

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.

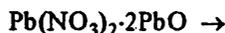
Для устранения этих недостатков перспективно исследовать синтез в присутствии жидкой фазы ионного расплава, что должно способствовать получению близких по размерам частиц в виде мягких ассоциатов, снизить температуру синтеза на 400—450 °С, сократить его продолжительность, в сравнении с твердофазным синтезом,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

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

свинца вместо оксида должно снизить загрязнение конечного продукта оксидами натрия и калия, образующимися по обменной реакции [9, 10], этому будет благоприятствовать и низкая температура синтеза.

Используемые в работе  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  и нитрат свинца (соли марки "х. ч.") сушили при 20 Торр и 150 °С в течение 2 ч с последующим охлаждением над  $P_2O_5$ . Дигидрат оксинитрата циркония (соли марки "ч. д. а.") сушили при 80 °С. Приготовленные смеси нагревали в атмосфере окружающей среды в алунодовых тиглях, помещенных в электропечь с терморегулятором. Осадок цирконата отмывали от солевого плава теплой дистиллированной водой, подкисленной уксусной кислотой и высушивали. Для получения данных о порошке использовали методы рентгенофазового (РФА, дифрактометр "Дрон 3М",  $CuK_{\alpha}$ ) и химического анализа. Кинетику реакции изучали методами ТГ, ДТГ, ДТА (дериватограф "Q-1500D") и химического анализа медиума после взаимодействия. Анализ проводили на содержание непрореагировавшего соединения свинца, для этого фильтрат титровали трилоном Б в присутствии ацетатного буфера с рН 5.4—5.6. Для полного химического анализа навеску порошка растворяли в концентрированной серной кислоте, добавляя сульфат аммония при нагревании, отделяли свинец в виде сульфата и определяли его количество после растворения осадка в ацетатном буфере, а цирконий осаждали в виде гидроксида и прокаливали осадок до  $ZrO_2$ .

Разложение нитрата свинца в среде расплавленного  $KNO_3$  начинается в интервале температур 430—440 °С и протекает в несколько стадий с образованием оксинитратов [11]. По характеру потери веса образцов можно предположить, что последовательность стадий мало отличается от разложения индивидуального нитрата свинца [12]:



Несколько большую термическую устойчивость промежуточных оксинитратов, в частности фазы  $Pb(NO_3)_2 \cdot 5PbO$  (устойчива до 550 °С), можно объяснить увеличением энтропии при разбавлении соли свинца расплавом. Уменьшение поляризационной асимметрии нитрато-группы, координированной к иону свинца, при разбав-

лении расплава-раствора наблюдали при ИК-исследовании растворов нитрата свинца в расплавах нитратов щелочных металлов [13].

При нагревании дигидрата оксинитрата циркония приблизительно при 100—110 °С происходит потеря цеолитной молекулы воды. При дальнейшем нагревании гидролизное разложение протекает в одну стадию и в основном завершается при 250—300 °С с образованием аморфного диоксида циркония, который претерпевает кристаллизацию при 420 °С [14, 15] (рис. 1). Образование промежуточных оксинитратов не установлено, комплексные оксинитраты с нитратами щелочных металлов не известны.

При термическом разложении смесей оксинитрата с нитратами калия и натрия кривые ТГ и ДТА до 200 °С аналогичны таковым для индивидуальной соли. Однако степень гидролизного разложения при 200—220 °С, которое происходит вместе с плавлением нитратов калия и натрия значительно меньше (потеря  $NO_3^-$  меньше половины от исходного). Потеря остальных нитрато-групп наблюдается при 300—450 °С (рис. 1).

Изучение ИК-спектров смесей нитратов после высушивания при 150 °С и продуктов разложения при 200 и 250 °С показало, что при 150 °С присутствуют полосы колебаний нитрато-группы при 1765—1793, 1530—1585, 1310, 1275, 1020, 818, 796, 780, 760  $cm^{-1}$ , характер их расщепления позволяет сделать вывод о бидентатной координации, а также о возможном присутствии мостиковых групп. Присутствуют полосы колебаний координированной воды — деформационных при 1605  $cm^{-1}$ , а также маятниковых, веерных и ножничных соответственно при 580, 430, 320  $cm^{-1}$ . При 200 и, особенно, при 250 °С наблюдается уменьшение расщепления  $\nu_1-\nu_4$  и понижение интенсивности этих полос, полосы координи-



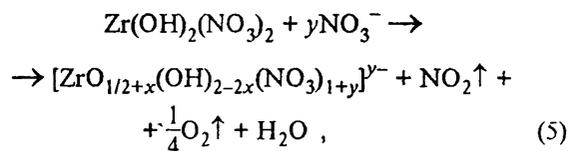
Рис. 1. Кривые ДТА (1, 2) и ТГ (3, 4) для  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (1, 4) и  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot (K, Na)NO_3$  (2, 3).

рованной  $\text{NO}_3^-$  при 1765—1790  $\text{см}^{-1}$  своей интенсивности не меняют, а интенсивность полосы 812  $\text{см}^{-1}$  увеличивается. Уже при 200 °С полосы, которые соответствуют колебаниям молекул воды, отсутствуют полностью, полосы валентных колебаний  $\text{OH}^-$  групп сильно ослабляются, а при 250 °С их интенсивность незначительна (таблица).

Очевидно, что под влиянием расплавленного медиума облегчается высвобождение воды, в том числе и из гидроксо-групп, нитрат-ионы нитратного расплава конкурируют за координационное место с нитрат-группами оксинитрата, что приводит к разрушению нитратных мостиков, а также к переходу бидентатных лигандов в монодентатные с увеличением количества самих лигандов, что ослабляет поляризационную деформацию лигандов атомом циркония и соответственно приводит к уменьшению  $\nu_1$ — $\nu_4$  расщепления. Отщепление воды гидроксо-групп и образование кислородных связей между атомами циркония приводит к увеличению расстояния цирконий—нитрато-группа. Наличие в расплаве катионов калия и натрия, которые могут координироваться к нитрато-группам, также должно ослаблять асимметрию поляризационной деформации нитрато-группы атомом циркония, что приводит к уменьшению

$\nu_1$ — $\nu_4$  расщепления на ИК-спектрах и усилению термической устойчивости нитрато-группы, что и наблюдается.

Выдерживание смеси оксинитрата циркония с эвтектической смесью нитратов калия и натрия при 220—230 °С на протяжении 6 ч ведет к приостанавливанию выделения нитрозных газов, а при повторном нагревании смесь разлагается с выделением диоксида азота в интервале температур 380—450 °С. На дифрактограммах закаленных образцов в области малых углов появляются дополнительные уширенные максимумы, положение которых определяется катионным составом реакционной среды, что указывает на образование комплексного соединения ( $[\text{M}[\text{ZrO}_{3/2}(\text{NO}_3)_2]$ ) при 220—380 °С:

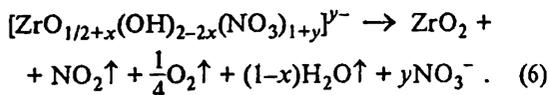


где  $x \leq 1$ ;  $y \approx 1$ .

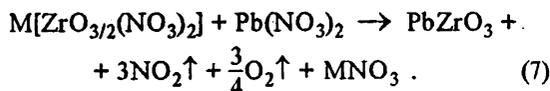
При более высоких температурах комплекс разлагается:

Колебания координированных нитрато-групп, воды и гидроксо-групп на ИК-спектрах отожженных при разной температуре циркониедержущих солевых смесей

Отнесение полос	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{K}, \text{Na})\text{NO}_3$		
		100 °С	200 °С	250 °С
$\nu_4$	1570—1540 скл. ср, 1465 сл	1585—1530 скл. с	1570—1490 скл. сл, 1450 ср. пл	1450 ср. пл
$\nu_1$	1290 ср. пл	1315 с, 1275 с	1350 ср	1355 ср
$\nu_4$ — $\nu_1$	280—250, 160	310, 215	290, 100	95
$\nu_2$	1040 ср	1020 ср	1025 сл	1030 д. сл
$\nu_6$	825 ср, 796 ср	818 ср, 796 ср	818 ср, 802 сл	818 ср
$\nu_3$	770 сл	770 ср, 762 ср	768 сл	—
$\nu_5$	720 сл	700—660 скл. ср	700—660 скл. сл	660 сл
$\nu_2$ — $\nu_3$	1770 сл	1790 сл	1790 сл	1790 сл
$\nu_2$ — $\nu_5$	1745 сл	1765 сл	1765 сл	1765 сл
$2\nu_6$	1650—1620 скл. сл	1640 сл	1645 сл	—
$\nu_4$ ?	1700 сл	1700 д. сл	1700 сл	1690 сл
$\nu(\text{OH})$	3400 шир	3380 шир (инт. 4)	3430 шир (инт. 2)	3450 шир (инт. 1)
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	—	1605 ср	—	—
$\delta(\mu\text{-OH})$	940 ср. шир	970 сл	—	—
$\delta_L(\text{H}_2\text{O})$	600 сл. шир, 525 сл. шир, 440 ср. шир	598 ср. шир, 450 с. шир, 320 ср. шир	605 сл. шир, 450 сл. шир	—



Термическое разложение ( $\text{M}[\text{ZrO}_{3/2}(\text{NO}_3)_2]_n$ ) сформированного при 210—230 °С в нитратном расплаве, который содержит катионы свинца, проходит энергично уже при температуре ниже температур индивидуального разложения этих компонентов (рис. 2). Как видно, на кривой ТГ общая потеря веса для образца, который содержал 114 мг дигидрата оксинитрата циркония и 144 мг нитрата свинца, с учетом предварительной стадии гидролиза составила 69.8 мг, что близко к значению (70.5 мг), рассчитанному по уравнению:



Так как на кривой потери веса для свинецсодержащей смеси после 300 °С нет перегибов, то очевидно, что происходит прямое взаимодействие между компонентами без образования промежуточных продуктов. Реакционной формой свинца является  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Образование же оксинитратов и оксида свинца возможно лишь при более высоких температурах и в условиях эксперимента не могло реализоваться.

При формировании в расплаве нитратов комплексного оксинитрата циркония в присутствии нитрата свинца вероятно, что катионы  $\text{Pb}^{2+}$  могут выступать в роли внешнесферных катионов, образуя соединение ( $\text{Pb}[\text{ZrO}_{3/2}(\text{NO}_3)_2]_n$ ). Но быстрый пиролиз такого промежуточного интермедианта приводил бы к образованию продукта с соотношением  $\text{Pb}/\text{Zr} = 1/2$ . Это неизбежно нашло бы

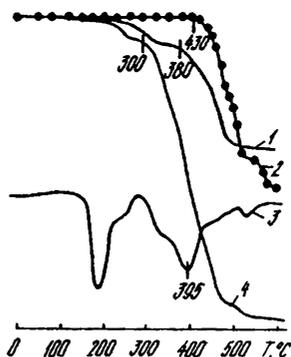
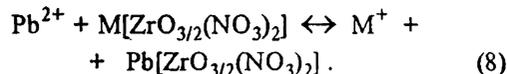


Рис. 2. Кривые ТГ (1, 2, 4) и ДТА (3) для  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{K,Na})\text{NO}_3$ , выдержанного при 230—240 °С (1),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (2) и их эквимольной смеси (3, 4).

отображение на кривых ТГ и кинетических кривых образования цирконата свинца (рис. 3), чего, однако, не наблюдалось. Тот факт, что ионы свинца все же принимают участие в образовании ( $\text{Pb}[\text{ZrO}_{3/2}(\text{NO}_3)_2]_n$ ) прослеживается на дифрактограммах смесей нитратов. Интенсивность дифракционных максимумов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  сильно ослабляется в случае выдерживания смесей нитратов при 220—250 °С, когда образования цирконата еще не происходит. Снижение интенсивности рефлексов нитрата свинца на фоне других составляющих смеси, в частности нитрата цезия, является следствием того, что более поляризационно жесткие катионы свинца легче входят в состав конденсированной фазы образованного оксинитратоцирконата. Однако при длительных выдержках и некотором увеличении температуры в эквимольной смеси не наблюдается исчезновения рефлексов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , что может быть свидетельством образования соединения с соотношением  $\text{Pb}/\text{Zr} = 1/2$  или же существования равновесия:



Термолиз образованного комплекса энергично происходит уже при достижении 300 °С, что подтверждается как данными термического анализа, так и данными химического анализа на несвязанный свинец, которые оформлены в виде кинетических кривых образования свинецсодержащего нерастворимого в воде остатка (рис. 3). Однако на дифрактограммы закаленных расплавов, выдержанных при 400 °С на протяжении 3—4 ч, несмотря на все признаки активного взаимодействия — выделения газа, изменения окраски расплава и появления желтого водонерастворимого остатка, не фиксируют образования новых фаз, а лишь неуклонное уменьшение содержания нитрата свинца. Появление рефлексов цирконата свинца на дифрактограммах зафиксировано лишь в образцах, выдержанных при температуре выше 440 °С. Очевидно, что при более низких температурах цирконат свинца находится в аморфном состоянии или размеры частиц меньше 3—4 нм. Подтверждением второго варианта является то, что линии на дифрактограммах образцов, полученных при 450 °С, сильно уширены, а при более низкой температуре синтеза размеры частиц будут такими, что эффект уширения приведет к слиянию дифракционных максимумов с фоном.

Однако, несмотря на отсутствие проявления стадийности процесса на кривых ТГ (рис. 2) и

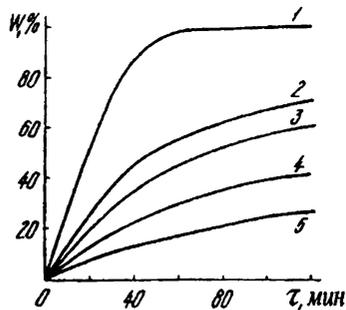
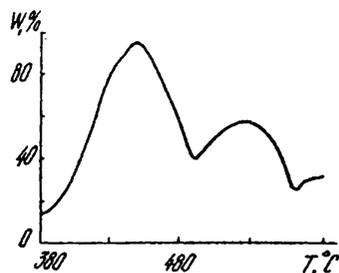
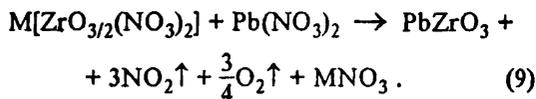


Рис. 3. Кинетические кривые образования цирконата свинца при 450 (1), 520 (2) 500 (3), 560 (4) и 380 °С (5).  
Рис. 4. Зависимость скорости образования цирконата свинца от температуры при выдержке 50 мин.



кажущуюся простоту, механизм образования цирконата свинца является довольно сложным. Как следует из результатов изучения кинетики образования  $PbZrO_3$  (рис. 3) и поперечного разреза кинетического массива при одинаковых выдержках 50 мин (рис. 4), выход продукта существенно зависит от температурных условий проведения синтеза. С учетом того, что скорость взаимодействия одних и тех же реагентов возрастает с увеличением температуры процесса и кривая зависимости скорости взаимодействия от температуры (рис. 4) имеет три отрезка, когда скорость растет с увеличением температуры и дважды переходит через минимум, очевидно, что с изменением взаимодействия меняется механизм протекания реакции и реакционные формы реагентов.

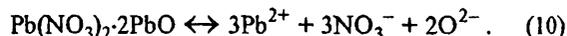
Анализируя вид кинетических кривых, можно сделать вывод, что образование цирконата свинца начинается уже при достижении 350 °С, что совпадает и с данными термогравиметрического анализа. В таких условиях и цирконий, и свинец находятся в реакционно-активных формах в виде  $M[ZrO_{3/2}(NO_3)_2]$  и  $Pb(NO_3)_2$ , которые имеют значительную растворимость в расплаве нитратов. Образование цирконата происходит согласно схеме:



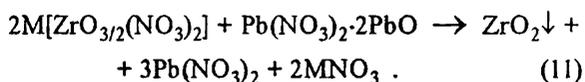
При этом промежуточные продукты не образуются. С увеличением температуры процесса скорость образования цирконата увеличивается, не выходя за рамки указанной схемы, и достигает максимума при 450 °С.

При достижении 450 °С в нитратном расплаве начинается процесс термической деструкции нитрата свинца и образование оксинитратов

(уравнения (2), (3)), что сопровождается генерированием оксид-ионов в расплав:

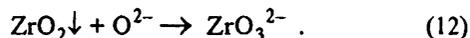


Так как оксинитраты свинца хорошо растворимы в нитратном расплаве, то их образование не переводит свинец в реакционно-пассивную форму и не должно обуславливать снижение реакционной способности. Однако выше 450 °С резко увеличивается основность ионного расплава, что не может не сказаться на устойчивости оксинитратного комплекса циркония, который очень чувствителен к кислотно-основным свойствам медиума. Увеличение концентрации ведет к быстрому образованию диоксида циркония:

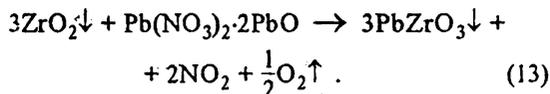


Образование реакционно-инертного  $ZrO_2$  приводит к резкому снижению выхода цирконата.

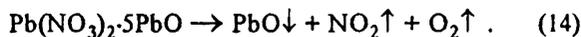
При дальнейшем увеличении температуры до 540 °С происходит некоторое увеличение скорости формирования цирконата, которое обусловлено усилением основности с ростом температуры:



В целом взаимодействие можно выразить схемой:



Излом на кинетической кривой (рис. 4) при 540 °С, очевидно, обусловлен переходом свинца в инертную малорастворимую форму оксида свинца:



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 нитратом свинцю в середовищі розплавлених нітратів калію та натрію. Встановлено утворення тетрагонального метацирконату свинцю. Висока швидкість утворення  $\text{PbZrO}_3$  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  $\text{PbZrO}_3$  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. Afanasiev 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. Неорганические материалы. -1987. -23, № 1. -С. 117.
10. Попель П. П., Хорошевская С. Н. // Журн неорганической химии. -1985. -30, № 1. -С. 197.
11. Малеваный 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  $\nu_1$  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