vysokopronicaemyh dijelektrikov [Complex metal oxides for super-high-frequency and high-permeability dielectrics]. *Ukr. chem. journal*. 2008, vol. 74, no. 1. pp. 3–21.
 10. Jena H., Govindan Kutty K. V. Studies on the ionic transport and structural investigations of La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃ 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.
 11. Pat. 2440292 S 2 RU, C 01 B 3/18 Sposob poluchenija perovskitov [Method for obtaining perovskites]. Yakovleva I.S., Isupova L.A. (RU); application 2009149781/05; claimed. 31.12.2009; publ. 20.01.2012. Bul. no. 2, 19 p.
 12. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *American Chemical Society. Chem. Rev.* 2016, vol. 116, pp. 14493–14586.
 13. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials*. 2002, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1471.
 14. Mendoza E., Padmasree K. P., Montemayor S. M. et al. Molten salts synthesis and electrical properties of Sr- and/or Mg-doped perovskite-type LaAlO₃ powders. *Journal of Materials Science*. 2012, vol. 47, pp. 6076–6085.
 15. Krjukova A. I., Korshunov I. A., Zharkova A.S. i dr. Kompleksoobrazovanie redkih zemel' v nitratnyh rasplavah. III, IV Izuchenie kompleksoobrazovanija neodima i praeodima metodom fiziko-himicheskogo analiza [Complexation of rare earths in nitrate melts. III, IV Study of the complexation of neodymium and praeodymium by the method of physical and chemical analysis]. *Radiochemistry*. 1974. vol. 16, no. 6. pp. 791–798.
 16. Manek E., Meyer G. Synthese und Struktur der ersten wasserfreien ternären Lithiumnitrate der Lanthanide, Li₂[M(NO₃)₅] (M = La, Pr–Eu). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1993, vol. 619, no. 3, pp. 513–516.
 17. Manek E., Meyer G. Ternäre Lithium-Selten-Erd-Nitrate mit einsamen Nitrationen: Li₃[M(NO₃)₅](NO₃) (M = Gd–Lu, Y). Die Kristallstruktur von Li₃Er(NO₃)₆. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1995, vol. 621, no. 11, pp. 1903–1906.
 18. Zvereva I.A., Sankovich A.M., Missjul' A.B. i dr. Mehanizm obrazovanija perovskitopodobnogo sloistogo oksida Na₂Nd₂Ti₃O₁₀ [Mechanism of formation of perovskite-like layered oxide Na₂Nd₂Ti₃O₁₀]. *Physics and chemistry of glass*. 2010. vol. 36, no. 2. pp. 261–269.
 19. Zvereva I. A., Sankovich A. M., Missjul' A. B. Termicheskaja ustojchivost' sloistyh perovskitopodobnyh oksidov NaNdTiO₄ i Na₂Nd₂Ti₃O₁₀ [Thermal stability of layered perovskite-like oxides NaNdTiO₄ and Na₂Nd₂Ti₃O₁₀]. *Journal of General Chemistry*. 2010. vol. 80, no. 7. pp. 1076–1082.
 20. Rodionov I. A., Siljukov O. I., Zvereva I. A. Issledovanie fotokataliticheskoj aktivnosti sloistyh oksidov ALnTiO₄ (A = Na, Li, H) [Investigation of the photocatalytic activity of layered oxides ALnTiO₄ (A = Na, Li, H)]. *Journal of General Chemistry*. 2012, no. 4. pp. 548–555.
 21. Pat. 43549 Ukraїna. MPK G 05 D 23/00. Sposib programnogo formuvannja liniynogo zakonu zmini temperaturi nagrivnika [Sposib program zakonovannja linnijnogo law zmini temperaturi nagrevnika]. O. G. Dryuchko, D. O. Storozhenko, N. V. Буняка, I. O. Ivanice – u 2009 01783; Declared 02.03.2009; Opubl. 25.08.2009, Bul. no.16. 10 p.
 22. Storozhenko D. O., Drjuchko O. G., Bunjakina N. V. ta in. Himichna vzajemodija j fazoutvorennya u sul'fatah, nitratnih, hloridnih vodnosol'ovih sistemah neodimu i luzhnyh metaliv [Chemical interaction and phase formation in sulfates, nitrate, chloride water-salt systems of neodymium and alkali metals]. *Bulletin of the NTU "KhPI"*. 2013, no. 57 (1030). pp. 121–126.
 23. Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. ta in. Himichna vzajemodija i fazoutvorennya u nitratnih vodnosol'ovih sistemah rikozemel'nyh elementiv i litiju [Chemical interaction and phase formation in nitrate water-salt systems of rare earth elements and lithium]. *Bulletin of the NTU "KhPI"*. 2015, no. 52 (1094). pp. 29–35.
 24. Drjuchko O. G. Viktoristannja osoblivostej povedinki strukturnih komponentiv RZE-vmisnih vodnosol'ovih sistem u pidgotovchih procesah formuvannja bagatokomponentnih oksidnih funkcional'nyh materialiv [Use of features of behavior of structural components of RE-containing water-salt systems in the preparatory processes of formation of multicomponent oxide functional materials]. *Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*. 2014, no. 53 (1095). pp. 33–40.
 25. Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. ta in. Himichni peretvorennya i vlastivosti promizhnyh faz u bagatokomponentnih RZE-vmisnih sistemah nitratnih prekursoriv u hodi obroblyennja z teplovoju aktivacieju [Chemical transformations and properties of intermediate phases in multicomponent RE-containing systems of nitrate precursors during processing with thermal activation]. *Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*. 2017, no. 48 (1269). pp. 34–46.
 26. Eriksson B., Larsson L. O., Niinisto L. et al. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratolanthanate (III). *Acta Chem. Scand.* 1980. A 34. No. 8. pp. 567–572.

27. Carnall W.T., Siegel S., Ferraro J.R. et al. Anhydrous double nitrate salts of lanthanoides. *Inorg. Chem.* 1973, vol. 12, no. 3, pp. 560–564.
28. Vigdorčik A. G., Malinovskij Ju. A., Drjuchko A. G. Poluchenie i kristallicheskaja struktura $\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ [Preparation and crystalline structure of $\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$]. *Journal of structural chemistry.* 1989. vol. 30, no. 5. pp. 175–179.
29. Vigdorčik A. G., Malinovskij Ju. A., Drjuchko A. G. Poluchenie i kristallicheskaja struktura $\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ [Preparation and crystalline structure of $\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$]. *Crystallography.* 1989. vol. 34, no. 2. pp. 292–296.

Надійшла (received) 31.07.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дрючко Олександр Григорович (Дрючко Александр Григорьевич, Dryuchko Oleksandr Grigorovich) – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0526>; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Стороженко Дмитро Олексійович (Стороженко Дмитрий Алексеевич, Storozhenko Dmytro Oleksiyovych) – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7920-5161>; e-mail: storchem31415S@gmail.com

Бунякіна Наталія Володимирівна (Бунякина Наталья Владимировна, Buniyukina Natalia Volodymyrivna) – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4241-5127>; e-mail: n.buniyukina@gmail.com

Коробко Богдан Олегович (Коробко Богдан Олегович, Korobko Bogdan Olegovich) – доктор технічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, перший проректор – проректор із науково-педагогічної роботи, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9086-3904>; e-mail: korobko@pntu.edu.ua.