

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ – ОСНОВА НАПРАВЛЕННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Е. И. АРДАШНИКОВА

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

## THE PHYSIC-CHEMICAL ANALYSIS AS A BASIS OF THE DIRECTED INORGANIC SYNTHESIS

E. I. ARDASHNIKOVA

*Methods of the physic-chemical analysis and phase diagrams are used for effective conducting such chemical processes as a synthesis of new substances, material property modifications by means of doping, the pure substances extraction by means of recrystallization or sublimation and others. Using a lot of examples of inorganic substances obtaining it is shown a critical role of phase diagrams for development of new experimental synthetic methods. The principle terminology of the physic-chemical analysis is given.*

*Получение новых веществ или синтез давно известных, но новым более удобным способом, модификация свойств веществ за счет легирования, выделение чистых веществ методами перекристаллизации или возгонки – для эффективного проведения всех этих процессов используют методы физико-химического анализа и фазовые диаграммы. На примерах получения неорганических веществ показано определяющее значение фазовых диаграмм для разработки методик направленного синтеза. Рассмотрена основная терминология физико-химического анализа.* [journal.issep.rssi.ru](http://journal.issep.rssi.ru)

Одна из важнейших задач химии – синтез веществ заданного состава с необходимыми свойствами, то есть направленный синтез. Синтез – это совокупность операций по превращению исходных веществ в продукты взаимодействия. Среди этих операций могут быть разнообразные физико-химические процессы: растворение, плавление, кристаллизация из раствора (расплава, газовой фазы). Химику для синтеза необходимо выбрать исходные вещества и предусмотреть условия, в которых будут активно проходить превращения одних фаз в другие. Экспериментальный подбор условий синтеза: выбор растворителей, температуры, давления, материала реактора, газовой атмосферы в реакторе, анализ образующихся продуктов, а также условий выделения и очистки интересующего исследователя вещества – препаративный путь – дело крайне трудоемкое. К тому же этот метод не позволит однозначно установить, существуют ли другие продукты взаимодействия этих же исходных веществ, например полиморфные модификации полученного вещества или другие вещества с иной стехиометрией. Препаративный метод крайне полезен при получении “молекулярных” соединений из растворов или газовой фазы, например органических или комплексных неорганических соединений. Многие неорганические вещества (оксиды и фториды металлов, интерметаллиды, силикаты) трудно отделить от избытка исходных веществ, так как они часто плохо растворимы в воде и других растворителях или плохо возгоняются. Для направленного синтеза таких веществ (соединений стехиометрических или переменного состава) особую значимость приобретает использование физико-химического анализа.

Физико-химический анализ – область химии, изучающая фазовые превращения в равновесных системах путем выявления зависимости свойств от состава системы. Результатом подобных исследований является графическое построение фазовых диаграмм состав–свойство. Разумеется, при этом указывается, при каких

внешних условиях проводится исследование и построена фазовая диаграмма. Например:

- зависимость температуры плавления смеси оксида алюминия и криолита от состава смеси при давлении 1 атм — фазовая диаграмма системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_3\text{AlF}_6$  в координатах  $(T-x)_{P=1\text{ атм}}$ , где  $T$  — температура,  $x$  — состав<sup>1</sup> (устаревшее название — диаграмма плавкости);

- зависимость состава насыщенных растворов сульфата натрия от температуры при давлении 1 атм — фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  в координатах  $(T-x)_{P=1\text{ атм}}$  (диаграмма растворимости);

- зависимость давления насыщенных паров над раствором азотной кислоты от состава раствора при температуре 25°C (работы Д.П. Коновалова) — фазовая диаграмма системы  $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$  в координатах  $(P-x)_{T=25^\circ\text{C}}$ , где  $P$  — давление;

- зависимость вязкости раствора серной кислоты от содержания  $\text{SO}_3$  в воде (работы Д.И. Менделеева) — фазовая диаграмма  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  в координатах  $(\rho-x)_{T=25^\circ\text{C}}$ , где  $\rho$  — вязкость (диаграмма вязкости).

Физические свойства, используемые для построения диаграмм состав—свойства, должны быть чувствительны к изменению состава. Это могут быть температура и теплота фазовых превращений (плавления, растворения, кристаллизации), электропроводность, коэффициент термического расширения, твердость, плотность, магнитная восприимчивость, вязкость, поверхностное натяжение, показатель преломления, параметры кристаллических решеток. Таким образом, к методам физико-химического анализа можно отнести термический анализ<sup>2</sup>, микроструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, кондуктометрию, dilatометрию, вискозиметрию [1, 2].

Построение фазовых диаграмм — дело крайне трудоемкое, но имеет большое значение для поиска и синтеза новых соединений. На основе полученной диаграммы можно выяснить, сколько веществ образуется в системе, каков их состав, имеют ли они полиморфные модификации, какова их термическая устойчивость. Эта информация позволяет осознанно выбрать условия получения и выделения соответствующего вещества. В настоящее время часто так и поступают: обнаружив с помощью физико-химического анализа новую фазу и условия ее существования, эту фазу выделяют для детального исследования всех ее свойств. Задача направленного синтеза может быть поставлена и по-другому: например, на основе химических пред-

ставлений и кристаллохимического дизайна предсказано существование интересных физических свойств у фазы системы А—В, но неизвестно, существует ли такая фаза в равновесном состоянии, и неясен ее точный состав. Исследуя фазовую диаграмму системы можно выявить все фазы этой системы, обнаружить (или не обнаружить) предсказанную фазу и выделить ее. Таким образом, построение фазовой диаграммы позволит дать исчерпывающую информацию о взаимодействии исходных веществ. Другие равновесные фазы, устойчивые в этих условиях (определенный интервал температур и давлений), искать уже бессмысленно.

Фазовые диаграммы одно-, двух- и многокомпонентных систем используются не только как основа для направленного синтеза, но и в других областях химии, физики, материаловедения, так как очень наглядно графически иллюстрируют термодинамические закономерности и показывают условия сосуществования фаз (состояние равновесия). Ранее фазовые диаграммы часто называли диаграммами состояний. Этот термин довольно четко передает взаимосвязь термодинамических параметров и функций, однозначно определяющих состояние системы в каждой точке (уравнение состояния), с графической иллюстрацией.

Во многих статьях “Соросовского Образовательного Журнала” (Л.М. Ковба. 1996. № 6. С. 41; В.Г. Вакс. 1997. № 3. С. 115; Ю.Д. Третьяков. 1998. № 11. С. 96; Л.В. Спивак. 1999. № 10. С. 108; А.В. Кертман. 2000. № 2. С. 93; Ю.А. Дядин. 2000. № 5. С. 31; Е.И. Ардашников. 2000. № 8. С. 54 и др.) авторы широко использовали фазовые диаграммы для описания различных физико-химических явлений. В настоящей статье читатель кратко познакомится с классическим физико-химическим анализом и его терминологией, а также примерами его применения для синтеза неорганических веществ.

### КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА [1, 3]

Началом систематических исследований количественных соотношений состав — физическое свойство можно считать XVIII в. — работы М.В. Ломоносова и А. Лавуазье. М.В. Ломоносов (еще до открытия Ж.Л. Прустом закона постоянства состава, Дж. Дальтоном закона кратных отношений и формировании представлений об индивидуальном химическом соединении<sup>3</sup>) впервые сформулировал основную задачу физико-химического анализа: установление зависимости свойств от состава системы для выяснения природы составляющих ее частей.

<sup>3</sup> Более подробно об этом и изменении представлений о стехиометрии неорганических соединений см. [4].

<sup>1</sup> Если  $x$  — содержание в смеси  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в мол. долях, то  $(1-x)$  — содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

<sup>2</sup> Термоаналитические методы исследования подробно описаны в статье А.Ф. Майоровой: Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 10. С. 50.

Н.С. Курнаков приводил пример еще более древнего применения метода физического исследования для установления природы веществ [1]: за 240 лет до нашей эры Архимеду было поручено определить, из чистого ли золота сделана царская корона. Он использовал метод сравнения плотности, измерив плотность чистого золота и материала короны. По различию результатов было доказано, что корона сделана не из чистого золота, а из сплава с другим металлом.

На основе законов термодинамики Дж. Гиббс для гетерогенных равновесий вывел правило фаз, связывающее число компонентов и фаз равновесной системы и количество внешних полей с числом степеней свободы. Число степеней свободы — число независимых параметров системы (температура, давление, концентрация), которые можно произвольно менять, не изменяя природы и числа сосуществующих фаз.

В современных научных исследованиях соответствие экспериментально построенной фазовой диаграммы правилу фаз Гиббса является одним из доказательств достижения состояния равновесия в исследуемой системе.

Развитие теории и методов физико-химического анализа произошло благодаря работам В. Розебома и Я. Вант-Гоффа, а также русских ученых Д.И. Менделеева, Д.П. Коновалова. Однако в формировании физико-химического анализа как самостоятельной дисциплины главная заслуга принадлежит Н.С. Курнакову. Им были сформулированы принципы построения фазовых диаграмм: принцип соответствия и принцип непрерывности.

Согласно Н.С. Курнакову, принцип соответствия заключается в том, что каждому набору сосуществующих фаз соответствует определенный геометрический образ. Например, на рис. 1–4, 6, 7 стехиометрическому соединению соответствует вертикальная линия, раствору или расплаву — поле L, трехфазным равновесиям — горизонтальные линии.

Принцип непрерывности постулирует, что при непрерывном изменении параметров системы свойства отдельных фаз изменяются непрерывно. Например, на рис. 2 непрерывное изменение температуры плавления свидетельствует о наличии в системе лишь одной твердой фазы S. Излом на зависимости температуры плавления от состава на рис. 3 — пересечение двух непрерывных зависимостей — соответствует появлению нового равновесия, то есть наличию в системе двух твердых фаз  $\alpha$  и  $\gamma$ .

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ [5]

Физико-химическая система — часть материального мира, ограниченная реально существующей или воображаемой поверхностью раздела и составляющая предмет исследования.

Фаза — часть системы (вещество или раствор), которая имеет одинаковые или непрерывно меняющиеся термодинамические свойства (описываемые одним термодинамическим уравнением состояния). Фазы отделены друг от друга поверхностями раздела фаз, где свойства меняются скачком. Например, растворы, имеющие одинаковый качественный состав, но разную концентрацию, относятся к одной фазе.

Если система состоит из одной фазы, она называется однофазной, то есть гомогенной. Если система состоит из нескольких фаз, ее называют многофазной (двух-, трех-, четырехфазной и т.д.) — гетерофазной. Таким образом, можно сказать, что фаза — гомогенная часть гетерогенной системы.

Система состоит из одного или нескольких химических веществ. Те вещества, которые необходимы и достаточны для приготовления любой, различающейся по составу и свойствам фазы системы, являются компонентами системы. По количеству компонентов системы называют одно-, двух-, ..., многокомпонентными. Понятие “компонент” совпадает с понятием “составляющее вещество” в том случае, если в системе нет обратимых химических реакций. Если же в системе протекают химические взаимодействия, описываемые химическими уравнениями, то число компонентов по сравнению с числом составляющих химических веществ уменьшается на количество уравнений. Например, в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  существует кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , образующийся по обратимой реакции  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, в системе есть три составляющих вещества, но только два из них необходимы и достаточны для приготовления третьего по указанному уравнению, то есть система является двухкомпонентной.

Фрагменты фазовых диаграмм, построенные в определенных интервалах температур и давлений и описывающие сосуществование конденсированных фаз (твердых и жидких), называют фазовыми диаграммами конденсированных систем. Изменение внешнего давления практически не меняет вида таких диаграмм и часто не указывается. Далее в качестве примеров будут использованы фазовые диаграммы конденсированных систем (схема 1).

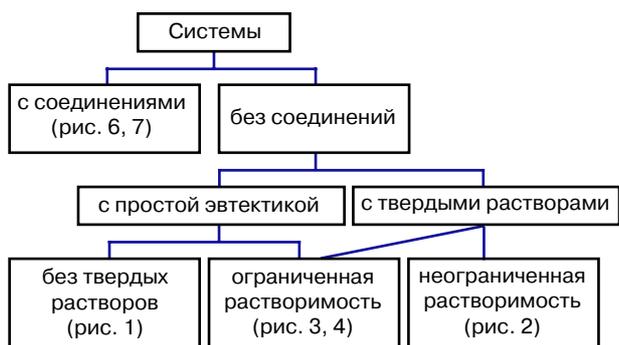


Схема 1. Основные типы конденсированных двухкомпонентных систем

**ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

**Система LiBr–KBr**

Кристаллический бромид калия используется при спектроскопических исследованиях для изготовления кювет и окон, прозрачных в ИК-области спектра. Фазовая диаграмма системы LiBr–KBr (рис. 1) позволяет определить условия его получения из расплавленных смесей с бромидом лития, причем это можно сделать при значительно более низких температурах, чем температура плавления чистого KBr.

Как видно из рис. 1, температура плавления бромида лития равна 550°C, при добавлении к бромиду лития некоторого количества бромида калия температура плавления смеси понижается. Аналогичное понижение температуры плавления от 730°C происходит и при добавлении LiBr к KBr. Минимальная температура ( $T_e$ ) 334°C достигается в точке эвтектики  $e$  – в точке пересечения двух линий (линий ликвидуса), отвечающих зависимостям  $T_{пл}$  от состава. Состав эвтектической точки и ее температура являются строго фиксированными. В этой точке при охлаждении расплава кристаллизуются одно-

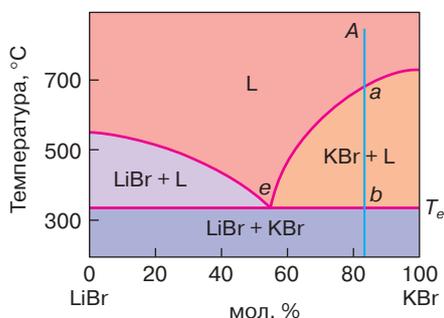
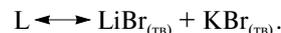


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы LiBr–KBr

временно две кристаллические фазы LiBr и KBr, при нагревании эвтектической смеси обе кристаллические фазы одновременно плавятся, то есть можно записать уравнение соответствующего трехфазного равновесия:



При охлаждении расплава неэвтектического состава (например,  $A$  на рис. 1) протекают следующие процессы:

1) при достижении температуры ликвидуса (точка  $a$ ) начинает кристаллизоваться KBr, по отношению к которому расплав является насыщенным. В системе устанавливается двухфазное равновесие между расплавом и твердым бромидом калия  $KBr_{(тв)} + L$ . По мере охлаждения увеличивается количество выделившегося  $KBr_{(тв)}$  и меняется состав равновесного ему расплава в соответствии с линией  $ae$ ;

2) при достижении температуры плавления эвтектики  $T_e$  (точка  $b$ ) из оставшегося расплава начинают кристаллизоваться сразу обе твердые фазы – бромиды калия и лития (трехфазное равновесие  $L + LiBr_{(тв)} + KBr_{(тв)}$ );

3) ниже температуры  $T_e$  расплав полностью затвердевает, в двухфазном равновесии находятся кристаллические ( $LiBr + KBr$ ).

При нагревании смеси такого же состава ( $A$ ) происходят следующие превращения: двухфазная смесь твердых LiBr и KBr начинает плавиться при температуре  $T_e$  (точка  $b$ ). В этом частично расплавленном образце устанавливается равновесие между расплавом и твердым бромидом калия ( $KBr_{(тв)} + L$ ). Окончательное плавление наступает при температуре, соответствующей точке  $a$ . Выше линии ликвидуса существует только расплав  $L$ .

**Системы PbTe–SnTe и PbSe–SnSe**

Соединения PbTe и PbSe, легированные оловом, являются представителями нового класса фоточувствительных полупроводниковых материалов (Н.Б. Брандт: Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 4. С. 65). На рис. 2 и 3 приведены фазовые диаграммы систем PbTe–SnTe и PbSe–SnSe, которые можно использовать как основу для синтеза. Из фазовых диаграмм видно, что SnTe неограниченно растворим в PbTe, то есть можно получить твердый раствор  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  (рис. 2 –  $S$ ) с любым значением  $x$  и соответственно непрерывно меняющимися свойствами, например непрерывно меняется ширина запрещенной зоны полупроводникового соединения. А твердый раствор  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  (рис. 3 –  $\alpha$ ) существует до некоторой предельной концентрации  $x < 0,55$ , так как SnSe ограниченно растворим в PbSe. Искомые твердые растворы можно выделить из двухфазных областей, обозначенных на рисунках: ( $S + L$ ) или ( $\alpha + L$ ), где  $L$  – расплав. Из фазовых

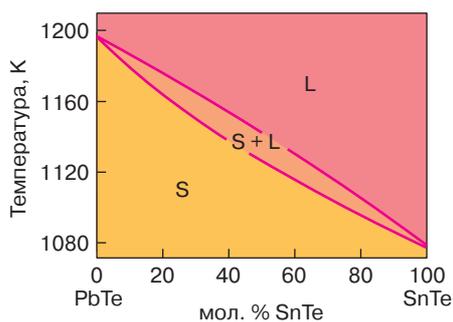


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы PbTe–SnTe

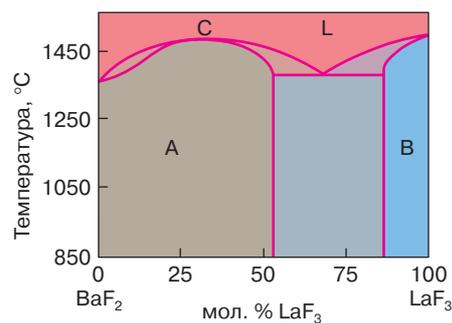


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы BaF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub>

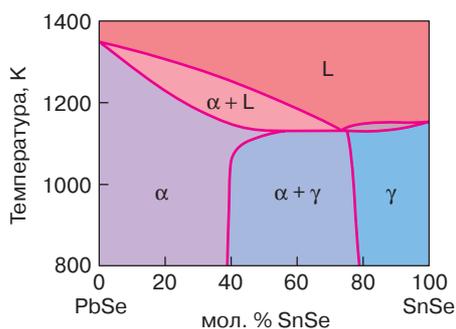


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы PbSe–SnSe

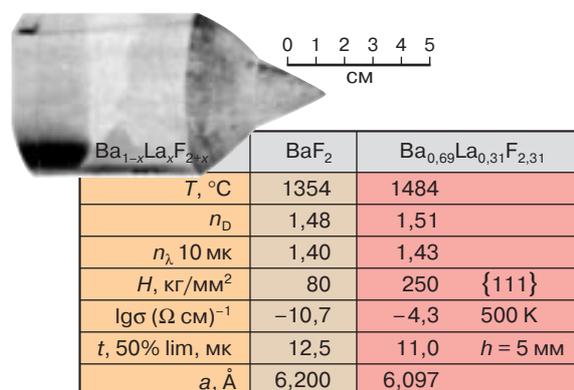


Рис. 5. Монокристалл флюоритоподобного твердого раствора – материал для лазерной техники

диаграмм также можно узнать температурные интервалы, в которых необходимо находиться для получения твердых растворов из расплавов: 1079–1196 К для Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te и 1135–1350 К для Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se. Состав кристаллов твердых растворов, находящихся в равновесии с расплавом, зависит от температуры: например, при 1160 К в системе PbTe–SnTe в равновесии с расплавом будут находиться Pb<sub>0,77</sub>Sn<sub>0,23</sub>Te, а в системе PbSe–SnSe при этой же температуре выделятся кристаллы Pb<sub>0,64</sub>Sn<sub>0,36</sub>Se. Для получения Pb<sub>0,77</sub>Sn<sub>0,23</sub>Se необходимо поднять температуру синтеза до 1215 К.

### Система BaF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub>

При получении фторидных монокристаллов Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>, применяемых в качестве лазерных материалов, использовали фазовую диаграмму BaF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub> (рис. 4), в которой флюоритоподобный твердый раствор на основе BaF<sub>2</sub> (А) имеет максимум на температуре плавления. Наиболее качественные кристаллы (рис. 5 – Б.П. Соболев, ИКАН, 1991) удается получить из расплава, состав которого совпадает с составом твердого раствора в точке максимума Ba<sub>0,69</sub>La<sub>0,31</sub>F<sub>2,31</sub> (рис. 4 точка С).

### Система BeF<sub>2</sub>–LiF

При получении фторобериллатных стекол, обладающих уникальными оптическими свойствами (минимальные значения показателей преломления и максимальная дисперсия среди других стекол), и кристаллов LiBeF<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> удобно воспользоваться фазовой диаграммой BeF<sub>2</sub>–LiF (рис. 6). Для получения стекла на основе фторида бериллия (0–6,8 мол. % LiF) необходимо

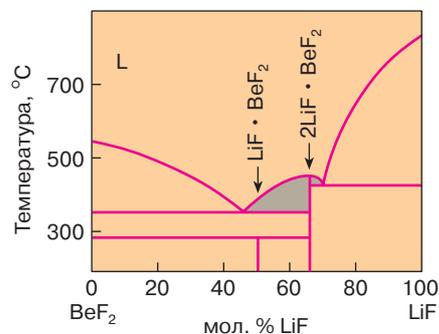


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы BeF<sub>2</sub>–LiF

быстрое охлаждение расплава от температур выше температуры ликвидуса, то есть, как видно из диаграммы, от температур выше 550–500°C. Для получения тетрафторобериллата лития  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  можно воспользоваться охлаждением расплава этого же состава  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  (ж)  $\longleftrightarrow \text{Li}_2\text{BeF}_4$  (тв) или выделить кристаллы  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  из двухфазных областей ( $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  (тв) + L), обозначенных серым цветом. Трифторобериллат лития  $\text{LiBeF}_3$  существует только при температурах ниже 280°C, при более высоких температурах он распадается в твердой фазе на  $\text{BeF}_2$  и  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ :



Выделить  $\text{LiBeF}_3$  из расплава не удастся, так как по фазовой диаграмме видно, что в равновесии с расплавом L эта фаза не может сосуществовать. Поэтому трифторобериллат лития получают твердофазным синтезом при температурах ниже 280°C.

### Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Способы получения кристаллогидратов заданного состава из растворов продемонстрированы на примере системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ . На рис. 7 приведены фазовые диаграммы для двух равновесий в этой системе – стабильного (сплошная красная линия) и метастабильного<sup>1</sup> (пунктирная зеленая линия). Стабильным продуктом взаимодействия в этой системе является десятиводный кристаллогидрат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль):

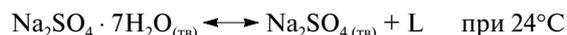


<sup>1</sup> В равновесном состоянии система обладает наименьшей свободной энергией, на зависимости свободной энергии от состава этому состоянию соответствует абсолютный минимум. Локальный минимум соответствует метастабильному состоянию (рис. 8 [2]).

метастабильным продуктом – семиводный кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :



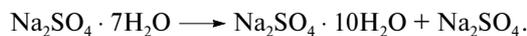
Оба кристаллогидрата термически неустойчивы и разлагаются при нагревании с выделением безводного сульфата натрия и раствора:



и



Метастабильный  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при небольших внешних воздействиях самопроизвольно переходит в стабильную форму:



Получить кристаллогидраты можно кристаллизацией из охлажденных насыщенных растворов, соответствующих по составу линиям ликвидуса (*ep* или *e'p'*), ограничивающих двухфазные области на рис. 7: ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (тв) + L) – розовый цвет и ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (тв) + L) – голубой цвет. Эти же области определяют интервалы температур, при которых фильтрованием отделяют кристаллогидратные фазы. Выделить кристаллогидраты из разбавленных растворов (менее 3–5 мас. %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) невозможно, при их охлаждении первым кристаллизуется лед. Как видно из фазовой диаграммы, при увеличении температуры выше 32,4°C область раствора L сужается и в равновесии с раствором существует только безводный сульфат натрия. Фильтрованием двухфазных смесей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (тв) + L) при температурах выше 32,4°C выделяют безводный сульфат натрия. Линия

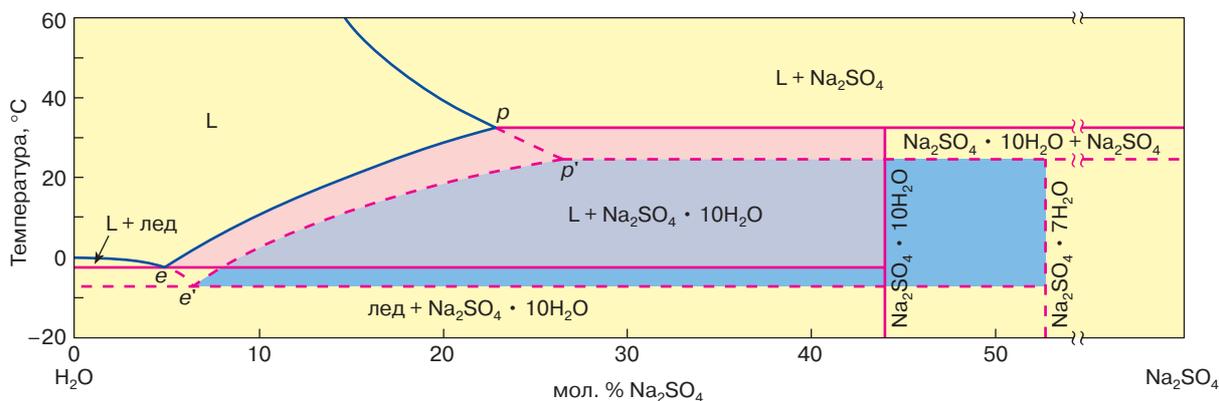


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$



**Рис. 8.** Графическое пояснение относительных положений стабильного, метастабильного и нестабильного состояний [2]

ликвидуса<sup>1</sup> фазовой диаграммы, обозначенная синим цветом, соответствует растворимости (концентрации насыщенного раствора) при данной температуре<sup>2</sup>. Таким образом, и кривые растворимости и фазовые диаграммы систем вещество–растворитель можно построить по данным таблиц растворимости – это разные способы представления информации состав–свойство.

### Система CuO–SrO–SrF<sub>2</sub>

Высказано предположение, что при введении ионов фтора в соединение Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> можно получить фазу со структурой типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, обладающую сверхпроводящими свойствами. В системе CuO–SrO–SrF<sub>2</sub> был проведен поиск фазы Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и других новых фаз. Но стехиометрической фазы Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> обнаружено не было. Поэтому предположили, что нестехиометрическую фазу Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>F<sub>2+δ</sub> с δ > 0 (соответствует степени окисления меди больше двух) можно получить в окислительных условиях: обработкой Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> дифторидом ксенона или введением фторидного иона (с помощью NH<sub>4</sub>F или продуктов разложения тефлона при 400°C) в присутствии кислорода. Действительно, эти окислительные варианты синтеза привели к получению сверхпроводящей фазы, в составе которой есть избыток анионов фтора или кислорода – δ: Sr<sub>2</sub>Cu(O, F)<sub>4+δ</sub> (T<sub>c</sub> = 46 K).

Перечисленные примеры показывают удобство использования фазовых диаграмм для направленного неорганического синтеза, но в современном материаловедении, химии твердого тела и других разделах науки крайне важно выявить взаимосвязь состав – строение

<sup>1</sup> Для каждой кристаллической фазы, сосуществующей с раствором или расплавом L, имеется своя непрерывная линия. В данном случае три кристаллические фазы лед, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответствуют трем участкам линии ликвидуса.

<sup>2</sup> Обратите внимание, что растворимость Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O увеличивается с ростом температуры, а Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> падает. Поведение льда удобнее описывать следующим способом: температура кристаллизации льда из растворов уменьшается с увеличением их концентрации, минимальная достигается при строго определенном составе смеси (L ↔ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O<sub>(тв)</sub> + лед) – в точке эвтектики (криогидратной точке).

(кристаллохимическая структура, дефекты в структуре, размеры и форма частиц и др.) – свойство в равновесных системах и учитывать влияние реальных неравновесных условий. Поэтому направленный синтез, базирующийся на физико-химическом анализе, постоянно дополняется современными представлениями о веществах и материалах и учитывает процессы, затрудняющие его использование, например наличие в системе соединений с близкой структурой, образующих гомологические ряды [3]. О синтезе неорганических материалов см. также статьи “Соросовского Образовательного Журнала” (В.В. Свиридов. 1997. № 12. С. 34; Ю.Д. Третьяков. 1998. № 11. С. 96; Ю.А. Дядин. 2000. № 5. С. 31 и др.).

Взаимосвязь направленного синтеза с фазовыми равновесиями довольно наглядно иллюстрирует трансформация названия лаборатории, созданной акад. А.В. Новоселовой (1900–1986) в 1953 г. на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ: лаборатория солевых равновесий (1953–1984 гг.), лаборатория неорганического синтеза и гетерогенных равновесий (1984–1988 гг.), лаборатория направленного неорганического синтеза (с 1988 г.).

Автор благодарит Соросовского доцента М.Е. Тамм за высказанные замечания и пожелания и аспиранта ФНМ МГУ Т.В. Серова за помощь при оформлении иллюстраций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Новоселова А.В. Фазовые диаграммы. Их построение и методы исследования. М.: Изд-во МГУ, 1987. 151 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 555 с.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
4. Ковба Л.М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 414.
5. Тамм М.Е., Зломанов В.П. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы. М.: Изд-во МГУ, 1999. 28 с.

\* \* \*

Елена Иосифовна Ардашникова – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, лауреат Ломоносовской премии за педагогическую деятельность (2003 г.). Область научных интересов – физико-химический анализ, направленный синтез и исследование кристаллических и стеклообразных материалов на основе фторидов, оксофторидов, фторсульфидов металлов. Автор более 100 научных публикаций, учебных пособий и авторских свидетельств.