

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТАТОВ ВИСМУТА

Доровских С.И., Юхин Ю.М.⁽¹⁾, Бохонов Б.Б.⁽¹⁾

Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

⁽¹⁾ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Металлический висмут и его оксиды широко применяются в различных областях. В частности, β - Bi_2O_3 , в последнее время активно используется как краситель, катализатор реакций окисления спиртов, а также служит ионным проводником[1]. Обычно эти соединения получают при термическом разложении основного нитрата висмута при 600-650°C, в результате чего выделяются вредные оксиды азота, происходит спекание [2]. При этом селективность получения β - Bi_2O_3 , невелика. В связи с указанными недостатками, важной промышленной задачей становится разработка нового метода получения металлического висмута и различных полиморфных модификаций его оксида.

В настоящей работе предложен способ низкотемпературного распада. В качестве исходных веществ основной и средний ацетаты висмута. Ацетаты обладают сравнительно низкой температурой разложения и не полимеризуются при нагревании.

Большее внимание в литературе [3] уделено среднему ацетату висмута, как исходному соединению для получения других монокарбоксилатов, он же используется, в качестве катализатора в реакциях окисления эпоксидов и α -гидроксикетонов или ингибитора процесса коррозии железа.[4,5] Нами разработан способ синтеза, позволяющий получить данную соль по реакции взаимодействия оксоацетата висмута с раствором уксусной кислоты, без использования уксусного ангидрида, что делает возможным его использование в промышленном масштабе.

Проведены исследования устойчивости среднего ацетата на воздухе, при нагревании и в присутствии воды. Изучены его структурно-морфологические характеристики. Показана анизотропия реакции гидролиза и термоллиза.

Показано, что структура основного ацетата висмута имеет слоистое строение и содержит мезопоры размером примерно 100 нм, что делает его перспективным для дальнейшего использования, в качестве соединения включения.

Описан предполагаемый механизм термического разложения основного и среднего ацетатов висмута на воздухе и в инертной атмосфере. Методом термического анализа установлена стадийность реакции и ее конечные продукты. Промежуточные продукты охарактеризованы РФА, определены условия их получения.

1. Harwig H. A., Gerards A. G. Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of bismuth sesquioxide// J. Solid State Chem. 1987. Т.26. с.256-274.

2. Волоснина Л.М., Исмаев Х.Р. Гидрометаллургический способ получения оксида висмута // Цветные металлы. 1983. №10. с.32-34.

3. Писаревский А.П., Мартыненко Л.И., Дзюбенко Н.Г. Карбоксилаты, алкоксиды и β -дикетонаты висмута и сурьмы// Журн. коорд. химия. 1994. Т.20. №5. с.324-349.

4. Kallal K., Coin C., Dunach E. Bismuth(III) carboxylates as catalyst in the oxidative cleavage of epoxides and α -hydroxy ketones// New. J. Chem. 1997. Т.21. №4. с.495-502.

5. Nakai K. Inhibition of iron corrosion in sulfuric acid of elevated temperatures by bismuth compounds// Corrosion. 1997. Т.53. №9. с.679-687.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА ОКСИДОВ



Дягилев М.В., Ананьев М.В. ⁽¹⁾, Поротникова Н.М. ⁽¹⁾, Плаксин С.В. ⁽¹⁾,
Курумчин Э.Х. ⁽¹⁾

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 22

Смешанные оксиды со структурой перовскита на основе цирконата кальция являются перспективными протон-проводящими электролитами для использования в топливных ячейках, водородных сенсорах и других электрохимических устройствах.

Кристаллическая структура недопированного цирконата кальция описана в [1]. В литературе работ по анализу структуры допированного цирконата кальция значительно меньше. Тем не менее, замещенный CaZrO_3 представляет большой интерес, так как допирование ионов Zr^{4+} трехвалентными катионами, к которым относится Sc^{3+} , приводит к образованию дефектов в подрешетке кислорода [2, 3]. Существование подобных дефектов обуславливает высокую ионную проводимость в оксидах и практический интерес к данным соединениям.