

значение, поскольку свидетельствует о том, что селективное формирование металлической фазы при химическом осаждении серебра и конденсации паров цинка может инициироваться разными центрами на поверхности пленок TiO_2 .

Указанная особенность центров осаждения металлов на пленках TiO_2 не позволяет определять методом [6] минимальные размеры металлических кластеров, инициирующих процесс химического осаждения металла на пленки TiO_2 , поскольку предположение о способности таких кластеров выполнять также функцию центров конденсации цинка лежит в основе модели, используемой в [6]. В рассмотренном случае в связи со способностью структур TiO_2-Ag подвергаться фотоактивированию, не связанному с формированием и ростом частиц металла, вообще не корректно разделять частицы металла на активные и неактивные, учитывая только их размеры.

Автор выражает благодарность чл.-кор. АН БССР В. В. Свиридову за интерес к работе и активное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

1. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Свиридов В. В. // ЖФХ.— 1980.— Т. 54.— № 10.— С. 2565.
2. Рагойша Г. А., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. и др. // Кинетика и механизм реакций в твердой фазе.— Кемерово.— 1982.— С. 110.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Хвалюк В. Н. // J. Inf. Rec. Mater.— 1985.— V. 13.— № 1.— P. 11.
4. Рагойша Г. А. Изучение фотографического процесса с физическим проявлением на тонкопленочных полупроводниковых слоях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Минск, 1982.
5. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы.— Л.— 1984.— С. 242.
6. Hamilton J. F. // J. Vac. Sci. Technol.— 1976.— V. 13.— № 1.— P. 319.
7. Галашин Е. А. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.— 1980.— Т. 25.— № 3.— С. 223.
8. Hamilton J. F., Logel P. C. // Photogr. Sci. and Eng.— 1974.— V. 18.— № 5.— P. 507.
9. Джеймс Т. Теория фотографического процесса.— Л., 1980.
10. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. Фотографический материал: А. с. 636579 СССР // БИ.— 1978.— № 45.

УДК 546.791.6

Л. В. КОБЕЦ, Д. С. УМРЕЙКО

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА UO_2^{2+} С АЦИДОЛИГАНДАМИ В КОМПЛЕКСАХ УРАНИЛА

Некоторые исследователи [1, 2] классифицируют ион уранила как жесткую кислоту Льюиса, что дает возможность предположить электростатический характер связи UO_2^{2+} с окружающими его лигандами. Вследствие этого возникает необходимость количественной оценки степени ионности связей и эффективных зарядов взаимодействующих ионов. В настоящей работе сделана попытка оценить электростатические вклады в формирование связи иона уранила с ацидолигандами для простых безводных солей с помощью концепции электроотрицательности (ЭО), которая любую связь рассматривает как суперпозицию ковалентной и ионной компонент [3, 4]. Основоположник концепции ЭО Полинг [3] характеризует ее как способность атома в молекуле (или вообще в химической связи) к притяжению валентных электронов. В работах [4—7] теория ЭО получила свое дальнейшее развитие.

Применение к соединениям уранила предложенных в [4, 5] способов расчета эффективных зарядов атомов и степеней ионностей связей, однако, не привели к разумным результатам вследствие отсутствия дан-

ных по изменению электроотрицательности урана при потере электрона, а также потому, что в случае комплексных соединений уранила с кислородсодержащими лигандами атомы кислорода группы ОУО и анионов рассматриваются как равноценные. Последнее, вероятно, возможно только для небольшого числа соединений типа уранатов, в которых длины связей атома урана со всеми окружающими его атомами кислорода сравнимы с длинами связей уран — кислород в аксиальном положении, и для них само понятие уранильной группировки нивелируется.

В работах [6, 7] предлагается проводить расчет ионности связей и эффективных зарядов для координационных кристаллов, у которых в отличие от молекул координационное число атома превышает его валентность. Усредненная «степень ионности связи» в кристалле в случае поливалентных атомов

$$i_{\text{крист}} = \frac{Z \cdot i_{\text{мол}} + (\text{К. Ч.} - Z) \cdot i_{\text{электр}}}{\text{К. Ч.}}, \quad (1)$$

где Z — валентность атома; $i_{\text{мол}}$ — степень ионности связи, определяемая из разности ЭО аниона и металла $\Delta\chi$ [6, 7]. Ковалентная составляющая оценивалась по степени полярности связей UO_2^{2+} с анионами. Последняя определяется конкуренцией двух факторов — притяжением электронов атомом металла, пропорциональным его ЭО (χ), и склонностью к отдаче электронов анионом, пропорциональным его потенциалу ионизации I в валентном состоянии. В [6, 7] для определения полярной компоненты связи предложено соотношение:

$$i_{\text{электр}} = \frac{I_{\text{ан}} - \chi_{\text{м}}}{I_{\text{ан}} + \chi_{\text{м}}}. \quad (2)$$

Зная $i_{\text{крист}}$, можно рассчитать эффективные заряды атомов:

$$Z^* = Z - \text{К. Ч.} (1 - i_{\text{крист}}). \quad (3)$$

Значение в скобках соответствует степени ковалентности связи. ЭО иона уранила UO_2^{2+} бралась равной 1,38 [8]. Примерно к такому же значению можно прийти при оценке ее по формулам, предложенным в работах [9, 10]. Потенциалы ионизации анионов взяты из справочника [11]. При расчете группировка уранила рассматривалась как точечный двухвалентный катион, в котором взаимодействие атомов урана и кислорода не учитывалось; $i_{\text{мол}}$ определялось из табличных данных зависимости ионности связей от $\Delta\chi$ [6, 7].

В табл. 1 приведены результаты расчета степеней ионностей связей и эффективных зарядов на ионе уранила в ряде безводных соединений. Для веществ, структуры которых неизвестны, расчет $i_{\text{крист}}$ и Z^* проводился для возможных координационных чисел (К. Ч.) UO_2^{2+} (4, 5, 6). Результаты расчета показывают, что для всех приведенных в табл. 2 твердых комплексов $i_{\text{крист}}$ с анионами в основном лежит в пределах 60—70%. При этом увеличение К. Ч. от четырех до шести незначительно отражается на изменении этого параметра, тогда как $Z^*_{\text{эф}}$ понижается весьма существенно. Естественно, что полученный эффективный заряд на ионе уранила лишь упрощенно отображает распределение зарядов.

Данные табл. 1, в которой соли уранила расположены в порядке увеличения основности лигандов (PK_a), показывают, что в значениях $i_{\text{крист}}$, равно как и эффективных зарядов, не наблюдается явной зависимости от нуклеофильности анионов, хотя в целом по мере роста основности лигандов прослеживается определенная тенденция к уменьшению ионности связей иона уранила с экваториальными лигандами. В то же время зависимость $i_{\text{крист}}$ связи от ЭО аниона является линейной для различных координационных чисел UO_2^{2+} . Полученные оценки степеней ионности связей UO_2^{2+} — ацидолиганд свидетельствуют об их преимущественно электростатическом характере и согласуются с отнесением иона

Таблица 1

Расчет степени ионности связей UO_2^{2+} — анион
в безводных солях уранила $\chi_{\text{UO}_2^{2+}} = 1,38$

Соединение	$I_{\text{ан}}, \text{эВ}$	$\chi_{\text{ан}}$	$i_{\text{мэл}}$	$i_{\text{электр}}$	К. Ч.	$i_{\text{кр}}$	Z^*
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	11,3	3,9	0,67	0,78	4	0,73	+0,92
					5	0,74	+0,70
					6	0,74	+0,44
UO_2Br_2	11,84	3,0	0,38	0,79	4	0,59	+0,36
					5	0,63	-0,15
UO_2Cl_2	13,2	3,2	0,44	0,81	6	0,65	-0,10
					5	0,66	+0,30
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	11,3	3,6	0,65	0,78	4	0,72	+0,88
					5	0,73	+0,65
					6	0,74	+0,44
$\text{UO}_2(\text{SCN})_2$	13,7	2,8	0,32	0,72	4	0,57	+0,28
					5	0,62	-0,10
					6	0,65	-0,10
UO_2SO_4	13,60	3,7	0,62	0,82	5	0,74	+0,70
UO_2F_2	17,42	4,0	0,70	0,85	6	0,80	+0,80
					4	0,58	+0,32
					5	0,62	+0,10
$\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$	11,05	3,0	0,38	0,78	6	0,64	-0,16
					4	0,58	+0,32
					5	0,61	+0,05
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10,73	3,0	0,38	0,77	6	0,64	-0,16
					4	0,58	+0,32
					5	0,61	+0,05
UO_2CO_3	10,80	3,6	0,58	0,77	6	0,71	+0,26
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	12,61	3,5	0,55	0,80	4	0,67	+0,78

Таблица 2

Расчет вклада электростатического взаимодействия
связей U — L в энергию кристаллических решеток
комплексов уранила

Соединение	$R_{\text{U-L}}$	$i_{\text{U-L}}$	$E_{\text{электр}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{к}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta E = E - E_{\text{электр}}, \text{кДж/моль}$
UO_2Cl_2	2,73·4	0,66	1343,3	1930,1	586,8
UO_2SO_4	2,30—2,49	0,74	1713,2	2310,0	596,8
UO_2F_2	2,43·6	0,74	2538,0	2315,0	-223,0
UO_2CO_3	2,50·4	0,71	2386,1	2710,4	324,3
	2,44·2				
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	2,30·4	0,67	1618,6	2399,1	780,5

уранила Пирсоном [12] и другими авторами [1, 2] к жестким кислотам Льюиса.

Усиление ионности связей U—L, вероятно, должно способствовать повышению ковалентности связей U—O. Действительно, проведенный Глебовым [13] анализ структурных данных для комплексов уранила с координационными числами 4, 5, 6 однозначно свидетельствует, что расстояния R_{U-O} и R_{U-L} связаны таким образом, что чем больше последнее, тем меньше длина связи R_{U-O} .

В ряду изоструктурных безводных соединений уранила UO_2MoO_4 , UO_2SeO_4 , UO_2SO_4 и UO_2Cl_2 [14], имеющих в качестве полиэдра урана пентагональную бипирамиду, увеличение R_{U-L} (Å) (2,30—2,35; 2,30—2,49; 2,30—2,54; 2,52—2,73) сопровождается сокращением расстояний R_{U-O} (1,76, 1,81; 1,78, 1,79; 1,73, 1,80; 1,73, 1,78), что равносильно увеличению степени ковалентности связей уран — кислород в OUO при возрастании ионностей связей с ацидолигандами. Высокая степень ковалентности связи в группировке OUO и электростатический характер взаимодействия ее с ацидолигандами находится в хорошем соответствии с автономным химическим поведением UO_2^{2+} , постоянством длин связей R_{U-O} в пределах 1,65—1,80 Å, независимо от природы лиганда и координационного числа.

В отличие от *d*-элементов геометрия координационной сферы уранила, вероятно, преимущественно определяется электростатическими и стерическими факторами, а не степенью перекрывания орбиталей уранила и лиганда. Сказанное согласуется с отсутствием корреляции R_{U-O} и R_{U-L} с кристаллическими полями лигандов, оцененными в [15]. На основании представлений об электростатическом характере взаимодействия UO_2^{2+} с ацидолигандами легко объясняется значительная прочность связей в кристаллических комплексах уранила с лигандами, которые в растворе образуют наиболее слабые комплексы ClO_4^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Об этом свидетельствуют высокие значения энергий кристаллических решеток сульфата, фторида, карбоната и нитрата уранила (табл. 2), вычисленные из термодинамических данных.

Электростатическая природа связывания UO_2^{2+} с лигандами находится в хорошем соответствии с известными фактами о преимущественном взаимодействии данного катиона с жесткими основаниями, содержащими атомы кислорода или галогенов. Ион уранила в обычных условиях не образует связей с мягкими основаниями, имеющими в качестве донорных атомов азот, серу, фосфор. Такие реакции становятся возможными только в ряде органических растворителей, обладающих по сравнению с водой значительно меньшими сольватационным эффектом и поляризационной способностью.

Проведенная оценка степеней ионностей связей в соединениях уранила использовалась для расчета электростатического вклада в энергии кристаллических решеток с помощью уравнения, предложенного Сандерсоном [4, 5], в котором $E_{реш}$ рассматривается как сумма энергии электростатического (E_i) и ковалентного вкладов (E_K).

$$E_{реш} = t_i E_i + t_K E_K,$$

где t_i и t_K — коэффициенты ионности и ковалентности связей, сумма которых равна единице. Для ряда солей уранила с известными структурами произведен расчет электростатических вкладов в энергии кристаллических решеток (см. табл. 2). Последние вычислены из термодинамических данных по уравнению Яцимирского [16]. За t_i принимались вычисленные степени ионностей связей t_{U-L} (см. табл. 1). Для UO_2SO_4 , имеющего различные длины связей U — лиганд, их значения либо усреднялись, либо учитывалась длина каждой связи. Сопоставление величин $E_{электр}$ с энергиями кристаллических решеток солей уранила показывает, что основной вклад в энергию кристаллических решеток вносит электростатическое взаимодействие.

Список литературы

1. Shinkichi Yamada, Motaharu Tanaka // J. Inorg. Nucl. Chem.—1975.— V. 37.— № 2.— P. 587.
2. Hancock R. D., Marsicano F. // South African J. Chem.—1980.— V. 33.— № 3.— P. 77.
3. Полинг Д. Природа химической связи.— М., 1977.
4. Sanderson R. T. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 8.— P. 2259.
5. Sanderson R. T. // Org. Chem.—1982.— V. 47.— № 20.— P. 3835.
6. Бацанов С. С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов.— М., 1971.
7. Бацанов С. С. // Успехи химии.—1968.— Т. 37.— № 5.— С. 778.
8. Mudaliar A., Agraval G. K., Karur A. S. // Thermochim. Acta.—1977.— V. 19.— № 1.— P. 136.
9. Zhang Y. // Inorg. Chem.—1982.— V. 21.— № 11.— P. 3886.
10. Allred A. L. // J. Inorg. Nucl. Chem.—1961.— V. 17.— № 3/4.— P. 215.
11. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник.— М., 1974.
12. Пирсон Б. Дж. // Успехи химии.—1971.— Т. 40.— № 7.— С. 1269.
13. Глебов В. А. // Координац. химия.—1982.— Т. 8.— № 7.— С. 970.
14. Михайлов Ю. Н. // Химия платиновых и тяжелых металлов.— М.—1971.— С. 127.
15. Глебов В. А. // Координац. химия.—1981.— Т. 7.— № 7.— С. 1053.
16. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений.— М., 1951.

УДК 621.315.592.4+546.654 : 546.713 : 546 : 824

В. П. КОРОЛЕВ, И. Ф. КОНОНЮК

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{LaMnO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Электрические свойства исходных компонентов квазидвойной системы известны: LaMnO_3 представляет собой относительно низкоомный полупроводник с ромбически искаженной перовскитной структурой, электропроводность которого в значительной степени определяется концентрацией ионов Mn^{4+} [1—4]; $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — диэлектрик с пироксальной структурой [5]. Однако в определенных условиях образуется и нестехиометрический малостабильный перовскит $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ [6], поэтому в квазидвойной системе манганит — титанат лантана можно ожидать образования ограниченных твердых растворов и композиций с полупроводниковыми свойствами, пригодных для практического использования.

Экспериментальная часть

Образцы, приготовленные по стандартной керамической технологии из оксидов La_2O_3 марки «ЛаО», Mn_2O_3 — для полупроводников, TiO_2 — марки «осч», предварительно обжигали 4 ч при 1450 К; окончательный синтез осуществляли в брикетах при 1670 К в течение 5 ч.

Для некоторых составов проводили параллельный синтез из нитратов. Смесь нитратов La и Mn и оксид TiO_2 выдерживали при 1020 К до полного разложения нитратов, затем обжигали 4 ч при 1470 К с последующим синтезом при 1670 К в течение 5 ч.

Из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 5, 5 и толщиной 2 мм и бруски размером 30×4 , $5 \times 4,5$ мм, которые спекали при 1670 К в течение 4—6 ч на воздухе. Съемку для рентгенофазового анализа вели на дифрактометре ДРОН-3,0 с медным излучением.

Электрическое сопротивление измеряли по двухзондовой и четырехзондовой методикам. При двухзондовых измерениях на таблетки наносили серебряные контакты и вжигали при температуре 1020 К. Термо-э. д. с. определяли относительно серебряных контактов с последующим внесением поправок на термо-э. д. с. серебра. Разброс значений со-