



MD 1101 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1101 (13) G2

(51) Int. Cl.⁶: C 01 G 3/00;
C 01 F 17/00

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 98-0092

(22) Data depozit: 03.04.1998

(42) Data publicării hotărârii
de acordare a brevetului:

30.11.1998, BOPI nr. 11/98

(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(72) Inventatori: Samusi Nina, MD; Țapcov Victor, MD; Stasiuc Victor, MD

(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) Procedeu de obținere a cupratului de lantan

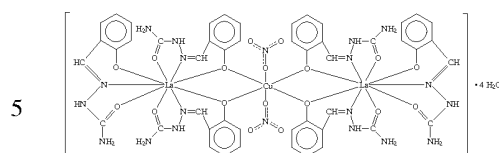
(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la procedeul de obținere a ceramicii policristaline a cupratului de lantan La_2CuO_4 de modificare monoclinică utilizând un compus coordinativ din clasa o-oxiarilidensemicarbazidaților heterometalici. Invenția propusă poate fi utilizată în radioelectronică.

Esența invenției constă în obținerea cupratului de lantan prin piroliza compusului coordinativ de lantan-cupru, în care în calitate de precursor se utilizează complexul din clasa salicilidensemicarbazidaților heterometalici, și anume tetrahidratul de di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru, reprezentat prin formula:

2



Complexul dat poate să formeze, după piroliza la temperatură joasă și tratarea ulterioară de scurtă durată la temperatură înaltă, pulbere policristalină de La_2CuO_4 .

15 Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului conținând raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

MD 1101 G2

MD 1101 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la procedeul de obținere a ceramicii policristaline a cupratului de lantan La_2CuO_4 de modificare monoclinică utilizând un compus coordinativ din clasa o-oxiarilidensemicarbazidaților heterometalici. Invenția propusă poate fi utilizată în radioelectronică.

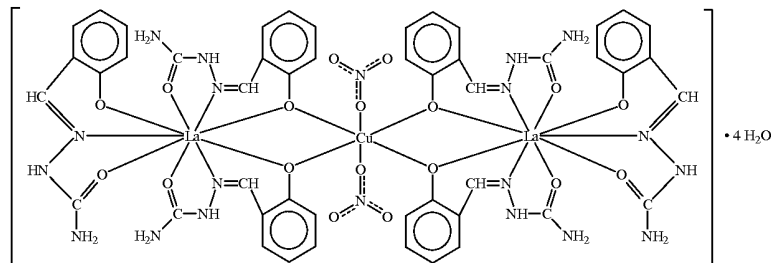
Compusul coordinativ declarat, proprietățile lui și procedeul de obținere din el a cupratului de lantan nu sunt descrise în literatură.

Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut (analogul proxim) este procedeul de obținere timp de 4 ore a cupratului de lantan prin calcinare la temperatură înaltă (800°C) prin tehnologia tradițională în fază solidă [1] a amestecului de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de cupru și lantan.

Cupratul de lantan obținut în așa fel, se folosește în știință și tehnică în calitate de material, care posedă supraconductibilitate la temperaturi joase ($T \leq 30 \text{ K}$) și de asemenea ca precursor la obținerea supraconductorilor la temperaturi înalte ($T \geq 77 \text{ K}$) de compoziția $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (v. *Řřřřřřř ř.Ř.*, *ĎĎřřř ř.Ř.*, *Řřřřř ř.Ř.* ĆĀŌĬ ěě. Ā.Ć. ĒĹĹĹĹĹĹĹ (Moscova, RU), 1989, Ĺ. 34, ĀĹĹ. 4, ř. 504-508).

Problema pe care o rezolvă invenția dată este sinteza unui nou compus coordinativ precursor, care în rezultatul pirolizei la temperatură joasă și prelucrării ulterioare la temperatură înaltă poate forma cuprat de lantan.

Esența invenției constă în obținerea cupratului de lantan prin piroliza compusului coordinativ de lantan-cupru, în care în calitate de precursor se utilizează complexul din clasa salicilidensemicarbazidaților heterometalici, și anume tetrahidratul de di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru, reprezentat prin formula:

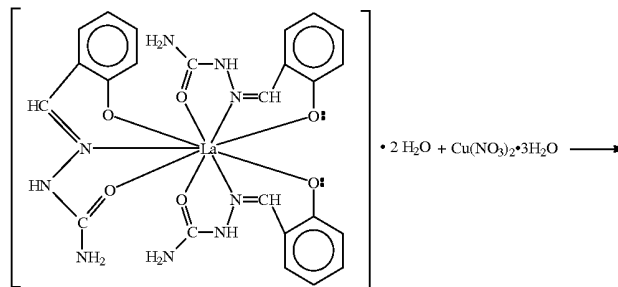


care a fost obținut la interacțiunea soluțiilor de cloroform-metanol (3:1) fierbinți de trihidrat al nitratului de cupru și dihidrat de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan, luate în raportul molar de 1:2.

Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului conținând raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

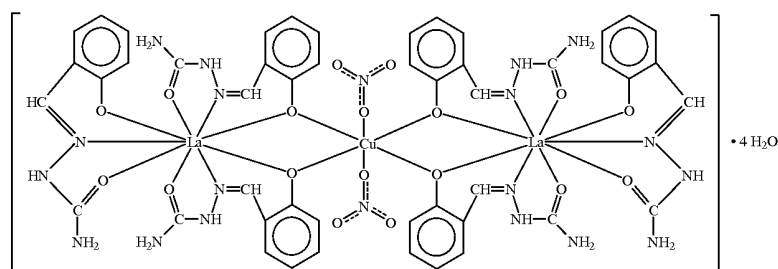
Rezultatul tehnic obținut este condiționat de următorii factori: formarea cupratului de lantan din complexul heterometalic revendicat decurge într-o treaptă și într-o perioadă de timp mai scurtă (2 ore).

Di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru tetrahidrat se obține la interacțiunea soluțiilor cloroform-metanolice (3:1) fierbinți ($40...45^\circ\text{C}$) de trihidrat al nitratului de cupru și dihidrat de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan, luate în raportul molar de 1:2. Procesul de formare a complexului declarat poate fi prezentat prin următoarea schemă:



MD 1101 G2

4



Mecanismul prezentei reacții este legat cu adăugarea la trihidratul de nitrat de cupru coordinativ nesaturat a două molecule ale dihidratului de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan prin intermediul atomilor de oxigen fenolici deprotonizați, care au adăugător cupluri de electroni. În rezultatul acestui tip de interacțiune se realizează mecanismul donor-acceptor de formare a legăturii chimice, la care în calitate de donori de electroni servesc atomii de oxigen ai semicarbazonei aldehidei salicilice, iar ca acceptor - ionul de cupru(2+). Ionul de lantan(3+) în acest caz își păstrează numărul de coordinație egal cu 9, iar ionul de cupru(2+) își mărește numărul de coordinație până la 6.

Procedura de obținere a compusului declarat este simplă în executare, substanțele inițiale sunt accesibile (v. Nfëónü Í.Ê., Áriäçëë Ê.Ä., Nêícöf Ç.Ä., Ördëiä Ä.Ç. Êñðä.öçëç. 1992, N.18, Äüð.1, N.116-120), randamentul constituie 89% de la cel teoretic calculat.

Exemplu de obținere a tetrahidratului de di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]di-nitratocupru. La suspensia fierbinte (40...45°C) a 10 mmol (7,09g) de dihidrat de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan în 30 mL de cloroform se adaugă în porții mici, în condiții de încălzire și

agitare permanentă, cu ajutorul agitatorului magnetic, 5 mmol (1,21 g) Cu(NO₃)₂•3H₂O în 10 mL de metanol. După aceasta, amestecul reactant se refluxează 1,5...2 ore. În acest timp în amestecul reactant se formează o substanță omogenă de culoare verde-deschis, care se filtrează pe filtru de sticlă, se spală cu cloroform și se usucă la aer. Complexul obținut este insolubil în eter, benzen, hexan, puțin solubil în metanol, în contact cu apa se descompune.

Cercetarea vizuală cu ajutorul microscopului a complexului sintetizat a demonstrat că el este omogen. Pentru determinarea individualității compoziției și structurii lui s-au aplicat metode de analiză elementară, spectroscopie IR și termogravimetrie.

S-a determinat, %: Cu-3,79; La-17,78; N-17,62. Pentru C₄₈H₅₆CuLa₂N₂₀O₂₂ s-a calculat, %: Cu-3,98; La-17,31; N-17,43. Rezultatele spectroscopiei IR, cm⁻¹: ν_{as}(CH)=3065; ν_s(CH)=3020; ν(C=O)=1670; ν(C=N)=1580; ν(C≡C)+δ(CCH)=1596; δ(NH)=1535; δ_{as}(CH)=1470; δ_s(CH)=1400; γ(CCH)=1240; ν(C-O)=1270, 1245, 1225, 1200; ν(C-C)=1040; γ(CCC)=645; ν(La-N)=540, 415; ν(M-O)=490, 475 (M=La, Cu); benzile grupei nitrat - ν₁(A₁) = 1290; ν₂(A₂) = 1025; ν₃(A₁) = 720; ν₄(B₁) = 1480; ν₅(B₁) = 710; ν₆(B₂) = 800.

1. În baza analizei comparate a spectrelor IR ale complexului revendicat și semicarbazonei aldehidei salicilice (L) s-a determinat că L în el, ca și în dihidratul de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan La(L-H)₃•2H₂O inițial, se comportă ca un ligand-O,N,O tridentat. Ca confirmare a celor spuse o dovedește prezența în spectrul compusului coordinativ heterometalic a benzilor de adsorbție ν(C=O), ν(C=N), ν(La-N) și ν(La-O). Dar trebuie de menționat că dacă la complexul inițial La(L-H)₃•2H₂O banda ν(C-O) se manifestă în spectru ca o singură linie la 1230 cm⁻¹, atunci în spectrul substanței declarate ea se scindează în patru benzi: 1270, 1245, 1225 și 1200 cm⁻¹. Așa schimbare a poziției de ν(C-O), cum este cunoscută din literatură (v. Êñäfi Ä.Ë., Êöëiä Ä.Ä. Êñðä.öçëç, 1993, N.19, Äüð.6, c. 476-486), poate fi explicată prin participarea atomilor de oxigen ai grupelor fenolice la formarea legăturii de punte cu atomii diferitelor metale. În favoarea acestui fapt indică și apariția în spectrul IR al complexului unei benzi noi la 475 cm⁻¹, condiționate de ν(Cu-O). În afară de aceasta, cum a demonstrat analiza spectrului compusului studiat, în el sunt prezente toate benzile posibile pentru nitrat-grupa coordinată. Confruntarea maximelor benzilor de adsorbție determinate cu cele descrise în literatură (v. Ördëiä Ä.Ç., Tðííä Ä.Ë., Dëjüä Ä.Ä., Dídäüö Ä.Ä. Ç.ñðä.öçëç. 1965, N.10, Äüð.4, c. 741-744), dovedește că grupa nitrat în compusul cercetat este monodentată (coincidență de intervale ale principalelor frecvențe de oscilație: ν₁(A₁) = 1295...1250; ν₂(A₁) = 1035...970; ν₄(B₁) = 1530...1480; ν₆(B₂) = 800...780 cm⁻¹ și prezența a două benzi slabe de adsorbție la 1780 și 1720 cm⁻¹).

MD 1101 G2

5

Cercetarea magnetochimică la temperatura camerei a substanței cercetate a demonstrat că valoarea calculată a momentului magnetic eficient este apropiată de valoarea de spin pentru un electron necuplat și alcătuiește 1,86 μ_B . Deci, în complex în condițiile efectuării măsurărilor nu se realizează interacțiunea de schimb între ionii de cupru(2+) paramagnetici.

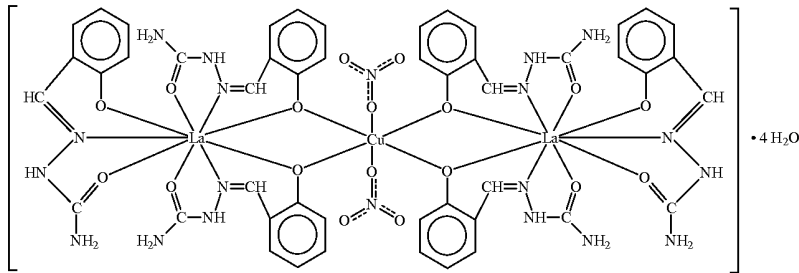
5 Analiza termică a complexului sintetizat decurge în două etape: în intervalul de temperaturi 85...95°C pe derivatograma lui are loc efectul endotermic, care după scăderea de masă corespunde
10 ruperii moleculelor de apă de cristalizare (deshidratare), iar la 350°C decurge destrucția termooxidativă completă a liganzilor L chelatanți. În calitate de reziduu în acest moment se formează amestecul de cristale mărunte, în care conform rezultatelor de analiză prin difracția razelor X, se află oxizii de lantan și cupru(2+).

Exemplu de obținere a cupratului de lantan. Pentru obținerea La_2CuO_4 produsul de piroliză la temperatură joasă ($380\ldots 400^\circ\text{C}$) a complexului precursor a fost călit în cuptor la temperatura 800°C timp de 2 ore, cu răcirea ulterioară ($4\ldots 6$ grad/min) până la temperatura camerei. Produsul final al acestui procedeu prezintă un praf omogen policristalin de culoare neagră, identificarea căruia cu ajutorul difracției razelor X, denotă în el numai La_2CuO_4 de modificare monoclinică cu următorii parametri ai celulei elementare: $a=3,80\pm 0,01$, $b=3,80\pm 0,01$, $c=13,16\pm 0,03$ Å. Parametrii stabiliți coincid cu datele din literatură [1] pentru La_2CuO_4 obținut prin tehnologia tradițională de sinteză în fază solidă.

20 Astfel, di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru tetrahidrat poate servi ca precursor pentru obținerea cupratului de lantan de modificare monoclinică. Formarea La_2CuO_4 în acest caz are loc într-o treaptă și în timp mai scurt (de două ori) decât folosind tehnologia tradițională.

25 **(57) Revendicare:**

Procedeu de obținere a cupratului de lantan prin calcinarea compușilor precursori care conțin lantan și cupru, **caracterizat prin aceea că** în calitate de compus precursor se folosește complexul din clasa salicilidensemicarbazidatilor heterometalici, reprezentat prin formula:



(56) Referințe bibliografice:

1. Іллічєвєі Н.Р., А́рн а́цїр Д.А., Н́а́їдчє Е.Н., Љ́дєрєїа́р Е.І., А́ї́а́а́а́ї́нє́е́ Н.Е. О́ед. Х́а́е. О́одїрє́ (Кїев, UA), 1980, №. 46, А́уд. 3., н. 251-253

Şef seçti:

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

JOVMIR Tudor

Redactor:

ANDRIUTĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 98-0092	
(22) Data depozit: 03.04.1998	
(54) Titlul : Procedeu de obținere a cupratului de lantan Termeni caracteristici în limba română: metalat de lantan, cuprat de lantan	
II. D O C U M E N T A R E ÎN LITERATURA DE BREVETE DE INVENȚII	
Indicii clasificărilor de brevete : (51) Int. Cl. : C 01 G 3/00; C 01 F 17/00	
MD Perioada 1993-03.04.1998	Brevete: lipsă Cereri publicate: lipsă Cereri nepublicate: 98-0060 Certificate MU: lipsă
BEA Perioada: 1996-03.04.1998	Brevete: lipsă Cereri: lipsă Rapoarte de documentare lipsă
Data 10.08.1998	Examinator, Jovmir Tudor