

органопоорошков в толуоле (рис. 3, б), при высоких содержаниях ОДА (1,5—2,0 %) на поверхности частиц минерала повышается их способность к агрегации и рыхлая пространственная структура дисперсии модифицированного клиноптилолита переходит в стабильную коагуляционную структуру.

Высокая седиментационная устойчивость минерала с 1 %-ным содержанием ОДА на поверхности еще раз доказывает, что такая степень органофилизации клиноптилолита является оптимальной для получения на основе этого дешевого природного алюмосиликата активных наполнителей полиорганосилоксанов.

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— Киев: Наук. думка, 1967.—268 с.
2. Киргин В. А., Константинопольская М. Б., Толстая С. Н. Изучение смачиваемости твердой поверхности полимерами.— Высокомолекуляр. соединения, 1959, 1, № 7, с. 1074—1076.
3. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Алексеев О. Л. Приготовление катионзамещенных форм глинистых минералов.— Укр. хим. журн., 1968, 34, № 5, с. 526—529.
4. Круглицкий Н. Н., Паховичин С. В. Методические разработки применения ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов.— Киев: Наук. думка, 1983.—48 с.
5. Самойлов И. А. Расчеты кинетических кривых сорбции методом статистических моментов.— Журн. физ. химии, 1975, 50, № 10, с. 2640—2641.
6. Микаров А. С., Гамера А. В., Круглицкий Н. Н. Об образовании пространственных рыхлых структур.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 614—616.
7. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. Влияние среды на процессы тонкого измельчения твердых тел.— Коллоид. журн., 1960, 22, № 3, с. 365—375.
8. Ломтадзе О. Г., Круглицкая В. Я. Реологические свойства органодисперсий клиноптилолита.— В кн.: Получение и применение промывочных и тампонажных дисперсий в бурении. Киев: Наук. думка, 1984, с. 87—92.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,
Киев

Поступила 20.05.84

УДК 541.127

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ PbI_2 —ЭТАНОЛАМИН

Г. И. Гурина, В. Д. Евтушенко, О. А. Мураева, В. П. Игнатюк, В. М. Кошкин

В химии и физике твердого тела привлекает внимание новый класс элементоорганических кристаллов — интеркаляционных соединений, являющихся результатом внедрения органических молекул в межслоевые (ван-дер-ваальсовы) промежутки неорганических кристаллических матриц слоистой структуры. Начало этим работам было положено исследованиями слоистых фаз с металлической проводимостью [1, 2], а затем неметаллических матриц [3]. Интеркаляционные полупроводниковые фазы наиболее интересны в связи с возможностью двумерного упорядочения молекул в слоях, следствием чего является образование минизонного спектра электронов [3]. В работе [4] предсказана возможность образования нескольких интеркаляционных фаз в неметаллических слоистых матрицах, что создает предпосылки для получения различных минизонных структур в одной и той же системе интеркалянт — матрица, а также достаточно протяженных областей гомогенности каждого интеркаляционного соединения. Между тем последовательное изучение систем с несколькими полупроводниковыми интеркаляционными фазами не проводилось, и лишь в работе [5] указано, что в системе PbI_2 — пиперидин существуют две фазы, однако фаза с большим содержанием пиперидина стабильна только в атмосфере пиперидина. Подробное исследование этих фаз и областей их существования не проводилось.

Межплоскостные расстояния в фазах на основе PbI_2 и относительные интенсивности дифрактограмм интеркаляционных фаз и PbI_2

PbI_2		Красная фаза		Белая фаза		PbI_2		Красная фаза		Белая фаза	
$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I
6,98	ср	16,07	ср	15,61	оч. сл	1,59	оч. сл	3,22	ср	3,16	ср
3,95	сл	8,1	оч. с	8,99	оч. сл	1,5	сл	3,12	ср	3,07	сл
3,49	сл	6,77	ср	8,10	оч. сл	1,46	сл	3,06	оч. сл	3,03	сл
3,44	оч. сл	4,99	сл	7,52	сл	1,39	сл	3,03	сл	2,97	сл
2,61	с	4,6	сл	7,22	сл	1,37	сл	2,98	ср	2,9	сл
2,33	сл	4,3	ср	4,71	оч. сл	1,32	сл	2,9	ср	2,79	сл
2,28	ср	4,01	оч. сл	4,3	сл	1,29	сл	2,8	сл	2,73	с
2,17	сл	3,89	сл	3,87	сл	1,26	сл	2,73	ср	2,67	сл
2,01	сл	3,82	ср	3,8	сл	1,15	сл	2,53	сл	2,61	сл
1,89	сл	3,68	сл	3,67	с	1,14	сл			2,53	ср
1,74	сл	3,63	ср	3,42	оч. сл	1,12	сл			2,46	сл
1,71	сл	3,39	оч. сл	3,29	с	1,08	сл				
1,63	сл	3,3	сл	3,24	ср	1,05	сл				

Цель данной работы — исследовать систему PbI_2 — этаноламин, идентифицировать различные интеркаляционные фазы в этой системе, изучить кинетику их образования и физико-химические свойства образующихся интеркаляционных соединений. PbI_2 — соединение слоистой структуры с трехслойными пакетами I—Pb—I , разделенными ван-дер-ваальсовыми промежутками. Молекула этаноламина (ЭА) обладает донорными свойствами из-за наличия неподеленной пары электронов на азоте аминогруппы.

В работах [3, 5] было показано, что донорные молекулы образуют интеркаляционные соединения с PbI_2 . Перед синтезом интеркаляционных соединений исходные вещества очищали: PbI_2 — методом зонной плавки, ЭА — перегонкой над оксидом бария и повторной перегонкой в вакууме. Интеркаляционные соединения синтезировали по методике, описанной в работе [5]. Для идентификации образующихся в системе фаз применяли методы рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3), спектроскопии диффузного отражения (по [6]), ИК-спектроскопии (спектрофотометр UR-20), термографический анализ (дериатограф системы «Паулик—Паулик—Эрдей»). Стехиометрию полученных интеркаляционных соединений определяли методом термогравиметрии по содержанию азота в образцах с помощью метода Дюма и с использованием УФ-спектроскопии растворов (спектрофотометр СФ-26).

В исследованной системе зафиксированы две интеркаляционные фазы с различным содержанием этаноламина. Они внешне хорошо различимы по цвету (красная и белая фазы). Рентгенографические данные, приведенные в таблице, позволяют надежно установить индивидуальность обеих фаз. Стехиометрия белой фазы, определенная с помощью УФ-спектроскопии раствора интеркалированного соединения в чистом этанолаmine, отвечает составу $\text{PbI}_2 : \text{ЭА} = 1 : 2,2 \pm 0,5$ моля. Этот результат получен с помощью калибровочной зависимости $\lg \epsilon = f(\lambda)$, где ϵ — молярная экстинкция, λ — длина волны, для растворов диоксида свинца в этанолаmine различной концентрации при $D = \text{const}$ (D — оптическая плотность). Стехиометрия белой фазы, установленная по содержанию азота, составила $2,2 \pm 0,1$ моля ЭА на 1 моль PbI_2 .

При термогравиметрическом исследовании интеркаляционных образцов белой фазы при дифференциальной записи обнаруживаются два хорошо разрешенных пика при 150 и 250°, причем потеря этаноламина

* Термографические исследования проводили в динамическом режиме при скорости нагревания образца 6,6° в минуту в среде аргона. Величина навески — 500 мг.

при 150° соответствует переходу белой фазы в красную. По кривым потери веса нетрудно установить разницу в содержании этаноламина в белой и красной фазах ($0,9 \pm 0,2$ моля ЭА на 1 моль PbI_2) *. По-видимому, стехиометрия белой фазы близка к соотношению $\text{PbI}_2 \cdot 2 \text{ЭА}$, а красной — $\text{PbI}_2 \cdot \text{ЭА}$.

В отличие от подробно исследованных интеркаляционных соединений на основе дихалькогенидов переходных элементов типа TiS_2 с металлической проводимостью, полупроводниковая матрица PbI_2 прозрачна в ИК-области. Это позволило изучить колебательные спектры внедренных органических молекул. Обнаружено, что колебательные спектры интеркалированного ЭА существенно изменяются по сравнению со спектрами жидкого ЭА.

Как и следовало ожидать, основные изменения происходят с полосами колебаний аминогруппы. Если интерпретировать появление полос 3310, 3280 см^{-1} в спектре белой фазы и 3320, 3260 см^{-1} в спектре красной фазы как расщепление широкой полосы валентных колебаний аминогруппы в области 3300 см^{-1} , то большая величина расщепления в красной фазе по сравнению с жидким амином свидетельствует о более сильном взаимодействии встроенного амина со слоем матрицы. Об этом же говорит появление в спектре красной фазы новой полосы 3450 см^{-1} .

Спектры жидкого амина и белой фазы с большим стехиометрическим содержанием амина очень сходны, что проявляется, например, в наличии общих полос 3370, 3350 и 3200, 3220 см^{-1} соответственно, отсутствующих в спектрах красной фазы.

Образование интеркаляционного соединения сопровождается появлением новых полос в области 450—630 см^{-1} (595, 630 см^{-1} — для красной фазы и 450, 570, 600 см^{-1} — для белой). Изменения в области неплоских деформационных колебаний NH проявляются в расщеплении широкой полосы 870 см^{-1} с плечом 850 см^{-1} жидкого амина на триплеты в спектрах интеркалированных соединений: (840, 860, 890 см^{-1} — красная фаза, 855, 870, 890 см^{-1} — белая). В области плоских деформационных колебаний NH происходит смещение широкой полосы жидкого амина с максимумом 1620 см^{-1} до 1570 см^{-1} с плечом 1590 см^{-1} в спектре красной фазы и до 1580 см^{-1} в спектре белой, что так же, как и изменения в области валентных колебаний NH, свидетельствует о более сильном взаимодействии молекул амина со слоем матрицы.

Обнаруженные изменения в колебательных спектрах свидетельствуют о том, что именно аминогруппа ответственна за образование связи с матрицей в результате переноса заряда от молекул-интеркалянтов к слою PbI_2 [7].

В работе [4] было показано, что при самосогласованном учете кулоновского взаимодействия между молекулами интеркалянта, образующего связь с матрицей, сопровождающуюся переносом заряда, должен наблюдаться эффект уменьшения перенесенного заряда с ростом концентрации интеркалянта в слоях, то есть при уменьшении расстояния между молекулами-интеркалянтами. Это экспериментально подтверждено на примере TiS_2 , интеркалированного металлами [8].

Анализ полученных нами колебательных спектров двух соединений в системе PbI_2 — ЭА показывает, что в фазе с меньшим содержанием ЭА (красная фаза) изменение колебательных спектров больше, чем в белой фазе, где содержание ЭА в два раза выше. Этот результат следует рассматривать как прямое подтверждение модели [4], которая предсказывает также наличие протяженных областей существования для различных интеркаляционных фаз в одной и той же системе. Области гомогенности интеркаляционных соединений, насколько нам известно, до сих пор экспериментально не наблюдались. Исследование спектров диффузного отражения R_g дает возможность определить значение ширины запрещенной зоны E_g в дисперсных образцах твер-

* Определена стехиометрия красной фазы и по ее инфракрасным спектрам. Она составляет $1,2 \pm 0,2$ моля ЭА на 1 моль PbI_2 .

дой фазы по длине волны, отвечающей полуспаду, и одновременно провести качественное определение фазового состава образцов [5]. Изученные нами спектры Rg в системе PbI_2 — ЭА приведены на рис. 1. Ступеньки на спектрах Rg соответствуют различным фазам в системе. Некоторые из образцов (1, 4, 5) являются однофазными, другие содержат по две фазы (2, 3) — белую и красную в различных соотношениях.

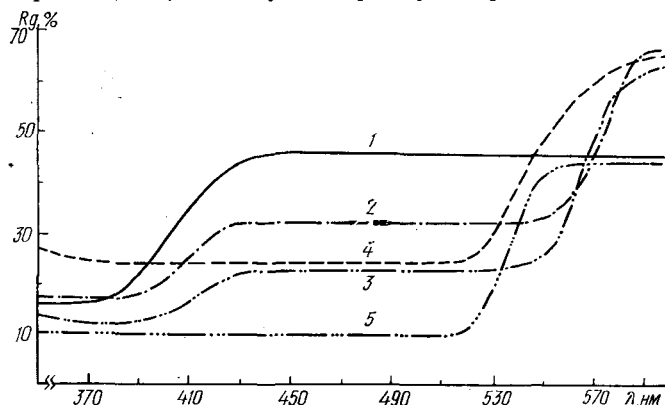


Рис. 1. Спектры диффузного отражения образцов PbI_2 — ЭА со следующими стехиометрическими соотношениями: 1 — 1 : 2,2; 2 — 1 : 1,9; 3 — 1 : 1,8; 4 — 1 : 0,9; 5 — PbI_2 .

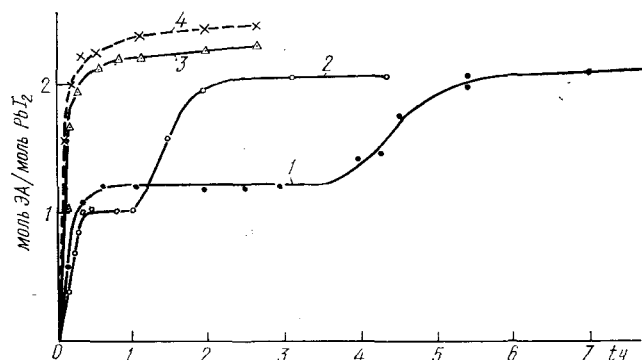


Рис. 2. Кинетические кривые интеркаляции PbI_2 чистым этаноламином (1) и из насыщенного раствора в этаноламине (2), а также красной фазы чистым этаноламином (3) и из насыщенного раствора PbI_2 в этаноламине (4). $T = 298$ К.

Величина Eg красной фазы в зависимости от состава изменяется в пределах 2,19—2,33 эВ, белой — 2,82—3,06 эВ. Это свидетельствует о наличии областей гомогенности с отклонением от точных стехиометрических соотношений.

Спектры ИК-поглощения ЭА, как уже отмечалось, дают возможность отличить жидкий ЭА от ЭА в красной и белой фазах. Поскольку появление измененных полос ИК-поглощения, отвечающих красной и белой фазам, совпадает с появлением ступенек в спектрах Rg , можно утверждать, что проникновение молекул в матрицу определяется движением в ней фронта новой фазы, а не диффузионным процессом. Это согласуется с выводом работы [9], сделанным на основе изучения кинетики приращения массы при интеркаляции в системе PbI_2 — пиперидин. Исследование кинетики образования интеркаляционных фаз, проведенное из жидкого ЭА в монодисперсный порошок PbI_2 при тщательном непрерывном перемешивании, показало, что интеркалированные фазы образуются в последовательности $PbI_2 \rightarrow$ красная \rightarrow белая (рис. 2, кривая 1). Кинетику интеркаляции исследовали по ИК-спектрам интеркалированных соединений. Для количественной характеристики вхождения ЭА в слои PbI_2 была выбрана полоса 870 см^{-1} , поскольку она проявляется в спектрах красной (860 см^{-1}), белой фаз и

жидкого ЭА (870 см^{-1}). В том случае, если в качестве исходной берется красная фаза (рис. 2, кривая 2), насыщение этаноламином до образования белой фазы происходит без промежуточной ступени на кинетической кривой.

Кинетика интеркаляции, таким образом, идентична кинетике образования кристаллогидратов в системах с несколькими гидратными соединениями. По-видимому, интеркаляционные фазы следует рассматривать как кристаллосольватные соединения. Время установления равновесия в системе PbI_2 — ЭА с образованием предельно насыщенной ЭА интеркаляционной фазы существенно сокращается, если интеркаляция ведется из насыщенного раствора PbI_2 в ЭА (см. рис. 2, кривые 1, 2). При этом характерное время образования белой фазы из красной практически не зависит от того, ведется ли процесс в чистом ЭА или в насыщенном растворе PbI_2 в ЭА (кривые 3, 4).

Таким образом, в данной работе впервые экспериментально исследованы особенности кинетики образования фаз в системе с двумя интеркаляционными соединениями различного состава и изучены происходящие при интеркаляции изменения колебательных спектров органических молекул. Обнаружены области гомогенности интеркаляционных фаз и показано, что, в соответствии с теорией [4], больший перенос заряда от молекул интеркалянта к матрице происходит в фазе с меньшим содержанием молекул в межслоевых промежутках.

1. Novikov Yu. N., Volpin M. E. Catalytic properties of lanellar compounds of graphite.— Phys., 1981, N 105, p. 471—477.
2. Intercalation complexes of lewis bases and layered sulfides: A large class of new superconductors / F. R. Gamble, I. H. Osiecki, M. Cais et al.— Science, 1971, 174, p. 493—497.
3. Кошкин В. М. Интеркаляционные соединения полупроводников и диэлектриков.— Изв. АН ЛатвССР, 1981, № 6, с. 90—98.
4. Забродский Ю. Р., Катрунов К. А., Кошкин В. М. Длиннопериодное упорядочение в интеркалированных соединениях.— Физика твердого тела, 1983, № 3, с. 908—910.
5. Новые интеркалированные кристаллы PbI_2 и BiI_3 / В. М. Кошкин, А. П. Мильнер, В. В. Куколь и др.— Там же, 1976, 18, № 2, с. 609—611.
6. Кристаллическая структура и некоторые физические свойства интеркалированных кристаллов PbI_2 / В. М. Кошкин, В. В. Куколь, А. П. Мильнер и др.— Там же, 1977, 19, вып. 6, с. 1608—1612.
7. Катрунов К. А., Кошкин В. М., Кулаков В. М. Перенос заряда и люминесценция интеркалированных кристаллов PbI_2 .— Укр. физ. журн., 1982, 27, № 3, с. 226—229.
8. Рентгеноспектральное исследование электронного строения титана в соединениях внедрения MxTiS_2 / Р. П. Баринский, Е. П. Шевченко, М. М. Куликова и др.— Докл. АН СССР, 1984, 274, № 6, с. 1381—1384.
9. Кошкин В. М., Мильнер А. П. Особенности переноса массы в слоистых средах. Явление экстеркаляции.— Письма в Журн. техн. физики, 1983, 9, вып. 23, с. 1431—1435.

Харьк. политехн. ин-т

Поступила 26.07.84

УДК 541.18.046

УСТОЙЧИВОСТЬ УГОЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ

И. М. Соломенцева, А. К. Запольский, И. И. Кочерга, А. А. Баран

В большинстве случаев флокуляция коллоидных растворов высокомолекулярными веществами происходит в условиях неустановившегося адсорбционного равновесия полимера на поверхности частиц [1]. Это связано с тем, что скорость образования флоккул обычно во много раз превосходит скорость формирования равновесных адсорбционных слоев высокомолекулярных соединений. Однако иногда вследствие пока малоизученных причин образование агрегатов частиц в результате связывания их через полимерные мостики происходит в течение несколь-