

температура термической диссоциации значительно выше температуры кипения лигандов. Этот факт можно объяснить, с одной стороны, различием в основности органических лигандов, предполагающим более сильное координационное взаимодействие в случае таких высокоосновных соединений, как Mg, BA, тр-BA и ПП, с другой — включение в координационную сферу комплекса иона BF_4^- также, несомненно, способствует термической стабилизации соединений.

РЕЗЮМЕ. Препаративним шляхом синтезовано комплексні тетрафторборати цинку (II) та кадмію (II) з азотвмісними органічними основами. Встановлено склад одержаних сполук. ІЧ-спектроскопічним методом визначено центри координації органічних лігандів та стан BF_4^- в синтезованих комплексах. Визначено закономірність у зміні складу та термічних властивостей синтезованих сполук в залежності від електрондонорної здібності органічних лігандів.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

УДК 546:831.643:72.54-36

А. Н. Макаренко, Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус, Б. С. Хоменко

ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ZrO_2 ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—FeOON—Y}(\text{OH})_3$

Методами ИК-спектроскопии, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов изучен процесс формирования частично стабилизированного ZrO_2 при термообработке системы $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—FeOON—Y}(\text{OH})_3$ и соотношении, отвечающем формуле $0.97\text{ZrO}_2\cdot 0.015\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0.015\text{Y}_2\text{O}_3$, в зависимости от условий осаждения гидроксидов — совместного и последовательного. Показано, что гидроксид железа способствует процессам дегидратации указанной системы гидроксидов и кристаллизации частично стабилизированного ZrO_2 . Температура кристаллизации образцов $0.97\text{ZrO}_2\cdot 0.015\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0.015\text{Y}_2\text{O}_3$ на 150° ниже, чем для образцов $0.97\text{ZrO}_2\cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$. Отмечено, что степень стабилизации высокотемпературных (кубической и тетрагональных) модификаций ZrO_2 выше для образцов, полученных методом совместного осаждения гидроксидов, и не меняется в исследуемом промежутке времени (0.5 года).

В качестве стабилизирующей добавки высокотемпературных метастабильных кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония чаще всего используется оксид иттрия [1—4]. Однако возрастающий дефицит и дороговизна Y_2O_3 обуславливают поиск альтернативных стабилизаторов. Известно [5], что оксид железа при определенных условиях образует твердый раствор с диоксидом циркония и при этом способствует значительному снижению температуры спекания керамики [6]. Поэтому в последнее время заметен интерес исследователей к стабилизации ZrO_2 комплексной добавкой $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ [6—8].

В связи с этим в продолжение наших исследований [9, 10] целью данной работы является

SUMMARY. The tetrafluoroborate complexes of zinc (II) and cadmium (II) with nitrogen organic basis have been synthesised. The stoichiometry of this compounds have been found. The centres of the coordination of organic ligands and the character of BF_4^- have been found by IR spectroscopy. The dependence of the stoichiometry and the thermal properties of this complexes on the basicity of the organic ligands has been determined.

1. Чеботарев А. Н., Шестакова М. В. // Дсп. в ГНТБ Украины. -1998. -№ 210-Ук 98.
2. Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Щербаклова Т. М. и др. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 2. -С. 272—275.
3. Bhattacharya G. C., Amitava Chatterji // Ind. J. Chem. -1977. -15, № 2.-P. 135—137.
4. Amitava Chatterji // J. Ind. Chem. Soc. -1979. -LVI, № 5. -P. 529—527.
5. Пирсон Р. // Успехи химии. -1971. -11, № 7. -С. 1259—1282.
6. Рысь И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений.-М.: Госхимиздат, 1956.
7. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Шейнкер В. Н. // Координац. химия. -1980. -6, № 1.-С.3—26.
8. Khorunov V. F., Sabadash O. M., Chebotarev A. N., Shestakova M. V. // Lectures and Posters of the 5th International Conference "Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding", Aachen.-1998.-С. 200—201.
9. Шестаков Я. Теория термического анализа. -М.: Мир, 1987.

Поступила 11.12.98

изучение процесса формирования частично стабилизированного диоксида циркония при термообработке системы $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—FeOON—Y}(\text{OH})_3$ в зависимости от условий осаждения гидроксидов. Исследование этой системы гидроксидов в литературе практически отсутствует и представляет научный интерес.

В качестве исходных реагентов были выбраны концентрированные растворы ZrOCl_2 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Гидроксиды осаждали концентрированным водным раствором аммиака тремя способами: одностадийное совместное — ІСОГ; двухстадийное последовательное (на совместно осажденные $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и FeOON осаждали $\text{Y}(\text{OH})_3$) — 2ПОГ; трехстадийное после-

довательное (на осажденный $ZrO(OH)_2$ осаждали $FeOOH$, а затем $Y(OH)_3$ — ЗПОГ при соотношениях компонентов, отвечающих формуле $0.97ZrO_2 \cdot 0.015Fe_2O_3 \cdot 0.015Y_2O_3$. От маточного раствора осадки отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl^{-1} и NO_3^{-1} и сушили при температуре 288 К в течение 40 ч. Обжиг проводили в камерной печи при температуре 620—1570 К 2 ч.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе "Q-1000" фирмы МОМ в условиях динамического режима при скорости нагревания 10 град/мин. Погрешность в определении температуры — 1 %. ИК-спектры снимали на спектрометре "Specord-M80" в области 400—4000 cm^{-1} . Образцы для исследования готовили в виде таблеток с бромидом калия. Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр "ДРОН-3М" с монохроматизированным излучением $CuK_{\alpha} = 0.154$ нм. Количественное содержание кубической (С), тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз определяли в соответствии с уравнениями, описанными в работе [11].

Исследовали образцы свежесоажденные, све-жепрокаленные и постаревшие в течение 0.5 года в воздушной атмосфере при комнатной температуре.

Результаты дифференциально-термического анализа воздушно-сухих осадков системы гидроксидов циркония, железа и иттрия в зависимости от способа осаждения приведены в табл. 1, а зависимости потери массы, рассчитанные из ТГ-кривых — на рис. 1.

Потери массы соответствующих образцов характеризуются двумя для 1СОГ, 2ПОГ и тремя для 3ПОГ максимумами скоростей процесса (ДТГ). Первые максимумы соответствуют эндоэффектам (ДТА) и связаны с потерей воды (в виде молекул H_2O и OH -групп) [7, 12]. Максимумы

Т а б л и ц а 1

Результаты дифференциально-термического анализа воздушно-сухих осадков системы гидроксидов циркония, железа и иттрия в зависимости от способов осаждения

Термо-эффекты	Температура термоэффектов по ДТА, К			Температура максимумов скорости потери массы по ДТГ, К		
	1СОГ	2ПОГ	3ПОГ	1СОГ	2ПОГ	3ПОГ
Эндо-	415	413	415	400	399	400
Экзо-	714	706	647, 712	710	702	641, 700

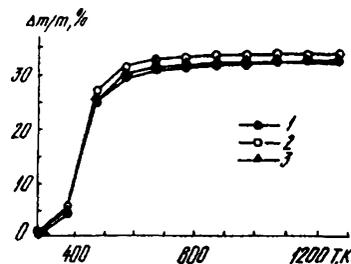


Рис. 1. Зависимость потери массы при термоллизе осадков системы гидроксидов циркония, железа и иттрия от способа их осаждения: 1 — 1СОГ; 2 — 2ПОГ; 3 — 3ПОГ.

(ДТГ) при температурах 710, 702 и 700 К для 1СОГ, 2ПОГ и 3ПОГ отвечают температурам экзoeffектов (ДТА), обусловленных кристаллизацией диоксида циркония с кубической кристаллической решеткой типа CaF_2 [10]. Максимум при температуре 641 К (ДТГ) для 3ПОГ отвечает температуре экзoeffекта (ДТА), обусловленного кристаллизацией $\alpha-Fe_2O_3$. Частичное замещение ионов Y^{3+} на ионы Fe^{3+} способствует процессам дегидратации гидроксидов в этой системе, о чем свидетельствует значительное снижение температуры эндоэффектов и содержания воды в воздушно-сухих осадках (рис. 1) для гидроксидного образца состава $0.97ZrO_2 \cdot 0.015Fe_2O_3 \cdot 0.015Y_2O_3$ по сравнению с $0.97ZrO_2 \cdot 0.03Y_2O_3$. Для первого образца из выше указанных, полученного в условиях 1СОГ и 2ПОГ, общее содержание воды составляет 33 и 34 % (мас.) (рис. 1), а для второго, полученного в аналогичных условиях, — 57 и 50 % (мас.) соответственно [10].

Частоты колебаний ИК-спектров индивидуальных гидроксидов и их системы при различных способах осаждения представлены в табл. 2. Отсутствие полос поглощения в области 600—1550 cm^{-1} на ИК-спектрах прокаленных при температуре 670 К образцов, имеющих на ИК-спектрах непрокаленных образцов, позволяет отнести указанные полосы к деформационным колебаниям $M-O-H$. Полосы в интервале 1620—1635 cm^{-1} отвечают деформационным колебаниям молекул воды [13, 14]. Полосы в интервале 450—460 и 3340—3440 cm^{-1} вызваны валентными колебаниями $M-O$ - и OH -групп соответственно. Сдвиг полос поглощения, характерных для валентных колебаний изолированных OH -групп (3500—3700 cm^{-1}) в область более низких частот (2500—3500 cm^{-1}) указывает на значительную водородную связь как в индивидуальных гидроксидах циркония, железа и иттрия, так и в их системе [10, 13, 14]. Причем для гидроксида железа (III)

Таблица 2

Частоты колебаний (см^{-1}) ИК-спектров индивидуальных гидроксидов циркония, железа и иттрия и их системы в зависимости от условий синтеза

$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	$\text{Y}(\text{OH})_3$	FeOOH	Система $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—FeOOH—Y}(\text{OH})_3$					
			1СОГ		2ПОГ		3ПОГ	
			288К	670К	288К	670К	288К	670К
	340(86)							
470(100)	425(69)	450(41)	450(39)	460(100)	450(45)	470(100)	460(55)	460(100)
		580пл		580пл				570пл
	645(74)	670пл	640пл		620пл		600пл	
835(3)	830(5)		840пл		840пл		840пл	
1050(3)	1050(5)				1050пл			
1080(3)	1080(4)				1085пл			
1350(49)	1370(100)		1360(35)		1355(45)		1350(30)	
		1450(100)						
1570(60)	1520(87)		1570(51)		1570(63)		1570(46)	
1630(53)	1635(50)	1620(38)	1630(53)	1620(52)	1625(63)	1620(30)	1630(49)	1620(40)
3430(94)	3470(86)	3380(83)	3440(100)	3370(68)	3420(100)	3340(28)	3425(100)	3350(49)

Примечание. Цифры в скобках — относительная интенсивность полос поглощения, пл — плечо; 288 и 670 К — температура обработки.

характерна более сильная водородная связь, чем для гидроксидов циркония и иттрия. На это указывает более низкое значение частоты валентного колебания OH -групп FeOOH (3380 см^{-1}) в сравнении с таковой $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (3430 см^{-1}) и $\text{Y}(\text{OH})_3$ (3470 см^{-1}). Поэтому в системе этих гидроксидов проявляется сильное влияние FeOOH на ускорение процесса дегидратации.

Из анализа результатов, приведенных в табл. 1, 2 и рис. 1, в зависимости от способа осаждения гидроксидов следует, что старение в системе $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—FeOOH—Y}(\text{OH})_3$ идет по механизму взаимного влияния всех компонентов на процесс дегидратации и кристаллизации [15]. Это влияние зависит от степени контакта между гидроксидами. Так, вследствие тесного контакта между гидроксидами в условиях 1СОГ дегидратирующее влияние FeOOH ослабляется взаимным влиянием более термически устойчивых $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$, уменьшающимся в условиях 3ПОГ. Скорости процесса дегидратации и количества воды в осадках 1СОГ и 3ПОГ практически одинаковы (ДТГ и рис 1). Из трех исследуемых вариантов осаждения при 2ПОГ реализуются условия, при которых затрудняется процесс дегидратации в данной системе. Об этом свидетельствуют наличие мостиковой связи и большее содержание воды в осадках (по сравнению с 1СОГ и 3ПОГ) (табл. 2 и рис. 1).

ИК-спектры 1СОГ, 2ПОГ и 3ПОГ практически идентичны, различаются лишь наличием в спектрах 2ПОГ полос поглощения $1050, 1085 \text{ см}^{-1}$, указывающих на мостиковую связь. По сравнению со спектрами индивидуальных гидроксидов, они характеризуются смещением полос валентных колебаний M—O в область более низких частот, а также различной относительной пиковой интенсивностью частот колебаний, что свидетельствует об образовании осадка более сложного состава, чем смеси индивидуальных гидроксидов.

Результаты качественного РФА представлены в табл. 3, из которой видно, что образцы, отвечающие составу $0.97\text{ZrO}_2\text{—}0.015\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—}0.015\text{Y}_2\text{O}_3$, независимо от варианта осаждения гидроксидов кристаллизуются при температуре 620 К в кубической кристаллической решетке типа CaF_2 , что на 150° ниже температуры кристаллизации образца $0.97\text{ZrO}_2\text{—}0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ [9, 10]. С дальнейшим повышением температуры происходит тетрагональная деформация C -решетки (расщепление дифракционных отражений 200 и 311) и появление M -фазы. На дифрактограммах для образцов 1СОГ и 3ПОГ фиксируется присутствие трех фаз C+T+M в интервале температур $870\text{—}1570 \text{ К}$, а для 2ПОГ — $1070\text{—}1570 \text{ К}$. Такое различие в температуре появления M -фазы мы связываем с большей обводненностью осадков 2ПОГ (табл. 2, рис 1), способствующей получению

Таблица 3

Зависимость фазового состава свежепрокаленного образца $0.97ZrO_2 \cdot 0.015Fe_2O_3 \cdot 0.015Y_2O_3$ от способа осаждения и температуры термообработки

T, K	Фазовый состав		
	1СОГ	2ПОГ	3ПОГ
620	С	С	С
670	С	С	С
770	С	С	С _{деф}
870	С+Т+М	С _{деф}	С+Т+М
970	С+Т+М	С+Т	С+Т+М
1070	С+Т+М	С+Т+М	С+Т+М
1170	С+Т+М	С+Т+М	С+Т+М
1270	С+Т+М	С+Т+М	С+Т+М
1370	С+Т+М	С+Т+М	С+Т+М
1470	С+Т+М	С+Т+М	С+Т+М
1570	С+Т+М	С+Т+М	С+Т+М

более дисперсных кристаллитов [10, 16]. Очевидно, что при прокаливании последних в интервале температур 770—1070 К критический размер частиц (размер, выше которого появляется М-фаза) [17—19] достигается при более высокой температуре.

Зависимость количества М-фазы ZrO_2 (C_M) свежепрокаленных образцов от условий осаждения гидроксидов и температуры их прокаливания приведена на рис. 2. Из него видно, что для образцов 1СОГ и 3ПОГ в интервале температур 870—1170 К зависимость $C_M—T$ проходит через максимум. Сначала (в интервале 870—970 К для 1СОГ и 870—1070 К для 3ПОГ) идет превращение $C \rightarrow T \rightarrow M-ZrO_2$, а затем $M \rightarrow T \rightarrow C-ZrO_2$. При температурах выше 1170 К резко возрастают превращения типа $C \rightarrow T \rightarrow M-ZrO_2$ для всех исследуемых

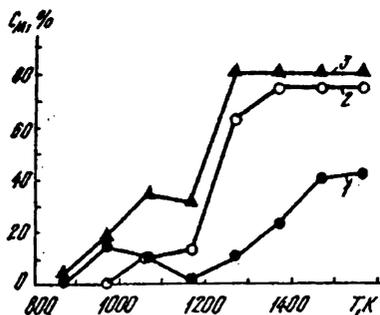


Рис. 2. Зависимость содержания моноклинной модификации свежепрокаленных образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.015Fe_2O_3 \cdot 0.015Y_2O_3$ от условий осаждения гидроксидов и режима термообработки: 1 — 1СОГ; 2 — 2ПОГ; 3 — 3ПОГ.

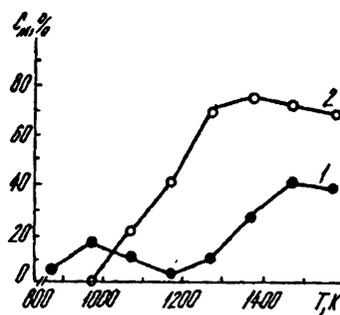
Рис. 3. Зависимость содержания моноклинной модификации образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.015Fe_2O_3 \cdot 0.015Y_2O_3$ от условий осаждения гидроксидов и режима термообработки после хранения в течение 0.5 года: 1 — 1СОГ; 2 — 2ПОГ.

вариантов осаждения гидроксидов, что связано с интенсивным увеличением размеров частиц вследствие процесса рекристаллизации [9]. Степень стабилизации высокотемпературных С- и Т-фаз ZrO_2 увеличивается в ряду 3ПОГ—2ПОГ—1СОГ.

На рис. 3 представлена зависимость $C_M—T$ образцов 1СОГ и 2ПОГ после старения на воздухе в течение 0.5 года. Результаты полного фазового анализа (количество С, Т и М фаз) последних представлены в табл. 4. Указанная зависимость для образцов 1СОГ (рис. 3, кривая 1) практически аналогична таковой для свежепрокаленных образцов (рис. 2, кривая 1) и отличается лишь тем, что в образцах, прокаленных при температуре выше 1470 К, при хранении идет превращение типа $M \rightarrow T \rightarrow C-ZrO_2$ (рис. 2, 3, табл. 4). Количество М-фазы в образцах 1СОГ, прокаленных в интервале температур 870—1470 К, со временем практически не меняется. В процессе хранения образцов 2ПОГ, прокаленных в интервале температур 970—1320 К, идет превращение типа $C \rightarrow T \rightarrow M-ZrO_2$ и $M \rightarrow T \rightarrow C-ZrO_2$ — при температуре выше указанной.

Анализируя результаты рис. 2, 3 и табл. 4, а также учитывая выводы авторов [9] об ограничении роста зерен частично стабилизированного диоксида циркония кубической модификацией ZrO_2 , экстремальный характер кривых $C_M—T$ для 1СОГ и 3ПОГ при 870—1170 К (рис. 2, кривые 1, 3) мы связываем с перераспределением фаз в этом интервале температур, обуславливающих изменение дисперсности и, следовательно, тип полиморфного превращения. Параметры a и c кристаллической решетки тетрагональной фазы ZrO_2 для образцов 1СОГ и 2ПОГ практически не меняются.

Учитывая различия полиморфных превращений при термообработке систем гидроксидов



Таблиця 4

Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки тетрагональной фазы постаревшего образца (0.5 года) от способа осаждения и температуры термообработки

T, K	Кубическая C _T , %	Тетрагональная и ее параметры				Моноклинная C _M , %
		C _T , %	a, Å	c, Å	c/a	
0.97ZrO ₂ -0.015Fe ₂ O ₃ -0.015Y ₂ O ₃ , 1COГ						
770	22.6	77.4	4.518	4.551	1.007	—
870	18.9	76.6	4.514	4.554	1.009	4.5
970	14.1	70.5	4.514	4.554	1.009	15.4
1070	22.7	67.6	4.514	4.551	1.008	9.7
1170	—	97.1	4.514	4.551	1.008	2.9
1270	—	90.5	4.514	4.553	1.009	9.5
1370	—	73.2	4.517	4.552	1.008	26.8
1470	—	59.3	4.516	4.554	1.008	40.7
1570	8.6	53.6	4.516	4.554	1.008	37.8
0.97ZrO ₂ -0.015Fe ₂ O ₃ -0.015Y ₂ O ₃ , 2ПОГ						
770	13.3	86.7	4.515	4.546	1.007	—
870	13.3	86.7	4.496	4.548	1.007	—
970	15.3	84.7	4.514	4.549	1.008	—
1070	12.7	66.5	4.513	4.549	1.008	20.8
1170	11.4	47.9	4.514	4.551	1.008	40.7
1270	8.6	21.8	4.514	4.552	1.008	69.6
1370	6.4	18.4	4.511	4.557	1.010	75.2
1470	9.1	19.0	4.512	4.552	1.009	71.9
1570	9.2	22.4	4.515	4.552	1.008	68.4

Примечание. Погрешность определения параметров кристаллической решетки тетрагональной фазы 0,005 Å.

дов ZrO(OH)₂—FeOOH—Y(OH)₃ (рис. 2, 3) и ZrO(OH)₂—Y(OH)₃ в зависимости от условий осаждения гидроксидов и количества Y₂O₃ [9, 10], с большой вероятностью можно предположить, что, изменяя соотношение Fe₂O₃: Y₂O₃, можно повысить степень стабилизации ZrO₂ и его стабильность во времени.

РЕЗЮМЕ. Методами ІЧ-спектроскопії, диференційно-термічного і рентгенофазового аналізу вивчено процес формування частково стабілізованого ZrO₂ при термообробці системи ZrO(OH)₂—FeOOH—Y(OH)₃ і співвідношенні, що відповідає формулі 0.97ZrO₂-0.015Fe₂O₃-0.015Y₂O₃, в залежності від умов осаження гідроксидів — сумісного і послідовного. Показано, що гідроксид заліза сприяє процесам дегідратації вказаної системи гідроксидів і кристалізації частково стабілізованого ZrO₂. Температура кристалізації зразків 0.97ZrO₂-0.015Fe₂O₃-0.015Y₂O₃ на 150 ° нижче, ніж для зразків 0.97ZrO₂-0.03Y₂O₃. Відзначено, що ступінь стабілізації високотемпературних (кубічної і тетрагональної) модифікацій ZrO₂ вище для зразків, отриманих методом сумісного осаження гідроксидів, і не змінюється в досліджуваному проміжку часу (0.5 року).

SUMMARY. The process of the formation of partially stabilised ZrO₂, produced by thermal treatment of the system

ZrO(OH)₂—FeOOH—Y(OH)₃ with the ratio of oxides corresponded to the formula 0.97ZrO₂-0.015Fe₂O₃-0.015Y₂O₃, has been studied by the methods of IR-spectroscopy, differential-thermal and X-ray diffraction analysis, as a function of precipitation conditions of the hydroxides (co-precipitation and sequential precipitation). Iron hydroxide was shown to facilitate the dehydration of the above system of hydroxides, and crystallization of the samples ZrO₂. The stabilization degree of high-temperature modification of ZrO₂ (cubic and tetragonal) was notified to be higher one in the case of the samples processing using the method of co-precipitation of hydroxides, and stable within the researched time interval (half year).

1. Heathcote R. // Brit. Ceram. Proc. -1991. -№ 47. -P.37—44.
2. Newland B.G. Techn. Ceram.: Proc. Final Contractors Meet. Res. Area Techn. Ceram., Brussels, 9-11 Dec., 1986. - London; New York. -1988. -P.145—152.
3. Chen M., De Portu G., Giachello A., Martinengo P.C. // Brit. Ceram. Proc. -1986. -№ 37. -P.141—147.
4. Аксельрод Р.Е., Вольфсон Р.Е., Чуднова Н.М. и др. // Огнеупоры. -1990. -№ 9. -С. 8—12.
5. Тетерин Г.А., Менчук Е.М., Егоров Ф.К. и др. // Укр. хім. журн. -1986. -52, -№ 7. -С. 696—700.
6. Пейчев В.Г., Плинер С.Ю., Добижжа А.А. // Стекло и керамика. -1991. -№ 3. -С. 26.
7. Berry F.J., Loretto M.H., Smith M.R. // J. Solid. State Chem. -1989. -83, -№ 1. -P. 91—99.
8. Заявка Японии № 60-42276.
9. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко А.Н., Хоменко Б.С. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. -1997. -33, № 1. -С.52—55.

10. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко А.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. -1997. -33, № 12. -С.1469—1474.
11. Чусовитина Т.В., Торопов Ю.С., Третникова М.Г. // Огнеупоры. -1991. -№ 6. -С.14—16.
12. Tagawa Hiroaki, Mizusaki Junichino, Narita Hidekazu, Tabeuchi Heidenori. // Thermochim. Acta. -1990. -163. -Р. 303—312.
13. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
14. Юхневич Т. В. // Успехи химии. -1963. -32, № 11. -С. 1397—1423.
15. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. -К.: Наук. думка, 1972.
16. Панова Г. И., Савченко Е. П., Рощина Е. В., Глушкова В. Б. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 1. -С.100—105.
17. Lange F.F. // J. Amer. Ceram. Soc. -1986. -69, № 3. P.240—242.
18. Петрунин В.Ф., Ермолаев А.Г., Бурханов А.В. и др. // Порошковая металлургия. -1989. -№ 3. -С. 46—49.
19. Лихоманова Н. А., Торопов Ю. С., Третникова М. Г. // Огнеупоры. -1990. -№ 5. -С.10—14.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 15.12.98

УДК 546.175*817:546.831.4-31

С. М. Малеваный, Э. В. Панов

РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИНИТРАТА ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЕ НИТРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ СВИНЦА

Изучено взаимодействие оксинитрата циркония с нитратом свинца в среде расплавленных нитратов калия и натрия. Установлено образование тетрагонального метацирконата свинца. Высокая скорость образования $PbZrO_3$ определяется присутствием высокореакционного промежуточного соединения циркония $M[ZrO_{3/2}(NO_3)_2]$. Механизм взаимодействия определяется кислотно-основными процессами ионов циркония и свинца. Максимальная скорость образования метацирконата наблюдается в узком температурном интервале, когда цирконий и свинец находятся в реакционно-активных формах.

О получении оксидов металлов при взаимодействии соответствующей соли и нитрата щелочного металла известно довольно давно. Так, еще в 1924 году Шринер получал оксид палладия взаимодействием $PdCl_2$ и $NaNO_3$ при 500 °С [1]. В это же время (1930) Люкс сформулировал концепцию кислотно-основных свойств расплавленных солей как обмен ионами оксида [2]:



Шкала $p(O^{2-})$ показывает кислотно-основное поведение таких пар. Нитрат-ионы занимают промежуточное положение между менее основными сульфат-ионами и значительно более основными карбонат-ионами. Это свойство может быть использовано для осаждения оксидов металлов в присутствии жидкой фазы ионного расплава.

В этом отношении наиболее удобны расплавы нитратов и нитритов. Они имеют низкие температуры плавления и плохо растворяют продукты осаждения, что в отличие от расплавов карбонатов не ведет к установлению динамического равновесия и загрязнению продукта реакции катионами расплава-растворителя [3].

В конце 60-х годов началось систематическое изучение поведения солей металлов в расплавах нитратов и нитритов [4]. Позже Дюранд заметил особые физико-химические свойства порошков,

полученных из расплавов, и исследовал их возможное применение. Интерес вызвало то, что частицы синтезированных в расплаве порошков оксидов высокодисперсны, близки по размерам, осаждаются в виде мягких ассоциатов и удобны для получения керамики и катализаторов [5—7].

Керамические материалы на основе цирконата свинца, широко используемые в пьезоустройствах, получают обычно из оксидов керамическим способом [8]. Недостатками этого способа являются нарушения стехиометрии из-за неполной гомогенизации продукта и испарения оксида свинца при высоких температурах синтеза и длительных выдержках. Частицы порошка цирконата свинца, полученного твердофазным синтезом, неоднородны по размеру и представляют собой прочные кристаллические агломераты.

Для устранения этих недостатков перспективно исследовать синтез в присутствии жидкой фазы ионного расплава, что должно способствовать получению близких по размерам частиц в виде мягких ассоциатов, снизить температуру синтеза на 400—450 °С, сократить его продолжительность, в сравнении с твердофазным синтезом, т. е. значительно уменьшить потери оксида свинца.

Нами рассмотрено взаимодействие оксинитрата циркония с нитратным расплавом, содержащим нитрат свинца. Использование нитрата