

## ХИМИЯ

*Александр Витальевич КЕРТМАН –*  
доцент кафедры неорганической  
и физической химии  
химического факультета,  
кандидат химических наук  
*Олег Валерьевич АНДРЕЕВ –*  
заведующий кафедрой неорганической  
и физической химии  
химического факультета,  
доктор химических наук, профессор

УДК 661.865.51

**ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ  $ALn_2S_4$  НА ВОЗДУХЕ И В ПАРАХ ВОДЫ**

*АННОТАЦИЯ.* Изучена термоустойчивость и последовательность фазообразования при термической обработке на воздухе и в потоке перегретого водяного пара порошков фаз  $ALn_2S_4$  ( $A = Ca, Sr$ ;  $Ln = La, Nd, Gd$ ), имеющих кубическую решетку типа  $Th_3P_4$

*We studied thermal stability and sequence of phases formation during thermal processing in the air and in the flow of overheated water steam of powder phases  $ALn_2S_4$  ( $A = Ca, Sr$ ;  $Ln = La, Nd, Gd$ ), that have cubic lattice of type  $Th_3P_4$*

Создание на основе фаз  $ALn_2S_4$  ( $A = Ca, Sr$ ;  $Ln = La, Nd, Gd$ ) поликристаллической оптической керамики [1] определяет актуальность изучения устойчивости соединений на воздухе и в парах воды. Фазы  $ALn_2S_4$  образуются по разрезу  $AS - Ln_2S_3$ . Сульфиды  $AS$  имеют кристаллическую структуру типа  $NaCl$ , плавятся конгруэнтно при температуре  $CaS - 2720$  К,  $SrS - 2270$  К. На воздухе окисляются до сульфатов [2], но температуры процессов не приведены. Полуторные сульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) состава  $Ln_2S_3$  существуют в виде низкотемпературных модификаций  $\alpha-Ln_2S_3$  ромбической сингонии и высокотемпературных  $\gamma-Ln_2S_3$  кубической сингонии. Для полуторного сульфида лантана также характерна среднетемпературная модификация  $\beta-La_2S_3$ , которая имеет тетрагональную сингонию. В условиях подавления термической диссоциации соединения плавятся конгруэнтно:  $La_2S_3$  при 2220 К,  $Nd_2S_3$  при 2130 К и  $Gd_2S_3$  при 2120 К [3]. При непрерывном нагреве окисление поликристаллических порошков  $Ln_2S_3$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ ) на воздухе происходит при 890-910 К и приводит к образованию окисульфидов состава  $Ln_2O_2S$  [4]. Фазы  $Ln_2O_2S$  при нагревании на воздухе окисляются уже при 700-750 К. С парами воды  $La_2S_3$  начинает взаимодействовать при 920 К, что также приводит к образованию  $La_2O_2S$  [5]. Фазы  $ALn_2S_4$  кристаллизуются в кубической решетке типа  $Th_3P_4$  и образуют с фазами  $\gamma-Ln_2S_3$  непрерывный ряд твердых раство-



ров. В инертной атмосфере термически устойчивы. Плавятся по перитектическим реакциям:  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  при 2300 К,  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  при 2280 К,  $\text{CaGd}_2\text{S}_4$  при 2230 К,  $\text{SrLa}_2\text{S}_4$  при 2290 К,  $\text{SrNd}_2\text{S}_4$  при 2255 К,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4$  при 2240 К. Данные о термической устойчивости фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  на воздухе и в парах воды отсутствуют.

Цель настоящей работы состоит в определении температурных интервалов устойчивости поликристаллических порошков состава  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  и керамики на основе  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  при их нагревании на воздухе и в парах воды, а также идентификации продуктов протекающих взаимодействий.

#### *Методика эксперимента*

Получение порошков сульфидов и поликристаллической керамики описано в работах [1,6]. Дисперсность порошков определяли при анализе фотографий случайных секущих плоскостей структуры образцов, полученных на электронном растровом микроскопе типа JSM-T200. Окисление проб сульфидных фаз проводили на дериватографе типа Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500D при нахождении пробы массой 0,60–1,35 г в открытом платиновом тигле и парциальном давлении кислорода 21,3 кПа, скорость нагрева 15 град/мин. Максимальная температура нагрева составляла 1550 К. Для определения фазового состава проб образцы закаливали от температуры немного выше или ниже той, при которой появлялся пик ДТА, и сосуществующие фазы идентифицировали методом РФА. Разложение двойных сульфидов состава  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  парами воды проводили при температурах 670 К, 720 К, 770 К и 820 К в течение 1–5 часов. Навеску сульфида 0,150 г помещали в кварцевую лодочку, вносили ее в кварцевую трубу, находящуюся в нагретой до определенной температуры электропечи, через которую пропускали непрерывный поток перегретого водяного пара с парциальным давлением 101,3 кПа. Температуру начала разложения сульфида определяли: по появлению в пробе новых фаз (методом рентгенофазового анализа); по изменению массы пробы; по выделению сероводорода в качестве продукта, который улавливали при барботировании отходящих газов через раствор ацетата свинца. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием фильтрованного (Ni-фильтр)  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Для идентификации рентгенограмм использовали рентгенографические данные по индивидуальным фазам.

#### *Результаты и обсуждение*

Величины  $\Delta G^\circ$  реакций окисления фаз  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ), имеют отрицательные значения – порядка сотен кДж/моль.  $\Delta G^\circ$  реакций взаимодействия фаз с парами воды при 100%-й влажности также имеют отрицательные значения. Для фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  величины  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  неизвестны, но по аналогии с фазами  $\text{AS}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , из которых они образованы, можно предположить, что с точки зрения термодинамики протекание реакций взаимодействия фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  с кислородом воздуха и парами воды при стандартных условиях также возможно. Действительно, над сульфидными фазами существует атмосфера сероводорода, с течением достаточно длительного времени (годы) незначительно уменьшается оптическая прозрачность порошков фаз  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  в области 0,5–15 мкм, что связывают с увеличением содержания в них непрозрачных окисульфидных фаз [1]. Вместе с тем, эти реакции протекают крайне медленно. Возможные изменения фазового состава порошков находятся за пределами чувствительности большинства методов физико-химического анализа и ими практически не фиксируются. При нагреве проб порошков фаз как  $\text{ALn}_2\text{S}_4$ , так и  $\text{AS}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  на воздухе или в парах воды до определенных температурных интервалов также отсутствует заметное изменение их фазового состава. В реакциях окисления сдерживающее влияние оказывает энтропийный фактор, поскольку уменьшение числа моль газов в реакции окисления приводит к отрицательным значениям изменения энтропии и положительным значениям энтропийного фактора –  $T\Delta S$ .



Другой причиной, вызывающей тормозящее действие процесса окисления порошков сульфидов, являются диффузионно-кинетические параметры. Они определяются как химической и фазовой индивидуальностью порошка, так и состоянием кристаллической решетки, которая практически всегда имеет определенные отклонения от идеального состояния ввиду наличия различного рода дефектов. Кроме того, большое значение для протекания процесса имеет площадь поверхности и поверхностная энергия зерен порошка. Поскольку скорость гетерогенного взаимодействия между веществами пропорциональна площади поверхностного контакта реагирующих фаз, то при участии газовой фазы площадь реакционной поверхности в начале реакции равна или близка площади поверхности зерен твердой фазы. Следовательно, для замедления реакции взаимодействия необходимо уменьшать поверхность зерен порошка сульфида путем их укрупнения, что также должно приводить к торможению процесса и за счет увеличения диффузионного слоя продуктов реакции.

Гетерогенные реакции взаимодействия порошков сульфидных фаз с кислородом воздуха как в пробе в целом, так и в каждой отдельных частицах протекают с поверхности к центру. Диффузия кислорода к реакционной зоне и отток газообразных продуктов реакции, происходящие при непрерывном нагреве порошка, приводят к волнообразному прохождению процессов окисления, их протяженности во времени и, в отдельных случаях, одновременному протеканию различных реакций у поверхности зерна и в его центре.

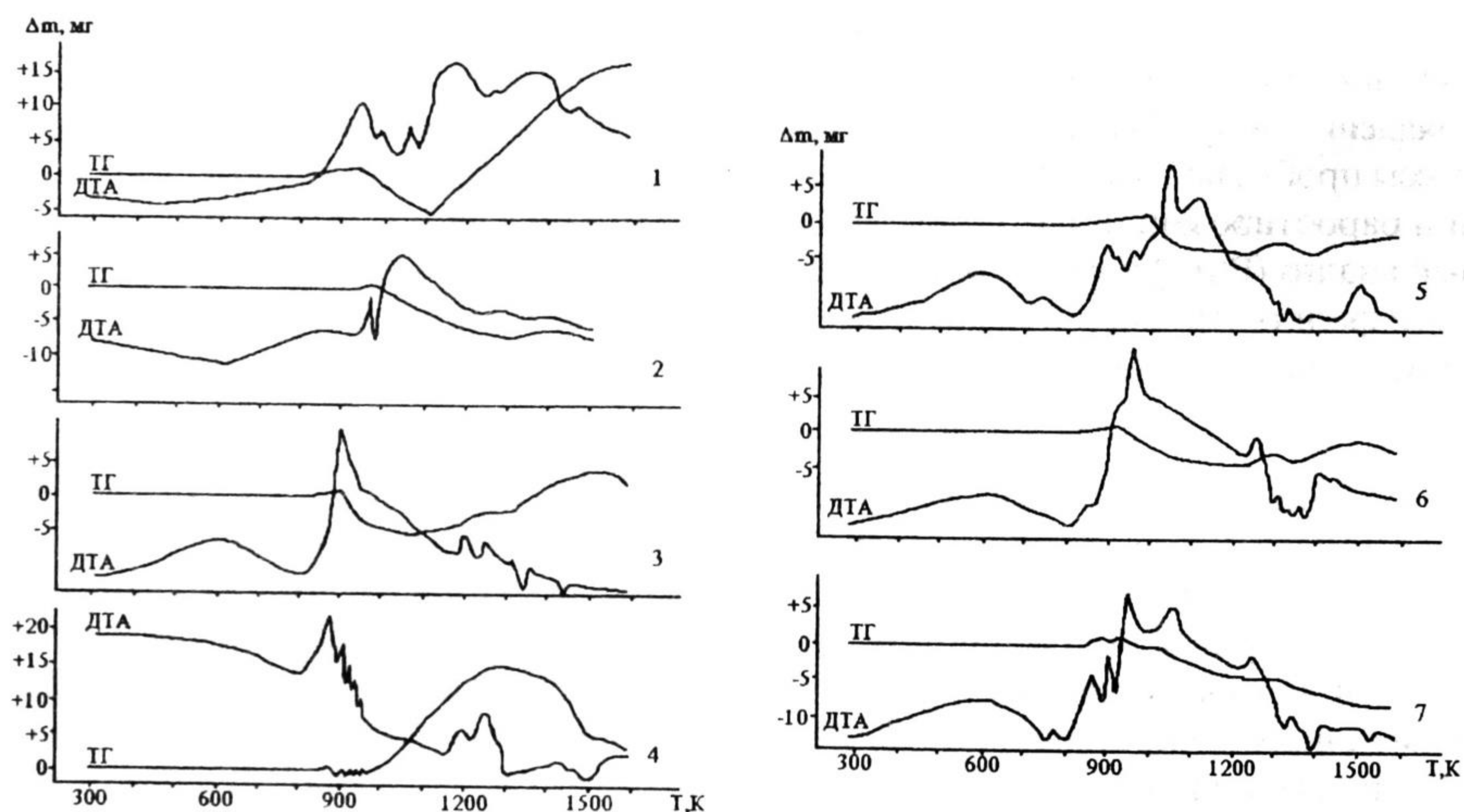
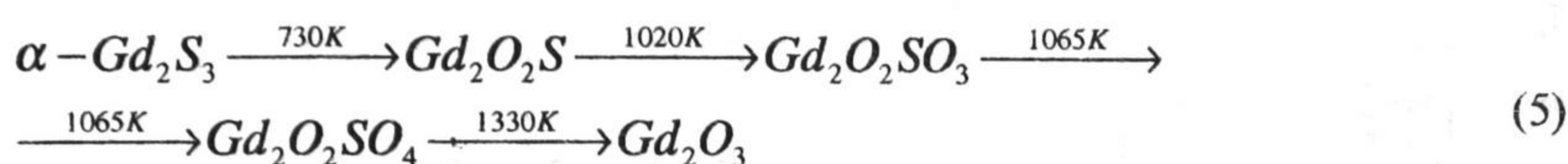


Рис. 1. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциально-термические (ДТА) кривые окисления проб фаз состава  $AlLn_2S_4$  на воздухе. Скорость нагрева 15 град/мин, (дисперсность фаз см. табл. 1). 1 –  $CaLa_2S_4$ ; 2 –  $CaLa_2S_4$  (керамика); 3 –  $CaNd_2S_4$ ; 4 –  $CaGd_2S_4$ ; 5 –  $SrLa_2S_4$ ; 6 –  $SrNd_2S_4$ ; 7 –  $SrGd_2S_4$

Температуры начала протекания реакций окисления порошков сульфидов определены экспериментально, исходя из отклонений от квазистационарного хода термогравиметрических (ТГ) и дифференциально-термических (ДТА) кривых (рис. 1). Изменение фазового состава в пробах подтверждено методом РФА. Ввиду непрерывности нагрева каждая из реакций окисления протекает в интервале температур, поэтому экспериментально были зафиксированы только температуры начала процессов, происходящих в пробе. Временной и температурный интер-



валы протекания реакций, определяемые диффузионно-кинетическими параметрами, в зависимости от скорости нагрева и площади реакционной поверхности могут заметно отличаться. Для понимания процессов, происходящих при окислении проб тройных фаз состава  $ALn_2S_4$ , в тех же условиях были получены термогравиметрические и дифференциально-термические кривые окисления порошков бинарных сульфидов  $AS$  ( $A = Ca, Sr$ ) и  $Ln_2S_3$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ ), окисление которых протекает по схемам:



Последовательность превращений в целом для подобных сульфидов в данных реакциях сохраняется, но для каждого конкретного соединения имеет свои особенности. В частности, при окислении  $\alpha - Gd_2S_3$  наблюдается образование окисульфида гадолиния состава  $Gd_2O_2SO_3$ . В других случаях образование окисульфидных фаз не происходило.

Реакции окисления фаз состава  $ALn_2S_4$  исследовались при постоянном парциальном давлении кислорода (21,3 кПа). В настоящей работе обсудим в деталях, как типичный пример, только процесс окисления фазы  $CaLa_2S_4$ , а процессы для всех других соединений суммированы на рис. 1 и в табл. 1.

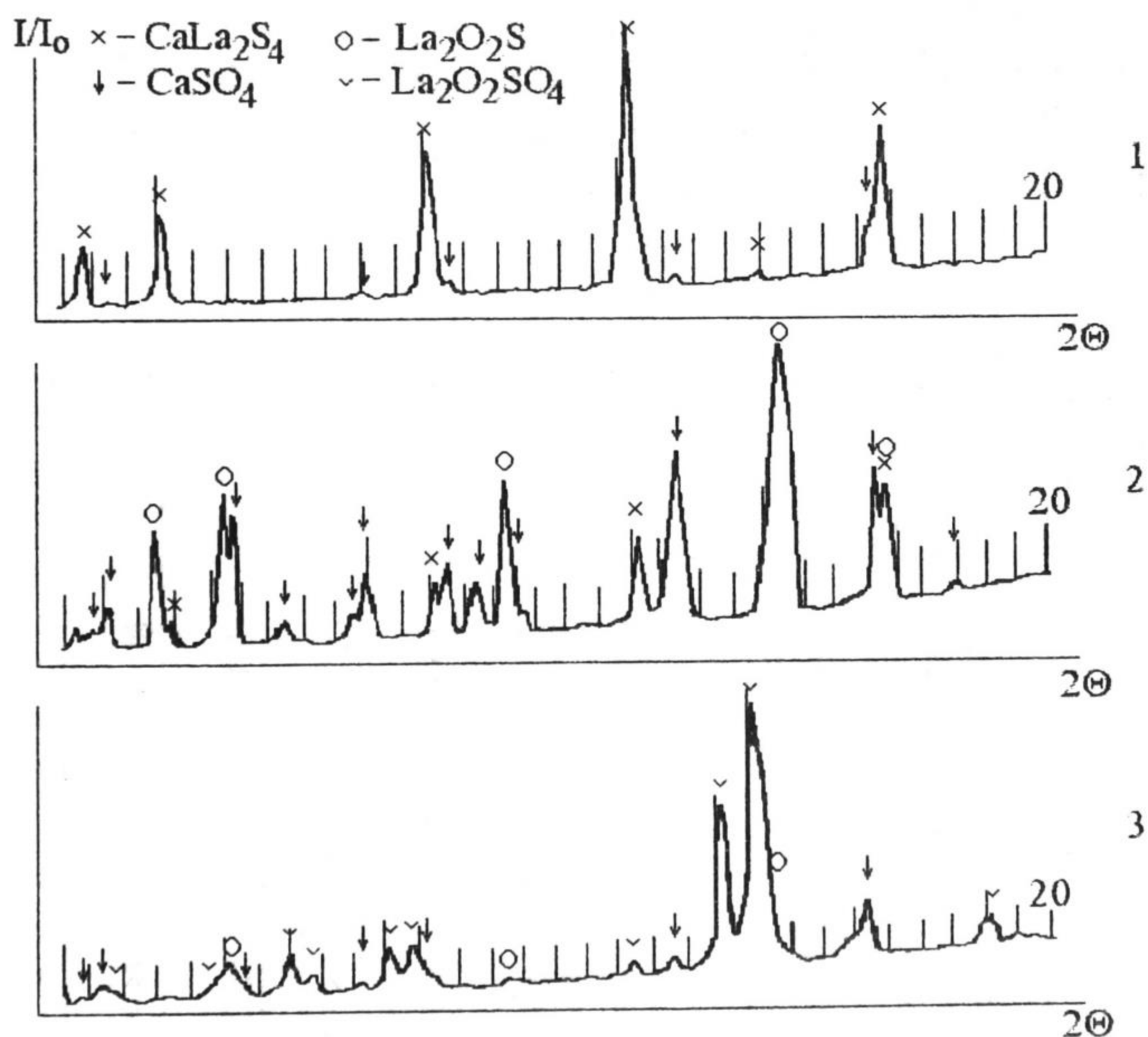


Рис. 2. Рентгенограммы порошков состава  $CaLa_2S_4$ , нагретых в атмосфере воздуха и закаленных от температур: 1 – 955 К; 2 – 1045 К; 3 – 1540 К



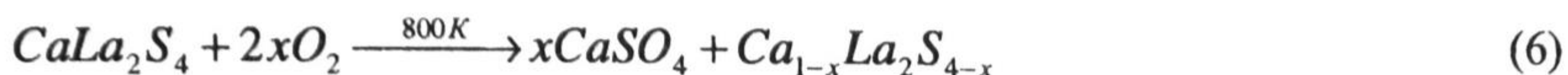
Таблица 1

Термоустойчивость фаз  $AS$ ,  $Ln_2S_3$  и  $ALn_2S_4$  ( $A = Ca, Sr; Ln = La, Nd, Gd$ ) на воздухе и в парах воды

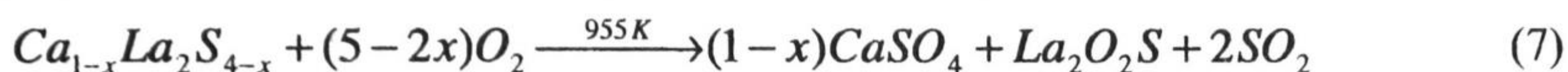
Фаза	Размер зерна, мкм	Масса навески, мг	Окисление фаз на воздухе, $P(O_2)=21,3$ кПа		Обработка в парах воды, $P(H_2O)=101,3$ кПа		
			Температура начала реакции, К	Фазовый состав проб после нагревания до 1440 К	Температура обработки, К	Время, час	Фазовый состав проб
CaS	5-12	950	770	CaS, CaSO <sub>4</sub> , CaO	820	1	CaS
SrS	7-15	1140	760	SrS, SrSO <sub>4</sub>	820	1	SrS
$\gamma$ -La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4-15	650	900	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	770	1	$\gamma$ -La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
$\alpha$ -Nd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	10-18	370	800	Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	770	1	$\alpha$ -Nd <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
$\alpha$ -Gd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	15-25	1000	730	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	770	1	$\alpha$ -Gd <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	4-10	600	800	CaSO <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	720	5	CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> керамика	15-25	1096	940	CaSO <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	770	1	CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , CaS, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
CaNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	15-25	1000	810	CaSO <sub>4</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	720	5	CaNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
CaGd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	25-40	380	790	CaSO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	770	1	CaNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , CaS, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
SrLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	5-12	1350	780	SrSO <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	720	5	CaGd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
SrNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	17-30	1130	810	SrSO <sub>4</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	720	5	SrLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
SrGd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	25-45	1300	760	SrSO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	770	1	SrLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , SrS, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
					720	5	SrNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
					770	1	SrNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , SrS, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
					720	5	SrGd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
					770	1	SrGd <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , SrS, Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S



На ДТА-кривой (рис. 1 (1)) обнаружен ряд экзотермических эффектов, первый из которых начинается при 800 К и сопровождается незначительным увеличением массы образца на ТГ-кривой до температуры 955 К. Методом РФА установлено (рис. 2 (1)), что данный процесс связан с окислением порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  по его поверхностному слою по сульфата кальция по схеме:



Образец, взятый из глубины порошка, был однофазный и содержал только рефлексы структуры типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , характерной для фазы  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Следует также отметить тот факт, что фаза  $\text{CaS}$ , находясь в матрице дефектной структуры фазы  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ , в отличие от чистого порошка  $\text{CaS}$ , начинает окисляться при несколько более высокой температуре, что связывается с необходимостью затрат энергии на разрушение структуры исходного соединения. Дальнейший нагрев приводит к началу протекания процесса, который описывается реакцией:



Поскольку массовая доля  $\text{CaS}$  в  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  достаточно мала, то некоторое увеличение массы образца за счет образования  $\text{CaSO}_4$  должно компенсироваться ее уменьшением при образовании  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , что и наблюдалось экспериментально на ТГ-кривой. Рентгенограмма образца, закаленного от 1045 К (рис. 2 (2)), показала сосуществование в нем фаз  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . При 1090 К на ДТА-кривой появляется достаточно интенсивный пик экзотермического эффекта, который характеризует начало реакции:



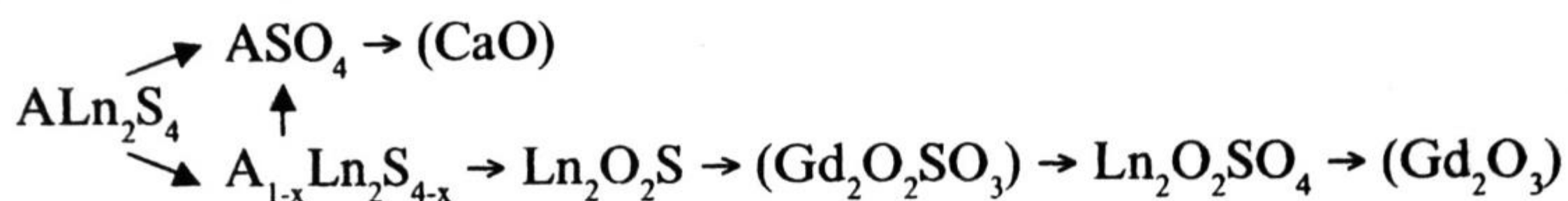
Принимая во внимание резкое увеличение массы образца, начиная с температуры 1125 К, что видно из ТГ-кривой, можно сделать заключение, что процессы (7) и (8) протекают параллельно и в интервале температур 1090-1125 К убыль массы образца определяется преобладанием реакции (7), а выше 1125 К начинает доминировать реакция (8). Реакция (7) оканчивается при 1270 К, что доказывают рентгенограммы образцов, закаленных выше этой температуры, на которых не было обнаружено рефлексов фазы  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , то есть кристаллическая структура исходного образца была уже полностью разрушена. В условиях проведения полной съемки ДТА и ТГ-кривых (1540 К) реакция (8) не завершается, поскольку в конечном продукте также обнаружено сосуществование фаз  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (рис. 2 (3)).

Таким образом, сравнивая процессы окисления порошков фаз  $\text{CaS}$ ,  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  и  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , следует отметить, что в основном окисление последнего протекает аддитивно окислению фаз  $\text{CaS}$  и  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ .

При окислении горячепрессованной керамики ( $\rho_{\text{экс.}} = 0,996\rho_{\text{теор.}}$ ) возрастает значимость диффузионно-кинетических параметров реакции, о чем свидетельствует более высокая температура начала протекания реакции (940 К) и наличие структуры фазы  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  в образце, закаленном от конечной температуры нагрева (рис. 2 (2), табл. 1). Однако более длительные процессы диффузии кислорода вглубь керамической пластинки по сравнению с порошком того же состава не изменяют пути протекания реакции.

Окисление остальных сложных сульфидов (рис. 2 (3-7)) протекает подобно окислению  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Температуры начала окисления порошков, их дисперсность и образующиеся продукты реакции представлены в таблице 1. Отличительной особенностью порошков состава  $\text{AGd}_2\text{S}_4$ , также как и фазы  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ , является образование в качестве промежуточного продукта окисульфита гадолиния состава  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_3$  и достаточно низкая температура разложения окисульфата гадолиния  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  до полуторного оксида  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . В целом наблюдалась последовательность фазообразований, подобная для всех изученных фаз, которую можно представить схемой:





Методом ДТА определены температуры начала окисления порошков твердых растворов (структурный тип  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) состава  $[\text{La}_{((8-2x)/3)}\text{Ca}_x\text{V}_{((1-x)/3)}]_4\text{S}_4$ , ( $x=0-1$ ), где  $V$  – вакансия в катионной решетке. Они окисляются подобно фазе  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , которая является их крайним составом. При этом наблюдается закономерное уменьшение температурной устойчивости твердого раствора к окислению на воздухе от мольной доли менее устойчивого компонента псевдобинарной системы (рис. 3).

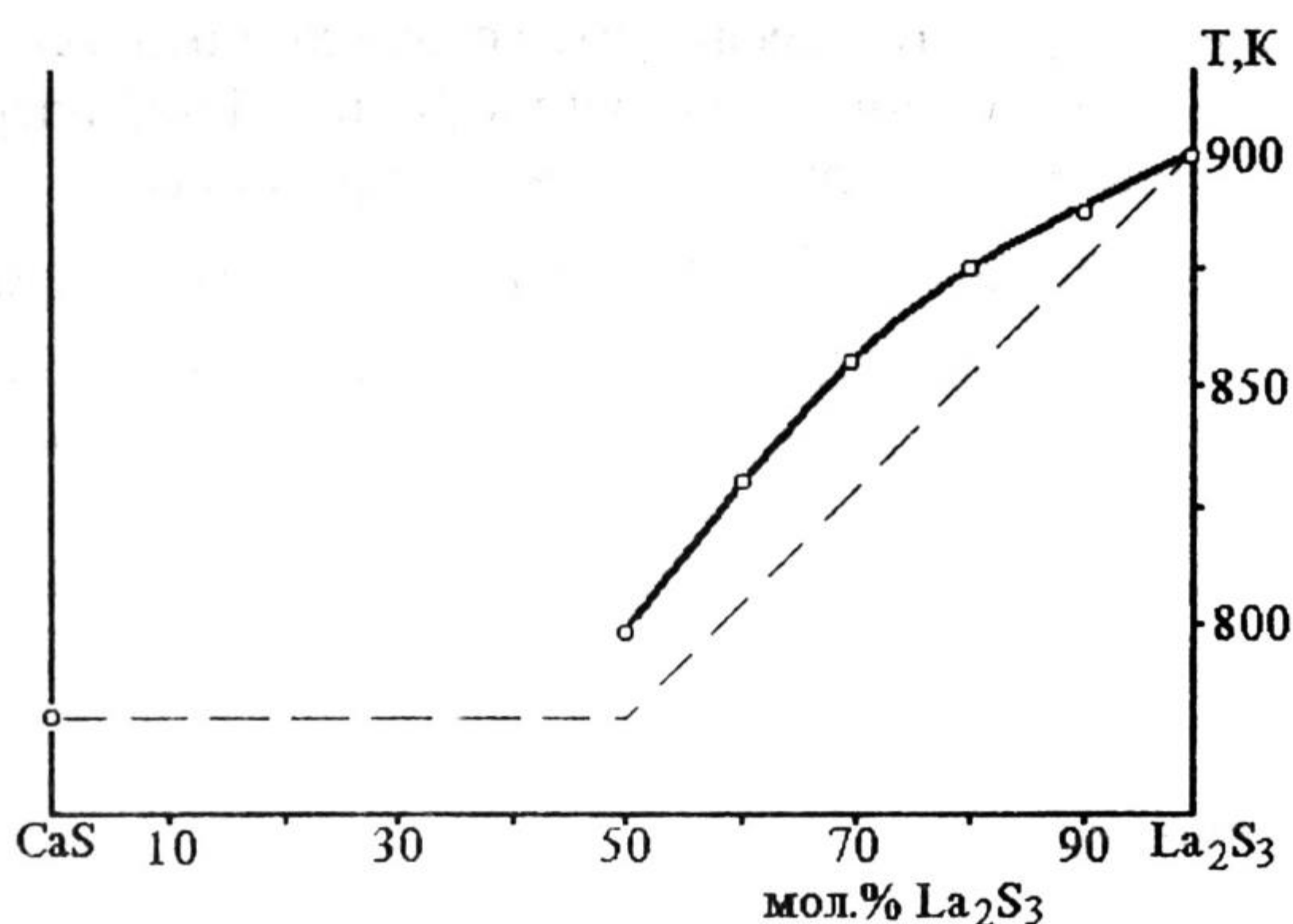
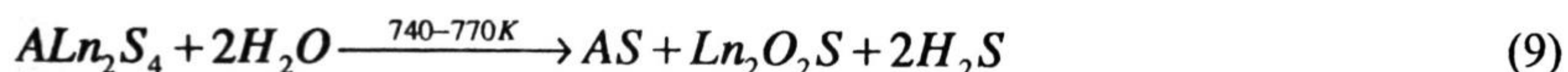


Рис. 3. Зависимость температуры начала окисления порошков сульфидов из области твердого раствора  $[\text{La}_{((8-2x)/3)}\text{Ca}_x\text{V}_{((1-x)/3)}]_4\text{S}_4$ , ( $x=0-1$ ) от состава на воздухе. Скорость нагрева 15 град/мин

Исследование процессов, происходящих при обработке порошков фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) перегретым водяным паром, показало, что взаимодействие начинает протекать при температурах 740–770 К (табл. 1). Начало протекания реакций было определено по появлению в отходящем газе сероводорода, который улавливали путем пропускания его через раствор ацетата свинца. На рентгенограммах порошков, закаленных от температуры обработки (770 К), присутствовали рефлексы фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ),  $\text{AS}$  (СТ  $\text{NaCl}$ ) и  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Масса исходного сульфида, составлявшая 0,150 г, уменьшалась на 0,005–0,007 г (3–5%), что соответствует уменьшению массы пробы за счет частичного образования окисульфидной фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Это позволило предложить следующую схему процесса разложения порошков сложных сульфидов:



Дальнейшее увеличение температуры (820 К) и времени обработки порошков сульфидов в парах воды приводило к полному разрушению структуры типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . При этом на рентгенограммах отсутствовали рефлексы фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$ , а масса проб уменьшалась на 0,013–0,015 г (~ 10% от исходной навески), что свидетельствовало о протекании реакции (9) до конца.

### Выводы

Определены температурные интервалы устойчивости и последовательность фазообразования при термической обработке порошков фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) (характерный размер зерен 4–45 мкм) на воздухе и в потоке перегретого водяного пара. До температур 760–810 К фазовый состав проб не изменяется. При более высоких температурах ввиду процессов термоокисления наблюдается последователь-



ность образования промежуточных фаз, которая подобна для всех изученных сульфидов. На протекание процессов окисления керамических материалов заметное влияние оказывают диффузионно-кинетические параметры реакции. Выдержка проб фаз в перегретом водяном паре при 720 К в течение 5 часов не приводит к изменению их фазового состава. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается взаимодействие порошков сульфидов с парами воды, протекающее подобно для всех фаз. Относительно высокая термоустойчивость исследованных порошков сложных сульфидов в атмосферных условиях делает их перспективными материалами ИК-оптики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дронова Г. Н., Розе О. П., Стецюк А. Л. // Оптич. журн. 1993. № 1. С. 22–25.
2. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия // М.: Мир, 1971. Т. 1. 560 с.
3. Миронов К. Е., Камарзин А. А., Соколов В. В. и др. / Редкоземельные полупроводники // Баку: ЭЛМ, 1981. С. 52–92.
4. Супоницкий Ю. Л., Кузьмичева Г. М., Елисеев А. А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 367–384.
5. Kitazawa Y., Kunimoto Y., Wakihara M., Taniguchi M. // J. of Thermal Analysis. 1982. V. 25. P. 279–290.
6. Андреев О. В., Кертман А. В., Дронова Г. Н. / Физика и химия редкоземельных полупроводников // Новосибирск: Наука, 1990. С. 143–150.

**Николай Юрьевич ТРЕТЬЯКОВ** –  
старший научный сотрудник кафедры  
органической и экологической химии  
химического факультета,  
кандидат химических наук

**Михаил Кириллович БЕЛЯЦКИЙ** –  
доцент кафедры органической и экологической  
химии химического факультета,  
кандидат химических наук

**Лариса Петровна ПАНИЧЕВА** –  
декан химического факультета,  
профессор кафедры органической  
и экологической химии,  
доктор химических наук

**Александр Яковлевич ЮФФА** –  
профессор-консультант кафедры  
органической и экологической химии  
химического факультета,  
доктор химических наук, профессор

УДК 665.524.095

### **ЭМУЛЬСИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕДНЫХ И НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ АЛКИЛМАЛОНОВЫХ КИСЛОТ**

**АННОТАЦИЯ.** Изучена каталитическая активность алкилмалонатов меди (II) с нормальной углеводородной цепью в модельной реакции эмульсионного окисления кумола молекулярным кислородом. Установлено, что процесс окисления протекает с высокой селективностью образования гидропероксида кумола (97–98%). С увеличением длины угле-