

лоты сорбции воды целлюлозой и МКЦ: 5,0 и 7,5 ккал/моль соответственно. С повышением содержания воды в образцах значения дифференциальной теплоты сорбции как для целлюлозы, так и для МКЦ непрерывно уменьшаются. Причем, если при влажности целлюлозы 10 ммоль/г теплота сорбции приближается к нулю (дальнейшее поглощение воды происходит уже только за счет капиллярной конденсации), то ΔH для МКЦ при этих условиях остается достаточно большой. И только при влагосодержании МКЦ, большем 18 ммоль/г наблюдается практически атермичный характер сорбции.

Кривые $\Delta S = f(a)$ имеют нерегулярный характер. Наибольшее изменение энтропии при малых величинах сорбции объясняется нами потерей молекулами воды одной степени свободы поступательного движения в результате адсорбции. В точках минимумов, по-видимому, завершается образование монослоя. Влагосодержание целлюлозы и МКЦ, отвечающее минимуму, удовлетворительно совпадает со значением емкости монослоя, найденном из изотерм сорбции, представленных в координатах уравнения БЭТ (см. рис. 1, б: 1,9 и 4,7 ммоль/г, для целлюлозы и МКЦ соответственно). В дальнейшем с ростом a изменение дифференциальной энтропии не столь значительно. Можно полагать, что хотя связывание воды и происходит с выделением энергии, степень упорядоченности ее молекул уменьшается. На этой стадии вода образует полислои или растворяется в целлюлозных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дольберг Е. Б., Ковалев И. Л., Оридорога В. А.— Ж. прикл. химии, 1971, т. 44, с. 632.
2. Юркштович Т. Л., Капуцкий Ф. Н., Капуцкий В. Е. и др.— Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2583.
3. Демина Н. В., Моторина А. В., Немченко Э. А. и др. Методы физико-химических исследований химических волокон, нитей и пленок.— М., 1969.
4. Башмаков И. А., Козыро А. А., Юркштович Т. Л., Капуцкий Ф. Н.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 2, с. 59.
5. Mc Gee P. A. et al.— J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 355.
6. Meesok B., Purves C. V.— Pap. Trade J., 1946, v. 123, p. 35.

Поступила в редакцию
02.09.80.

НИИ ФХП, Минский государственный
медицинский ин-т

УДК 546.711'654; 542, 91

А. К. БОГУШ, В. И. ПАВЛОВ,
Л. А. БАШКИРОВ, Л. В. БАЛЫКО

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОТКЛОНЕНИЕ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ ПО КИСЛОРОДУ В $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$

Манганит лантана $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ является магнитным полупроводником [1]. Наиболее важные и перспективные с точки зрения применения в технике магнитные и электрические свойства этого соединения возникают при появлении в нем ионов Mn^{4+} [2, 3]. Как правило, это достигается путем замещения трехвалентного иона La^{3+} двухвалентными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} или Pb^{2+} . Однако ионы Mn^{4+} могут появляться в манганите лантана и в результате окисления стехиометрического соединения из-за поглощения избыточного сверхстехиометрического кислорода [2]. При образовании твердых растворов $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x(\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x)\text{O}_3$ окисление выступает как отрицательный фактор и обуславливает несоответствие результатов исследований образцов одних и тех же соединений [2, 4].

Для получения манганита лантана с воспроизводимым, наперед заданным химическим составом необходимо знание равновесной диаграммы состояния [5]. Механизм образования манганита лантана и первые попытки построения такой диаграммы приведены в [6—9]. Предложенная в работе [8] для стехиометрического манганита лантана зависимость $\lg P_{\text{O}_2} = f(1/T)$ наиболее вероятно относится к соединению, имеющему

недостаток кислорода, и соответствует условиям, при которых манганит лантана распадается на окислы La_2O_3 и MnO [9].

В настоящей работе исследовано влияние парциального давления кислорода в газовой среде, а также температуры синтеза на химический состав манганита лантана и построена равновесная диаграмма состояния $\text{LaMnO}_{3\pm\lambda}$.

Для этого при температуре 1623 К и $P_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^2$ Па было синтезировано большое количество манганита лантана. Химический анализ показал, что полученное соединение соответствует стехиометрическому составу $\text{La}_{1,02\pm 0,02}\text{MnO}_{3,02\pm 0,03}$. Растертый в порошок манганит лантана последовательно прокачивали в платиновом тигле сначала при постоянной температуре и различных парциальных давлениях кислорода ($T = 1623$ К, $P_{\text{O}_2} = 30 \div 3 \cdot 10^5$ Па), а затем при постоянных парциальных давлениях кислорода и различных температурах ($P_{\text{O}_2} = 0,08 \cdot 10^5$ Па, $T = 1223 \div 1623$ К; $P_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5$ Па, $T = 723 \div 1793$ К). После прокаливания исследуемый порошок закачивали на воздухе, определяли изменение массы и отбирали небольшую его часть для проведения химического и рентгеноструктурного анализов, затем порошок опять подвергали термообработке.

Время термообработки, необходимое для установления динамического равновесия кислорода в исследуемом соединении и газовой среде синтеза, определено экспериментально с помощью весового анализа. Изменение массы образца в форме таблетки объемом $4 \cdot 10^{-6}$ м³ прекращалось после тридцатичасового прокаливания при температуре 1623 К, поэтому время, в течение которого проводилось прокаливание, составляло 40 ч. Если температура термообработки была ниже 1623 К, время термообработки увеличивалось (70 ч при 973 К).

Для создания соответствующей газовой среды синтеза электропечь помещали в вакуумную камеру с остаточным давлением воздуха не более 100 Па. Вакуумную камеру заполняли кислородом и в случае $P_{\text{O}_2} < 10^5$ Па дополняли аргоном до атмосферного давления. Таким образом получали газовую среду с парциальным давлением кислорода от 10 до $3,5 \cdot 10^5$ Па.

Изменение массы порошка определяли на аналитических весах ВЛА-200М. Относительная погрешность не превышала 2%. Химический анализ на содержание ионов Mn^{4+} проводили по методике, применяемой в работах [6, 7]. Абсолютная ошибка не превышала 3% общего содержания марганца. Величину отклонения от стехиометрии по кислороду λ рассчитывали из условия электронейтральности. Плотность манганита лантана измеряли гидростатическим взвешиванием в керосине мелкодисперсного, надежно дегазированного порошка. Абсолютная погрешность не превышала $0,01 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

Манганит лантана LaMnO_3 , подобно другим фазам переменного состава, содержащим кислород, сохраняет стехиометрию лишь при определенном равновесном парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$ в газовой среде [5]. Как видно из рис. 1, а, для манганита лантана при температуре 1623 К $P_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$ меньше 10 Па (при температуре 1473 К $P_{\text{O}_2}^{\text{стех}} = 10^{-3}$ Па [9]).

Отклонение парциального давления кислорода в газовой среде от $P_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$ приводит к отклонению состава соединения от стехиометрического. При $P_{\text{O}_2} < P_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$ содержание кислорода в соединении уменьшается. В LaMnO_3 это приводит к вакансиям по кислороду, появлению ионов Mn^{2+} и окислов La_2O_3 и MnO как сопутствующих фаз [8—10]. Наличием небольшого количества, менее 0,5 мас. %, свободной окиси La_2O_3 можно объяснить тот факт, что образцы манганита лантана, например, в форме таблеток, синтезированные при температуре 1673 К и $P_{\text{O}_2} < 10^3$ Па, растрескиваются и рассыпаются в порошок при хранении на воздухе. Окись лантана, являясь гигроскопичной, поглощает влагу из воздуха, что, по видимому, и приводит к растрескиванию образцов.

При $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$ содержание кислорода в соединении увеличивается, что ведет к появлению ионов Mn^{4+} (см. рис. 1, а). Большой разброс

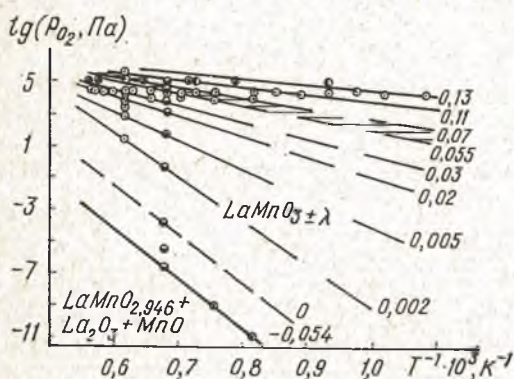
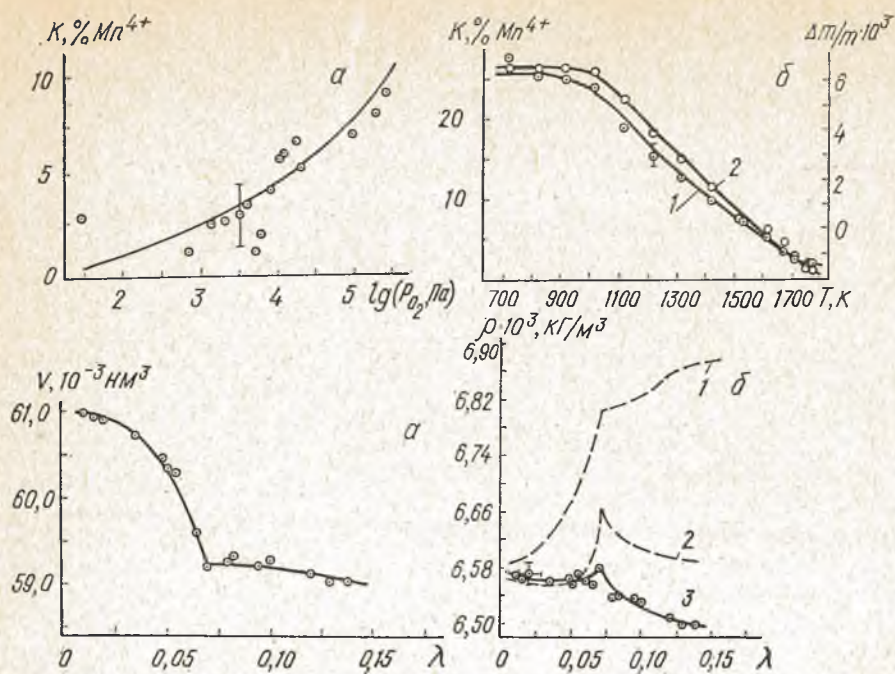


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Mn^{4+} от равновесного парциального давления кислорода в газовой среде синтеза при температуре 1623 К (а) и зависимость концентрации ионов Mn^{4+} и относительного изменения массы от температуры синтеза при $P_{O_2} = 0,21 \cdot 10^5$ Па (б):

1 — изменение концентрации ионов Mn^{4+} ; 2 — относительное изменение массы

Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки (а) и плотности (б) манганита лантана от величины отклонения от стехиометрии по кислороду λ :

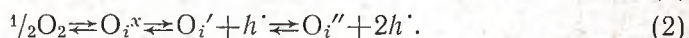
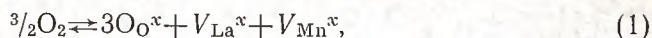
1 — расчетная плотность в предположении о наличии ионов кислорода в междуузлиях; 2 — расчетная плотность в предположении о наличии вакансий по лантану и марганцу; 3 — экспериментально полученная плотность

Рис. 3. Равновесная диаграмма состояний $LaMnO_{3\pm\lambda}$. Точками указаны условия синтеза, при которых были получены соединения с определенной концентрацией ионов Mn^{4+} (точка в кружке — результаты настоящих исследований; остальные обозначения — по данным [8—12])

экспериментальных данных на рис. 1, а обусловлен, вероятно, тем, что закалка проводилась из газовой среды на воздух и, по-видимому, недостаточно быстро. Однако явно видна тенденция к повышению концентрации ионов Mn^{4+} с увеличением содержания кислорода в газовой среде. Так как содержание кислорода в соединении зависит от парциального давления кислорода в газовой среде, а $P_{O_2}^{равн}$ есть функция температуры [5], аналогичное изменение содержания кислорода в соединении можно получить, изменяя температуру термообработки при постоянном парциальном давлении кислорода в газовой среде. При синтезе на воздухе состав манганита лантана, близкий к стехиометрическому, получается при температуре выше 1773 К (см. рис. 1, б, кривая 1). При снижении температуры содержание ионов Mn^{4+} увеличивается, достигая при температуре 900 К 27 %.

Аналогичную зависимость от температуры имеет относительное изменение массы порошка манганита лантана (см. рис. 1, б, кривая 2). Так как исследованию подвергался один и тот же порошок, последовательно проходивший все этапы термообработки, содержание марганца и лантана в нем не менялось. Масса порошка меняется в зависимости от содержания кислорода.

Происходящее в манганите лантана нарушение стехиометрии по кислороду при $P_{O_2} > P_{O_2}^{стех}$ можно описать следующими реакциями [5]:



По реакции (1) избыток кислорода приводит к появлению ионов кислорода в узлах кристаллической решетки (O_{O^x}) и вакансий по лантану (V_{La^x}) и марганцу (V_{Mn^x}) в соответствующих местах решетки. По реакции (2) избыток кислорода приводит к появлению иона кислорода с определенным отрицательным эффективным зарядом в междоузлии (O_i^x , O_i' и O_i'') и соответствующим ему количеством дырок (h'). Какая из этих двух возможностей реализуется на самом деле, можно определить, сравнивая расчетную «рентгеновскую» и экспериментально полученную «пикнометрическую» плотности или зная зависимость экспериментальной плотности от степени нестехиометрии [5].

При отклонении от стехиометрии по кислороду в манганите лантана одновременно с изменением массы меняется объем элементарной ячейки (рис. 2, а). Учесть влияние изменения объема элементарной ячейки можно, сравнивая экспериментальную зависимость плотности от состава (рис. 2, б, кривая 3) с зависимостями, рассчитанными по двум моделям. Первая предполагает наличие внедренных в междоузлия ионов кислорода (рис. 2, б, кривая 1), вторая — наличие вакансий по лантану и марганцу (рис. 2, б, кривая 2). Увеличение плотности при изменении величины отклонения от стехиометрии по кислороду λ до 0,07 обусловлено уменьшением объема элементарной ячейки (рис. 2, а) за счет снятия кооперативного ян-теллеровского искажения [3, 11]. Как видно из рис. 2, б, экспериментально полученная плотность изменяется с составом так же, как расчетная с вакансиями по лантану и марганцу. Это указывает на то, что окисление манганита лантана происходит по реакции (1).

Механизм образования нестехиометрии по кислороду в манганите лантана при термообработке в газовой среде с P_{O_2} выше равновесного можно представить следующим образом [5]. Молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности соединения, окисляя ионы Mn^{3+} до Mn^{4+} , превращаются в анионы и совместно с катионами поверхностного слоя образуют элементарную ячейку перовскита с концентрацией вакансий по лантану и марганцу выше равновесного значения. В дальнейшем вакансии перемещаются в глубь кристаллита, а в обратном направлении из его объема диффундируют катионы, которые заполняют неравновесные вакантные узлы и вступают во взаимодействие с вновь адсорбированным кислородом.

На основании полученных результатов и литературных данных [8—12] построена равновесная диаграмма состояний манганита лантана $LaMnO_{3+\lambda}$ (рис. 3). На рисунке указаны экспериментальные точки, на основании которых строилась диаграмма. Они соответствуют условиям синтеза, при которых получены соединения с определенной концентрацией ионов Mn^{4+} (K). Изоконцентрационные линии проводили, используя усредненные зависимости $K = f(\lg P_{O_2})$ и $K = f(1/T)$. Там, где экспериментальных данных недостаточно, изоконцентрационные линии предположительно экстраполируются штрих-пунктирными линиями. Соответствующие линиям равной концентрации величины отклонения от стехиометрии по кислороду указаны на рис. 3.

Как следует из работ [8, 9], манганит лантана с $\lambda < -0,054$ распадается на окислы La_2O_3 и MnO . Соединения с $-0,054 < \lambda < 0$ характери-

зуются недостатком кислорода и наличием ионов Mn^{2+} . Кристаллическая решетка этих соединений имеет моноклинную симметрию [9].

В соединениях с $\lambda > 0$ присутствуют катионные вакансии и ионы Mn^{4+} . Величина и тип искажения приведенной перовскитной ячейки этих соединений зависят от содержания в них ионов Mn^{4+} [12, 13]. Кристаллическая решетка соединений с $0 < \lambda < 0,11$ характеризуется орторомбической, а соединений с $\lambda > 0,11$ — ромбоэдрической симметрией.

Высококислородная граница равновесной диаграммы состояний манганита лантана не определена. Максимальное количество ионов Mn^{4+} , равное 40%, получено в соединении, синтезированном при $132 \cdot 10^5$ Па O_2 и температуре 873 К [10].

Из приведенной диаграммы видно, что внутри области гомогенности $LaMnO_{2+\lambda}$ при переходе от низкокислородной к высококислородной границе явно проявляется тенденция к уменьшению угла наклона изоконцентрационных линий, т. е. к уменьшению парциальной мольной энтальпии кислорода $\Delta \bar{H}_{O_2} = R \frac{\partial (\ln P_{O_2})}{\partial (1/T)}$, что также указывает на образование катионных вакансий при растворении кислорода выше стехиометрического значения ($\lambda = 0$) [5, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников.— М., 1979.
2. Jopker G. H., Von Santen J. H.— Physica, 1950, v. 16, p. 337.
3. Гудинаф Дж. и др.— В сб.: Теория ферромагнитных металлов и сплавов / Под ред. С. В. Вонсовского. М., 1963, с. 161.
4. Сирота Н. Н. и др.— В сб.: Свойства и структура газов, жидкостей и твердых тел / Отв. ред. М. С. Цедрик. Минск, 1974, с. 11.
5. Левин Б. Е. и др. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов.— М., 1979.
6. Прокудина С. А. и др.— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1974, т. 10, с. 488.
7. Рубинчик Я. С. и др.— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1978, т. 14, с. 1493.
8. Воробьев Ю. П. и др.— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1979, т. 15, с. 1449.
9. Kamata K. et al.— Mater. Res. Bul., 1979, v. 13, p. 49.
10. Toffield B. C., Scott W. R.— J. Solid State Chem., 1974, v. 10, p. 183.
11. Wold A., Arnett R. J.— J. Phys. Chem. Solids, 1954, v. 9, p. 176.
12. Yaker H. L.— Acta cryst., 1955, v. 8, p. 394.
13. Сирота Н. Н. и др.— В сб.: Физические свойства газов и твердых тел / Под ред. А. С. Микулича. Минск, 1978, с. 79.
14. Третьяков Ю. Д.— Вестн. Моск. ун-та, 1970, № 2, с. 216.

Поступила в редакцию
16.04.81.

Ин-т физики твердого тела
и полупроводников АН БССР

УДК 541.(64+49)+541.15

Т. С. ПРИТЫЦКАЯ, Е. С. ВАСИЛЕВСКИЙ,
В. Г. ШЛЫК, В. П. МАРДЫКИН

АЛЬТЕРНАНТНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ $(C_6H_{11})AlBr_2 \cdot Et_2O$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ранее нами была показана эффективность использования диэтилэфиратов циклогексильных соединений алюминия (ЦГСА) в качестве комплексообразователей при получении альтернатных сополимеров стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА) [1]. В работе [2], посвященной изучению механизма «чередующейся» сополимеризации бутилметакрилата с 2,3-диметилбутадиеном в присутствии комплексообразователей ($ZnCl_2$; Et_2AlCl), замечено, что при медленном размораживании системы, предварительно облученной при $-196^\circ C$ на ^{60}Co -источнике, в некоторых случаях конверсия достигала 100%.

С учетом этих данных с целью интенсификации процесса сополимеризации Ст с ММА в присутствии ЦГСА нами изучено влияние γ -облучения на выход и характеристическую вязкость сополимера. Как оказалось, γ -излучение весьма эффективно промотирует сополимеризацию. Так, при ведении процесса в толуоле ($[Ст] = [ММА] = 1,5$ г-моль/л