

Выше 540—560 °С оба реагента находятся в данной фазе в виде инертных малорастворимых оксидов, растворимость оксида свинца несколько выше и определяет присутствие ионов свинца в расплаве.

Таким образом, для получения цирконата свинца с выходом выше 99 % взаимодействие оксинитрата циркония с нитратом свинца следует проводить в узком температурном интервале 440—460 °С и временем выдержки не менее 60 мин. Для ускорения процесса можно использовать избыток соли свинца, который не приводит к загрязнению осадка избытком свинца.

Согласно данным рентгенофазового анализа, желтый осадок взаимодействия представляет собой тетрагональный метацирконат свинца, примеси других цирконатов не зафиксированы независимо от условий проведения.

Средний размер кристаллитов метацирконата свинца, полученного при 450 °С за 90 мин, определенный по величине уширения линий на дифрактограмме согласно методике [16], составил 5—6 нм, частицы порошка находятся в виде мягких ассоциатов.

Данные химического анализа образцов, полученных при 450 °С за 90 мин в присутствии $(\text{K,Na})\text{NO}_3$, показали наличие примесей катионов расплава-растворителя — натрия не более 0.2 % (вес.) и калия не более 0.05 % (вес.). Такой уровень примесей не должен сказаться на физических свойствах полученных продуктов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію оксинітрату цирконію з нітратом свинцю в середовищі розплавлених нітратів калію та натрію. Встановлено утворення тетрагонального метацирконату свинцю. Висока швидкість утворення PbZrO_3 визначається присутністю високореакційної проміжної сполуки цирконію $\text{M}[\text{ZrO}_3/2(\text{NO}_3)_2]$. Механізм взаємодії визначається

кислотно-основними процесами іонів цирконію та свинцю. Максимальна швидкість утворення метацирконату спостерігається у вузькому температурному інтервалі, коли цирконій та свинець знаходяться у реакційно-активних формах.

SUMMARY. The interaction between zirconium oxynitrate and lead nitrate has been studied in the molten potassium and sodium nitrates medium. The formation of tetragonal lead methazirconate is shown. The high rate of PbZrO_3 formation is connected with the presence of reactive intermediate zirconium compound $\text{M}[\text{ZrO}_3/2(\text{NO}_3)_2]$. The interaction mechanism is determined by the acido-basic transformation of zirconium and lead ions. The highest rate of methazirconate formation is observed at the narrow temperature interval, when zirconium and lead are present at the active formes.

1. *Shriner R. L., Adams R.* // J. Amer. Chem. Soc. -1924. -46. -P. 1683.
2. *Lux H.* // Z. Elektrochem. -1939. -45. -P. 303.
3. *Беляев И. Н., Лунейко Т. Г., Налбандян В. И., Ефремова Т. И.* // Журн. неорганической химии. -1979. -24, № 4. -С. 870—873.
4. *Kerridge D. H.* // The chemistry of non aqueous solvents / Ed. J. J. Lagowski. -New York: Acad. Press, 1978. -5B. -P. 270.
5. *Hamon D., Vrinat M., Durand B.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. -1993. -30. -P. 713.
6. *Afanasyev P., Gantel C., Durand B.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1994. -90. -P. 193.
7. *Al Raihani H., Durand B., Kerridge D. H.* // J. Mater. Chem. -1994. -4. -P. 1331.
8. *Тонкая техническая керамика / Под ред. Х. Янагида. -М.: Металлургия, 1986. -С. 55.*
9. *Лопатин С. С., Лунейко Т. Г., Ивлева Т. И., Медведев Б. С.* // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. -1987. -23, № 1. -С. 117.
10. *Попель П. П., Хорошевская С. Н.* // Журн неорганической химии. -1985. -30, № 1. -С. 197.
11. *Малевацкий С. М., Панов Э. В.* // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 7. -С. 77.
12. *Brusset H., Martin J. J. P., Peltier C.* // Bull. Soc. Chim. Fr. -1967. -№ 4. -P. 1127.
13. *Hester R. E., Krishnan K. R.* // J. Chem. Phys. -1967. -47. № 5. -P. 1747—1752.
14. *Комиссарова Л. Н., Юранова Л. И.* // Докл. АН СССР. -1961. -136, № 2. -С. 350—353.
15. *Говорухина О. А., Никитина С. Д., Бруснецова В. П., Маслобоев В. А.* // Журн. неорганической химии. -1990. -35, № 12. -С. 3174—3177.
16. *Оранская Е. И.* // Завод. лаборатория. -1994. -12, № 1. -С. 76.

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

Поступила 11.11.99

УДК 535.375

М. М. Гафуров, А. Р. Алиев, В. Д. Присяжный, Т. А. Змиевская

МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЕБАНИЙ АНИОНА В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КРАУН-ЭФИР—ТИОЦИАНАТ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Изучена температурная зависимость частоты и полуширины контура линии ν_1 тиоцианат-иона для кристаллических и расплавленных комплексных соединений тиоцианата натрия и калия с 18-краун-6 (18К6), дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и бензо-15-краун-5 (Б15К5). Рассчитаны параметры ориентационной и колебательной релаксации аниона и сопоставлены

© М. М. Гафуров, А. Р. Алиев, В. Д. Присяжный, Т. А. Змиевская, 2000

с соответствующими данными для тиоцианатов натрия и калия. Сделан вывод о том, что повышение температуры приводит к существенному термическому распаду комплексного катиона и образованию катион-анионных ассоциатов краун-эфиров.

Уникальным свойством краун-эфиров (КЭ) является их способность с высокой селективностью образовывать комплексные соединения типа "гость—хозяин" с ионами ряда металлов. Известны устойчивые комплексные соединения КЭ с солями щелочных и щелочно-земельных металлов [1]. Хотя и в таких комплексных ионах возможен контакт катиона с анионом через открытую полость краун-эфирного цикла, тем не менее катион-анионное взаимодействие значительно ослаблено или вообще отсутствует [2], т. е. такие анионы, контактирующие с комплексным катионом, являются удобными для изучения молекулярно-релаксационных характеристик и их сравнения с соответствующими данными для анионов в составе ион-ассоциатов в солевых расплавах.

В настоящей работе проведены температурные исследования формы контура ν_1 , отвечающего валентному колебанию тиоцианат-иона в некоторых соединениях тиоцианат — щелочной металл (ТЩМ)-КЭ, включая кристаллические фазы и их расплавы. Выбор моды ν_1 обусловлен тем, что форма этого контура и соответствующие релаксационные свойства колебательной моды ν_1 , как для кристаллов и расплавов, так и водных растворов ТЩМ, изучены достаточно подробно [3, 4]. В то же время практически не изучена ориентационная и колебательная релаксация "изолированных" анионов в составе комплексных соединений ТЩМ-КЭ, хотя спектроскопические исследования кристаллических соединений и их растворов проводились неоднократно [5—8]. Не изучены также, за небольшим исключением [9, 10], физико-химические свойства расплавов комплексных соединений ТЩМ-КЭ.

Нами изучены соединения KSCN-18K6, KSCN-ДБ18K6, NaSCN-ДБ18K6 и NaSCN-Б15K5. Методика синтеза описана в [1]. Измерения проводились на ИК-спектрофотометре "Perkin-Elmer-180" и КР-спектрометре "ДФС-24" согласно [3]. Параметры, характеризующие поворотную активность аниона, рассчитывали, исходя из температурной зависимости полуширины контура ν_1 в спектрах ИК-поглощения соответствующих комплексных соединений. Колебательно-релаксационные характеристики оценивали путем Фурье-преобразования изотропного контура ν_1 и соответствующих механизмов релаксации [4].

Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке и в табл. 1, 2.

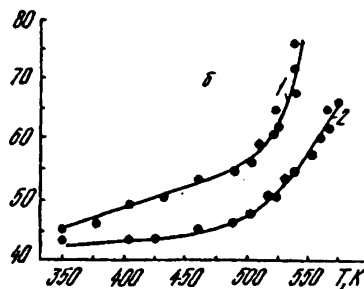
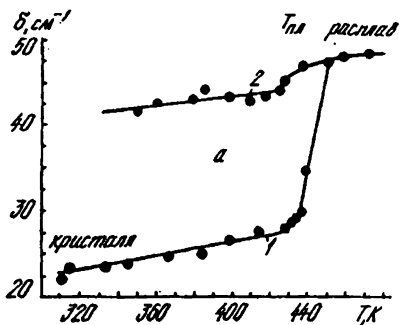
Обсуждение результатов экспериментальных данных логично начать с рассмотрения строения комплексообразующих циклических полиэфиров. Известно, что катионы могут локализоваться в полости краун-эфира. Причем селективность, в первом приближении, определяется соответствием ионного радиуса катиона размеру полости макроциклического полиэфира. Для исследуемых соединений это условие выполняется достаточно удовлетворительно, что позволяет отнести их к разряду стабильных комплексных соединений и стало определяющим при выборе объектов исследования. Поскольку катион щелочного металла практически полностью погружен в полость краун-эфира, можно предположить, что в данном

Т а б л и ц а 1

Частота полосы поглощения ν_1 (CN) в ИК-спектрах и второй спектральный момент $M_{\text{кол}}(2)$ кристаллов и расплавов NaSCN, KSCN и их комплексных соединений с 18K6, ДБ18K6 и Б15K5

T, K	ν_1 , см ⁻¹	$M_{\text{кол}}(2)$, см ⁻²	T, K	ν_1 , см ⁻¹
KSCN-18K6 (449*)			NaSCN-Б15K5 (437)	
301	2048.8	57	301	2035
343	2047.7	108	380	2037
353	2056.7	334	430	2040
429	2060.6	318	Расплав	
Расплав			440.5	2045
453	2066.8			
KSCN-ДБ15K5 (449)			NaSCN-ДБ18K6 (505)	
313	2035		443	2040
438	2040		450	2042
Расплав			Расплав	
503	2045		531	2050
KSCN-ДБ18K6 (522)				
505	2055			
Расплав				
528	2040			
KSCN (445)			NaSCN (589)	
298	2052.9		500	2070
388	2052.8	260	Расплав	
435	2059.4	448	600	2076
Расплав				
452	2061	442		

* В скобках приведена температура плавления соответствующего соединения.



Температурная зависимость полуширины δ контура ν_1 тиоцианат-иона в ИК-спектрах поглощения NaSCN·B18K5 (а): 1 — нагрев; 2 — охлаждение, комплексных соединений краун-эфир—тиоцианат ЦМ (б): 1 — NaSCN·ДБ18К6; 2 — KSCN·ДБ18К6.

случае его влияние на анион незначительно. Однако при нагревании происходит термическое разрушение комплексных катионов с постепенным освобождением катиона из кольца макроциклического полиэфира и последующим структурным изменением комплексного соединения в целом. Частота валентного колебания связи С—N тиоцианат-аниона с комплексным катионом $(M \cdot KЭ)^+$, где $M = K^+, Na^+$, при комнатной температуре имеет несколько меньшую величину по сравнению с соответствующими значениями для индивидуальных тиоцианатов. Этот факт хорошо согласуется с известной концепцией, связывающей частоты валентных колебаний молекулярных анионов с поляризующей способностью катионов [8]. Действительно, в соединении $(M \cdot KЭ)^+SCN^-$ поляризующее воздействие комплексного катиона незначительно, поэтому частота колебания ν_1 меньше, чем в индивидуальных солях (табл. 1). По мере увеличения температуры, вследствие частичного термического распада комплексных ионов, катионы щелочного металла, освобождаясь из полости краун-эфира, в большей степени взаимодействуют с анионами. Этот процесс проявляется в смещении максимума полосы ν_1 в сторону больших волновых чисел.

Плавление комплексных соединений ТЦМ·КЭ вызывает разрушение комплексных катионов с последующим образованием ионных пар и более сложных катион-анионных ассоциатов. Причем частота колебания ν_1 близка или несколько ниже по сравнению с соответствующими значениями в расплавах ТЦМ (табл. 1). Можно предположить, что при термическом распаде $(M \cdot KЭ)^+$ -ионов образуются контактные пары анион—катион щелочного металла и ассоциаты, тогда как в расплавах индивидуальных солей наблюдается образование ион-ассоциированных ком-

плексов с большим числом взаимодействующих ионов и, следовательно, с частичной компенсацией электростатического взаимодействия. В рамках таких представлений объяснимо экспериментально наблюдаемое увеличение значения второго спектрального момента $M_{кол}(2)$ изотропного контура ν_1 (табл. 2), а также температурное увеличение $M_{кол}(2)$ и связанного с ним эффективного момента инерции переориентирующейся частицы [4], что обусловлено образованием ионных ассоциатов.

С этих позиций становится понятной температурно-фазовая зависимость параметров, характеризующих ориентационную и колебательную релаксацию аниона в комплексных соединениях типа $(M \cdot KЭ)^+SCN^-$. Как следует из табл. 2, значения барьеров переориентации тиоцианат-иона имеют тенденцию к увеличению при повышении температуры, т. е. вращательная подвижность "изолированного" аниона заметно уменьшается вследствие его взаимодействия с катионом щелочного металла. Однако сами значения барьеров переориентации несколько ниже по сравнению с соответствующими значениями для расплавов индивидуальных ТЦМ, что служит дополнительным аргументом, подтверждающим различие кинетических единиц расплавов солей и комплексных соединений $(M \cdot KЭ)^+SCN^-$.

С повышением температуры заметно интенсифицируются процессы колебательной релаксации тиоцианат-иона в комплексных соединениях (табл. 2), хотя их скорость ниже по сравнению с соответствующими значениями для расплавов солей. Поскольку доминирующий вклад в колебательные процессы тиоцианат-иона в расплавах и растворах связан со сбоем фазы колебательной моды ν_1 [3—8], то наблюдаемые закономерности могут быть объяснены следующим образом: при

Параметры переориентации аниона (U , $v_{\text{длбр}}$, $\tau^{\text{ор}}$, $\tau^{\text{ор}}/\tau_{\text{св.ар}}$)* в расплавах NaSCN, KSCN и их комплексных соединений с 18К6, ДБ18К6 и Б15К5

Соединение	T , К	U , $\frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$	$v_{\text{длбр}}$, см	$\tau^{\text{ор}}$, $\cdot 10^{-12}$, с	$\frac{\tau^{\text{ор}}}{\tau_{\text{св.ар}}}$
KSCN-18К6					
кристалл	301	5.3	44	3.17	7.8
	343			2.44	6.4
	353	6.5	147	1.06	2.8
расплав	453			0.71	2.1
KSCN-ДБ18К6					
кристалл	316	6.4	83	2.33	3.6
	452			1.12	2.0
	469	8.4	191	0.76	1.4
расплав	528			0.62	1.2
NaSCN-ДБ18К6					
кристалл	368	7.1	105	1.6	2.6
	488			0.91	1.7
NaSCN-Б15К5					
кристалл	311	5.8	93	1.69	2.6
	435			0.89	1.6
KSCN					
кристалл	340	5.7	67	1.86	4.9
	388			1.45	4.1
расплав	453	8.5	70	2.3	7.0
	552			1.8	6.9
NaSCN					
кристалл	300	6.8	97	2.63	3.9
	500			0.88	1.7
расплав	600	10.3	134	0.98	2.1
	650			0.84	1.8

* Уравнения для расчета приведенных параметров переориентации даны в [4].

комнатных температурах, когда анион находится в относительно изолированном от катиона щелочного металла состоянии, вероятность сбоя фазы колебательной моды ν_1 незначительна. По мере увеличения температуры, в результате термической диссоциации комплексных катионов, заметно растет число ионных ассоциатов, кроме того, активизируется подвижность анионов. Следствием этих процессов является увеличение частоты сбоя фазы моды ν_1 .

Колебательные характеристики были получены для комплексов состава ТЩМ-КЭ, а для комплексов сэндвичевого типа ТЩМ-2КЭ — лишь для KSCN-2Б15К5. Образование сэндвичевого комплекса сопровождается существенным снижением частоты ν_1 по сравнению с KSCN.

Сопоставление ν_1 (SCN⁻) в KSCN-2Б15К5 и частоты ν_1 других комплексов типа ТЩМ-КЭ показывает, что это комплексное соединение достаточно устойчиво в расплаве. Если величину ν_1 (SCN⁻) рассматривать как характеристику катион-анионного взаимодействия, то можно допустить, что ослабление связи комплекса катион-анион отражается на величине ν_1 . Сравнивая частоты ν_1 (SCN⁻) комплекса KSCN-2Б15К5 с комплексами состава ТЩМ-КЭ, можно заключить, что образование сэндвичевого комплекса повышает его стабильность и отвечает низким значениям ν_1 аниона (табл. 1).

Таким образом, динамические и молекулярно-релаксационные свойства аниона в соединениях (M-КЭ)⁺SCN⁻ несколько отличаются от таковых для соответствующих солей, особенно при низких температурах. Эти различия, в первую очередь, обусловлены локальным состоянием аниона и особенностью межчастичных взаимодействий в комплексных соединениях ТЩМ-КЭ. Вместе с тем температурные изменения спектральных молекулярно-релаксационных параметров отражают невысокую термостабильность комплексных катионов, распад которых носит растянутый характер и начинается задолго до плавления соответствующих соединений.

РЕЗЮМЕ. Вивчено температурну залежність частоти і напівширини контура лінії ν_1 тіоціанат-іону для кристалічних та розплавлених комплексних сполук тіоціанату натрію і калію з 18-краун-6 (18К6), дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) і бензо-15-краун-5 (Б15К5). Розраховані параметри орієнтаційної та коливальної релаксації аніону і співставлені з відповідними даними для тіоціанатів натрію і калію. Зроблено висновок про те, що підвищення температури приводить до суттєвого термічного розпаду комплексного катіону і утворенню катіон-аніонних асоціатів краун-ефірів(КЕ).

SUMMARY. It has been studied temperature dependence of frequency and half-width of thiocyanate-ion lines for crystalline and melted complex compounds (sodium and potassium thiocyanates with 18C6, DB18C6, B15C5). It has been calculated parameters of orientational and oscillatory relaxation and compared with corresponding data for sodium and potassium thiocyanates. It has been concluded, that increase of temperature leads to thermal decomposition of complex cation and formation of cation-anion associates of crown ethers.

- Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. -М.: Мир, 1986.
- Химия комплексов "гость—хозяин" // Под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебер. -М.: Мир, 1989.
- Kato T. // Molecul. Physics. -1987. -60, № 57. -P. 1079—1092.
- Гафуров М. М., Алиев А. Р., Присяжний В. Д. // Укр. хим. журн. -1992. -№ 9. -С. 711—729.
- Fonassier M., Lassegues J. // J. Chim. Phys. -1978. -75, № 97. -P. 865—874.
- Sato H., Kusumoto Y. // Chem. Letters. -1978. -P. 635—638.

7. Takenchi H., Arat T., Hara J. // J. Molec. Structure. -1986. -146. -P. 197—212.
 8. Цивадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторский В. Е. Координационные соединения металлов с краун-эфирами. -М.: Наука, 1991.

9. Присяжний В. Д., Дорошенко А. Н., Петрушица И. М. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 5. -С. 369—373.
 10. Присяжний В. Д., Гафуров М. М., Кузьминский Е. В. и др. // Координац. химия. -1998. -24, № 2. -С. 94—97.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики
 НАН Украины, Киев
 Институт физики Дагестанского филиала РАН, Махачкала

Поступила 15.12.98

УДК 541.135.2

Ю. Я. Фялков, Т. В. Кирсенко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ИОННОЙ АССОЦИИАЦИИ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Предложен новый подход в разделении интегральных термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации в индивидуальных растворителях на температурные и диэлектрические составляющие с использованием уравнения Фуосса. Показано, что истинные термодинамические характеристики наиболее полно отражают природу процесса ионной ассоциации.

В подавляющем большинстве случаев сведения о термодинамике химических равновесий в растворах находятся из политерм констант равновесия. Однако изменение температуры раствора приводит к изменению диэлектрической проницаемости (ДП). Поэтому политерма константы равновесия является двухпараметровой зависимостью:

$$K = f(T, \epsilon), \quad (1)$$

то есть изменение константы равновесия является следствием как изменения температуры, так и температурного изменения ДП. Таким образом, интегральные термодинамические характеристики, находимые дифференцированием (1) по температуре, являются суммой двух составляющих

$$\Delta Y_i = \Delta Y_T + Y_\epsilon, \quad (2)$$

где ΔY_ϵ — энтальпия либо энтропия процесса, обусловленная температурным изменением ДП, а ΔY_T — энтальпия либо энтропия процесса, относящаяся к собственно химическому равновесию и характеризующая его. Очевидно, что термодинамическими характеристиками, отвечающими физической модели любого химического равновесия в растворе, являются лишь составляющие ΔY_T , которые было предложено называть "температурными" либо "Вант-Гоффовскими" [1].

Общий подход к разделению величин ΔY_i на составляющие ΔY_T и ΔY_ϵ для химического равновесия в растворителе основывается на вычитании членов, содержащих $d\epsilon/dT$ либо $d \ln \epsilon / dT$, из урав-

нений для ΔY_i , которые выводятся дифференцированием (1) по температуре. Особенно важно определение величин ΔY_T для ионных процессов в растворах, поскольку их равновесие сильно зависит от ДП и, следовательно, вклад температурного изменения ДП в политерму констант равновесия весьма существен. Вот почему разделение интегральных термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации ΔY_i на составляющие и последующий анализ величин ΔY_T является обязательным условием установления связи между влиянием природы компонентов электролитного раствора и термодинамикой процесса ионной ассоциации. Несоблюдение этого условия может привести к искаженным, а нередко — и к ошибочным представлениям о природе процесса и влиянии на него природы компонентов электролитного раствора. В монографии [1] метод разделения интегральных термодинамических характеристик химических равновесий в растворах на составляющие подробно рассмотрен для случая бинарных растворителей, в которых можно независимо изменять оба аргумента (1) — температуру и ДП. В случае же индивидуальных растворителей такое независимое изменение, как очевидно, невозможно и требуется иной подход.

Процесс ионной ассоциации является, пожалуй, единственным среди всех типов химических равновесий в растворе, для которого разработан ряд достоверных физических моделей, устанавливающих количественную связь между константой равновесия процесса $K_{асс}$ и ДП [2—5].