

Таблиця 3

Інтенсивності  $d-d$  переходів для комплексів  $[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2(\text{py}))_3]^{n+}$  і  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})(\text{py})_3]^{n+}$

$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})(\text{py})_3]^{n+}$			$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2(\text{py}))_3]^{n+}$		
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\Pi_{\text{експ}}$	$\Pi_f(\text{Cr})$	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\Pi_{\text{експ}}$	$\Pi_{\text{рач}}$
622	1.768	0.589	630	3.908	1.178
—	—	—	659	0.504	—
678	0.870	0.290	676	1.930	0.580
707	0.768	0.026	705.5	1.756	0.052
722	0.125	0.042	731	0.617	0.084
738	0.066	0.022	747	0.101	0.044

\* R = CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

карбоксілатних комплексів типу Cr<sub>2</sub>Fe в количествах, помітно більших, ніж статистично очікувані. Підтверджено також утворення гетероядерних комплексів типу Fe<sub>2</sub>Mn. Показано, що при гетерозаміненні значно збільшується ймовірність  $d-d$  переходів в трьохядерному каркасі Cr<sub>2</sub>FeO<sub>13</sub>N<sub>3</sub> і ускладнюються процеси переносу електрона з утворенням Fe (II) із Fe (III) в комплексах типу Cr<sub>2</sub>Fe або Fe<sub>2</sub>Mn.

Автори виражають признательність проф. Р. Д. Кэннону і проф. М. Хайнсу за стимулюючі дискусії.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано гомо- та гетероядерні  $\mu_3$ -оксидовані карбоксілатні комплекси 3d-металів загальної формули  $[\text{M}_2\text{M}^*\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{py})_3]^{n+}$ , де M, M\* = Fe, Cr, Mn; R = CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; py = піридин; n = 0, 1. Експериментально визначено умови отримання інформативних мас і вказаних комплексів та границі застосування методу. Методом циклічної вольтамперометрії на платиновому ультрамікро-електроді в розчинах ацетонітрилу або дихлорметану досліджено окисно-відновні властивості комплексів. Електронні спектри комплексів

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

Поступила 01.09.99

УДК 541.49:546.273\*6:(546.47+546.819)

А. Н. Чеботарев, М. В. Шестакова, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш, Т. М. Щербакова

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ ЦИНКА (II) И КАДМИЯ (II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Синтезированы комплексные тетрафторбораты цинка (II) и кадмия (II) с азотсодержащими органическими основаниями. Определен состав полученных соединений. ИК-спектроскопическим методом определены центры координации органических лигандов и состояние  $\text{BF}_4^-$  в синтезированных комплексах. Выявлена закономерность в изменении состава и термических свойств синтезированных комплексов в зависимости от электроннодонорной способности органических лигандов.

© А. Н. Чеботарев, М. В. Шестакова, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш, Т. М. Щербакова, 2000

сів вивчені в області  $d-d$  переходів. Показано значну неадитивність зміни спектральних властивостей та електрохімічних характеристик цих комплексів при гетерозаміненні.

**SUMMARY.** Homo- or mixed-metal  $\mu_3$ -oxocentred 3d-metal carboxylate complexes of the general formula  $[\text{M}_2\text{M}^*\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{py})_3]^{n+}$ , where M, M\* = Fe, Cr, Mn; R = CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; py = pyridine; n = 0 or 1, have been synthesised. The experimental conditions required to obtain informative fast-atom bombardment (FAB) mass-spectra of the complexes have been determined. The  $d-d$  electron absorption spectra of the complexes have been studied, and their redox chemistry has been investigated using the cyclic voltammetry on Pt microelectrode in acetonitrile or dichloromethane solutions. A remarkable non-additivity has been found both in  $d-d$  spectra and in electrochemical behaviour of heterosubstituted complexes.

1. Cannon R. D., White R. P. // Progress in inorganic chemistry. -1988. -36. -P. 195—365.
2. Коцурба В. А., Чихичин Д. Г., Камалов Г. Л. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -35, № 3. -С. 183—189.
3. Heald S. M., Stearn E. A., Bunker B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1979. -101. -P. 67—68.
4. Davis C. M., Royer A. C., Vincent J. B. // Inorg. Chem. -1997. -36. -P. 5361—5366.
5. Якубов Х. М., Насонова Т. А., Зеленцов В. В. // Журн. неорган. химии. -1986. -31, № 11. -С. 2857—2864.
6. Vincent J. B. // Inorg. Chem. -1994. -33. -P. 5604—5606.
7. Гэрбэлзу Н. В., Бацанов А. С., Тимко Г. А. и др. // Докл. АН СССР. -1987. -293, № 2. -С. 364—367.
8. Uemura, A., Spencer G., Wilkinson G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1973. -P. 2565—2571.
9. Johnson M. K., Powell D. B., Cannon R. D. // Spectrochim. Acta. -1981. -37A. -P. 995—1005.
10. Coetsee J. F. / Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities. -1983.
11. Dietrich M., Heinze J. // J. Amer. Chem. Soc. -1990. -112. -P. 5142—5145.
12. Belmore K., Madison X. J., Harton A., Vincent J. B. // Spectrochim. Acta. -1994. -50A. -P. 2365—2370.
13. Zoski C. G., Bond A. M., Allinson E. T., Oldham K. B. // Anal. Chem. -1990. -62. -P. 37—45.
14. Maletin Yu. A., Strizhakova N. G., Kozachkov S. G., Cannon R. D. // J. Electroanal. Chem. -1995. -398. -P. 129—134.
15. Sato T., Ambe F., Endo K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -118. -P. 3450—3458.
16. Спатарь Ф. А., Мершакре В. М., Зубарева В. Е. и др. // Координац. химия. -1996. -22. -№ 3. -С. 188—193.
17. Blake A. B., Yavari A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1982. -P. 1247—1249.

Как свидетельствует анализ литературных данных [1], несмотря на относительно большое число работ, касающихся синтеза, строения и свойств комплексных тетрафторборатов, информация о подобных соединениях остается весьма противоречивой и разрозненной.

Настоящая работа выполнена в продолжение ранее начатых исследований [2] и посвящена изучению состава и строения, а также механизма термолита комплексных тетрафторборатов Zn (II) и Cd (II) со следующими органическими основаниями: бензотриазол (БТА,  $pK_a$  1.61,  $T_{кип}$  201—204 °С), 8-оксихинолин (8-Ох,  $pK_a$  4.91,  $T_{кип}$  266 °С), бензимидазол (БИА,  $pK_a$  5.5,  $T_{кип}$  360 °С), морфолин (Мг,  $pK_a$  8.33,  $T_{кип}$  128—130 °С), бензиламин (БА,  $pK_a$  9.33,  $T_{кип}$  184.5 °С), трет-бутиламин (тр-БА,  $pK_a$  10.78,  $T_{кип}$  97—98 °С), пиперидин (ПП,  $pK_a$  11.2,  $T_{кип}$  106 °С). В литературе отсутствуют сведения о тетрафторборатах этих металлов с приведенными лигандами, за исключением данных о тетрафторборатных комплексах Zn с морфолином, которые стали предметом изучения авторов [3, 4]. В этих работах приведены результаты синтеза, определения состава и термодинамических параметров соединений  $Zn(BF_4)_2 \cdot Mг$  и  $Zn(BF_4)_2 \cdot 2Mг$ .

Комплексные соединения синтезировали, растворяя карбонат металла в тетрафторборной кислоте в стехиометрических количествах с последующим добавлением исходного органического основания в соотношения металл: органический лиганд, равных 1:2, 1:4, 1:6. Был также осуществлен синтез с добавлением органического лиганда, предварительно растворенного в этаноле. Однако выход продукта в этом случае снижался в 2—3 раза. Выделенные осадки отфильтровывали, промывали этанольно-эфирной смесью, высушивали в эксикаторе над  $P_2O_5$  до постоянной массы при комнатной температуре. Химический, ИК-спектроскопический и термогравиметрический анализы осуществляли, как описано в [2].

Из результатов химического анализа следует, что состав полученных соединений не зависит от способа синтеза и соотношения металл: органический лиганд. Результаты атомно-абсорбционного анализа на содержание соответствующего металла и бора представлены в табл. 1.

Сопоставляя значения  $pK_a$  органических соединений и состав полученных тетрафторборатных комплексов, следует отметить, что с ростом электроннодонорной способности лиганда уменьшается число его молекул, входящих в координационную сферу комплекса. Наблюдаемая зависимость удовлетворительно объясняется с

позиций концепции Пирсона жестких и мягких кислот и оснований [5]. Согласно принципу "мягкое" с "мягким", "жесткое" с "жестким" тот факт, например, что ион  $Cd^{2+}$  является "мягкой" кислотой, несомненно, благоприятствует вхождению в координационную сферу комплексов большего числа лигандов преимущественно более мягких оснований (8-Ох, БТА, БИА) по сравнению с более жесткими (МГ, БА, тр-БА, ПП).

Как известно [6],  $BF_4^-$ -ион в силу своей природы в координационных соединениях обычно выступает в качестве противоиона. Однако известен ряд соединений, в которых  $BF_4^-$  участвует в координации как полноценный монолибо бидентатный лиганд или находится в состоянии полукоординации — промежуточном между ковалентно связанным и ионным.

Таким образом, одной из наиболее важных задач нашего исследования является установление характера связывания группы  $BF_4^-$  в полученных соединениях.

Для подтверждения состава синтезированных соединений и природы связи в них проведено ИК-спектроскопическое исследование. Отнесения основных максимумов полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых комплексов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Результаты атомно-абсорбционного анализа комплексных тетрафторборатов цинка (II) и кадмия (II) с азотсодержащими органическими основаниями

Формула	Вычислено, % (мас.)		Найдено, % ( $x \pm \Delta x$ )	
	Me	B	Me	B
$Zn(BF_4)_2 \cdot 6BTA$	6.82	2.31	6.78±0.09	2.35±0.03
$Zn(BF_4)_2 \cdot 68-Ox$	8.01	2.72	7.93±0.11	2.68±0.04
$Zn(BF_4)_2 \cdot 4BIA$	9.14	3.09	9.09±0.13	3.14±0.04
$Zn(BF_4)_2 \cdot 2Mг$	15.83	5.23	15.77±0.18	5.28±0.07
$Zn(BF_4)_2 \cdot 2BA$	14.43	4.76	14.39±0.17	4.75±0.07
$Zn(BF_4)_2 \cdot 2тр-BA$	16.97	5.61	16.91±0.20	5.69±0.08
$Zn(BF_4)_2 \cdot 2ПП$	15.98	5.28	15.90±0.18	5.34±0.07
$Cd(BF_4)_2 \cdot 6BTA$	6.53	2.16	6.48±0.09	2.18±0.03
$Cd(BF_4)_2 \cdot 68-Ox$	5.65	1.87	5.57±0.07	1.98±0.03
$Cd(BF_4)_2 \cdot 4BIA$	14.82	2.85	14.75±0.17	2.79±0.04
$Cd(BF_4)_2 \cdot 2Mг$	14.21	4.69	14.15±0.16	4.76±0.07
$Cd(BF_4)_2 \cdot 2BA$	13.07	4.32	13.00±0.15	4.38±0.06
$Cd(BF_4)_2 \cdot 2тр-BA$	15.13	5.00	15.07±0.17	4.95±0.07
$Cd(BF_4)_2 \cdot 2ПП$	14.33	4.73	14.27±0.16	4.82±0.07

Сравнительный анализ ИК-спектров показал, что полосы, соответствующие валентным колебаниям гетероцикла в спектрах соединений с БТА и БИА, смещаются в коротковолновую область по сравнению с их положением в спектрах исходных азолов. При этом полосы поглощения группы NH смещаются в длинноволновую область. Как доказано авторами [7], это свидетельствует о комплекссообразовании по N-атому пиридинового типа с наибольшей величиной отрицательного заряда и электронной

плотности. Усиление и высокочастотный сдвиг полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям гетероцикла в спектрах соединений с 8-Ох, а также наличие полос валентных колебаний ОН-группы, не участвующей в координации, но включенной в систему водородных связей, указывают на координацию атомов Zn и Cd по третичному атому азота. Не претерпевают каких-либо изменений и частоты деформационных колебаний ОН-группы и валентных С—О (1200, 1400 см<sup>-1</sup>).

Т а б л и ц а 2

Основные характеристические частоты в ИК-спектрах комплексов тетрафторборатов цинка (II) и кадмия (II) с азотсодержащими органическими основаниями (см<sup>-1</sup>)

Соединение	Отнесение					
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_3(\text{BF}_4^-)$	$\nu_4(\text{BF}_4^-)$	$\nu(\text{Zn} \leftarrow \text{N})$	$\nu(\text{Cd} \leftarrow \text{N})$
БТА		3140 ср				
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6БТА		3100 ср	1060 ос.ш	525 ср	235 ср	
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6БТА		3110 ср	1075 ос.ш	515 ср		265 ср
8-Ох	3410 ср					
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·68-Ох	3320 ср		1050 ос.ш	525 ср	235 ср	
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·68-Ох	3390 ср		1070 ос.ш	520 ср		250 ср
БИА		3120 ср				
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4БИА		3095 ср	1075 ос.ш	520 ср	240 ср	
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4БИА		3100 ср	1050 пл	525 ср		260 ср
Мг		3300 ср. ш				
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2Мг		3160 ср. ш	1110 ср 1080 ср 1040 ср	520 ср 535 ср	230 сл	
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2Мг		3150 ср.ш	1110 ср 1070 ср 1030 ср	520 ср 525 ср		250 ср
БА		3357 ср 3275 ср				
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2БА		3180 ср.ш	1110 ср 1060 пл 1020 ср	520 ср 525 ср	240 сл	
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2БА		3160 ср.ш	1100 пл 1070 ср 1020 ср	520 ср 525 ср		260 сл
Тр-БА		3340 ср 3240 ср				
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2тр-БА		3185 ср.ш	1090 пл 1060 ср 1010 ср	520 ср 525 ср	240 сл	
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2тр-БА		3170 ср.ш	1070 ср 1020 пл 980 сл	525 ср 530 ср		270 сл
ПП		3265 ср				
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2ПП		3195 ср.ш	1120 ср 1070 ср 1020 сл	525 ср 530 ср	230 сл	
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2ПП		3150 ср.ш	1140 ср 1120 пл 990 ср	520 ср 525 ср		260 сл

Критерием определения донорного центра морфолина и пиперидина, участвующего в координации, является низкочастотное смещение полосы поглощения NH, что соответствует координации лигандов через вторичный атом азота (табл.2).

В ИК-спектрах соединений с БА и тр-БА вместо двух полос поглощения валентных колебаний свободной аминогруппы  $\nu_s$  ( $\text{NH}_2$ ) и  $\nu_{as}$  ( $\text{NH}_2$ ) появляется широкая размытая полоса средней интенсивности. Частоты деформационных плоскостных колебаний аминогруппы понижаются, а частоты деформационных внеплоскостных колебаний этой группы и валентных колебаний по связи C—N увеличиваются на 20—30  $\text{см}^{-1}$ . Такой характер изменения ИК-спектроскопических характеристик свидетельствует о включении в координацию атома азота первичной амино-группы. Доказательством образования координационной связи  $\text{Me} \leftarrow \text{N}$  в полученных соединениях является также наличие полос поглощения в области 230—270  $\text{см}^{-1}$ . Отсутствие полос поглощения колебаний связи  $\text{Me}—\text{O}$  (область 290—450  $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах соединений Mg и 8-Ох подтверждает монодентатный характер данных лигандов.

Принимая во внимание ярко выраженную характеристичность полос поглощения высокосимметричного тетраэдрического ( $T_d$ ) иона  $\text{BF}_4^-$  и их высокую чувствительность к понижению симметрии данного аниона в результате даже слабых взаимодействий различного характера, особенно интересным представляется рассмотрение с позиции ИК-спектроскопических характеристик состояния  $\text{BF}_4^-$ -иона.

В случае соединений с лигандами БА, БИА и 8-Ох тетрафторборат-ион выступает в качестве противоиона. Это подтверждается отсутствием в ИК-спектрах полос поглощения  $\nu_1$  ( $\text{BF}_4^-$ ) и  $\nu_2$  ( $\text{BF}_4^-$ ), а также характером полос поглощения  $\nu_3$  ( $\text{BF}_4^-$ ) и  $\nu_4$  ( $\text{BF}_4^-$ ), не претерпевающих расщепления. Однако для соединений с Mg, БА, тр-БА и ПП наблюдаются некоторые особенности колебательных характеристик  $\text{BF}_4^-$ . Как видно из табл. 2, в ИК-спектрах этих соединений присутствуют дополнительные полосы в виде отдельных максимумов и плеч в области поглощения 1000—1100, а также 510—540  $\text{см}^{-1}$ . Их появление, несомненно, связано с расщеплением трижды вырожденных валентного  $\nu_3$  ( $\text{BF}_4^-$ ) и деформационного  $\nu_4$  ( $\text{BF}_4^-$ ) колебаний вследствие понижения симметрии данного аниона. Для комплексов с Mg и ПП в области 760—780  $\text{см}^{-1}$  появляется полоса

средней интенсивности, соответствующая валентному колебанию  $\nu_1$  ( $\text{BF}_4^-$ ). Отнесение данной полосы в случае соединений БА и тр-БА проблематично в связи с наличием в этой области достаточно интенсивных полос органического лиганда. Исходя из приведенных результатов, можно предположить включение  $\text{BF}_4^-$  в координационную сферу комплекса. Однако тетрафторборат-ион нельзя считать полноценным лигандом, так как отсутствие полосы поглощения  $\nu_2$  ( $\text{BF}_4^-$ ) (область 350—370  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствует о том, что взаимодействие  $\text{Me}—\text{F}(\text{BF}_3)$  является слабым. Поэтому наиболее вероятно в данном случае состояние полукординации.

Известно [8], что комплексные тетрафторбораты азотсодержащих органических оснований находят применение в качестве активных добавок к флюсам при низкотемпературной пайке алюминия. Поэтому определенный интерес представляет изучение термической диссоциации синтезированных соединений. Результаты термogrавиметрического анализа представлены в табл. 3. Из нее видно, что для всех соединений термической диссоциации предшествует фазовый переход плавление, сопровождающийся эндоэффектом средней интенсивности.

По механизму термического разложения исследуемые соединения можно разделить на две группы. Так, для тетрафторборатов Zn и Cd с 8-Ох, БА, а также тр-БА термическая диссоциация является трехстадийной. Первой стадии соответствует эндоэффект средней интенсивности, связанный с потерей двух молей  $\text{BF}_3$ . На второй стадии происходит возгонка и деструкция амина, сопровождающиеся значительным эндоэффектом. К третьей стадии можно отнести процессы окисления продуктов термоллиза, сопровождающиеся глубоким экзоэффектом. Для остальных соединений процесс термической диссоциации является двухстадийным. Сначала протекают одновременно эндотермические процессы возгонки и деструкции органического лиганда, а также потери  $\text{BF}_3$ . Глубокий экзоэффект окисления продуктов тер-молиза завершает термическое разложение комплексов.

Термическая диссоциация комплексов с Mg также происходит по двум ступеням, но первой соответствует слабый эндоэффект потери  $\text{BF}_3$ , а второй — процессы возгонки и деструкции амина с окислением продуктов термоллиза, которые сопровождаются значительным экзоэффектом.

Как известно [9], одним из факторов, влияющих на температуру начала термического разло-

Т а б л и ц а 3

Результаты термического анализа комплексных тетрафторборатов Zn (II) и Cd (II) с азотсодержащими органическими основаниями

Соединение	Температурный интервал, °С	Убыль массы, %		Отнесение термоэффектов
		Вычислено	Найдено	
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -6БТА	95-105	—	—	Плавление
	215-275	18.2	17.8	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	275-480	—	62.0	Возгонка и деструкция БТА
	480-500	—	80.0	Окисление продуктов термоллиза
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -68-Ох	90-100	—	—	Плавление
	100-180	14.5	14.0	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	180-400	—	40.0	Возгонка и деструкция 8-Ох
	400-500	—	79.0	Окисление продуктов термоллиза
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -4БИА	90-100	—	—	Плавление
	280-400	—	56.0	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция БИА
	400-500	—	67.0	Окисление продуктов термоллиза
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2Mг	100-110	—	—	Плавление
	215-300	32.9	32.0	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	300-500	—	56.0	Возгонка и деструкция Mг, окисление продуктов термоллиза
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2БА	120-135	—	—	Плавление
	250-300	—	58.0	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция БА
	300-500	—	65.0	Окисление продуктов термоллиза
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2тр-БА	100-120	—	—	Плавление
	220-260	35.3	35.5	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	260-340	—	50.0	Возгонка и деструкция тр-БА
	340-500	—	58.0	Окисление продуктов термоллиза
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2ПП	100-130	—	—	Плавление
	240-400	—	38.0	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция ПП
	400-500	—	52.0	Окисление продуктов термоллиза
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -6БТА	80-100	—	—	Плавление
	140-220	13.6	13.0	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	240-320	—	60.0	Возгонка и деструкция БТА
	320-500	—	66.0	Окисление продуктов термоллиза
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -68-Ох	80-100	—	—	Плавление
	160-240	11.8	10.5	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	280-420	—	54.0	Возгонка и деструкция 8-Ох
	420-500	—	60.0	Окисление продуктов термоллиза
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -4БИА	170-190	—	—	Плавление
	300-350	—	47.0	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция БИА
	370-500	—	60.0	Окисление продуктов термоллиза
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2Mг	130-150	—	—	Плавление
	280-360	29.6	28.7	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	360-500	—	48.0	Возгонка и деструкция Mг, окисление продуктов термоллиза
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2БА	120-130	—	—	Плавление
	270-370	—	40.0	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция БА
	370-500	—	52.0	Окисление продуктов термоллиза
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2тр-БА	160-180	—	—	Плавление
	270-340	31.4	32.0	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	340-430	—	51.0	Возгонка и деструкция тр-БА
	430-500	—	56.0	Окисление продуктов термоллиза
Cd(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -2ПП	140-160	—	—	Плавление
	240-300	—	40.0	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция ПП
	350-500	—	50.0	Окисление продуктов термоллиза

жения комплексных соединений, является температура кипения органического лиганда. Если сравнить эти величины для наших соединений, то нетрудно заметить, что в случае соединений

с БТА, 8-Ох и БИА температура начала разложения ниже температуры кипения соответствующих органических оснований, в то время как для комплексов с Mг, БА, тр-БА и ПП начальная

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  $\text{BF}_4^-$  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  $\text{BF}_4^-$  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 $\text{ZrO}_2$ 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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$ . 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  $150^\circ$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{BF}_4^-$  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., Щербак 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  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  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  $\text{FeOON}$  осаждали  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ) — 2ПОГ; трехстадийное после-