

2P-01

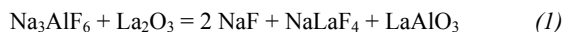
**ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI
FLUORIDOVÝCH SÚSTAV OBSAHUJÚCICH La_2O_3** **MARTA AMBROVÁ, JANA JURIŠOVÁ a VLADIMÍR
DANIELIK***Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
marta.ambrova@stuba.sk*

Problematica vyhoreného jadrového paliva (VJP) a najmä otázky spojené s jeho bezpečnou likvidáciou pri prevádzke jadrového reaktora (JR) sa v súčasnosti stávajú veľmi aktuálnymi ako pre odborníkov, tak pre laickú verejnosť. Definitívne riešenie problému rádioaktívnych látok s dlhým počasom rozpadu kontaminujúcich VJP z JR je kritickým bodom pre budúcnosť ďalšieho rozvoja jadrovej energetiky.

Používané separačné procesy pri prepracovaní VJP delíme na procesy vo vodnom a procesy v nevodnom prostredí. Separčné procesy v nevodnom prostredí majú niekoľko výhod oproti metódam vo vodnom prostredí. Separčné procesy v taveninových systémoch sú založené na predstave elektrosepáracie. Elektrolytickým vylučovaním by sa separovali zložky VJP. Aktinoidy (U, Pu, Cm...) je potrebné odseparovať od ostatných kovových zložiek, najmä od lantanoidov. Z tohto dôvodu sa v tejto práci zvolila modelová predstava elektrolytického vylučovania lantanu, pričom zložkou obsahujúcou lantán je oxid lantanitý (La_2O_3).

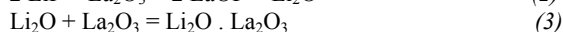
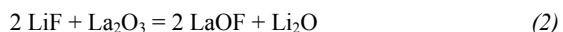
Skúmali sa systavy, ktorých základom boli: Na_3AlF_6 , LiF a eutektické zmesi LiF – CaF_2 (80,5 mol.% LiF; 766 °C) a LiF – NaF – KF (46,5 mol.% LiF; 11,5 mol.% NaF; 454 °C).

Podľa práce ¹, pri rozpúšťaní oxidu lantanitého v kryolite prebieha chemická reakcia:



Elektrolytické vylučovanie z kryolitu sa testovalo pri použití hliníkovej a medenej katódy. Anódou bol grafit. Z nameraných výsledkov vyplýva, že pri použití medenej katódy sa zo sústavy elektrolyticky vylučuje hliník, v prípade použitia roztavenej hliníkovej katódy sa vylučuje zmes hliníka a lantanu s prevahou hliníka. Dôvodom je fakt, že pri použití hliníkovej katódy je aktivita vylučovaného hliníka blízka 1, kým aktivita lantanu je oveľa menšia ako 1. To spôsobuje priblíženie vylučovacích potenciálov hliníka a lantanu. V prípade použitia medenej katódy k opísanému javu nedochádza, pretože oba kovy sa vylučujú s depolarizáciou.

Analýzou rýchlo ochladenej taveniny sústavy LiF – La_2O_3 sa zistilo, že tavenina obsahuje okrem základných zložiek LiF, La_2O_3 aj LaOF a LiLaO_2 . Je pravdepodobné, že lantanitany, podobne ako hlinitan, v skutočnosti neexistujú, ale ide o podvojný oxidy typu $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$. Z toho vyplýva, že v tavenine LiF pri rozpúšťaní La_2O_3 prebiehajú nasledovné reakcie:



Podobné správanie sa zaznamenalo pri analýze vzoriek zatuhnutých tavenín ($\text{LiF} + \text{NaF} + \text{KF}$)_{eut} – La_2O_3 a ($\text{LiF} + \text{CaF}_2$)_{eut} – La_2O_3 , kde sa zaznamenala aj existencia CaO.

Pri elektrolýze taveniny LiF – La_2O_3 (900 °C) sa na medenej katóde vylučoval lantán s katódovou prúdovou účinnosťou 35,1 %. Na medi sa lantán vylučuje s depolarizáciou, pretože pri podmienkach elektrolýzy lantán s meďou tvorí kvapalnú zmes². Obdobný experiment sa zrealizoval aj na niklovej katóde. Katódová prúdová účinnosť vylučovania lantanu bola za týchto podmienok oveľa nižšia.

Rozkladné potenciály La_2O_3 a Li_2O pri teplote 900 °C sú³:

$$E_{\text{rozkl}}(\text{La}_2\text{O}_3, 900 \text{ °C}) = -2,52 \text{ V}$$

$$E_{\text{rozkl}}(\text{Li}_2\text{O}, 900 \text{ °C}) = -2,29 \text{ V}$$

Z daných údajov vyplýva, že na niklovej elektróde sa prednostne vylučuje lítium, pretože lantán na niklovej katóde sa nevylučuje s depolarizáciou².

Podobný záver vyplýva aj z meraní v sústave ($\text{LiF} + \text{NaF} + \text{KF}$)_{eut} – La_2O_3 . Experiment sa realizoval pri teplote 500 °C. Pri tejto teplote už nevzniká kvapalná zliatina medi s lantanom, čím sa stráca výhoda medenej katódy.

Ako ďalší elektrolyt sa použila eutektická zmes sústavy LiF – CaF_2 . Elektrolýza sa realizovala pri teplote 800 °C. Ako vyplýva fázového diagramu La – Cu², vzniká v prípade použitia medenej katódy za týchto podmienok kvapalná zliatina. Z výsledkov vyplynulo, že pri daných podmienkach sa prednostne vylučuje vápnik.

Pri teplote 800 °C sú rozkladné potenciály³:

$$E_{\text{rozkl}}(\text{La}_2\text{O}_3, 800 \text{ °C}) = -2,57 \text{ V}$$

$$E_{\text{rozkl}}(\text{CaO}, 800 \text{ °C}) = -2,71 \text{ V}$$

$$E_{\text{rozkl}}(\text{Li}_2\text{O}, 800 \text{ °C}) = -2,36 \text{ V}$$

Pretože aj lantán aj vápnik tvoria pri danej teplote s meďou kvapalnú zliatinu (Cu-La , Ca-La)², vylučujú sa oba kovy s depolarizáciou, čo by malo spôsobiť prednostné vylučovanie týchto kovov pred litiom. Ako vyplýva z rozkladných potenciálov, vylučovacie potenciály vápnika a lantanu sa líšia len o 0,14 V. Rozdielne aktivity vápnika a lantanu v kvapalnej zliatine môžu ešte viac priblížiť vylučovacie potenciály, čím dochádza k spoločnému vylučovaniu týchto kovov, alebo prípadne aj k prednostnému vylučovaniu vápnika.

Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že za súčasného stavu poznatkov je najvýhodnejším elektrolytom na vylučovanie lantanu fluorid lítiny pri použití medených katód.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky na základe Zmluvy č. APVT-20-000204.

LITERATÚRA

1. Ambrová M., Jurišová J.: *Thermochim. Acta* 443, 105 (2006).
2. Massalski T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. vyd., ASM Int.: Materials Park, OH, 1990.
3. Chase M.: *NIST-JANAF, Thermochemical Tables – Fourth Edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9, 1998.

2P-02

CARBATORANE CHEMISTRY
THE PREPARATION OF SOME HALOGEN DERIVATIVES OF *arachno*-4-CB₈H₁₄MARIO BAKARDJIEV, JOSEF HOLUB,
and BOHUMIL ŠTÍBR*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Science of the
Czech Republic, 250 68 Řež u Prahy
mario@iic.cas.cz*

The reaction between *arachno*-4-CB₈H₁₄ (ref.¹) and elemental iodine in benzene, using AlCl₃ as catalyst, led to the formation of 2-I-*arachno*-4-CB₈H₁₃. The bromination method (Br₂/CH₂Cl₂) gave a mixture of 2-Br-*arachno*-4-CB₈H₁₃ and 1,2-Br₂-*arachno*-4-CB₈H₁₂. The reaction of *arachno*-4-CB₈H₁₄ with elemental Cl₂ in CH₂Cl₂ at room temperature led to a mixture of mono- and disubstituted derivatives; 1-Cl-*arachno*-4-CB₈H₁₃, 2-Cl-*arachno*-4-CB₈H₁₃ and 1,2-Cl₂-*arachno*-4-CB₈H₁₂. These compounds can be used for the development of monocarbaborane chemistry.

The mixtures of the halogen derivatives were separated by column chromatography on silica gel. Individual compounds were characterized by mass spectroscopy and multi-nuclear (¹¹B, ¹H and ¹³C) spectroscopy combined with two-dimensional [¹¹B-¹H]-COSY NMR techniques.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (project 203/05/2646) and Ministry of Education of the Czech Republic (project LC523).

REFERENCE

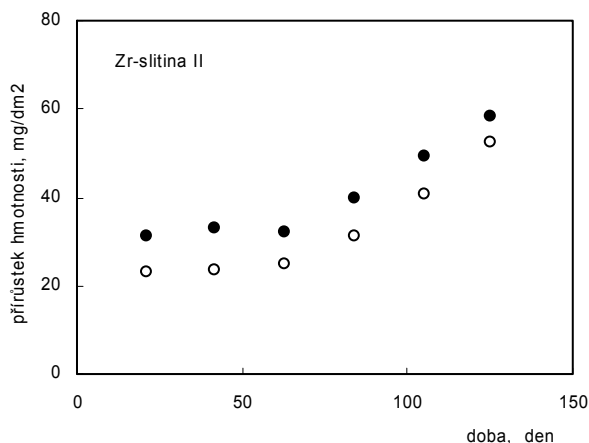
1. Wille A. E., Plešek J., Holub J., Štíbr B., Carroll P. J., Sneddon L. G.: Inorg. Chem. 35, 5342 (1996).

2P-03

KOROZE ZIRKONIOVÝCH SLITIN – VLASTNOSTI
KOROZNÍ VRSTVY ZrO₂ZUZANA WEISHAUPTOVÁ^{a*}, VĚRA VRTÍLKOVÁ^b,
VLADIMÍR MACHOVIČ^a a LENKA BORECKÁ^a

^a Ústav struktury a mechaniky hornin AVČR, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8; ^b ÚJP Praha a.s., Nad Kamínkou 1345, 156 10 Praha 5 – Zbraslav
weishauptova@irms.cas.cz, borecka@irms.cas.cz

Byly sledovány vlastnosti korozních vrstev na dvou komerčních Zr-slitinách (I, II) vzniklých po dlouhodobé expozici ve statickém autoklávu v prostředí H₂O při teplotě 360 °C a tlaku ~ 19 MPa, které simuluje termodynamické podmínky jaderného reaktoru¹. Pro zjištění vlastností a chování hydratovaného ZrO₂, jehož vznik lze očekávat na vnějším povrchu korozní vrstvy, byly vytvořeny modelové srovnávací vzorky ve formě gelových povlakových vrstev². Vznik hydratovaného ZrO₂ na korozních vrstvách byl potvrzen identifikací pásů skupin OH FTIR spektroskopii a interpretace sorpčních izoterm H₂O potvrdila chemisorpční interakci molekul vody s povrchem vrstvy³. Gelová vrstva zpomaluje kinetiku koroze



Obr. 1. Vliv gelové vrstvy na kinetiku koroze; ● – bez gel. vrstvy, ○ – s gel. vrstvou

(obr. 1), což je v souladu s předpokladem, že porézní hydrátovaná vrstva jako gel bobtná a všesměrným zvětšováním objemu své tuhé fáze zužuje průřez pórů a tím i jejich průchodnost. Hydratovaná vrstva ovlivňuje rovněž absorpci H₂, kdy z hodnocení jeho obsahu ve slitině vyplynulo, že absolutní množství je větší u vzorků bez gelové vrstvy.

Hydratovaná vrstva podle metody silové spektrometrie (AFM) výrazně zvyšuje adhezní síly. Z hlediska polovodičových vlastností se vzorky s gelem i bez gelu po korozní expozici chovaly stejně, přičemž u slitiny II se vliv gelu projevil na transportních parametrech. Pomocí uvedených metod byly rovněž identifikovány rozdíly mezi slitinami I a II.

Tato studie vznikla za podpory grantu GA ČR 106/04/0043.

LITERATURA

1. Brenier R., Gagnaire A.: Thin Solid Films 392, 142 (2001).
2. Vrtílková V.: Int. Topical Meeting on LWR Fuel Performance, ANS, Park City, UT, 401 (2000).
3. Weishauptová Z.: Mater. Chem. Phys., odesláno do tisku.

2P-04

DIAGNOSTIKA TEPLOTNÍCH POLÍ VE VODOU
STABILIZOVANÉM PLAZMATUVLASTIMIL BROŽEK^a, MIROSLAV MATUŠEK^b,
MIROSLAV LIŠKA^c

^a Ústav fyziky plazmatu AVČR, Za Slovankou 3, 182 00 Praha, ^b MirMat, Budovatelů 4, 466 01 Jablonec nad Nisou, ^c Saint Gobain Advanced Ceramics s.r.o., Přepěšská 1302, 511 01 Turnov
brozek@ipp.cas.cz, mirmat@mirmat.cz

Plazmochemické syntézy nebo plazmotermické rozklady persistentních látek probíhají v různých typech zařízení, ozna-

čovaných jako plazmochemické reaktory. Komerční zařízení s dosud nejvyšší pracovní teplotou plazmatu 30 000 K, generátor WSP®, je vhodné k syntéze vysokotavitelných sloučenin v práškovém stavu od nanometrických do mikrometrických rozměrů a k jejich následnému zpracování do kompaktních forem nebo povlaků i složitých geometrických tvarů¹. Nevýhodou generátoru s vodou stabilizovaným plazmatem je supersonická výtoková rychlost plazmatu a s tím související vysoká turbulence, která způsobuje obtížně definovanou změnu trajektorií vnášených reaktantů. Teplota a kinetická energie částic, kterou získají při průchodu a interakci s plazmatem, rozhoduje jak o následném průběhu chemických reakcí, tak i o fyzikálně-mechanických vlastnostech připravených kompaktních materiálů. Podchycení některých parametrů interakce vnášených reaktantů s plazmatem pomocí termovize nebo superychlých videokamer je z větší míry znemožňováno emisí doprovodného světelného a především UV záření o intenzitě dosahující téměř 50 kW. Zařízením DPV-2000 Tecnar, vyvinutém ve spolupráci s Univerzitou Montreal, máme ze světelné emise možnost sledovat teplotu a rychlost vybraných jednotlivých částic pouze v jednotlivých bodech prostoru reaktoru. Zvolili jsme proto způsob, založený na vyhodnocení milisekundové reakční doby a teploty přeměny tetragonální β -modifikace ZrO_2 na kubickou γ -modifikaci za přítomnosti Y_2O_3 jako stabilizátoru. Ze směsi (85/15) práškového ZrO_2 a Y_2O_3 byly metodou „freeze granulation“ pomocí pojiva na bázi PVA připraveny sferoidní hrubozrné prášky průměru 20–63 μm a vnášeny do plazmatu pomocí tlakově regulovaného nosného plynu trubicí ukončenou tryskou průměru 3 mm tak, aby bylo možno měnit superpozici prostorového úhlu plazmatu s vrcholovým úhlem 30°–45° a úhlem rozptylu etalonového prášku. Ve vzdálenosti 500 mm byly vzniklé produkty, procházející pod definovanými úhly plazmatem, zachycovány do kapalného dusíku. Sferoidní práškový produkt byl granulometricky roztříděn a jednotlivé frakce vyhodnoceny rtg. difrakční analýzou, která prokázala vznik jednofázové struktury yttriem stabilizované kubické fáze oxidu zirkoničitého nebo naopak taveninu obou nezreagovaných komponent. Rychlost reakce byla charakterizována „poločasem transformace“. Z velikosti jednotlivých mikročástic, jejich tepelných vlastností, délky trajektorie a doby prodlevy v plazmatu bylo možno získat informace o tepelných vlastnostech plazmatu v jednotlivých segmentech plazmochemického reaktoru.

Práce vznikla v rámci projektu GA ČR 104/05/0540.

LITERATURA

1. Chráška P., Hrabovský M.: Proc. ITSC 92, Orlando Fl. June 1992, p. 81, Orlando 1992.

2P-05

WOLFRAMOVÉ A WOLFRAMKARBIDOVÉ FILTRY A MEMBRÁNY

VLASTIMIL BROŽEK, JIŘÍ MATĚJÍČEK a KAREL NEUFUSS

Ústav fyziky plazmatu AV ČR, Za Slovankou 3, 182 00 Praha 8
brozek@ipp.cas.cz

Vývoj kovových filtrů a membrán historicky souvisí s prvními roky rozvoje práškové metalurgie. Priorita snad může být připsána anglickému patentu č. 25909 z roku 1909 na výrobu porézních kovových předmětů, následuje výroba porézních ložisek a kolem roku 1938 se již vyráběly kovové filtry nejen k odstraňování nečistot z tekutin, ale i k řízení výtokových rychlostí a tlaků, v Dieslových motorech, v hořácích, k filtraci rtuti i k odstraňování námrazy z nosných ploch letadel. Dnes řada firem produkuje široký sortiment filtrů a membrán z nejrůznějších kovů a slitin, dokonce i ze slinutých karbidů. Pokusili jsme se rozšířit tento sortiment o filtry a membrány z wolframu a karbidu wolframu, neboť jsme úspěšně zvládli techniku sferoidizace kovových a keramických materiálů pomocí plazmového hořáku WSP®. Wolframový prášek produkce Osram Sylvania Towanda a práškový karbid wolframu produkce Osram Bruntál s.r.o. byl vytríděn na sítě a k experimentům vybrány granulometrické třídy 20–40 μm . Tyto prášky byly sferoidizovány¹ v plazmatu s počáteční teplotou 28 000 K. Jejich slinutí na plošné nebo válcové filtry s vyhovující mechanickou pevností bylo ověřeno při teplotách 1750 °C a 1950 °C. Poměr slinovací teploty a lisovacího tlaku, které mohou významně ovlivnit distribuci porů ve finálních výrobcích, byl optimalizován zvýšením tvrdosti wolframových částic vytvořením tzv. nezreagovaného jádra WC nebo ještě tvrdší fáze W_2C , takže při primárním lisování tvarovek před slinutím nedochází k významné deformaci kulových částic a velikost porů se pak řídí především geometrickými pravidly. Jádro z karbidu W_2C vzniká fázovým rozkladem monokarbidu při teplotě 2785 °C za současného vzniku elementárního wolframu, který zůstává v povrchové části². Pórovitost filtrů slinutých metodou HIP a BELT z prášku zrnitosti 20–40 μm , stanovená rtuťovou porozimetrií, je charakterizována středním poloměrem porů v rozmezí 6000–7000 nm v závislosti na použitém výpočtovém modelu z parametrů velikosti povrchu nebo intruze. Skeletální hustota wolframových filtrů (teoret. hustota $W = 19,3 \text{ g cm}^{-3}$) dosahuje $15,51 \text{ g cm}^{-3}$, bulková hustota $8,77 \text{ g cm}^{-3}$. Celková pórovitost je tedy 43 %. Permeabilita vodných roztoků byla sledována HCl-testem a pohybuje se v hodnotách 10^{-6} až $10^{-7} \text{ mol m}^{-2}\text{sec}^{-1}$. Aplikace se však předpokládají při vysokoteplotní filtraci kovů a tavenin anorganických látek.

Experimentální práce byly podporovány projektem č. 104/05/0540 Grantové agentury ČR.

LITERATURA

1. Brožek V., Dufek V., Šarman L.: Materials Week & Exhibition MATERIALICA, October 1–4, 2001 Munich, CD-G5-918.
2. Brožek V., Matějček J., Neufuss K.: Proc. 17th ISPC, August 7–12, 2005, Toronto, p. 944–945, CD-ROM ID 88.

2P-06

STRUKTURA A SPEKTRÁLNÍ VLASTNOSTI
KOMPLEXŮ Fe(III) S DERIVÁTY 6-(BENZYL-
AMINO)PURINU: DFT ANALÝZAMICHAL ČAJAN, LENKA ŠTAJGEROVÁ a ZDENĚK
TRÁVNÍČEK*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Palackého Univerzita v Olomouci, Křížkovského 10,
771 41 Olomouc
cajan@chemi.muni.cz*

Heterocyklické sloučeniny obecně představují skupinu sloučenin s rozsáhlou škálou nejrůznějších fyziologických účinků. N6-substituované deriváty adeninu mohou mimo jiné významným způsobem ovlivňovat procesy související s regulací buněčného cyklu, čímž je také dána jejich schopnost více či méně inhibovat růst rakovinných buněk^{1,2}. V průběhu studia těchto jejich vlastností bylo zjištěno, že koordinace heterocyklu na ionty přechodných kovů vede v některých případech k výraznému zlepšení cytotoxických vlastností³.

K pochopení mechanismu působení těchto komplexních sloučenin je mimo jiné nezbytné získat správné informace o jejich struktuře, distribuci elektronové hustoty a souvisejících vlastnostech. Velmi vhodný nástroj pro tuto analýzu představují teoretická chemie a molekulové modelování, zvláště pak ve spojení s experimentálními metodami strukturální analýzy.

V prezentované práci se zabýváme schopností Fe(III) iontů vytvářet komplexní sloučeniny s deriváty 6-(benzylamino)-purinu různě substituovanými na fenylovém i purinovém jádře. Kromě analýzy struktury, resp. způsobu koordinace purinového jádra na ion přechodného kovu, je kladen zvláštní důraz na kvantitativní posouzení stability zmíněných komplexních sloučenin v prostředích s různými acidobazickými vlastnostmi. Studován je rovněž vztah mezi spinovým stavem centrálního iontu a stereochemií komplexu. Strukturální a spektroskopická data získaná na úrovni teorie funkcionálu hustoty (DFT) jsou v příspěvku konfrontována s experimentálními výsledky, především infračervené, NMR a Mössbauerovy spektroskopie.

LITERATURA

1. Miller C. O., Skoog F., Von Saltza M. H., Strong F. M.: J. Am. Chem. Soc. 78, 1392 (1955).
2. Veselý J., Havlíček M., Strnad M., Blow J. J., Donella-Deana A., Pinna L., Leatham D. S., Kato J. Y., Detivaud L., Leclerc S., Meijer L.: Eur. J. Biochem. 224, 771 (1994).
3. *Např.:*
Trávníček Z., Maloň M., Zatloukal M., Doležal K., Strnad M., Marek J.: J. Inorg. Biochem. 94, 307 (2003).
Klanicová A., Trávníček Z., Popa I., Čajan M., Doležal K.: Polyhedron 25, 1421 (2006).

2P-07

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V EKOLOGICKÝCH
HNOJIVÁCHVLADIMÍR DANIELIK, JANA GABČOVÁ
a VLADIMÍR KHANDL*Ústav anorganické chémie, technológie a materiálov, Fakul-
ta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského
9, 812 37 Bratislava
vladimir.danielik@stuba.sk*

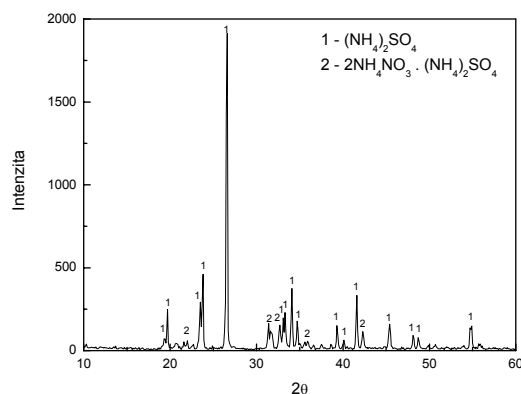
Koncom minulého storočia sa realizovali rôzne ekologické opatrenia (odsírovanie komínov, likvidácia mnohých zastaralých tovární) na zníženie množstva síry v ovzduší. Avšak tieto opatrenia spolu s celkovým poklesom používania organických a priemyselných hnojív a zvlášť hnojív s obsahom síry spôsobili výrazný pokles prísunu síry na poľnohospodársku pôdu. Problém deficitu síry pri výžive rastlín nie je špecifický pre Slovensko, signalizujú ho všetky poľnohospodársky vyspelé krajiny, najmä krajiny Európskej únie.

K novším typom priemyselných hnojív s obsahom síry, ktoré sú v súčasnosti k dispozícii na trhu (podľa pravidiel Európskej únie) patria hnojivo DASA, ktoré vyrába Duslo Šaľa, s obsahom 26 % dusíka, 13 % síry a hnojivo Duslofert 15:15:15:3S, určené na plodiny náročné na síru. Ďalším hnojivom, ktoré Duslo Šaľa zavádza na trh je Duslofert Extra 14:10:20:7S. Je to bezchloridové hnojivo s obsahom K₂SO₄. Pre poľnohospodárov sú tiež zaujímavé tuhé rozpustné hnojivá s obsahom dusíka, síry a horčíka v približnom zastúpení: 26 % N, 6 % S, 5 % Mg. Ich prípravu je možné realizovať zo surovín NH₄NO₃ (DA), (NH₄)₂SO₄ (SA) a MgNO₃ (DH), ktoré sú k dispozícii v podniku Duslo a.s., Šaľa. Prvým krokom realizácie ich vývoja je znalosť fázových rovnováh v danej sústave, t.j. Mg²⁺, NH₄⁺, // SO₄²⁻ – H₂O.

Obdobným spôsobom sú zaujímavé hnojivá obsahujúce draslík a určité množstvo dusičnanov zo sústavy K⁺, NH₄⁺ // SO₄²⁻, NO₃⁻ – H₂O. Táto práca je súčasťou projektu zaoberajúceho sa vyššie uvedenou recipročnou sústavou. Prvým krokom bolo určenie fázových rovnováh v sústave NH₄⁺ // SO₄²⁻, NO₃⁻ – H₂O.

Fázové rovnováhy v bezvodom systéme (NH₄)₂SO₄ – NH₄NO₃ sú dobre známe^{1,2}. V danom systéme existujú dve zlúčeniny – kongruentne sa topiaca 3 NH₄NO₃. (NH₄)₂SO₄ a inkongruentne sa topiaca 2 NH₄NO₃. (NH₄)₂SO₄. V kompendiu³ boli uverejnené rozpustnosti síranu amónneho a dusičnanu amónneho vo vode pri teplotách 0 °C, 25 °C a 40 °C. Z výsledkov vyplýva, že v sústave neexistujú hydratované podoby zlúčenín 3 NH₄NO₃. (NH₄)₂SO₄ a 2 NH₄NO₃. (NH₄)₂SO₄. Oblasti kryštalizácie jednotlivých zlúčenín však nie sú v kompendiu³ dobre definované. Cieľom tejto práce bolo overiť pri teplote 40 °C oblasti kryštalizácie jednotlivých zlúčenín, najmä 2 NH₄NO₃. (NH₄)₂SO₄.

Experimentálne merania sa realizovali metódou rozpustenia posledného kryštálu. Experimentálna banka sa udržiavala pri teplote 40 °C a priebežne pri prídavkoch vody sa merala elektrická vodivosť roztoku. Pri rozpustení posledného kryštálu sa na záznamoch ukázal zlom. Po zistení rozpustnosti sa pri 40 °C odparilo definované množstvo vody a vykryštalizovaná tuhá fáza sa analyzovala RTG práškovou difrakčnou analýzou.



Obr. 1. RTG záznam vykryštalizované tuhé fázy v systému $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; 46,3 hm.% NH_4NO_3 ; 15,3 hm.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 38,4 hm.% H_2O

Z výsledkov vyplýva, že údaje v kompendiu³ týkajúce sa kryštalizácie zlúčeniny $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nie sú presné. Experimentálnymi meraniami sa nepodarilo identifikovať oblasť kryštalizácie čistého $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ani v oblasti prezentovanej v kompendiu³. V danej oblasti spolu kryštalizovali $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a síran amónny (obr. 1), prípadne malé množstvo $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

V danej sústave sa merali aj tlaky pár nad vodným roztokom pri teplote 40°C . Získané výsledky priamo korešpondujú s aktivitou vody v roztoku, čo umožní výpočet fázového diagramu sústavy $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Štúdium tejto sústavy ešte nie je ukončené.

Tato práca vznikla za podpory grantu komisie VEGA pre strojárstvo, hutníctvo a materiálové inžinierstvo 1/2108/05.

LITERATÚRA

1. Nikonova I. N., Bergman A. G.: Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 15(6), 437 (1942).
2. Meyer R. J., Peters F., Gmelin L., Pietsch E. H. E., Becke-Goehring M.: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ammonium*, Lief.2, System Nr. 23. s. 283–284. Verlag Chemie, Berlin, 1936.
3. Landolt – Börnstein, II. Band, 2. Teil, Bandteil b, s. 387–388. Verlinm Springer Verlag 1962.

2P-08

VYUŽITÍ PLAZMOVÉHO EMITORU UV-ZÁŘENÍ PŘI FOTOKATALÝZE SMĚSI WO_3 - MoO_3

JIŘÍ DOMLÁTIL a VLASTIMIL BROŽEK

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6
jiri.domlatil@vscht.cz

V současnosti je známo několik materiálů, které při oza-

řování blízkým UV zářením vykazují specifickou fotoaktivitu, využitelnou např. k destrukci organických polutantů. Sledování fotokatalytické aktivity oxidů wolframu různé stechiometrie a oxidu molybdenového při expozici UV zářením dominantní vlnové délky 365 nm emitovaném rtuťovou výbojkou HQE 40 OSRAM vedlo ke zjištění, že tyto materiály fotokatalyzují degradaci Oranži II ve vodné suspenzi. Zajímavý synergický efekt se projevil u směsi obou oxidů, kdy se fotoaktivita výrazně zvýšila¹. Sledovací metodou byla degradace Oranži II měřená spektrofotometricky a změna indexu celkové barevnosti DE^* tenkého filmu pasty glycerolu, fotokatalyticky aktivního prášku a 2-nitroso-1-naftolu. Jelikož širší zakázaného pásu WO_3 je 2,8 eV, lze k fotokatalytickým reakcím využít i viditelné části spektra do cca 480 nm. Pokrytí této oblasti zářením rtuťové výbojky je ovšem slabší. Při odstínění části UV záření sklem Simax došlo k trojnásobnému snížení fotokatalytické aktivity. Současné práce se zaměřují na využití spektra ve viditelné a blízké UV oblasti. V příspěvku sledujeme změny fotokatalytické aktivity při expozici látek unikátním světelným zdrojem – vodou stabilizovaným plazmatem. Jeho zdrojem je generátor WSP(®), který při maximálním provozním příkonu 160 kW emituje záření o intenzitě 40 až 50 kW (cit.²). V emisním spektru, odpovídajícím teplotě 24 000 K, jsou nejvýraznějšími útvary čáry Balmerovy serie. V UV oblasti se objevují i vibrační pásy elektronového přechodu $\text{A}^2\Sigma - \text{X}^2\Pi$ radikálu OH, hlava nejintenzivnějšího pásu má vlnovou délku 306,4 nm (cit.³). První výsledky ukazují, že záření emitované vodou stabilizovaným plazmatem by mohlo být v budoucnu využito k řadě chemických syntéz pomocí polovodičových fotokatalyzátorů se širokým zakázaným pásem.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 104/05/0540 a výzkumného záměru MSM 6046137302.

LITERATURA

1. Domlátil J., Šrank Z., Mastný L., Brožek V.: Sborník APROCHEM 2006, s. 2239.
2. Jeništa J., Bartlová M., Aubrecht V.: J. High Temp. Mat. Processes 8(2), 195 (2004).
3. Sember V.: High Temp. Mater. Process. 7 (1), 17 (2003).

2P-09

POTENTIAL OF PORTLAND CEMENTS FOR SPECIFIC (MDF) COMPOSITES

MILAN DRÁBIK, SVETOZÁR BALKOVIC, and ĽUBICA GÁLIKOVÁ

Institute of Inorganic Chemistry Slovak Academy of Sciences,
845 36 Bratislava, Slovakia
uachmdra@savba.sk

The detailed understanding of materials chemistry and science investigations are often limiting preconditions of the technological success. Materials chemistry; a combination of noun and adjective that had not previously formed part of the chemists' vocabulary (as quoted in preambula of the IUPAC project "Towards defining materials chemistry", <http://www.iupac.org/projects/2005/2005-001-1-200.html>), has grown

to a distinct discipline during the last 10–15 years.

One aspect of the “success story” of materials chemistry is presented by the latest complex studies postulating the reactivity of inorganic-polymer networks and cross-links in a choice of cement-based materials and attempts to define at the nano- and atomic levels the polymer grafting at the interfaces. MDF materials and technologies have been originally studied in systems of high alumina cements with polyvinylalcohol/acetate or Portland cement with polyacrylamide, the high alumina system being reported the promising one but exerting an economical disadvantage.

Our continuous effort is to look for a useful MDF related systems based on Portland cement and a variety of polymeric additives. The latest knowledge about the potentials and limitations of Portland cement-based MDF materials will be comprehensively given in the paper. The topic is discussed from aspects of chemistry of the system (including the mechanism of the grafting of polymeric chains at the surface of cement grains) and aspects of technological relevance, especially the reinforcing agents/effects and the moisture resistance of formed MDF material. Comprehensive and detailed reading on the topic can be found in: M. Drábik, R.C.T. Slade: *Interface Sci.* 12, 375 (2004) and M. Drábik, E. Gálíková, K. G. Varshney, M. A. Quraishi: *J. Therm. Anal. Calor.* 76, 91 (2004).

Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA, projekt č. 5011.

2P-10

MECHANOCHEMICKÉ PREMENY MONTMORILLONITU

**VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR^a, JANA HRACHOVÁ^b
a PETER BILLIK^a**

^a Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava

^b Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava
fajnor@fns.uniba.sk; billik@fns.uniba.sk;
uachjana@savba.sk

Ílový minerál montmorillonit (MMT) vystavený intenzívnemu mechanickému pôsobeniu, napríklad pri mletí, podlieha amorfizácii pri súčasnej degradácii jeho vlastností. Avšak vhodná modifikácia MMT môže mať výrazný vplyv na štruktúrnú stabilitu počas mletia. Proces intenzívneho mletia modifikovaného a tiež prírodného minerálu môže slúžiť ako vhodná simulácia správania sa materiálu pri vystavení mechanickej záťaži. Vyhodnotením mechanochemických efektov možno objasniť vplyv mletia na vlastnosti materiálu v reálnych podmienkach pri spracovávaní a využití v priemysle.

Ca-MMT (Jelšový Potok) bol organicky modifikovaný oktaedecyltrimetylamónnymi (ODTMA) kationmi. Prírodný aj organický MMT s hmotnosťou 5 g bol mletý počas 30 s, 1, 2, 5 a 10 min vo vysoko energetickom planetárnom mlyne. Z rtg analýzy mletých vzoriek vyplýva, že štruktúra Ca-MMT podlieha výraznej zmene už v priebehu 1 min mletia (pokles

intenzity difrakcií d_{001} a d_{060}). Po 5 min mletia obe difrakcie zanikajú a nastáva úplná amorfizácia materiálu. Výrazný rozdiel bol pozorovaný v prípade organoílu. Hodnota medzi-rovinnej vzdialenosti $d_{001}=2,08$ nm poukazuje na usporiadanie ODTMA kationov v medzivrstvovom priestore MMT do pseudotrimolekulových vrstiev. Intenzita difrakcie d_{001} klesá po 2 min a zaniká po 5 min mletia, ale difrakcia d_{060} zostáva zachovaná aj po 10 min mletia. Analýza IČ spektier ukázala, že vplyvom mletia dochádza v Ca-MMT k rozrušeniu väzieb spájajúcich oktaedrickú (OE) sieť s tetraedrickou (TE) a k následnej deštrukcii jednotlivých oktaédrov (uvolňovanie centrálnych atómov). Väzby medzi OE a TE sieťou v MMT najlepšie reprezentuje pás deformačnej vibrácie SiOAl skupín s maximom pri vlnočte 520 cm^{-1} . Jeho intenzita postupne klesá, v prípade Ca-MMT zaniká už po 5 min mletia. Pri mletí organoílu klesá intenzita tohto pásu veľmi nepatrne a pás zostáva zachovaný aj po 10 min mletia. Pásky deformačných vibrácií AlAlOH (914 cm^{-1}) a AlMgOH (845 cm^{-1}) skupín v Ca-MMT zanikajú po 5 min mletia, čo poukazuje na výraznú dehydroxyláciu minerálu. V organoíle síce klesá intenzita týchto pásov, ale zostávajú zachované aj po 10 min mletia. Pás Si-O vibrácií (1035 cm^{-1} pre Ca-MMT, 1039 cm^{-1} pre ODTMA-MMT), charakteristický pre TE sieť, sa postupným mletím síce posúva k vyšším vlnočtom (1059 cm^{-1} pre Ca-MMT, 1040 cm^{-1} pre ODTMA-MMT) a stáva sa difúznym, ale nedochádza k jeho zániku. Záverom možno zdôrazniť, že organoíl bol v rovnako intenzívnych mlecích podmienkach niekoľkonásobne odolnejší voči mechanochemickej amorfizácii ako nemodifikovaný prírodný MMT.

2P-11

TVORBA DIFRAKČNÍCH PRVKŮ V TENKÝCH VRSTVÁCH AMORFNÍCH CHALKOGENIDŮ

ALENA FIŠEROVÁ a MIROSLAV VLČEK

Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice

alena.fiserova@seznam.cz

V této práci byla studována možnost tvorby difrakčních prvků (amplitudo-fázové a reliéfní fázové mřížky, mikročočková pole) v tenkých vrstvách amorfních chalkogenidů systému As-S, As-S-Ge a Ge-S s využitím jevu fotoindukované změny jejich chemické odolnosti vůči alkalickým leptacím lázním.

Objemové vzorky (bulky) byly připraveny přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty a z nich byly získány metodou vakuového napařování tenké vrstvy. Obvyklá tloušťka byla 300–1000 nm. Tyto vrstvy byly exponovány širokospektrální halogenovou lampou na vzduchu přes IR-cut off filtr. Intenzita použitého zdroje byla 10 mW cm^{-2} (po odfiltrování IČ složky záření). Expozici docházelo k fotostrukturálním změnám ve vrstvách chalkogenidů, které měly za následek změny v optické šířce zakázaného pásu E_g^{opt} a ve spektrální závislosti indexu lomu. Změny ΔE_g^{opt} byly až do 0,2 eV a změny Δn ve VIS a blízké IČ oblasti až do 0,1. Tohoto jevu bylo využito pro tvorbu amplitudo-fázových difrakčních mřížek expozicí tímto zdrojem přes Cr masku. Vzhledem k vysoké propustnosti chalkogenidů v IČ oblasti lze takto

připravené difrakční prvky využít pro aplikace v této spektrální oblasti. Tyto difrakční prvky však mohou při následné expozici světlem z viditelné části spektra částečně měnit své optické parametry v důsledku proběhlých fotostrukturálních změn i v původně neexponovaných částech vrstev.

Expozicí halogenovou lampou indukované změny struktury čerstvě napařených vrstev měly za následek rovněž výrazné změny v chemické reaktivitě vrstev. Z hlediska námi sledované možnosti aplikace jevu bylo zajímavé zejména zjištění, že expozicí lze výrazně měnit rychlost rozpouštění tenkých vrstev amorfních chalkogenidů v alkalických leptacích lázních. Bylo prokázáno, že lze dosáhnout vysoce selektivního pozitivního i negativního leptání vrstev. V práci jsou diskutovány faktory ovlivňující výsledek leptání (složení vrstev, složení a koncentrace leptací lázně, prehistorie vrstvy atd.). Touto metodou byly transformovány původně amplitudo-fázové mřížky získané pouhou expozicí přes Cr masku na reliéfní fázové difrakční mřížky. Na rozdíl od amplitudo-fázových mřížek jsou tyto reliéfní mřížky již zcela stabilní. U připravených difrakčních prvků byla zjišťována jejich difrakční účinnost.

Pro lepší pochopení mechanismu selektivního leptání jsme pomocí Ramanovy spektroskopie studovali podstatu fotostrukturálních změn. Bylo prokázáno, že ty jsou výrazné zejména v tenkých vrstvách na bázi arsenu. Expozicí se struktura vrstev všech studovaných složení přibližovala struktuře výchozího objemového vzorku. U vrstev systémů obsahujících As byl pozorován největší rozdíl v koncentracích jednotlivých typů vazeb ve struktuře čerstvě napařené vrstvy a odpovídajícího výchozího bulkového složení. Proto byly pozorovány i nejvýraznější fotoindukované změny struktury a tím i vlastností ve vrstvách na bázi As. Změny v koncentraci jednotlivých strukturních jednotek společně se změnou stupně polymerizace se proto zdají být zdrojem selektivního leptání vrstev chalkogenidů v alkalických roztocích.

Tato práce byla provedena za finanční podpory projektu MŠMT ČR 0021627501.

2P-12

Ekologické hnojivá s obsahem síry

JANA GABČOVÁ, VLADIMÍR DANIELIK,
PAVEL FELLNER a VLADIMÍR KHANDL

Ústav anorganické chemie, technologie a materiálů,
Fakulta chemické a potravinářské technologie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
jana.gabcova@stuba.sk

Ekologické opatrenia realizované koncom minulého storočia spôsobili významné zníženie prísunu síry do poľnohospodárskej pôdy. Problém deficitu síry pri výžive rastlín nie je špecifický len pre Slovensko, signalizujú ho všetky poľnohospodársky vyspelé krajiny, najmä krajiny Európskej únie.

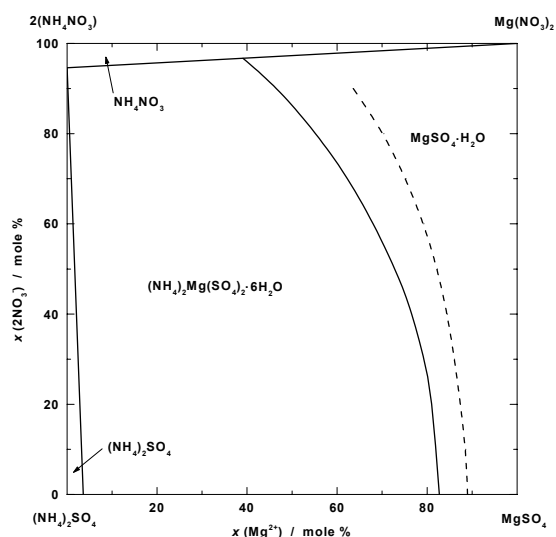
Z hľadiska nových typov kombinovaných hnojív s obsahom síry sú zaujímavé tuhé rozpustné priemyselné hnojivá, ktoré obsahujú aj dusík a horčík v približnom zastúpení 26 % N, 6 % S, 5 % Mg. Prípravu takéhoto hnojiva je možné realizovať zo surovín NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a MgNO_3 . Che-

mickú podstatu takýchto hnojív môžu tvoriť sírany horečnatomónne, a to boussingaultit – $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a jefermovit – $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$.

Teoretickým základom pre určenie vlastností priemyselného hnojiva, jeho stability, podmienok jeho skladovania a aplikácie, je znalosť vlastností východiskových látok (dusičnan amónny, síran amónny, dusičnan horečnatý), aj uvádzaných minerálov (boussingaultit, jefermovit), najmä znalosť fáz vo fázovom diagrame recipročnej sústavy 2NH_4^+ , $\text{Mg}^{2+} // 2 \text{NO}_3^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, ktorá je zaujímavá ako prekursor na výrobu priemyselných hnojív s obsahom horčíka a síry vo forme akceptovateľnej rastlinami.

Rozpustnosť čistých látok, dvojzložkových sústav a čiastkových trojzložkových sústav je známa z literatúry¹⁻⁴. Fázový diagram celej recipročnej sústavy sme v dostupnej literatúre nenašli. Boussingaultit $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sa dá pripraviť kryštalizáciou z vodných roztokov pri laboratórnej teplote. Jefermovit je však stabilný pri vyšších teplotách. Sú známe pokusy pripraviť jefermovit zahrievaním boussingaultitu. Táto reakcia je však veľmi pomalá a zdá sa, že boussingaultit stráca kryštalickú vodu bez zjavných zmien na rtg-záznamoch. Preto sa pozornosť v tejto práci sústredila na určenie teploty, nad ktorou je jefermovit stabilnou fázou v uvedenom recipročnom systéme.

Použili sme chemikálie čistoty p.a. Zloženie jednotlivých vzoriek sme určili chelatometricky (obsah horčíka a síranov) a formaldehydovou metódou (obsah amoniaku). Hlavnou časťou aparatury na meranie fázovej rovnováhy solidus – likvidus je magnetická miešačka (Heidolph, typ MR 3003) s elektronickou reguláciou teploty ($\pm 1^\circ \text{C}$). Na miešačke je umiestnená kadička o objeme 800 ml s glycerínom ako médiom kúpeľa. V glycerínovom kúpeli je umiestnená Erlenmayerova banka o objeme 200 ml, v ktorej je skúmaná vzorka. Pri meraní je kolísanie teploty v banke menšie než $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Na oddelenie tuhej fázy sa použili frity S1, resp. S3.



Obr. 1. Fázový diagram recipročnej sústavy 2NH_4^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}$, $2\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$; plná čiara: $\theta = 90^\circ \text{C}$; prerušovaná čiara: $\theta = 70^\circ \text{C}$

Celý systém na filtráciu bol umiestnený v sušiarňi. Pri meraní sa do banky navážia vypočítané množstvá jednotlivých zložiek a pridá sa toľko destilovanej vody, aby sa pri zvýšenej teplote sústava úplne rozpustila. Banka sa potom vloží do glycerínového kúpeľa. Po vykryštalizovaní tuhej fázy sa do sústavy pridávajú malé objemy destilovanej vody, kým sa nedosiahne úplné rozpustenie sústavy. Po rozpustení tuhej fázy sa banka odváži. Z rozdielu hmotností sa určí množstvo pridanej vody a rovnovážne zloženie kvapalnej fázy. Banka sa vloží späť do kúpeľa a izotermicky sa odparuje voda, kým nevykryštalizuje tuhá fáza. Potom sa banka vyberie a odváži. Po vysušení sa tuhá fáza oddelí na filtračnom zariadení.

Fázové rovnováhy v recipročnej sústave 2NH_4^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , 2NO_3^- – H_2O sme určovali pri teplotách 70 °C, 90 °C a 115 °C. Fázové rovnováhy v tomto systéme pri teplotách 70 °C a 90 °C sú na obr. 1. Vidieť, že pri týchto teplotách kryštalizuje ako tuhá fáza boussigaultit. Pri teplote 115 °C je rovnovážnou tuhú fázou jefermovit.

Táto práca bola podporovaná agentúrou VEGA, č. grantu 1/2108/05.

LITERATÚRA

1. Silcock H. L., (ed.): *Solubility of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 3. Part 1. Pergamon Press, Oxford 1979.
2. *Spravochnik experimentalnykh dannykh po rastvorimosti solennykh sistem*, Tom I – IV. Publishing House GKHI, Leningrad 1954 – 1962.
3. *Gmelins' Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Nummer 27, Magnesium, Teil B. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. und Berlin 1937, (Nachdruck 1953).
4. *Landolt-Börnstein, Lösungsgleichgewichte*, II. Band, 2. Teil. Springer Verlag, Berlin 1962.

2P-13

PRÍPRAVA A ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ IZOTIOKYANÁTOŽELEZITÝCH KOMPLEXOV S DERIVÁTMÍ PYRIDÍNU

SILVIA GALKOVÁ a IVETA ONDREJKOVIČOVÁ

*Oddelenie anorganickej chémie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
silvia.galkova@stuba.sk*

Je známe, že zlúčeniny železa, deriváty pyridínu a tiokyanatanové anióny sú súčasťou veľkého počtu prírodných látok. V rôznych biosystémoch prebiehajú interakcie medzi týmito zlúčeninami, a preto je zaujímavé študovať ich priebeh a produkty. V súčasnosti je málo prác zaoberajúcich sa prípravou a štúdiom vlastností izotiočyanátoželezitých komplexov s derivátmi pyridínu. Cieľom našej práce je pripraviť a preštudovať vlastnosti nových komplexov železa s derivátmi pyridínu (L) ako sú nikotínamid (nia), 2-pyridylmetanol (2-pm), 3-pyridylmetanol (3-pm) a metyl-3-pyridylkarbamát (mpc).

Reakciou tiokyanatanu železitého s uvedenými derivátmi pyridínu za vhodne zvolených reakčných podmienok sme pri-

pravili štyri nové komplexné zlúčeniny nasledujúceho zloženia $[\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{nia})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (I), červený, $[\text{Fe}(\text{NCS})_3(2\text{-pm})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), červený, $[3\text{-pmH} \cdot 3\text{-pm}][\text{Fe}(\text{NCS})_4(3\text{-pm})_2]$ (III), tmavočervený a $[\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{mpc})_3]$ (IV), tmavofialový.

Komplex I bol pripravený reakciou acetonitrilového roztoku tiokyanatanu železitého s nia. Komplexy II–IV boli pripravené reakciou etanolového roztoku tiokyanatanu železitého s 2-pm, 3-pm a mpc. Pomer látkových množstiev $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ a príslušného derivátu pyridínu bol 1 : 3. Rekryštalizáciou komplexu III zo zriedeného etanolového roztoku sme získali kryštalickú látku.

Pripravené komplexné zlúčeniny I–IV boli charakterizované pomocou elementárnej analýzy, infračervenej spektroskopie a zlúčenina III tiež pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy.

Zo štúdia infračervených spektier pripravených komplexných zlúčenín I–IV vyplýva, že na centrálny atóm Fe sú ligandy nia, 2-pm, 3-pm a mpc viazané atómom dusíka pyridínového kruhu a tiokyanatanové skupiny atómom dusíka.

Predpokladáme, že zlúčeniny I, II a IV sú neutrálne komplexy zloženia $[\text{Fe}(\text{NCS})_3\text{L}_3]$. V literatúre sú známe dva železité komplexy s derivátmi pyridínu, ktoré majú podobné zloženie. Komplex III je zložený z kationu $[3\text{-pmH} \cdot 3\text{-pm}]^+$ a aniónu $[\text{Fe}(\text{NCS})_4(3\text{-pm})_2]^-$. V anióne je atóm Fe oktaedricky obklopený 6 atómami N; dvomi atómami N pyridínového kruhu z dvoch molekúl 3-pm a štyrmi atómami N z aniónov NCS^- . Kation obsahuje 3-pm a protonizovaný 3-pmH.

2P-14

THE PREPARATION AND MOLECULAR STRUCTURE OF NEW AZACARBORANE *arachno-7-¹Bu-7,1,5,12-NC₃B₈H₁₂*

JOSEF HOLUB^a, MARIO BAKARDJIEV^a, DRAHOMÍR HNYK^a, IVANA CÍSAŘOVÁ^b, and BOHUMIL ŠTÍBR^a

*^a Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, 250 68 Řež u Prahy, ^b Charles University, Faculty of Natural Sciences, Hlavova 2030, 128 42 Prague 2, Czech Republic
holub@iic.cas.cz, cisarova@natur.cuni.cz*

Reaction between *nido*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ (ref.¹) and $^t\text{BuNC}$ in CH_2Cl_2 in the presence of PS (PS = "Proton Sponge" = 1,8-bis-(dimethylamino)-naphthalene) at room temperature, followed by treatment with CF_3COOH , resulted in the isolation of new azacarbaborane *arachno-7-¹Bu-7,1,5,12-NC₃B₈H₁₂*.

This compound reacts with PS to give new anion $9\text{-}^t\text{BuNH-nido-5,6,9-C}_3\text{B}_7\text{H}_9^{(-)}$ as a $\text{PSH}^{(+)}$ salt.

Individual compounds were characterized by mass spectroscopy and multinuclear (^{11}B , ^1H and ^{13}C) spectroscopy combined with two-dimensional [^{11}B - ^{11}B]-COSY NMR techniques. Both structures were determined by an X-ray diffraction analysis and confirmed on the basis of *ab initio*/GIAO/NMR calculations.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (project 203/05/2646) and Ministry of Education of the Czech Republic (project LC523).

REFERENCE

1. Štíbr B., Holub J., Jelínek T., Grüner B., Fusek J., Plzák Z., Teixidor F., Viñas C., Kennedy J. D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 1229 (1997).

2P-15

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI MONOKRYSTALŮ
 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$

ANETA HOVORKOVÁ, DAVID BACHAN,
ČESTMÍR DRAŠAR a PETR LOŠTÁK

Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
nám. Čs. legií 56, 532 10 Pardubice
Aneta.Hovorkova@student.upce.cz

Tellurid bismutitý Bi_2Te_3 patří do skupiny úzkopásových vrstevnatých polovodičů tetradymitové struktury. Jako krystaly tetradymitového typu, jejichž název je odvozen od názvu minerálu tetradymitu $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, jsou označovány krystaly polovodičů složení $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ (kde $\text{A} = \text{Bi}, \text{Sb}$ a $\text{B} = \text{Se}, \text{Te}$) prostorové grupy D_{3d}^5 . Zájem o materiály tohoto typu, jak v základním, tak aplikovaném výzkumu, je vyvolán skutečností, že Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 a Bi_2Se_3 jsou základními složkami materiálů, nacházejících uplatnění v termoelektrických aplikacích (chladicí články a termogenerátory), pracujících v intervalu teplot blízkých 300 K (cit.¹). Vzhledem k tomu, že v těchto aplikacích jsou používány tuhé roztoky složení $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{24}\text{Sb}_{68}\text{Te}_{142}\text{Se}_6$, $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ (cit.²), je příprava a charakterizace tuhých roztoků na bázi sloučenin tetradymitového typu stále aktuální problematikou. Přes značnou pozornost, která byla studiu Bi_2Te_3 v literatuře věnována, nebyly zatím popsány vlastnosti monokrystalů tuhých roztoků $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$.

Předmětem předkládaného sdělení je proto popis přípravy monokrystalů těchto tuhých roztoků a výsledky jejich charakterizace měřením teplotních závislostí Hallova koeficientu a elektrické vodivosti.

Monokrystaly $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ pro $x = 0; 0,025$ a $0,05$ byly připraveny z prvků polovodičové čistoty 5N modifikovanou Bridgmanovou metodou. Vzorky těchto krystalů byly charakterizovány měřením Hallova koeficientu R_H a elektrické vodivosti σ v intervalu teplot 90–400 K. Bylo zjištěno, že zabudování atomů As a Se v atomárním poměru 2:3 do krystalové struktury Bi_2Te_3 má za následek zvýšení hodnot R_H a snížení hodnot σ . Znamená to tedy, že tvorba tuhého roztoku $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ způsobuje v krystalové struktuře výchozího Bi_2Te_3 potlačení koncentrace volných nositelů proudu. Hodnoty součinu $R_H\sigma$, který je úměrný pohyblivosti volných nositelů proudu, s rostoucím obsahem příměsí překvapivě vzrůstá.

Skutečností, že tvorba tuhého roztoku $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ způsobuje v krystalové struktuře Bi_2Te_3 snížení koncentrace volných nositelů proudu – děr a zvýšení jejich pohyblivosti je v práci vysvětlena modelem bodových poruch v krystalové struktuře studovaných tuhých roztoků.

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu MSM 0021627501.

LITERATURA

1. Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J.: *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York 2001.
2. Mahan G. D.: *Solid State Physics 51*. Acad. Press, San Diego 1998.

2P-16

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ANORGANICKÝCH
AEROGÉLOV

KAROL JESENÁK, ĽUBOMÍR KUČHTA a VLADIMÍR
ŠTEFAN FAJNOR

Katedra anorganické chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava
jesenak@fns.uniba.sk

Skupina látok označovaná ako „aerogély“ predstavuje najväčší úspech chémie v jej úsilí o zvyšovanie pórovitosti anorganických látok. Termínom „aerogél“ sa obvykle označujú vysokopórovité amorfné látky rôzneho zloženia pripravované sôl-gélovými metódami a ich následným superkritickým sušením. Ich charakteristickými vlastnosťami sú najmä nízka hustota, vysoký špecifický povrch a pórovitá štruktúra s vysokým podielom pórov s veľkosťou 10 až 150 nm. Uvedené vlastnosti sú primárnou príčinou ich unikátnych optických, akustických, elektrických a tepelnoizolačných vlastností. Tieto vlastnosti ich z hľadiska vedeckého aj praktického použitia zaraďujú medzi látky mimoriadneho významu.

Anorganické aerogély sú zastúpené jednak skupinou jednozložkových a jednak skupinou viaczložkových aerogélov. Jednozložkové aerogély sú z hľadiska chemického zloženia reprezentované oxidmi kovov, prechodných prvkov a polokovov (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , V_2O_5 , NiO , CuO , PbO). Skupinu viaczložkových aerogélov reprezentujú najmä binárne aerogély (PbO-SiO_2 , NiO-SiO_2 , CuO-SiO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$) a ternárne aerogély ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{NiO-SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{NiO-V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Z hľadiska možností využitia má medzi týmito látkami zvláštne postavenie SiO_2 -aerogél. Horná hranica pórovitosti tejto látky sa pohybuje na úrovni 99,9 obj.%; najnižšia dosiahnutá hustota je $0,003 \text{ g cm}^{-3}$. Špecifický povrch je obvykle v hraniciach 600 až $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Indexy lomu SiO_2 -aerogélu dosahujú najnižšie hodnoty v celej skupine doteraz známych tuhých látok. Aerogély našli vedecké využitie najmä vo fyzike, chémii a kozmickej technike; priemyselné aplikácie sa sústreďujú do oblasti zvukovo- a tepelnoizolačnej techniky, katalýzy a elektroniky. Z hľadiska objemu výroby sú najdôležitejším využitím SiO_2 -aerogélu tepelnoizolačné materiály. Významnú úlohu tu hrajú nízke hodnoty tepelných vodivosti v kombinácii s transparentnosťou, dobrými zvukovými izolačnými vlastnosťami, vysokou termickou a chemickou stabilitou spolu s hygienickou nezávadnosťou.

História výskumu aerogélov je zaujímavá. Prvýkrát bol aerogél pripravený v roku 1931 (cit.¹). Napriek tomu, že autor prvej syntézy tejto látky (SiO_2 -aerogélu) predpovedal veľmi presne perspektívy jej použitia, takmer štyridsať rokov bol záujem o túto látku mizivý. Prelom v metodike prípravy zna-

menal rok 1968, kedy bol navrhnutý zjednodušený postup prípravy vychádzajúci z organických prekursorov². Prvé vedecké aplikácie využívali najmä optické a katalytické vlastnosti anorganických aerogélov.

Výskum aerogélov na Slovensku bol od počiatku sústredený na Katedre anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Prvé syntézy boli zahájené v roku 1990 a ich hlavným cieľom bolo v laboratórnych podmienkach navrhnuť metódu použiteľnú pre produkciu veľkoobjemových blokov aerogélov stredných hustôt, použiteľných pre detektory Čerenkovovho žiarenia. Tieto detektory boli využívané pri detekcii subatomárnych častíc v úrýchľovači v Spojených ústavoch jadrového výskumu v Dubne. Výskum bol zameraný jednak na zistenie vzťahu medzi podmienkami sól-gélovej fázy prípravy a výslednými vlastnosťami SiO₂-aerogélu a jednak na optimalizáciu podmienok inkorporácie organických fluorescenčných látok do aerogélov. V súčasnosti je výskum na autorskom pracovisku zameraný najmä na zistenie možností využitia aerogélov v mikroelektronike.

Táto práca vznikla s podporou grantu APVT-20-0011804.

LITERATÚRA

1. Kistler S. S.: Nature 127, 741 (1931).
2. Nicolaou G. A., Teichner S. J.: Bull. Soc. Chim. France 5, 1990 (1968).

2P-17

STUDIUM SKEL SYSTÉMU ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅

JOSEF JIRÁK, LADISLAV KOUDELKA a PETR MOŠNER

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice
josef.jirak@upce.cz*

Byly studovány vzorky skel systému ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅ připravené reakcí ZnO, Bi₂O₃ a H₃PO₄ ve dvou kompozičních řadách 50ZnO-xBi₂O₃-(50-x)P₂O₅ a (50-x)ZnO-xBi₂O₃-50P₂O₅. Připravená skla byla charakterizována měřením měrné hmotnosti, molárního objemu a teploty skelné transformace stanovené metodami TMA a DTA. Struktura skel byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Při zahřívání všechna skla krystalizují v rozmezí teplot 454–551 °C. Hodnoty teploty transformace u skel řady (50-x)ZnO-xBi₂O₃-50P₂O₅ se změnou složení se mění jen málo rozmezí 400–380 °C, u skel řady 50ZnO-xBi₂O₃-(50-x)P₂O₅ hodnoty T_g u skel s vysokým obsahem Bi₂O₃ (25–35 mol.%) jsou výrazně vyšší (450–480 °C) než u skel s malým obsahem Bi₂O₃ (425–420 °C).

Ramanova spektra potvrdila vestavování Bi₂O₃ do strukturní sítě, které se projevuje posuvem vibračního pásu PO₄ celků k nižším vlnovým délkám, což je způsobeno depolymerizací fosfátových řetězců a postupnou transformací celků Q² na celky Q¹ a při vysokých obsazích Bi₂O₃ až na celky Q⁰. Atomy bismutu se pravděpodobně vestavují do strukturní sítě ve formě oktaedru BiO₆, které pak v Ramanových spektrech se projevují vibračními pásy v oblasti 565–620 cm⁻¹.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury ČR (grant č. 104/04/0711) a za finanční podpory Ministerstva školství ČR (výzkumný projekt č. 002162750).

2P-18

OPTICKÉ VLASTNOSTI SKEL SYSTÉMU 15ZnO-xPbO-(85-x)P₂O₅

KATEŘINA KOTKOVÁ a HELENA TICHÁ

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice
katerina.kotkova@student.upce.cz*

Byla studována skla systému 15ZnO-xPbO-(85-x)P₂O₅, kde 15 ≤ x (mol.%) ≤ 50 (Δx = 5 mol.%). Připravených 8 vzorků pokrývaly svým složením celou možnou oblast fosfátových skel. Syntéza vzorků byla provedena tavením v platinovém kelímku při teplotě ~ 1000 °C. Vzhledově čiré vzorky byly charakterizovány kompoziční závislostí např. teploty skelné transformace (T_g), molárního objemu a optických vlastností, zejména chování krátkovlnné absorpční hrany. Změna struktury skel byla sledována pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie.

Získané kompoziční závislosti vlastností byly spíše nemonotónní, což naznačovalo změnu ve struktuře skla¹. Záměnou P₂O₅ za PbO v rozmezí x = 15–25 mol.% PbO, dochází k lineárnímu růstu T_g , což zřejmě souvisí s transformací trojrozměrné fosfátové sítě na spíše dvojrozměrnou. U metafosfátového složení² (35 mol.% PbO) je struktura tvořena pouze dlouhými řetězci tetraedru PO₄. Další zvýšení koncentrace PbO má za následek jejich postupné zkracování, u středních/vnitřních atomů fosforu fosfátových řetězců jsou lokalizovány Pb²⁺ a tvoří se příčné můstky P-O-Pb. Tyto můstky jsou pak základem vzniku nových strukturních entit typu PbO₆ nebo až PbO₄.

Zcela konzistentní s výše uvedeným je u studovaných skel chování krátkovlnné absorpční hrany (KAH), kde její směrnice vypovídá o „uspořádanosti/neuspořádanosti“ skla³.

Z kompozičního chování této vlastnosti studovaných skel vyplývá, že směrnice KAH dosahuje minima při ~ 35 mol.% PbO; při tomto složení je struktura tvořena dlouhými řetězci, což pro studovaný systém představuje nejvíce uspořádaný systém. Další přídavek PbO má za následek ostrý růst směrnice; takové chování směrnice je v souladu s chováním T_g (PbO) a naznačuje, že se struktura stává podstatně méně uspořádanou.

Ramanova i infračervená spektra prokázala fragmentaci fosfátové sítě. S rostoucím obsahem PbO na úkor P₂O₅ dochází k posunu a nebo zvýraznění: pás ~ 680 cm⁻¹ se posouvá směrem k vyšším frekvencím (~ 742 cm⁻¹), což souvisí se vznikem P-O-Pb příčných můstků.

Z kompozičních závislostí všech vlastností studovaných u těchto skel lze navrhnout představu, že zejména vysoká polarizační schopnost PbO bude determinovat/vyvolávat změny fyzikálních vlastností. Sledování chování směrnice KAH k podpoře dominantního chování PbO nebylo u fosfátových skel dosud nikdy použito.

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství,

mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu MSM 002162750.

LITERATURA

- Schwarz J., Tichá H., Tichý L.: J. Opt. Adv. Mater. 6, 737 (2004).
- Brow R. K.: J. Non-Cryst. Solids 263, 1 (2000).
- Tauc J., Menth A.: J. Non-Cryst. Solids 8, 569 (1972).

2P-19

KONTINUÁLNÍ ČEDIČOVÁ VLÁKNA

VLADIMÍR KOVAČIČ, JIŘÍ MILITKÝ a JAN GRÉGR

Technická Univerzita v Liberci, Házkova 6, 461 17 Liberec
vladimir.kovac@tul

Kontinuální čedičová vlákna jsou novým vyztužujícím materiálem pro přípravu kompozitů. Proměřili jsme několik typů komerčních i experimentálních čedičových vláken a porovnali jejich parametry s vlákny skleněnými. V chemickém složení čedičových vláken je zřetelně více železnatých a hořečnatých iontů oproti E-skle. Naopak obsah vápenatých iontů je nižší. Čedičová vlákna mají proto podstatně lepší odolnost v alkalickém prostředí než E-skle¹. Současně s vyšší hustotou (+8 %) jsou vyšší i hodnoty tepelné vodivosti, tepelné kapacity a tepelné odolnosti. Mechanické vlastnosti, tedy E-modul, pevnost v tahu a tažnost se zřetelně neliší³. Degradace mechanických vlastností po tepelné expozici je nižší než byla pozorována u vláken skleněných.

Studovali jsme fragmentaci čedičových vláken při obrušování textilií. Zjistili jsme, že vlákna se při poškozování neštípou podélně na tenčí úločky². Měření ohybové křehkosti a stanovení rozpustnosti vláken v Gambleho roztoku potvrdily bezpečnost jejich použití, obdobně jako *in vivo* experimenty expozice čedičového prachu³ u krys.

Velikost geometrického povrchu vyplývá ze střední hodnoty průměru vláken (12 mm) a činí cca 0,15 m² g⁻¹, velikost mikropovrchu metodou BET je 0,27 m² g⁻¹. Kritická povrchová energie vzplývacím testem je cca 46 mJ m⁻², vyhodnocením úhlu smáčení kapek na vlákněch 53 mJ m⁻². Vytvořili jsme molekulární model povrchové struktury vláken a navrhli jsme vhodné silanové lubrikace pro zlepšení vazby s polyesterovými a epoxidovými pojivy.

Kontinuální čedičová vlákna jsou zajímavým materiálem pro vyztužené kompozity. Dostupnost a lacinost jejich surovin může pomoci jejich širšímu uplatnění a tím i snížení jejich současné ceny.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 106/05/0817.

LITERATURA

- Militký J., Zeisbergerová J., Kovačič V.: Chemical degradation of basalt fibers, Pro. Of The Textile Institute 83rd World Conference (83rd TIWC), May 23-27, 2004, Shanghai, China, p. 386-390.
- Grégr J., Kovačič V., Militký J.: Chem. Listy 99, 460 (2005), (3rd Meeting on Chemistry and Life, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Sept. 20-22, 2005).
- Kovačič, V., Grégr J., Militký J.: Properties of two types

basalt fibers, *Strutex 12th Int. Conf., Structure and Structural Mechanics of Textile*, Nov. 28-29, 2005, Liberec, Proc. p. 361.

- Kogan F. M., Nikitina O. V.: Environ. Health Perspect. Supplements 102, 5 (1994).

2P-20

CHARACTERIZATION OF “SMART” MEDIA FOR INKJET PRINTING INDUSTRY

IVA KRÁLOVÁ and MICHAL VESELÝ

Department of Physical and Applied chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno
kralova@fch.vutbr.cz

High quality inkjet paper ideally would be precoated with a film that keeps the ink close to the paper surface to give a printed image of enhanced optical density, while permitting the aqueous medium or carrier to be absorbed further into the body of the paper to accelerate setting and drying of the ink. A significant increase in inkjet print quality was achieved by the introduction of “**smart**” media for inkjet printing. These media consist of inert base, which is completely water resistant. The base is usually made of paper double-sided laminated by PE. If extreme demands on size stability are required, opaque, translucent or transparent polyester films can be used as the base materials. The ink receiving layer consists of thin layer of hydrophilic, water-swelling polymer (PVAI, gelatine and their derivatives). When an ink drop is deposited on the surface, the ink is absorbed by the polymer swells and as the solvent evaporates, it eventually dries within several minutes. This design clearly brings major improvement compared to paper: the media surface can be manufactured to high smoothness and gloss, so that surface defects are not present and do not interfere with ink deposition. Excellent resolution and sharpness is thus obtained. Ink is fixed within a thin transparent layer, resulting into excellent colour saturation and very high optical density¹. We performed numerous experiments with PVAI modified by glycidylmethacrylate (GMA), methacrylic acids (MAA), methacryloyl-aminoacetaldehyde dimethyl acetal (MA-MAA-DA) and its derivatives². These compounds are essentially hydrophobic, leading to lower surface energy and hydrophobization. On the other hand they are highly susceptible to photoinitiated cross-polymerization. We evaluated surface properties by dynamic contact angle measurement, conversion degree of modified polymers, photoresist speed and sensitivity to UV curing. We also applied FTIR analysis and microscopic methods onto these layers and last not least was evaluated mechanical and water resistivity, archival and light stability.

REFERENCES

- Králová I., Veselý M., Dzik P.: Chem. Listy 98, 8, 721 (2004).
- Mühlbach A., Müller B., Pharisa C., Hofmann M., Guerry D.: J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 35 (1997).

2P-21

WASTE PROTEIN MATERIALS LIKE BINDERS OF FOUNDRY SANDS

**DANIELA KRAMÁŘOVÁ, JIŘÍ BRANDŠTETR,
and KAREL RUSÍN**

*Department of Food Engineering, Faculty of Technology,
Tomas Bata University in Zlín, 275 Nám. T.G.Masaryka,
762 72 Zlín
kramarova@ft.utb.cz*

The aim of this study was to research and develop a new foundry moulding mixture with new binder systems based on proteins. At present, these moulds and cores containing resins, bentonite, cement or soluble glasses as binders of foundry sands are used. Water-soluble proteins form bonds with inorganic matrix, even though no chemical reactions take place. As a protein binder waste materials from pharmaceutical industry were used.

Character and behaviour of proteins are derived from the content of individual amino acids, the determination of amino acids was made by automatic analyser AAA T 339. The protein-based binder system was dissolved in hot water (about 75 °C) during mixing. Then, the solution was mixed into the hot foundry quartz sand (fraction 0.3 to 0.8 mm) until dry in the mixer. The coating process was analyzed using SEM. After blowing the sand into the core box, a drying cycle gives rise to the core strength due to the dehydration of the binder. The dehydration occurs between amido and hydroxy groups of the protein heated. Casting trials were performed using a core made with the new binder in the low-pressure hot box to evaluate shakeout and dimensional accuracy. Dimensional accuracy was verified and did not show any thermoplastic deformation. The surface of the cast was excellent despite of 60 % lower binder content proposed for furan resin binder for hot box core. If additional strength is necessary, the cores can be redried and regain full strength.

One of the most important features of the binder is its water solubility. This allows the bonding mechanism to be reversed if water is added back to the protein.

The preliminary results show that suitable protein binders of foundry sands can be based on supporting tissues. Laboratory tests exhibited flexural strengths required for molding materials and can be used only 0,75 or 1 % binder based on sand weight, dimensional accuracy was excellent.

This work was supported by The Grant Agency of The Czech Republic (No.106/01/1277).

REFERENCES

1. Tackes G.: Modern casting, p. 24–27, October (2001).
2. Shi J., Huang T., Shi H., He Y.: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, p. 488–491, August (2001).
3. Eastman J.: Modern casting, p. 32–34, October (2000).

2P-22

**Cu(en)₂Cu₂Cd(CN)₆ AND Cu(men)₂Cu₂Cd₂C₁₂(CN)₆ :
TWO ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS
BASED ON CYANO LIGANDS**

**JURAJ KUCHÁR^a, JURAJ ČERNÁK^a, and WERNER
MASSA^b**

*^a Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry,
P.J. Šafárik University, 041 54 Košice, Slovakia, ^b Fachbe-
reich Chemie der Philipps Universität, Hans-Meerwein-Str.,
D-35043 Marburg, Germany
juraj.kuchar@upjs.sk*

At present organic-inorganic hybrid materials based on cyanocomplexes are intensively studied due to their interesting magnetic properties^{1,2}. Previously, we have isolated from the aqueous systems Cu²⁺–L_N–[M(CN)₄]^{2–} (M=Ni, Pd) several compounds exhibiting composition Cu(L_N)₂M(CN)₄ (L_N = *N*-methylethylenediamine (*men*), *N,N*-dimethylethylenediamine (*dmen*))^{3,4}. The dominant feature of their structures is the chain [–Cu(L_N)₂–NC–M(CN)₂–CN–]_n of the 2,2-TT type. As a following step we have replaced square cyanocomplex anions with tetrahedral one [Cd(CN)₄]^{2–}. From reaction mixtures we have isolated two new compounds Cu(en)₂Cu₂Cd(CN)₆ (**1**) and Cu(men)₂Cu₂Cd₂C₁₂(CN)₆ (**2**), respectively.

The crystal structure of **1** is formed of 3D anionic skeleton built up of Cu(I) and Cd(II) atoms connected by $\square_2$ -bridging cyano ligands. In the cavities of the skeleton the [Cu(en)₂]²⁺ cations are placed. The strongly elongated octahedron around the Cu(II) atom is completed by two nitrogen atoms from bridging cyano ligands. The cyanometallate framework in the structure **2** comprises beside both Cu(I) and Cd(II) central atoms, bridging cyano ligands also chloro ligands which link in $\square_3$ -fashion two Cd(II) and one Cu(II) atoms. The elongated octahedral coordination of Cu(II) is completed by two chelate *men* ligands placed in the equatorial plane yielding chromophore CuN₄Cl₂. Properties and crystal structures will be discussed.

REFERENCES

1. Bernhardt P. V., Bozoglian F., Macpherson B. P., Martinez M.: *Coord. Chem. Rev.* 249, 1902 (2005).
2. Ohba M., Okawa H.: *Coord. Chem. Rev.* 198, 313 (2000).
3. Kuchár J., Černák J., Mayerová Z., Kubáček P., Žák Z.: *Solid State Phenomena* 90-91, 328 (2003).
4. Čižmár E., Orendáčová A., Orendáč M., Kuchár J., Vavra M., Potočník I., Černák J., Casini E., Feher A.: *Phys. Status Solidi B* 243, 268 (2006).

2P-23

NANOČÁSTICE STŘÍBRA - OD KATALÝZY
PO BAKTERIELIBOR KVÍTEK^a, ALEŠ PANÁČEK^a, ROBERT PRU-
CEK^a, JANA SOUKUPOVÁ^a, RADKO NOVOTNÝ^b
a MILAN KOLÁŘ^c^a Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Svobody 26, 771 46 Olomouc, ^b Laboratoř mikroskopických metod, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, I.P.Pavlova 35, 771 26 Olomouc, ^c Ústav mikrobiologie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, I.P.Pavlova 35, 771 26 Olomouc
kvitek@aix.upol.cz

Nanočástice stříbra, stejně jako nanočástice jiných ušlechtilých kovů, oplývají unikátními optickými a katalytickými vlastnostmi, které je činí mimořádně zajímavé nejen ve výzkumné, ale i technologické praxi. Pestrá minulost jejich využití v praxi má významný mezník v 80. letech minulého století, kdy díky objevu povrchem zesíleného Ramanova rozptylu se nanočástice stříbra staly jedním z nejstudovanějších systémů kovových nanočástic. Ovšem aplikační možnosti nanočástic stříbra sahají dále než u jiných kovů kvůli jejich silné antimikrobiální aktivitě, díky níž pojem Nanosilver vykročil z výzkumných laboratorí přímo do běžného života.

V současnosti nejpoužívanější metody přípravy nanočástic stříbra vycházejí z redukce stříbrné soli vhodným redukčním činidlem za přítomnosti dalších látek, umožňujících změnu morfologie, velikosti či stability připravovaných částic. Ovšem řízená příprava nanočástic určité velikosti stále představuje nejen technologický, ale i výzkumný problém. Dosáhnout variace této průměrné velikosti v rozsahu násobků této základní velikosti se daří realizovat jen ve speciálních případech¹. Metoda, vyvinutá na našem pracovišti, využívající řízení průběhu redukce stříbrných iontů jejich vazbou do komplexního kationtu $[Ag(NH_3)_2]^+$ při redukci cukru, poskytuje nanočástice stříbra průměrných velikostí rozměrů od 25 nm až po 400 nm.

Připravené částice byly testovány z hlediska možnosti jejich využití jak v povrchu zesílené Ramanově spektroskopii², tak i z hlediska jejich antimikrobiální aktivity. Obzvláště v této oblasti byly dosaženy velmi zajímavé výsledky, kdy vůči některým bakteriím vykazovaly nanočástice stříbra baktericidní aktivitu i vůči bakteriálním kmenům rezistentních vůči běžným antibiotikům a v některých případech dosahovaly účinku i v koncentraci pod $1\mu g\ ml^{-1}$.

Tato práce vznikla za podpory grantu číslo MSM 6198959218 financovaném MŠMT ČR..

LITERATURA

1. Schneider S., Halbig P., Grau H., Nickel U.: Photochem. Photobiol. 60, 605 (1994).
2. Kvítek L., Pucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč J., Zbořil R.: J. Mat. Chem. 15, 1099 (2005).

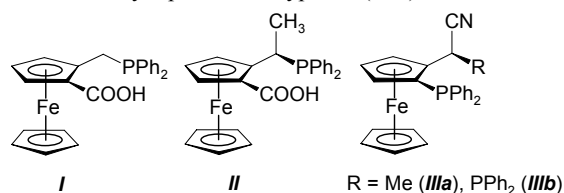
2P-24

PŘÍPRAVA, CHARAKTERIZACE A KOORDINAČNÍ
VLASTNOSTI NOVÝCH FERROCENOVÝCH
FOSFINKARBOXYLOVÝCH KYSELINMARTIN LAMAČ, IVANA CÍSAŘOVÁ
a PETR ŠTĚPNIČKAKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2
lamacm@volny.cz

Fosfinové ligandy obsahující ferrocenový skelet se úspěšně využívají v katalýze organických reakcí a další rozvoj aplikací této skupiny látek lze ještě očekávat^{1,2}. V našem výzkumu jsme se zaměřili na studium chemie ferrocenových fosfinkarboxylových kyselin³. Aktuálním výsledkem, který prezentujeme, je příprava racemické 2-[(difenyfosfino)-methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny (**I**), jež je isomerem dříve připravené racemické [2-(difenyfosfino)ferrocenyl]-octové kyseliny (Hpfa)⁴. Dále byly připraveny modelové komplexy rhodia, jmenovitě $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)(RL-\kappa P)]$ ($R = H, Me$), kde HL označuje kyselinu **I** a MeL její methylester a dále $[Rh(CO)(L-\kappa O, P)(PCy_3)]$, kde se příslušný fosfinkarboxy-lát L^- koordinuje jako *O,P*-chelataující ligand⁵.

V současné době je naším cílem syntéza příbuzných, opticky čistých chirálních ferrocenových fosfinkarboxylových kyselin. Podobným syntetickým postupem jako v případě **I** tak byla připravena (*R,R*)-2-[1-(difenyfosfino)ethyl]-ferrocenkarboxylová kyselina (**II**). Studium koordinační chemie tohoto ligandu v komplexech rhodia stále probíhá.

Pokusy o přípravu isomeru kyseliny **II** postupem popsaným pro Hpfa⁴ nebyly úspěšné, proto jsme zvolili odlišný přístup, spočívající v α -deprotonaci racemického meziproduktu [2-(difenyfosfino)ferrocenyl]acetonitrilu a následné reakci karbaniontu s elektrofilními činidly. Zjistili jsme, že tato reakce probíhá s vysokou diastereoselektivitou a otevírá cestu k substituovaným produktům typu **III** (cit.⁶).



Tato práce vznikla za finanční podpory GA UK, č. grantu 318/2005/BCH/PrF a projektu MŠMT ČR č. LC 06070.

LITERATURA

1. Barbaro P., Bianchini C., Giambastiani G., Parisel S. L.: Coord. Chem. Rev. 248, 2131 (2004).
2. Colacot T. J.: Chem. Rev. 103, 3101 (2003).
3. Štěpnička P.: Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 3787.
4. Štěpnička P., Císařová I.: Organometallics 22, 1728 (2003).
5. Lamač M., Císařová I., Štěpnička P.: J. Organomet. Chem. 690, 4285 (2005).
6. Lamač M., Štěpnička P.: Inorg. Chem. Commun. 9, 319 (2006).

2P-25**KOROZNĚ-INHIBIČNÍ VLASTNOSTI
PEROVSKITOVÝCH SLOUČENIN ABO₃****JANA LUXOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV
TROJAN***Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-
technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice
jana.luxova@upce.cz*

Hledáním nových ekologických antikoročních sloučenin se naše pracoviště zabývá po dlouhou řadu let. Naším cílem je nalezení nových materiálů, které by buď nahradily nebo překonaly dosavadní komerčně vyráběné antikoroční materiály, a to jak z hlediska jejich vlastností, tak i ekonomické stránky. Jednou z možností může být použití perovskitových sloučenin typu BaTiO₃ a SrTiO₃.

Tyto sloučeniny jsou ve světě používány jako keramické materiály s velmi atraktivními ferroelektrickými a piezoelektrickými vlastnostmi¹ a sledování především těchto vlastností se věnuje velká pozornost. Naše pozornost je soustředěna na stanovení inhibičních vlastností těchto materiálů, neboť obsah Ba či Sr v těchto sloučeninách by mohl tvořit bazické antikoroční pigmenty, jenž by mohly být z hlediska korozní ochrany velmi nadějně.

V rámci této práce byly připraveny perovskitové sloučeniny ABO₃, kde A = Ba, Sr, Ca, atd. a B = Ti. Příprava byla ověřována jednak klasickou kalcinací³, ale také oxidačně alkalickým tavením¹. Jako výchozí suroviny byly použity v případě prvku A např. uhličitany a dusičnany příslušných kovů a v případě prvku B oxid titaničitý, titanyl-sulfát, atd.

U připravených sloučenin byly stanoveny jejich základní fyzikálně-chemické vlastnosti jako např. měrná hmotnost⁴, spotřeba oleje⁵, pH⁶ a rezistivita vodných výluhů pigmentů⁷, atd. Hlavní důraz byl však kladen na posouzení inhibičního chování těchto sloučenin. Z tohoto důvodu byly testované sloučeniny podrobeny základnímu testu, který může naznačit, zda testovaná látka vykazuje inhibiční chování. K tomuto účelu bylo využito gravimetrické stanovení úbytku ocelových plíšků⁸, které byly vystaveny působení prostředí tvořeného 10% suspenzí připravených pigmentů v redestilované vodě.

*Tato práce byla podporována projektem MSM
č. 0021627501.*

LITERATURA

1. Gorokhovskiy A. V.: Materials Letters 58, 2227 (2004).
2. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments, Kirk-Othmer Encyclopedia of Inorganic Technology*, Vol. 19. J. Wiley and Sons, New York 1996.
3. Li Z. C., Bergman B.: J. Eur. Ceram. Soc. 25, 441 (2005).
4. ČSN EN ISO 787-10.
5. ČSN EN ISO 787-5.
6. ČSN EN ISO 787-9.
7. ČSN EN ISO 787-14.
8. ČSN 03 8102.

2P-26**INDEX LOMU TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ****OLEKSIY LYUTAKOV, IVAN HUTTEL a VÁCLAV
ŠVORČÍK***Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta chemické techno-
logie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6
lyutakoo@vscht.cz*

V technologii přípravy optických prvků pro integrovanou optiku mají stále větší význam i polymerní látky. Výhodou je možnost modifikace jejich vlastností, což může být uskutečněno pomocí copolymerizace, dotování, orientace. Pro naši práci byly zvoleny PMMA a PS jako materiály, které jeví výborné optické vlastnosti a byla studována depozice polymerních filmů z roztoku metodou spin-coating bez a v přítomnosti vnějšího elektrického pole. Bylo ukázáno, že elektrické pole díky natočení dipólů zvyšuje hodnotu indexu lomu v případě PMMA. Lze tak připravit polymerní vrstvy s vyšší hodnotou indexu lomu a tím zajistit požadovaný rozdíl indexů lomu planárních optických vlnovodů a dalších prvků a součástek integrované optiky a fotoniky. Tímto postupem, který je v závislosti na odpařování rozpouštědla velmi rychlý, byly připraveny v jednom technologickém cyklu dvouvrstvy na bázi PMMA, které vykazují vlnovodné vlastnosti.

Na jiné straně nevýhodou polymerních materiálů může být jejich nestabilita. Pro zlepšení životnosti natočených dipólů byla použita směs PMMA a PS. Poměr látek byl omezen separací PMMA a PS během odpařování rozpouštědla. Ukázalo se, že elektrické pole mění hodnotu indexu lomu i při docela malé koncentraci PMMA v deponovaném filmu.

Tyto vrstvy byly především studovány s cílem připravit polymerní optické vlnovody s gradientním profilem indexu lomu, které by vykazovaly dostatečnou životnost, provozní stabilitu a minimální optický útlum.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR, č. 10206 0424

2P-27**STUDIUM VLASTNOSTÍ KOMPOZITU CEMENT-
POLYETYLENTEREFTALÁTOVÁ VLÁKNA
RAMANOVOU SPEKTROSKOPIÍ
A ELEKTRONOVOU MIKROSONDOU****VLADIMÍR MACHOVIČ^a, LUBOMÍR KOPECKÝ^b,
FRANTIŠEK KOLÁŘ^c a JAROSLAVA SVÍTILOVÁ^c***^a Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28
Praha 6, ^b Fakulta stavební ČVUT, Thakurova 7, 166 29 Pra-
ha 6, ^c Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR,
V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8
machoviv@vscht.cz*

Celosvětovým ekologickým problémem se stává rostoucí množství odpadních polyetylen-tereftalátových (PET) láhví, s produkovaným objemem 13·10⁶ t r⁻¹ (cit.¹). PET vlákna z lahví použitých pro potravinářské účely byly využity jako mikrovýztuž v kompozitním systému beton – PET. Kontaktní zóna (ITZ – Interfacial Transition Zone) mezi mikrovýztuží

a cementovou maticí představuje kritické místo rozhodující o výsledné pevnosti kompozitu². Mikrostruktura, chemické a ineralogické složení této přechodové zóny a okolní matrix se významně liší. Práce byla zaměřena na využití Ramanovy spektroskopie, elektronové mikroskopie a elektronové mikrosondy (ESEM/EDX) pro stanovení rozměrů a chemického složení přechodové zóny.

Ramanovou spektroskopií bylo provedeno mapování strukturních změn v přechodové zóně v blízkosti PET vlákna mapovacím krokem o velikosti 5 μm . V přechodové zóně byla stanovena vysoká koncentrace hydroxidu vápenatého (portlanditu) – jednoho z hlavních produktů hydratace cementu. Obsah portlanditu byl analyzován na základě intenzity pásu při 357 cm^{-1} . Velikost přechodové zóny byla určena cca 25 μm s nejvyšší koncentrací portlanditu ve vzdálenosti 2,5 μm od ložiska mikrovýztuže; s rostoucí vzdáleností koncentrace portlanditu prudce klesala. Další významný stanovený produkt hydratace představuje ettringit – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na základě vyhodnocení mapy intenzit pásu ettringitu při 988 cm^{-1} byl potvrzen pokles hmotnostní koncentrace s rostoucí vzdáleností od PET vlákna.

Mikrostrukturní i chemická odlišnost ITZ zóny ve vzdálenosti 25 μm od ložiska mikrovýztuže byla potvrzena metodou elektronové mikroskopie a mikrosondy (ESEM/EDX). Kontaktní zóna vykazovala zvýšený obsah nově vzniklých minerálních fází – portlanditu, karbonátu, ettringitu a C-H-S gelu a vyšší hodnotu pórovitosti. Mikroporézní struktura byla tvořena dvěma druhy pórů. Okrouhlé póry o průměru desítek mikrometrů byly vyplněny vzduchem a tvarově nepravidelné póry obsahovaly vodou bohaté fáze. Tyto fáze obsahovaly ionty Ca^{2+} na bázi agregátů, resp. mikrokryсталů portlanditu, ettringitu a C-H-S gelu.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 106/05/2618.

LITERATURA

1. Viksne A., Kalnins M., Rence L., Berzina R.: The Arabian J. Sci. Eng. 27, 33 (2002).
2. Balagru P. N., Shah S. P.: *Fiber Reinforced Cement Composites*. McGraw-Hill, New York 1992.

2P-28

SPECTRAL AND STRUCTURAL STUDY OF COPPER(II) 2,6-PYRIDINEDICARBOXYLATES

JOZEF MALO, PETER SEGĽA, DUŠAN MIKLOŠ, and MILAN MELNÍK

*Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
jozef.malo@stuba.sk*

As copper and pyridinecarboxylic acids and their derivatives play an important role in widely differing biological processes, elucidation of structure-property relations for this class of coordination compounds is aimed at. Synthesis, spectral, magnetic properties and crystal structures of various copper(II) pyridinecarboxylates have been reported¹.

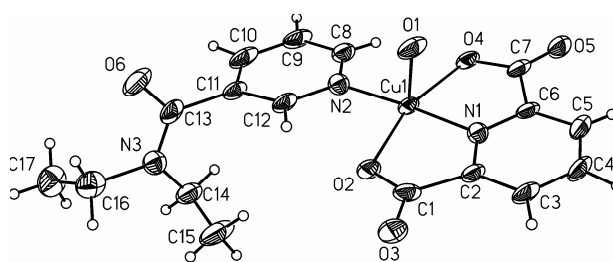


Fig. 1. An ORTEP drawing of the crystal structure of XI

2,6-Pyridinedicarboxylic acid (2,6-pydc aH_2) and its deprotonated forms are known to exhibit especially multifarious coordination modes to a number of central atoms.

In this contribution we present an overview of our results obtained in synthesis, spectral and structural characterization of copper(II) 2,6-pyridinedicarboxylate complexes, namely $[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (*I*)², $\{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(2,6\text{-pydca})(2,6\text{-pydcaH})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (*II*), $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(2,6\text{-pydca})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*en* – ethylenediamine, *III*), $\{[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})_2]_2\}$ (*IV*)³, $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2][\text{Cu}(2,6\text{-pydca})_2]_2\}$ (*bipy* – bipyridine, *V*), $[\text{Cu}(\text{bipy})_2][\text{Cu}(2,6\text{-pydcaH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (*VI*), $[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})(\text{dien})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (*dien* – diethylenetriamine, *VII*), $[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})(3\text{-CH}_2\text{OHpy})]$ (*3-CH}_2\text{OHpy}* – 3-hydroxy-methylpyridine, *VIII*), $[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})(4\text{-CH}_2\text{OHpy})]$ (*4-CH}_2\text{OHpy}* – 4-hydroxymethylpyridine, *IX*), $[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})(\text{nia})]$ (*nia* – nicotinamide, *X*) and $[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})(\text{Et}_2\text{nia})(\text{H}_2\text{O})]$ (*N,N*-diethylnicotinamide, *XI*)

Crystal structures of complexes *I*, *II*, *IV*, *V* and *XI* are presented. The above compounds have been characterized also by IR, electronic and EPR spectra and their biological properties studied. In the structures, 2,6-pyridinedicarboxylate often acts not only as a tridentate chelating ligand, but also as a bridging ligand.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/2452/05) and Technology Assistance Agency under the contract No. APVT-20-005504.

REFERENCES

1. Mikloš D., Segľa P., Palicová M., Kopcová M., Melník M., Valko M., Glowiak T., Korabik M., Mrozinski J.: *Polyhedron* 20, 1867 (2001).
2. Koman M., Moncol J., Hudecová D., Dudová B., Melník M., Korabik M., Mrozinski J.: *Pol. J. Chem.* 75, 957 (2001).
3. Mikloš D., Segľa P., Koman M., Jašková J., Glowiak T., Melník M.: *DMS-RE, Proceedings of the 14th Joint Seminar, Lednice 2004*. (Nitsch K., Rodová M., ed.), str. 39. Lednice 2004.

2P-29

STUDY OF LEAD IODIDE CRYSTALS FOR X-RAY DETECTION

MARIE MATUCHOVA*, KAREL ZDANSKY,
and JIRI ZAVADIL

*Institute of Radioengineering and Electronics, Academy of Science of the Czech Republic, Chaberska 57, 182 51 Prague 8
Marie.Matuchova@tiscali.cz*

Semiconductor detectors of ionizing radiation have gained considerable importance in recent years. Several materials can be used for this purpose, as for example PbI_2 .

Lead iodide is a promising material applicable for X-ray and gamma ray detectors operating at room temperature.

The method of synthesis have been used for preparation of PbI_2 material. For further purification zone melting has been used. After this stage material has been grown in the Bridgman-Stockbarger apparatus to get bulk crystal. The material has been further investigated for the application for radiation detection.

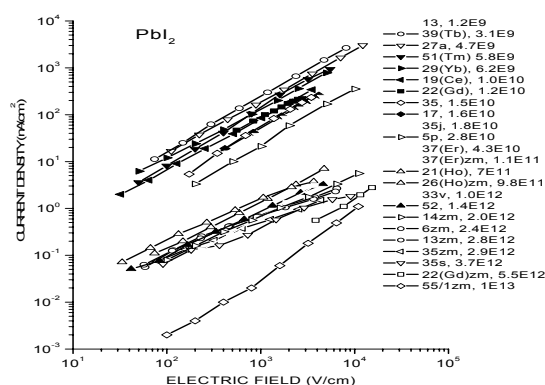


Fig. 1. Electric characteristics of current density versus electric field intensity of PbI_2 samples in log-log scale. In the inset the samples purified by multiple zone melting are labeled by 'zm' ending

The rare earth elements can be added to synthesis as admixtures to remove impurities with regard to their high reactivity. Indeed, lead iodide crystals of higher resistivity have been obtained in all cases. Best improvement by 2.5 orders has been obtained with admixture of holmium. After zone melting the resistivity of $1.3 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ has been obtained.

The material has been further characterized by low temperature photoluminescence and the ability for detection has been established by $\mu\tau$ product, life time of electrons, spectral resolution, charge collecting efficiency (CCE).

An example of measured I-V characteristics of samples after synthesis and after zonemelting is demonstrated in Fig. 1.

This work has been supported by the grants No. 102/04/0959 and 102/03/0379 of the Grant Agency of Czech Republic.

2P-30

 ^1H NMR MODIFIKOVANÝCH MEĎNATÝCH FORIEM SYNTETICKÉHO ZEOLITU ZSM5STANISLAVA NAGYOVÁ^a, SILVIA ČUVANOVÁ^b
a MÁRIA REHÁKOVÁ^c

^a Katedra fyziky, Technická univerzita, 042 00 Košice;

^b Ústav geotechniky SAV, Košice; ^c Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, 041 54 Košice

stanislava.nagyova@tuke.sk

Meďnaté formy syntetického zeolitu ZSM5 patria medzi produkty zaujímavé z hľadiska ich katalytických vlastností. Zeolity s obsahom výmenných kationov hrajú významnú úlohu pri rozklade niektorých atmosférických polutantov, napr. N_2O a iných oxidov dusíka.

Naše štúdium modifikovaných meďnatých foriem zeolitu ZSM5 bolo zamerané na prípravu a charakterizáciu produktov s obsahom etyléndiamínu (en) s cieľom ozrejmiť súvislosti medzi experimentálnymi podmienkami ich syntézy a vlastnosťami a prispieť k objasneniu väzby zeolit-en. Vplyv podmienok prípravy sa prejavil na zložení a obsahu, ako aj na vlastnostiach, vrátane farieb výsledných zeolitických produktov. Tieto boli charakterizované pomocou širokočiariovej prútovej CW ^1H NMR spektroskopie, CHN analýzy, elektrónovej mikroskopy, EDS, RTG práškovej difrakcie, XPS, IR a hmotnostnej spektroskopie.

Na vyhodnotenie NMR meraní bola použitá metóda druhého momentu spektrálnej čiary a šírka čiary. Výsledky NMR meraní potvrdili odlišné vlastnosti produktov pripravených rôznymi spôsobmi syntézy a boli v súlade so závermi ostatných experimentálnych metód: a) etyléndiamín je viazaný na Cu(II) ióny koordinátnou väzbou, b) prítomnosť en zmenila pôvodné vlastnosti zeolitu ZSM5, pričom zmeny sú ovplyvnené spôsobom prípravy a obsahom etyléndiamínu¹.

V súčasnosti sa zaoberáme štúdiom meďnatých foriem syntetického zeolitu ZSM5 modifikovaných pomocou N,N' -dimetyletyléndiamínu (dmen)². Produkty boli opäť syntetizované za rôznych experimentálnych podmienok a charakterizované pomocou výsledkov viacerých experimentálnych metód, podobne ako horeuvedené produkty obsahujúce etyléndiamín. Výsledky ^1H NMR meraní potvrdili rozdielnosť študovaných produktov Cu-ZSM5 a Cu-dmen-ZSM5 a boli v súlade s výsledkami XPS meraní i ostatnými experimentmi. Pre detailnú charakterizáciu prítomného organického ligandu a jeho väzby v Cu-ZSM5 modifikovanej forme je potrebné ďalšie štúdium.

Táto práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry Slovenskej republiky, grant č. 1/1385/04 a 1/1373/04.

LITERATÚRA

1. Reháková M., Wadsten T., Nagyová S., Bastl Z., Briančin J.: J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 39, 181 (2001).
2. Čuvanová S., Reháková M., Nagyová S., Fajnor V. Š.: Chem. Listy 98, 8, 630 (2004).

2P-31**BIOLOGICKÉ ÚČINKY NOVOSYNTETIZOVANÝCH BIOKOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN MEDI****ZUZANA ONDRUŠOVÁ^a, PETRA OLEJNÍKOVÁ^a,
MARIÁN KOMAN^b, MILAN MELNÍK^b a DANIELA
HUDECOVÁ^a**

^a Oddelenie biochémie a mikrobiológie, Ústav biochémie, výživy a ochrany zdravia, ^b Oddelenie anorganickej chémie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR
zuzana.ondrusova@stuba.sk

Koordináčne zlúčeniny medi zostávajú v centre pozornosti viacerých pracovníkov z rôznych oblastí chémie, biológie a farmakológie, vďaka rôznym väzbovým možnostiam, variabilite štruktúr a teda aj vlastnostiam týchto zlúčenín. Biologická aktivita samotného iónu medi s tvorbou komplexu nielen súvisí, ale v mnohých prípadoch aj narastá. Vznikom komplexu sa často vytvoria podmienky pre transport farmakofora v organizme, zmenší sa toxicita iónu kovového prvku a pod. Ďalšou možnosťou zvyšovania biologickej účinnosti je príprava komplexov medi s aniónom karboxylovej kyseliny a vhodným neutrálnym ligandom.

Výsledky ostatných rokov ukazujú, že zlúčeniny medi môžu mať svoje nezastupiteľné miesto pri liečbe niektorých reumatických ochorení. Komplexy medi patria do skupiny nesteroidných antiflogistických analgetík. Boli vyvinuté tri generácie týchto látok: salicylany (kyselina acetylsalicylová, známa skôr pod komerčným názvom aspirín, acylpyrín, či anopyrín), fenamáty (kyselina tolfémová – clotam a diclofenová – diclofenac) a propionáty (kyselina naproxénová – naproxen a *p*-izobutylfenylpropiónová – brufen, ibuprofen, fluorbiprofen – flugalin).

S úmyslom rozšíriť poznatky týkajúce sa biologickej aktivity novosyntetizovaných fenamátomednatých komplexov a ich aduktov s *N*-donorovými heterocyklickými ligandami (chinolín, izochinolín), sme sa zamerali na stanovenie antimikrobiálnej aktivity na vybraných predstaviteľoch baktérií, kvasiniek a mikroskopických mycéliových húb; pri najúčinnnejších zlúčeninách tiež na stanovenie prípadnej mutagénnej, resp. antimutagénnej aktivity, oxidačnej či SOD-podobnej aktivity a ich vplyvu na permeabilitu biologických membrán.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA MŠ SR č. 1/0109/03 a č. 1/2452/05.

2P-32**STANOVENÍ ISOELEKTRICKÉHO BODU TiO₂****JIŘÍ PALARČÍK a LADISLAV SVOBODA**

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
jiri.palarcik@upce.cz

Tato práce je zaměřena na stanovení izoelektrického bodu různých typů titanové běloby. Pro své vynikající optické vlastnosti, netoxicitu a světlostálost je TiO₂ v současnosti nejvíce používaný bílý pigment. Její výroba prochází neustálým vývojem, sortiment výrobků se s rostoucími požadavky na specifické vlastnosti rozšiřuje. S tím je mimo jiné spojena potřeba snadné rozlišitelnosti jednotlivých typů TiO₂ a jednou z možností je použití izoelektrického bodu (IEP), který je v daném prostředí pro jednotlivé látky charakteristický. Nejčastěji se vyjadřuje pomocí hodnoty pH, při které byl dosažen (pH_{IEP}).

Byly změřeny závislosti zeta potenciálu na pH pro různé druhy TiO₂ anatasového a rutilového typu a z nich odečteny hodnoty IEP. Dále bylo sledováno, jakým způsobem ovlivní izoelektrický bod změna disperzního prostředí a také metoda, pomocí níž byl izoelektrický bod měřen.

LITERATURA

1. Hunter R. J.: *Zeta Potential in Colloid Science*. New York 1981.
2. Ščukin E. D., Percov A. V., Amelinová E. A. : *Koloidní chemie*. Academia, Praha 1990.

2P-33**ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITA NANOČÁSTIC STŘÍBRA****ALEŠ PANÁČEK^a, LIBOR KVÍTEK^a, MILAN KOLÁŘ^b
a RENATA VEČEROVÁ^b**

^a Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Tr. Svobody 26, 771 47 Olomouc, ^b Ústav mikrobiologie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, I.P. Pavlova 6, 771 47 Olomouc
panacek@prfnw.upol.cz

V současné době činí vzrůstající rezistence bakterií vůči antimikrobiálním látkám závažný problém nejen při léčení infekcí, ale také v epidemiologické praxi. Pro potlačení rezistence bakterií je nutné vyvíjet preventivní opatření vedoucí k potlačení tvorby a šíření rezistentních bakterií a současně je nutné vyvíjet nové baktericidní látky^{1,2}. V posledních několika letech se proto velice intenzivně studují antibakteriální účinky koloidních částic stříbra, které vykazují vysokou antibakteriální aktivitu již při velmi nízkých koncentracích (10 µg ml⁻¹) a současně vůči nim nevykazují bakterie nijak významnou rezistenci^{3–5}.

Metoda řízené přípravy koloidních částic stříbra vyvinutá na našem pracovišti umožňuje připravit koloidní částice s průměrnou velikostí od 25 nm do 450 nm. Řízená příprava spočívá v redukci [Ag(NH₃)₂]⁺ komplexu sacharidy (glukosa, galaktosa, maltosa a laktosa), přičemž výsledná velikost koloidních částic stříbra závisí na koncentraci amoniaku v reakčním systému a na typu redukční látky⁶.

Redukcí [Ag(NH₃)₂]⁺ komplexu maltosou při koncentraci amoniaku 0,005 mol dm⁻³ byly připraveny úzce monodisperzní stříbrné nanočástice s průměrnou velikostí 25 nm, které vykazovaly vysokou antibakteriální a baktericidní aktivitu vůči Gram-pozitivním a Gram-negativním bakteriím včetně vysoce multirezistentních kmenů jako jsou např. methicillin-

rezistentní *Staphylococcus aureus* či vancomycin-rezistentní *Enterococcus faecium*. Antibakteriální aktivita stříbrných nanočástic byla prokázána již při velmi nízkých koncentracích $\text{Ag} = 1,69 \mu\text{g ml}^{-1}$. V porovnání s doposud publikovanými výsledky jsou dosažené hodnoty antibakteriální aktivity téměř řádově nižší, jelikož jinými metodami připravované částice vykazují v nejlepším případě hodnoty okolo $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ (cit. ^{3,4}).

LITERATURA

1. Neu H. C.: Science 257, 1064 (1992).
2. Kolář M., Urbánek K., Látal T.: Int. J. Antimicrob. Agents 17, 357 (2001).
3. Sondi I., Salopek-Sondi B.: J. Colloid. Interface Sci. 275, 177 (2004).
4. Baker C., Pradhan A., Pakstis L., Pochan D. J., Shah S. I.: J. Nanosci. Nanotechnol. 5, 244 (2005).
5. Percival S. L., Bowler P. G., Russel D.: J. Hosp. Infect. 60, 1 (2005).
6. Kvítek L., Prucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč J., Zbořil R.: J. Mater. Chem. 15, 1099 (2005).

2P-34

VPLYV OXIDU ZIRKONIČITÉHO NA TERMICKÚ STABILITU LÍTNOKREMIČITÝCH SKIEL

VILIAM PAVLÍK*, EUGEN JÓNA
a KATARÍNA NEMČEKOVÁ

Katedra chémie a technológie anorganických materiálov,
Fakulta priemyselných technológií v Púchove, Trenčianska
univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, I. Krasku 491/30
02001 Púchov, Slovensko
pavlik@fpt.tnuni.sk

V predkladanej práci sa študoval vplyv rôzneho množstva oxidu zirkoničitého na termickú stabilitu lítokremičitých skiel. Do základnej sústavy $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ sa pridalo 1 mol.% ZrO_2 čo predstavuje $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 0,03 \text{ZrO}_2$, 2 mol.% ZrO_2 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 0,062 \text{ZrO}_2$), 3 mol.% ZrO_2 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 0,1 \text{ZrO}_2$). Ukázalo sa, že hodnoty aktivačnej energie rastú so zvyšujúcim sa prídavkom ZrO_2 .

Základná informácia z hľadiska existencie a potenciálnej aplikácie skiel je ich stabilita voči kryštalizácii. Existuje veľa prác, ktoré sa zaoberajú vplyvom rôznych oxidov na kryštalizáciu $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ skiel. Sakka a Tashiro¹ zisťovali vplyv prídavku rôznych oxidov do sústavy $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$. Stokey² skúmal prídavok TiO_2 a Moriya, Sakano a Tonaka³ použili ako nukleačné činidlá NiO a V_2O_5 . Niektorí autori⁴⁻⁶ navrhli ako kritérium na zisťovanie stability skiel aktivačnú kryštalizačnú energiu, E .

Pri štúdiu termickej stability skiel so zložením $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{ZrO}_2$ ($n = 0,00; 0,03; 0,062$ a $0,1$) sa použila diferenčná termická analýza (DTA). Zo získaných údajov sa vypočítala aktivačná energia, E , frekvenčný faktor, A podľa⁷:

$$\ln(T_f^2/\beta) = E_{(Tf)} / RT_f + \ln E_{(Tf)} / R - \ln A \quad (1)$$

$$\ln(T_p^2/\beta) = E_{(Tp)} / RT_p + \ln E_{(Tp)} / R - \ln A \quad (2)$$

$$\ln \beta = E_{(\beta)} / RT_p \quad (3)$$

kde T_p je teplota maxima exotermického píku na DTA krivke, T_f je teplota inflexného bodu a β je rýchlosť ohrevu vzoriek. Zistilo sa, že ZrO_2 pôsobí významne na nukleáciu až pri prídavku 3 mol.%.

Teplota maxima exotermického píku, T_p , bola odčítaná priamo z DTA kriviek. Na zistenie teploty inflexného bodu, T_f , boli použité zderivované DTA krivky. Aktivačné energie $E_{(Tf)}$, $E_{(Tp)}$, $E_{(\beta)}$ a frekvenčné faktory, A , boli vypočítané metódou najmenších štvorcov z rovníc (1), (2) a (3).

Tabuľka I

Aktivačné energie a frekvenčné faktory pre sústavy
 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{ZrO}_2$

Množstvo ZrO_2 [mol.%]	$E_{(Tf)}$ [kJ mol ⁻¹]	A	$E_{(Tp)}$ [kJ mol ⁻¹]	A	$E_{(\beta)}$ [kJ mol ⁻¹]
1	290	3,33 E+16	315	4,67 E+17	331
2	302	4,11 E+16	325	5,62 E+17	340
3	332	1,08 E+18	356	1,08 E+19	372

Príprava vzoriek

Zmiešali sa vypočítané množstvá Li_2CO_3 , SiO_2 a ZrSiO_4 a zmes sa tavia v peci v platinovom tégliku pri 1500 °C počas 2 hodín. Tavenina sa nechala voľne vychladnúť a na meranie DTA kriviek sa použili práškové vzorky s veľkosťou zŕn 0,1 mm až 0,16 mm.

Meranie DTA kriviek

DTA krivky boli merané pomocou zdigitalizovaného derivatografu MOM Budapešť na pripravených vzorkách s hmotnosťou 20–30 mg v oxalovom tégliku pri rýchlostiach ohrevu cca 5, 10, 15, 20 a 25 K min⁻¹.

Získané aktivačné energie $E_{(Tf)}$, $E_{(Tp)}$, $E_{(\beta)}$ vypočítané na základe rovníc (1), (2), (3) a frekvenčné faktory A sú uvedené v tabuľke I.

Pri sústavách s prídavkom 1 mol.% ZrO_2 , 2 mol.% ZrO_2 a 3 mol.% ZrO_2 hodnoty aktivačných energií stúpajú. Zo získaných hodnôt možno usudzovať, že pri malých koncentráciách ZrO_2 sa sústava pravdepodobne dostáva do oblasti metastabilného odmiešania a ZrO_2 pôsobí ako nukleátor. So zvyšujúcim sa prídavkom ZrO_2 sa proces kryštalizácie stáva energeticky viac náročný a kryštalizácia prebieha pomalšie. Môže to byť spôsobené odlišným spôsobom zabudovávania oxidu zirkoničitého do kremičitanovej siete tetraédrov. ZrO_2 pri vyšších koncentráciách pôsobí ako sieťotvorný oxid, pri nižšom obsahu môže pôsobiť ako modifikátor, prípadne nukleátor. Získané aktivačné energie v sebe zahrňujú proces nukleácie aj kryštalizácie. Ako je vidieť, nukleácia sa vo významnej miere viac prejavuje pri menších prídavkoch ZrO_2 . Tieto výsledky korelujú aj s hodnotami teplôt T_p , ktoré sa so zvyšujúcim prídavkom ZrO_2 zvyšujú.

Na posúdenie termickej stability pripravených vzoriek sa použili hodnoty aktivačných energií. Zistilo sa, že so zvyšujúcim sa prídavkom ZrO_2 hodnoty aktivačných energií stúpajú, tj. stúpa aj termická stabilita lítokremičitých skiel voči kryštalizácii.

Táto práca vznikla za podpory grantu KEGA č. 3/3230/05.

LITERATÚRA

1. Sakka S., Tashiro M.: J. Ceram. Soc. Japan. 69, 67 (1961).
2. Stookey S. D.: Glastechn. Ber. 32 k, V/1 (1959).
3. Moriya T., Sakaino T., Tanaka K.: J. Ceram. Soc. Japan. 63, 1129 (1960).
4. Marotta A., Búri A., Branda F.: J. Non-Cryst. Solids 95-96, 593 (1987).
5. Zhao X., Sakka S.: J. Non-Cryst. Solids 95-96, 487 (1987).
6. Branda F., Marotta A., Búri A.: J. Non-Cryst. Solids 134, 123 (1991).
7. Chena K.: J. Phys. Chem., B 103, 8272 (1999).

2P-35

SYNTEZA A RŮST MONOKRYSTALŮ INDIUM FOSFIDU PRO DETEKTORY ZÁŘENÍ

LADISLAV PEKÁREK

Fyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8
pekareklad@volny.cz

Indium fosfid je polovodičová sloučenina skupiny A^{III}B^V v současné době využívaná zejména v oblasti mikrovln, optoelektroniky a slunečních článků. InP má však i vhodné fyzikální parametry pro aplikace v oblasti detektorů rentgenova, γ a korpuskulárního záření. Pro účinnou detekci těchto záření je nutná nízká energie vzniku párů elektron-díra, vysoké atomové číslo india, vysoká pohyblivost nosičů náboje a vysoké hodnoty dob života těchto nosičů. Pro účinný sběr nábojů na elektrodách je nutné přiložit na detektor určité napětí, a proto musí mít krystal i vysoký měrný odpor – semiizolační (SI) vlastnosti.

Pro získání SI monokrystalů InP je nutné syntetizovat nejprve polykrystal InP vysoké čistoty s maximální koncentrací příměsí v řádu 0,1 ppm. Protože InP má inkongruentní bod tání, 1062 °C a disociační tlak 2,7 MPa, byla syntéza prováděna v zatavených evakuovaných ampulích modifikací vertikální Bridgmanovy metody z taveniny s přebytkem india. Polykrystal rostl v křemenných kelímecích při teplotě 900 až 980 °C, kde teplota hladiny india byla o 60–80 °C vyšší, než u kónického dna kelímku. Po 340 hodinách syntézy byly získány polykrystaly vysoké čistoty o hmotnosti až 380 g.

Růst monokrystalů InP byly z těchto polykrystalů prováděn metodou Czochralského, technikou překryvu taveniny InP inertní taveninou B₂O₃, která slouží jako kapalinový uzávěr. Pokud působí na obě taveniny tlak inertního plynu 5 MPa, nedochází k rozkladu taveniny a z monokrystalického zárodku orientace B/111/ lze rychlostí 1,5 cm h⁻¹ vypěstovat monokrystal o hmotnosti až 500 g.

Monokrystaly InP bez dopantu mají sice vysokou pohyblivost elektronů až 4500 cm²/Vs, avšak nízký měrný odpor v řádu 0,1 Ω cm. SI vlastnosti lze v nich vytvořit dopanty ze skupiny přechodových prvků, zejména železem v koncentraci 0,1–1 ppm, kdy získané monokrystaly mají měrný odpor v řádu 10⁷ Ω cm a pohyblivost elektronů přes 2000 cm²/Vs, avšak i vysoký záchytný průřez pro elektrony. Proto jsme použili metodu dvojitého dopování titanem a zinkem, nebo titanem a manganem, kde měrný odpor je jen o 1 řád nižší,

avšak záchytný průřez o několik řádů nižší a tím je i nižší rekombinace nosičů náboje. Dále byly obdobné SI krystaly získány použitím dopantů, které mají getrovací účinek na zbytkové příměsi, zejména křemík, v tavenině. Zde se osvědčil tantal jako dopant, který po vyžhání krystalu na 950 °C po dobu 90 h vytváří v krystalu SI stav. Stejný postup byl zvolen i při žhání krystalů bez dopantu.

Z těchto monokrystalů byly připraveny detektory rentgenova záření 40 keV, úspěšně odzkoušené i pro γ záření 122 keV a 662 keV a korpuskulární záření.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 102/06/0153.

2P-36

PŘÍPRAVA A ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ 2-CHLÓRBENZOÁTŮV ZINOČNATÝCH S BIOAKTIVNÝMI LIGANDMI

LENKA PIKNOVÁ^a, KATARÍNA GYÓRYOVÁ^a, JANA KOVÁŘOVÁ^b, JOZEF CHOMIČ^a, DANA HUDECOVÁ^c, DAGMAR MUDROŇOVÁ^d, VLADIMÍR ZELENÁK^a a ZUZANA VARGOVÁ^a

^a Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyseova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, ^b Ústav makromolekulárnej chémie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika, ^c Katedra biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Radlinského 9, 812 39 Bratislava, Slovenská republika, ^d Výskumný ústav veterinárnej medicíny, Hlinkova 1/A, 040 01 Košice, Slovenská republika
piknoval@upjs.sk

V súčasnosti sa venuje veľká pozornosť zlúčeninám prechodných a neprechodných kovov, hlavne tým, ktoré obsahujú biogénne kovy. Tieto kovy sú súčasťou mnohých metaloenzymov a zúčastňujú sa regulačných, metabolických a oxidačno-redukčných reakcií v organizme. Z tohto hľadiska stále narastá záujem o nové využitie týchto kovov v priemysle, životnom prostredí a medicíne. Do tejto skupiny patrí aj zinok.

Zinok je jedným z najvýznamnejších biogénnych prvkov a je súčasťou enzýmov, kde je potrebný pre stabilizáciu štruktúry, alebo pôsobí ako katalyzátor hydrolytických reakcií, kde má funkciu Lewisovej kyseliny. V oboch prípadoch hrá dôležitú úlohu schopnosť zinku tvoriť komplexy. Zinok vytvára pevnejšie komplexy s tvrdými bázami t.j. hlavne s ligandmi, ktoré sa koordinujú prostredníctvom O, N a menej stabilné komplexy s P a S.

Heterocyklické zlúčeniny zohrávajú dôležitú úlohu v mnohých biologických systémoch, hlavne systémy s N-donorovými ligandmi sú zložkou niektorých vitamínov a liekov ako napr. nikotinamid, kofeín a pod¹.

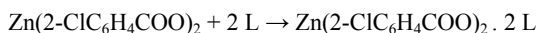
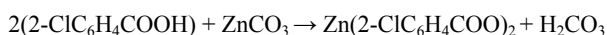
Alifatické a aromatické karboxyláty zinku s bioaktívnymi ligandmi, ich spektrálne, termické, kryštalografické údaje a ich biologická aktivita boli predmetom našich predošlých prác²⁻⁵.

Nakoľko neboli zatiaľ zosyntetizované a študované halo-benzoáty zinočnaté s N-donorovými ligandmi ako napr. kofeín, močovina, metyl-3-pyridylkarbamát a pod., ktoré sú

významné z hlediska biologické aplikace, rozhodli jsme se jejich zosyntetizovat a studovat jejich fyzikálněchemické vlastnosti.

Vypracovali jsme metodu na přípravu 2-chlórbenzoátů zinku s bioaktivními ligandmi typu $\text{Zn}(\text{2-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (kde L = kofein, močovina, metyl-3-pyridylkarbamát, $n = 0; 1; 2$), které jsme charakterizovali CHN analýzou, chemickou analýzou a IČ spektroskopií.

Syntézu těchto karboxylátů zinku jsme realizovali podle rovnice:



Tepelné vlastnosti připravených zlúčenin jsme studovali metodami termické analýzy (TG/DTG, DTA). Určili jsme jejich tepelnou stabilitu a objasnili jsme mechanismus jejich tepelného rozkladu. Tepelný rozklad připravených zlúčenin možno charakterizovat jako viacstupňový proces. V případě hydratovaných zlúčenin sa tepelný rozklad začíná v prvom stupni uvoľňovaním vody, potom dochádza k rozkladu N -donorových organických ligandov a na koniec dochádza k rozkladu karboxylátového aniónu.

Táto práca vznikla podporou grantu VEGA č. 1/2474/05.

LITERATÚRA

1. Icbudak H., Heren Z., Ali Kose D., Necefoglu H.: J. Therm. Anal. Cal. 76, 837 (2004).
2. Györyová K., Balek V., Melník M.: J. Thermal Anal. Cal. 53, 577 (1998).
3. Chomič J., Györyová K., Szunyogová E., Kovařová J.: J. Thermal Anal. Cal. 76, 33 (2004).
4. Zelenák V., Císařová I., Sabo M., Llewellyn P., Györyová K.: J. Coord. Chem. 57, 87 (2004).
5. Györyová K., Kovářová J., Chomič J.: J. Thermal Anal. Cal. 80, 375 (2005).

2P-37

VLIV ANIZOTROPIE A MINERÁLNÍHO SLOŽENÍ NA DILATACI HORNIN

EVA PLEVOVÁ a VĚRA ŠUGÁRKOVÁ

ÚGN AVČR, Studentská 1768, 708 00 Ostrava – Poruba
plevova@ugn.cas.cz

Změny struktury horniny a její fázové změny vyvolané zahříváním za neizotermních podmínek jsou jedny z faktorů významných pro komplexní posouzení chování hornin a horninového masivu v napětovém poli indukovaném lidskou činností.

Mineralogicko-petrografické složení je jednou ze základních vlastností horniny, která ovlivňuje a určuje rozsah a intenzitu působení teploty na konkrétní horninu, a to nejen při progresivním zahřívání, ale také při ochlazování. Intenzita vlivu působení teploty na horninu je závislá hlavně na mineralogickém složení horniny, na její struktuře a na prostorové orientaci minerálů. V horninotvorných minerálech probíhají při zahřívání procesy dehydratace, dehydroxilace, disociace, polymorfni přeměny a tvorba nových fází, spojené se struk-

turní přestavbou minerálů a provázené objemovými změnami^{1,2}.

Práce je zaměřena na studium procesů probíhajících při teplotě vybraných hornin a jejich vliv na výslednou dilataci horniny spolu s vlivem orientace vzorku. Vzorky byly podrobeny měření dilatace ve třech osách na konečnou teplotu 800 nebo 1000 °C.

Pro studium vlivu anizotropie a minerálního složení na tepelnou roztažnost hornin byly s ohledem na předchozí výsledky vybrány reprezentativní vzorky mramorů, žuly a pískovců z tuzemských nalezišť. Vzorky pro dilatační měření byly řezány diamantovou pilou orientovaně vzhledem ke stavbě horniny. Dilatace u vzorků mramoru, pískovce a žuly byly měřeny ve třech kolmých osách X, Y, Z. V případě pískovce se v jednotlivých osách téměř žádné rozdíly neprokázaly. V případě žuly je pak celková dilatace v ose X a Z téměř stejná, v ose Y je hodnota roztažnosti nižší. Dilatace při ohřevu a ochlazování jsou také velmi podobné. V případě mramorů jsou pak rozdíly výraznější, celková dilatace v osách Z a Y je sice téměř stejná, avšak v ose X je několikanásobná. Podobně je tomu i pro dilataci u ohřevu a ochlazování v ose X, která je také několikanásobná. Pro doplnění experimentálních dat změn roztažnosti v závislosti na minerálním složení a fyzikálně-chemických přeměnách během tepelného namáhání materiálu byly dané vzorky podrobeny simultánnímu měření TG/DTA a IR spektroskopie.

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci grantu č. 105/04/1019.

LITERATURA

1. Battaglia S., Franzini M., Mango F.: Nuovo Cimento C, 16C 1, 4, 453 (1993).
2. Ehara S.: J. Soc. Mater. Sci. 32, 363, 1403 (1983).

2P-38

VLASTNOSTI A STRUKTURA SKEL O SLOŽENÍ 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅ A 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅+16TiO₂, M = Ca²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺

JAROSLAV POSPÍŠIL, LADISLAV KOUDELKA a PETR MOŠNER

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice
jaroslav.pospisil@upce.cz

Borofosfátová skla modifikovaná oxidy jako jsou CaO a ZnO nalezají uplatnění např. jako nízkotající skelné pájky. Jsou-li tato skla navíc dotována oxidem titaničitým, mohou sloužit jako prekurzory porézních sklo-keramických materiálů s vyjimečnými vlastnostmi, jakými jsou velmi nízký koeficient délkové teplotní roztažnosti a odolnost proti teplotním šokům. Z borofosfátových skel vápenatých dotovaných TiO₂ může být získána tepelnou úpravou krystalická fáze CaTi₄P₆O₂₄ vykazující biokompatibilní vlastnosti.

V této práci byl studován vliv oxidů CaO, PbO, ZnO na vlastnosti a strukturu skel o složení 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅ a 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅+16TiO₂, kde M=Ca²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺.

Skla byla připravena tavením při teplotách 1200–1300 °C

a následným vylitím taveniny do měděné formy. Termické analýzy (DSC, TMA) ukázaly, že skla obsahující CaO mají výrazně vyšší teplotu skelné transformace, než skla obsahující ZnO nebo PbO. Z DSC vyplynulo, že skla o složení 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅ krystalizují při zahřívání ve dvou krocích, přičemž rentgenová strukturní analýza odhalila přítomnost krystalických fází BPO₄ a příslušného difosfátu (Ca₂P₂O₇, Pb₂P₂O₇, Zn₂P₂O₇). DSC křivky skel o složení 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅+16TiO₂ obsahovaly pouze jeden krystalizační pik, kdy pouze u skla obsahujícího CaO se podařilo identifikovat krystalické fáze BPO₄, Ca₂P₂O₇ a CaTi₄P₆O₂₄.

Struktura skel byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Ramanova spektra skel o složení 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅ obsahovala silný vysokofrekvenční vibrační pás, který odpovídá symetrickým vibracím nemůstkových atomů kyslíku v metafosfátových a difosfátových strukturních celcích. U skel 50MO-10B₂O₃-40P₂O₅+16TiO₂ je tento pás rozštěpen do tří menších pásů odpovídajícím vibracím metafosfátových, difosfátových a orthofosfátových strukturních celků. Vliv dvojmocných oxidů kovů se projevuje především v mírném posuvu maxim vibračních pásů odpovídajících fosfátovým strukturním jednotkám, které jsou ovlivněny silou iontového pole jednotlivých kationů.

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR (grant č. 104/04/0711) a za finanční podpory Ministerstva školství ČR (výzkumný projekt č. 0021627501).

2P-39

RARE EARTH ELEMENTS AND OXIDES IN LIQUID PHASE EPITAXY

OLGA PROCHÁZKOVÁ^a, JAN GRYM^a, JIŘÍ ZAVADIL^a, and MILADA KOPECKÁ^b

^a Institute of Radio Engineering and Electronics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Chaberská 57, 182 51 Praha 8, ^b Czech Geological Service, Geologická 6, 152 00 Praha 5, Czech Republic
olgap@ure.cas.cz

Thick InP single crystal layers are promising materials for the preparation of radiation detectors operating at room temperature. High purity materials with shallow impurity concentration below 10¹⁵ cm⁻³ are needed in the context of radiation detection. An effect of the admixture of rare-earth (RE) elements and oxides on the quality and the thickness of grown epitaxial layers is reported.

An effort has been devoted to the optimization of liquid phase growth technique for preparation of relatively thick (> 10 μm) layers with residual undesirable impurity concentration below 10¹⁵ cm⁻³. Our attention has been turned towards peculiarities of RE and particularly to their considerable chemical reactivity and reduction capability. The gettering ability of RE in the context of semiconductor growth has been reported in the past but the purification efficiency of RE has not been studied so systematically. We have compared the impact of elements from the whole lanthanide series.

Prepared layers have been investigated by optical and

scanning electron microscopy together with low temperature photoluminescence (PL) spectroscopy. Shallow impurity concentrations and conductivity type have been monitored by measuring C-V characteristics using mercury probe. It has been found that the growth rate and structural properties such as surface morphology and defect density are profoundly influenced by RE concentration in the growth melt. This effect differs considerably for individual RE elements or oxides. Generally RE admixture leads to pronounced narrowing of low-temperature PL spectra and enabled to resolve exciton related transitions and to distinguish band-acceptor transitions from donor-acceptor pair ones. We consider it a major manifestation of a substantial purification effect due to RE addition. There has been no observed influence of the variation of RE concentration in the melt on PL spectra. It has been observed that the admixture of certain RE causes not only substantial reduction of residual shallow impurities but also conversion of electrical conductivity from *n* to *p* type. This electrical conductivity cross-over is particularly important for the construction of detector structures since a good quality Schottky barrier could be made on *p*-type layers while not on *n*-type ones.

The work has been supported by the Grant Agency of the Czech Republic, project No. 102/06/0153.

2P-40

CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE ON IRON OXIDES

MICHAL OTYEPKA^a, EVA OTYEPKOVÁ^a, ČENĚK GREGOR^a, ROBERT PRUCEK^a, and RADEK ZBOŘIL^{a,b}

^a Department of Physical Chemistry, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, ^b Center for powder nanoparticles, Palacky University, Šlechtitelů 11, Olomouc
otyepka@risc.upol.cz

Catalysts based on iron oxide have nowadays found wide applications in laboratory, industrial and environmental practice. This study compares catalytic properties of fourteen iron oxide catalysts, measured by catalytic decomposition of hydrogen peroxide, considering their chemical composition, structure and particle size.

The catalytic activity of iron oxides was studied in a simple reaction system containing hydrogen peroxide in concentration of 20 mmol/L and iron oxide catalyst (1 g L⁻¹). The course of the reaction was determined by the manometric method. The obtained results of the observed reaction rates (Table I) demonstrate that the reaction rate depends not only on the surface area of the iron oxide catalyst but also on the chemical constitution and crystallographic structure of the catalyst.

Financial support from the project MSM 6198959218 of Ministry of Education of the Czech Republic is gratefully acknowledged.

Table I

Summary of the observed first-order rate constant (k_{obs}) of the hydrogen peroxide decomposition for all studied iron oxide catalysts

Iron oxide	$10^{-3} k_{\text{obs}}$ [min ⁻¹]	Surface [m ² g ⁻¹]
α -Fe ₂ O ₃	0.50, 0.62, 0.87	30
β -Fe ₂ O ₃	3.94, 1.41, 1.11	7
γ -Fe ₂ O ₃	1.52, 1.29, 1.35	48
Fe ₃ O ₄	0.10, 0.15	15
FeO	0.03, 0.005	1,2
α -FeOOH (Aldrich)	6.22, 6.25, 7.05	109
α -FeOOH (Industrial)	0.19, 0.18, 0.4	44
α -FeOOH (Laboratory)	5.66, 4.41, 3.77	85
Fe ₂ O ₃ · n H ₂ O (D254-2)	17.76, 19.15, 19.73	254
Fe ₂ O ₃ · n H ₂ O (ZHP3-C)	6.60, 7.37, 8.81	180
amorphous Fe ₂ O ₃	18.12, 21.20, 18.56	290
nano- γ -Fe ₂ O ₃ precursor	4.74, 5.16, 4.91	112
nano- γ -Fe ₂ O ₃	13.83, 14.89, 12.71	129
amorphous Fe ₂ O ₃	3.38, 3.31	400

2P-41

**ŠTÚDIUM INTERAKCIE IMIDAZOLU S Ni(II)
A Fe(III) FORMAMI MONTMORILLONITU
V CELOM ROZSAHU pH VODNÝCH ROZTOKOV
TEJTO ORGANICKEJ BÁZY**

**MARTINA SAPIETOVÁ^a, EUGEN JÓNA^a, KAROL
JESENÁK^b a ĽUBOMÍR KUČHTA^b**

^a Katedra chémie a technológie anorganických materiálov, Fakulta priemyselnej technológie, Trenčianska Univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, ^b Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4 sapietova@fpt.tnuni.sk, jona@fpt.tnuni.sk

Montmorillonit, získavaný z horniny bentonit, patrí medzi ílové minerály s expandujúcou štruktúrou (smektity). V posledných rokoch sa výskum zaoberal štúdiom interakcií organických zlúčenín s montmorillonitom. Po praktickej stránke tieto štúdiá prispeli tiež k riešeniu problematiky ochrany pôdneho fondu pri vnášaní cudzorodých látok do pôdy^{1,2}.

Cieľom práce bolo štúdium interakcií imidazolu s Ni²⁺, Fe³⁺ formami montmorillonitu v celom rozsahu pH vodných roztokov imidazolu. Práca sa zamerala na štúdium možnosti viazania imidazolu ako kationu, neutrálnej molekuly a aniónu do medzivrstvia montmorillonitu. Vzniknuté organo-montmorillonity sa pripravili adsorpciou vodných roztokov imidazolu na Ni(II)- a Fe(III)-montmorillonit. Pri adsorpcii sa použil nielen roztok imidazolu bez úpravy pH, ale aj roztoky, ktorých pH sa upravilo na 2 a 12. V kyslej oblasti pH dochá-

dzalo k iónovej výmene, v neutrálnej a zásaditej oblasti dochádzalo ku koordinácii neutrálnych molekúl imidazolu na vymeniteľný kation.

Na identifikáciu pripravených organo-montmorillonitov sa použili IČ spektroskopcia, RTG difrakčná analýza a elementárna analýza.

Imidazol tvorí s niklom viacero komplexných zlúčenín a preto bola snaha preskúmať interacie imidazolu s medzivrstevnými nikelnatými kationmi. Vzorka Ni-IM 1 sa pripravila pri pH 2. Do medzivrstvia sa adsorbovali kationy imidazólia a do roztoku sa vytesnili nikelnaté kationy. Vstup kationov imidazólia sa prejavil najmä v oblasti 1200–1500 cm⁻¹. V porovnaní so spektrom chloridu imidazólia sa intenzity pásov v tejto oblasti znížili resp. niektoré pásy zanikli³. Prítomnosť imidazólia v medzivrstvi dokazujú aj pásy deformačných a valenčných vibrácií NH skupiny. Bez úpravy pH sa pripravili tri vzorky Ni-IM 2–4 v rozmedzí koncentrácie od 0,1 až 0,3 mol dm⁻³. So zvyšujúcou koncentráciou narastá množstvo imidazolu v medzivrstevnom priestore (tab. I). Na IČ spektrách sa prejavilo zvýšenie množstva adsorbovaných molekúl imidazolu u jednotlivých vzoriek narastaním intenzity všetkých pásov. Koordinácia imidazolu na vymeniteľný kation Ni²⁺ sa prejavila hlavne v oblasti 1200–1500 cm⁻¹. Deformačné a valenčné vibrácie skupiny NH dokazujú prítomnosť imidazolu v medzivrstvi a jeho následnú koordináciu na Ni²⁺ cez pyridínový dusík. Vzorka Ni-IM 5 sa pripravila pri pH 12. Priebeh IČ spektra je takmer rovnaký ako v prípade predchádzajúcich vzoriek (pH 9). Medzirovninné vzdialenosti d_{001} sú uvedené v tabuľke I. U vzoriek Ni-IM 1 a 2 možno z hodnôt d_{001} konštatovať, že imidazol je plošne usporiadaný v medzivrstevnom priestore.

Pri pH 2 sa pripravila vzorka Fe-IM 1. Do medzivrstvia sa adsorbovali kationy imidazólia a vytesnili sa železité kationy. U vzorky Fe-IM 2 pripravenej v slabo zásaditej oblasti pH sa adsorbovali molekuly imidazolu do medzivrstvia, kde došlo k ich následnej protonizácii a vznikol imidazólium-montmorillonit. Priebeh IČ spektrier týchto vzoriek je takmer identický. V oblasti od 1200 cm⁻¹ do 1500 cm⁻¹ výrazne poklesli intenzity pásov prislúchajúcich imidazóliu resp. niektoré zanikli³. Dôkazom adsorpcie kationu imidazólia sú deformačné a valenčné vibrácie skupiny NH. V silne zásaditom

Tabuľka I
Adsorpcia imidazolu na Ni- a Fe-MMT

Označenie vzorky	c [mol dm ⁻³]	pH	IM _{adsor.} [mmol g ⁻¹]	Fe ³⁺ (Ni ²⁺) _{desor.} [mmol g ⁻¹]	d_{001} [nm]
Ni-IM 1	0,02	2,0	0,59	0,38	1,25
Ni-IM 2	0,01	9,1	0,74	0	1,25
Ni-IM 3	0,02	9,3	1,43	0	1,43
Ni-IM 4	0,03	9,4	2,05	0	1,53
Ni-IM 5	0,01	12,0	1,45	0	1,57
Fe-IM 1	0,06	2,0	0,51	0,25	1,25
Fe-IM 2	0,06	9,8	0,67	0	1,25
Fe-IM 3	0,06	12,5	0	0	1,23

prostředí sa pripravila vzorka Fe-IM 3, ale z výsledkov elementárnej analýzy a IČ spektier vyplýva, že sa imidazol nadsorboval do medzivrstvového priestoru. V tabuľke I sú uvedené hodnoty medzivrstvových vzdialeností d_{001} . Na záznach týchto vzoriek sa nachádzajú násobné reflexy (002), čo môže poukazovať na lepšiu usporiadanosť vrstiev. V porovnaní Fe(III)-montmorillonitom majú tieto vzorky menšiu medzivrstvovú vzdialenosť a možno konštatovať, že imidazol je v medzivrstvovom priestore usporiadaný rovnoobežne s bazálnou rovinou.

Takýto osobitý spôsob prípravy interkalátových komplexov v silikátových vrstevnatých mineráloch vytvára možnosť tvorby rôznych koordinačných zlúčenín, ktoré sa nedajú získať bežnými metódami. Prítomnosť organickej látky v medzivrstvovom priestore montmorillonitu môže zvýšiť životnosť katalyzátora a jeho katalytickú aktivitu.

Táto práca vznikla za podpory grantu KEGA č. 3/3230/05.

LITERATÚRA

1. Čičel B., Novák I., Horvát I.: *Mineralógia a kryštalochémia ilov*. Veda, Bratislava 1981.
2. Kowalska M., Güler H., Cocke D. L.: *Sci. Tot. Envir.* 141, 223 (1994).
3. Drolet D. P., Manuta D. M., Less A. J.: *Inorg. Chim. Acta* 146, 173 (1988).

2P-42

PŘÍPRAVA TENKÝCH KOVOVÝCH VRSTEV NA POLYMERECH

JAKUB SIEGEL*, VLADIMÍR KOTÁL, PETR SLEPIČKA a VÁCLAV ŠVORČÍK

*Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
jakub.siegel@vscht.cz*

Kovové vrstvy na polymerních substrátech se v současné době uplatňují v mnoha oblastech průmyslu. Nacházejí využití jako obalový materiál pro potraviny ale i v elektronických aplikacích, např. biosenzory^{1,2}. Pro zlepšení adheze rozhraní kov-polymer se v současné době využívá celá řada fyzikálních i chemických metod. Plazmové techniky mají v současnosti dominantní postavení především díky jednoduchosti a reprodukovatelnosti leptacího procesu. Je jimi možno měnit chemické i fyzikální vlastnosti povrchu, se současným zachováním objemových vlastností³.

Práce se zabývá charakterizací polymerních substrátů a na ně deponovaných ultratenkých Au vrstev. Studovanými polymery byly PE (polyethylen), PET (polyethylentereftalát), PTFE (polytetrafluorethylen). Byly studovány zejména vlastnosti polymerního povrchu a vliv expozice v plazmě na povrchovou morfologii a smáčivost substrátů. Dále jsou charakterizovány napařené Au vrstvy na těchto substrátech. Studována byla tloušťka vrstev, povrchová morfologie a rezistance. Byl sledován vliv expozice v plazmě a teploty depozice Au na vlastnosti deponovaných vrstev. Smáčivost povrchu polymerů byla stanovena měřením kontaktního úhlu. Tloušťky vrstev

byly měřeny profilometrem a AAS spektroskopií. Spojitost a homogenita vrstev byla studována měřením plošné rezistance. Povrchová morfologie polymerů i připravených vrstev Au byla studována metodou AFM.

Smáčivost povrchu dosahuje nejvyšší hodnoty bezprostředně po expozici v plazmě a s dobou po expozici smáčivost povrchu klesá. Modifikace polymerů plazmou způsobuje výrazné změny v morfologii povrchu. S rostoucí tloušťkou deponované vrstvy klesá její plošná rezistance. Po depozici vrstvy Au stoupá drsnost povrchu. Zvýšená teplota způsobuje změny morfologie polymerních substrátů; drsnost povrchu zůstává konstantní. Morfologie deponovaných vrstev Au je teplotou značně ovlivněna.

Autoři děkují za finanční podporu VŠCHT k vnitřnímu grantu č. 126/08/0015 a grantu MŠMT č. LC 06041.

LITERATURA

1. Stutzmann N., Tervoort T. A., Bastiaansen Smith K. P.: *Nature* 407, 613 (2006).
2. Švorčík V., Zehentner J., Rybka V., Slepíčka P., Hnatowicz V.: *Appl. Phys., A* 75, 541 (2002).
3. Švorčík V., Kotál V., Slepíčka P., Bláhová O., Špírková M., Sajdl P., Hnatowicz V.: *Nucl. Instrum. Meth., B* 244, 365 (2006).

2P-43

VLIV CuCl_2 NA KINETIKU OXIDACE OXIDAČNĚ ALTEROVANÉHO UHLÍ

MICHAELA LIPTÁKOVÁ a VÁCLAV SLOVÁK

*Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská Univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 33 Ostrava
vaclav.slovak@osu.cz*

Termogravimetricky byl sledován vliv množství adsorbovaných iontů Cu^{2+} na kinetiku oxidace oxidačně alterovaného uhlí. Vzorky uhlí obohaceného Cu^{2+} byly připraveny sorpcí z vodných roztoků CuCl_2 s různou koncentrací v rozmezí 0 až 5 mmol dm^{-3} .

Z termogravimetrických dat byly určeny kinetické parametry oxidace metodou přímé nelineární regrese¹ za předpokladu jednotkového řádu reakce.

Bylo zjištěno, že za daných podmínek vzorky alterovaného uhlí sorbují maximálně $0,15 \text{ mmol Cu}^{2+}$ na 1 g uhlí. S rostoucím obsahem Cu^{2+} se oxidace vzorků posouvá k nižším teplotám a rychlost reakce roste. Na druhou stranu vypočtené hodnoty aktivačních energií ukázaly, že tento parametr klesá s rostoucím obsahem Cu^{2+} pouze do určité prahové hodnoty ($120\text{--}130 \text{ kJ mol}^{-1}$ při obsahu $0,12 \text{ mmol Cu}^{2+}$ na 1 g uhlí) a dále se již výrazně nemění. To nasvědčuje tomu, že při tomto obsahu Cu^{2+} dochází ke změně mechanismu interakce kyslíku s uhlíkovou hmotou a další urychlování reakce již nelze vysvětlit jednoduchým katalytickým účinkem (snížením aktivační energie).

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 105/06/0630.

LITERATURA

1. Slovák V.: *Thermochim. Acta* 372, 175 (2001).

2P-44

A MODEL OF GETTERING EFFECTS OF RARE-EARTH ELEMENTS IN III-V COMPOUNDS

FEDOR ŠROBÁR and OLGA PROCHÁZKOVÁ

Ústav radiotechniky a elektroniky AV ČR, Chaberská 57, 182 51 Praha 8
srobar@ure.cas.cz

Achieving true doping effects of rare earth elements (REE) has proven difficult in most III-V compounds: their atoms are not readily incorporated into the host lattice. On the other hand, REE atoms show enhanced chemical affinity towards most species of the shallow donors, forming microscopic crystalline inclusions and thus purifying the material. This is of importance in applications such as gamma-ray and nuclear particle detectors where high electron and hole drift velocities are appreciated¹.

We present a quantitative model of the gettering phenomenon, yielding explicit form of the dependence of the free carrier concentration n on the total REE atoms concentration in the melt, RE . Denoting further as D the total concentration of shallow donors, D^f the concentration of free donors and RED the concentration of donors chemically bound to REE, as well as RE^f the concentration of free REE atoms, one can write two particle-conservation equations: $D = D^f + RED$, and $RE = RE^f + RED$. Equilibrium of the reaction $RE^f + D^f \leftrightarrow RED$ (the symbols here denote chemical entities, not concentrations, and are therefore not italicized) is described by the mass action expression $RE^f * D^f / RED = K$. At room temperature the shallow donors are virtually all ionized; if each contributes one electron to the conduction band, one has $D^f = n$. An example of the computed n vs RE dependence is shown in the figure; it corresponds well to the experimentally observed trends.

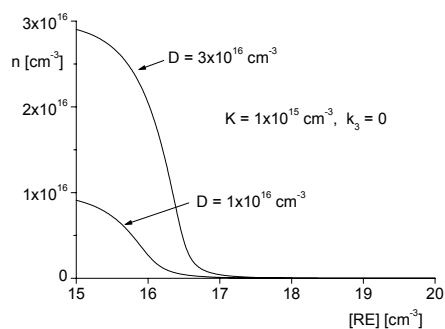


Fig. 1. Dependences of the carrier concentration on total amount of REE in the growth melt for two values of the univalent shallow donor concentration

This work was supported by the project # 102/06/0153 of the Grant Agency of the Czech Republic.

REFERENCE

1. Procházková O., Zavadil J., Žďánský K., Grym J.: Mater. Sci. Eng. 91, 407 (2002).

2P-45

PŘÍPRAVA SLOUČENIN TYPU $Al_{2-(x+y)}Y_xLn_yO_3$

MICHAL TŮMA, PETRA ŠULCOVÁ A MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
michal.tuma@upce.cz

Tato práce se zabývá hodnocením barevných vlastností sloučenin typu $Al_{2-(x+y)}Y_xLn_yO_3$, kde $x = 0; 0,2; 0,5; 0,7$ a $0,9$ ($x+y=1$) a $Ln = La, Ce, Nd, Pr, Tb, Sm, Ho, Dy, Gd, Eu$ a Er , které by jako chemicky odolné, termicky stabilní a ekologicky nezávadné sloučeniny bylo možné použít pro vybarvování zejména vysokoteplotních aplikací v glazurách.

Příprava pigmentů byla provedena klasickým suchým způsobem syntézy spočívajícím v homogenizaci směsi výchozích oxidů v třecí misce tloučkem a následně kalcinaci v elektrické peci při teplotě 1550 °C. Barevné vlastnosti pigmentů byly měřeny po aplikaci pigmentů do organického pojivového systému v plném tónu na spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA) v systému barevných souřadnic¹ CIE $L^*a^*b^*$ v oblasti vlnových délek viditelného světla (400–700 nm). Sytost S byla vypočítána podle: $S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$.

Barva většiny připravených pigmentů je nevýrazná, většinou má světlý hnědožlutý barevný odstín, jehož intenzita s klesajícím obsahem prvku lanthanoidu klesá. Pigment s obsahem Nd je fialový, s obsahem Er růžový a s obsahem prvků Pr a Tb má hnědý barevný odstín. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u pigmentu s obsahem Ce. Barva pigmentu je žlutooranžová a s klesajícím obsahem Ce přechází barevný odstín na jasnou světle žlutou barvu pigmentu $AlY_{0,9}Ce_{0,1}O_3$. Výjimkou je pouze pigment $AlCeO_3$, který je bílý.

Grantový projekt č. 104/04/1078 a 104/05/2081. Grantová agentura ČR.

LITERATURA

1. Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. Skriptum, Univerzita Pardubice 2000.

2P-46

SPECIAL GLASSES FOR IR APPLICATIONS

JIŘÍ ZAVADIL^a, JITKA PEDLÍKOVÁ^b, JÁN KALUŽNÝ^c, and DIMITRIJ LEŽAL^b

^a Institute of Radio Engineering and Electronics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Chaberska 57, 182 51 Praha 8-Kobylisy, ^b Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, LIM, 250 68 Řez u Prahy,

^c Department of Non-Metal Materials, Slovak University of Technology, Faculty of Materials Science and Technology, Paulinska 16, 917 24 Trnava, Slovakia
zavadil@ure.cas.cz

Chalcogenide and heavy metal oxide (HMO) glass sys-

tems exhibit smaller phonon energies and larger refraction indices than quartz, borosilicate or phosphate glasses and thus they are transparent up to the mid infra-red (IR) region. Consequently both base glass systems and those doped with rare-earth (RE) elements are promising materials for photonics and optoelectronics¹.

In this paper we review the preparation of chalcogenide and HMO glass systems and their characterisation by measuring optical and electrical properties. Specially designed quartz ampoule has been used to maintain the high chemical and physical purity because the concentration of impurities strongly influences the solubility of RE^{3+} ions in the host glass, optical and luminescence properties and the rise of clusters. Prepared glass systems have been characterised by absorption spectroscopy, low-temperature photoluminescence and by measurement of the direct electrical conductivity and complex electrical modulus.

The attention in this contribution is focused on sulphide, selenide and telluride multi-component glass systems that are transparent up to 16 μm in the infra-red. Particularly, telluride glasses on the base of Ge (Ge-Se, Ge-Se-Te) have been prepared by systematic replacement of Se by Te. Selected systems have been doped with Er and/or Pr and inner shell 4f-4f transitions of RE^{3+} ions have been investigated.

The influence of F $\rightarrow$ Cl substitution on electrical, optical and luminescence properties has been investigated in detail for the HMO glass system $(\text{TeO}_2)_{60}(\text{PbCl}_2)_{40-x}(\text{PbF}_2)_x$. The concentrations of the hydrogen related impurities were estimated from intensities of absorption band at 2.93 μm and assigned to OH^- groups. The increase of PbF_2 content was found to decrease the OH^- groups concentration, the optimum amount of F $\rightarrow$ Cl substitution being around 50 % (i.e. 20 mol.%). The increase of F $\rightarrow$ Cl substitution also leads to steady decrease of base glass luminescence.

The work has been supported by the Grant Agency of the Czech Republic, grant No. 104/05/0878.

REFERENCE

1. Ležal D., Pedlíková J., Zavdil J.: J. Optoelectronics Adv. Mater. 6, 133 (2004).

2P-47

REMOVAL OF THE TEMPLATE FROM THE AS-SYNTHESISED MESOSTRUCTURED SILICAS: CALCINATION AND EXTRACTION ROUTE

**DÁŠA HALAMOVÁ, MILAN BURČÁK,
and VLADIMÍR ZELENÁK***

*Department of Inorganic Chemistry, P.J. Šafárik University,
Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovakia
vladimir.zelenak@upjs.sk*

Mesoporous silicas (MS) prepared either by ionic¹ or amphiphilic PEO-PPO-PEO surfactants² attract a great interest as materials for a variety of possible applications e.g. in the fields of adsorption, catalysis or optics³⁻⁵. For many applications surface modification, i.e., grafting of functional groups onto the pore walls of the silica via silylation reactions

between the surface silanol groups (SiOH) and the grafting material. Therefore a high level of silanol concentrations may be desirable for postsynthesis functionalization of mesoporous wall structures.

To remove template from surfactant-templated mesoporous silicas, usually two methods are employed, solvent extraction and calcination. It was observed that the solvent-extracted mesoporous silicas contained a higher density of surface silanol groups than the calcined ones⁶. Our contribution deals with the comparison of solvent extraction and calcination methods used for the template-removal from mesoporous silicas of MCM and SBA type.

Ordered mesoporous silica materials of MCM (ref.¹) and SBA-type (ref.²) were synthesized using cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and triblock copolymer poly(ethyleneoxide)-poly(propyleneoxide)-poly(ethyleneoxide) (Pluronic F127) as structure directing agent. The prepared materials differed in the interactions between surfactant (S) and inorganic walls (I). For the MCM materials the strong S^+T^- interaction is characteristic, while for SBA materials weak S^+ClT^+ interactions are typical. The template removal from as-synthesized hexagonal (MCM-41) and cubic (MCM-48, SBA-16) materials was studied by extraction in Soxhlet apparatus, using EtOH/HCl mixture as solvent. The silica samples were collected after 2, 4, 6, 8, 10, 24, 48, 72 and 100 hrs of extraction. The amount of the template residue was determined by thermogravimetric analysis. The samples were characterized by XRD, SEM, IR and porosity measurements. Neither cationic, nor neutral triblock copolymer was completely removed by the extraction technique. The template was still embedded in the samples even after the extraction for 100 hrs. The highest portion of the template was removed for the SBA-16 sample, the lowest for MCM-48 sample. The different amount of the surfactant removal is explained by the accessibility of the pores and by the strength of the interaction between surfactant and pore walls. Moreover, for the SBA material the interpenetration of the copolymer into silica walls is supposed to be responsible for only partial surfactant removal. In addition, the template removal from the as-synthesized samples was studied by the non-isothermal kinetics. Activation energy (E_a), and kinetic pre-exponential factor ($\ln A$), have been calculated from the thermogravimetric data at heating rates of 4.5, 6 and 9 K min^{-1} by differential (Friedman's equation) and Integral (Flynn-Wall-Ozawa's equation) methods. The results are discussed with respect to dimensionality of the porous structure (2-D hexagonal, 3-D cubic) and the interactions between surfactants and mesoporous silica walls (S^+T^- or S^+ClT^+ , respectively).

The financial support from the 6. FP. Project No. 020133 (DeSANNs) and MVTS6 Project is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C.T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L.: J. Am. Chem. Soc. 114, 10834 (1992).
2. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D.: J. Am. Chem. Soc. 120, 6024 (1998).
3. Trong On D., Desplandiers-Giscard D., Dahunac C., Kaliaguine S.: Appl. Catal., A 222, 299 (2001).

4. Enomoto N., Kawasaki K., Yoshida M., Li X., Uehara M., Hojo J.: *Solid State Ionics* 151, 171 (2002).
5. Ogawa M.: *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* 3 129, (2002).
6. Zhao X. S., Lu G.Q., Whittaker A. K., Zhu H. Y.: *J. Phys. Chem., B* 101, 6525 (1997).

2P-48

PREPARATION OF NOVEL MAGNETIC SEMICONDUCTORS BASED ON VANADIUM-DOPED $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ CRYSTALS

MAREK ŽABČÍK^a, LUDVÍK BENEŠ^a, PETR LOŠTÁK^a, ČESTMÍR DRAŠAR^a, ZHENHUA ZHOU^b, and CTIRAD UHER^b

^a Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic,

^b Department of Physics, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA

Marek.Zabcik@upce.cz, cuher@umich.edu

In our previous paper¹, the single crystals of $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ were shown to belong to a new class of materials designated in the literature as diluted magnetic semiconductors (DMS). It was found that a small content of vanadium in the Sb_2Te_3 crystals gives rise to ferromagnetic behavior at low temperatures; the Curie temperature T_C increases with the vanadium content and reaches approximately 23 K for $\text{Sb}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_3$. A significant feature of this DMS is distinct anisotropy of magnetic properties which is related to the layered structure of tetradymite – type crystals (space group D_{3d}^5).

It is well known that the Curie temperature depends on carrier concentration for most of DMS. The aim of this paper is to investigate the influence of carrier concentration on T_C in vanadium-doped $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3$. Since the progressive substi-

tution of Sb atoms by Bi atoms in the crystal lattice of Sb_2Te_3 , i.e. creation of solid solutions $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3$, results in a pronounced decrease in the concentration of holes², we have prepared quaternary crystals $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_{2-y}\text{V}_y\text{Te}_3$ with successively increasing x.

First, we have prepared polycrystalline materials of composition $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_3$ and $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_{1.98}\text{V}_{0.02}\text{Te}_3$ for x = 1, 0.75, 0.5, 0.25 and 0 with a view to explore the solubility of vanadium in the solid solutions. X-ray measurements carried out on the samples of $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_3$ for x = 0.5, 0.25 and 0 show diffraction peaks of a minor phase of composition $\text{V}_{1.04}\text{Te}_2$. However for y = 0.02, there is no evidence of any secondary phase. Therefore, we have focused on single crystals of composition $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_{1.98}\text{V}_{0.02}\text{Te}_3$.

Single crystals were grown by a modified Bridgman method from elements of 5N purity. The samples were characterized by measurements of the temperature dependence of the electrical resistivity, Hall coefficient, and magnetic susceptibility in the temperature range of 2–300 K. In addition, we also measured magnetization curves.

It was found that all samples under investigation become ferromagnetic at low temperatures. The highest Curie temperature of $T_C = 17.0$ K is obtained on $\text{Sb}_{1.98}\text{V}_{0.02}\text{Te}_3$. With the increasing content of Bi, the Curie temperature gradually decreases and for $\text{Bi}_{1.98}\text{V}_{0.02}\text{Te}_3$ we measure $T_C = 1.9$ K. In other words, T_C diminishes with decreasing free carrier concentration.

This research was supported by Ministry of Education of Czech Republic under the project No. MSM 0021627501 and the NSF grant INT 0201114.

REFERENCES

1. Dyck J. S., Hájek P., Lošťák P., Uher C.: *Phys. Rev., B* 65, 115212 (2002).
2. Stordeur M., Stölzer M., Sobotta H., Riede V.: *Phys. Stat. Solidi (b)* 150, 165 (1988).