Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ВОПРОСЫ ХИМИИ

Выпуск 9

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТОМСК-1973

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ТОМСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.В.КУЙБЫШЕВА

Труды, том 249 Серия химическая

ВОПРОСЫ ХИМИИ

Выпуск 9

1-166193

Томск - 1973

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

В сборнике помещены статьи, содержащие экспериментальные исследования авторов. Большая часть содержит материалы по химии редкоземельных элементов, адсорбционным явлениям, органическим комплексным соединениям и анализу веществ на микропримеси.

Редактор – доктор химических наук
профессор В.В.СЕРЕБРЕННИКОВ

Индекс – 2 – 5 – 2

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ ПОЛИМЕРАМИ

Л.Л.Кузнецова, В.Н.Петрик, Р.М.Лившиц

Модификация минеральных субстратов полимерами приобретает большое значение в различных областях химии и технологии полимеров. Модифицированные минеральные субстраты могут быть широко использованы для получения ионообменных материалов, наполненных полимеров, для повышения устойчивости лакокрасочных систем к седиментации, а также в некоторых других областях.

Принципиально модификацию минеральных соединений полимерами можно осуществить путем адсорбции последних или за счет полимеризации мономеров на поверхности минеральных субстратов. В последнем случае, при инициированной полимеризации радиационнохимическими или механохимическими методами, часто образуется наряду с химическими не связанными с минеральным соединением полимерами(гомополимеров) и полимер, имеющий химическую связь с пигментом или наполнителем [1,2]

Механический и радиационный методы полимеризации на поверхности минеральных соединений не лишены ряда существенных недостатков: образование сшитых и поэтому нерастворимых цепей (радиационный метод) или трудности с получением равномерного продукта (механохимический). Принципиально указанных недостатков можно избежать при инициировании полимеризации на поверхности минеральных соединений путем применения вещественных инициаторов.

Целью настоящей работы и явилось выяснение возможности модификации минеральных соединений путем химически инициированной полимеризации предварительно сорбированных на них мономеров.

Результаты и их обсуждение

При химически инициированной полимеризации мономеров на субстрате принципиально можно преследовать две цели: образование полимера, более или менее равномерно "отложенного" на поверхности субстрата, или химически связанного с субстратом высокомолекулярного соединения. В последнем случае, очевидно, инициатор целесообразно выбирать таким образом, чтобы он и радикалы, образовавшиеся при его разложении, не растворялись в реакционной

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

среде (мономер или его раствор). При этом вероятность взаимодействия радикалов, образовавшихся при термическом разложении инициатора, с субстратом резко возрастает (реакция 2), что должно привести к получению химически связанного с субстратом полимера. В то же время при использовании инициаторов, растворимых в мономере, со значительно большей скоростью должна протекать реакция (I).

$$R^{\cdot} + M \longrightarrow RM \xrightarrow{(n-1)M} RM_n, \qquad (I)$$

$$R^{\cdot} + Д \longrightarrow Д^{\cdot} \longrightarrow Д\text{-}M_n, \qquad (2)$$

где $R^{\cdot}$ - радикал, M - мономер, RM_n - гомополимер, $Д\text{-}M_n$ - химически связанный с субстратом полимер.

В качестве инициатора поэтому использовали персульфат аммония, который не растворяется в применявшихся мономерах: акрилонитрил (АН), акриловая кислота (АК), метакриловая кислота (МАК), метилметакрилат (ММА).

Из указанных выше соображений инициатор предварительно "откладывался" на поверхности субстрата путем обработки последнего водными растворами персульфата с последующим удалением воды, а затем на поверхности, содержащей инициатор минерального вещества, сорбировали мономер.

Доказательство образования химической связи полимера и субстрата

Доказательство образования химической связи с субстратом полимера основано на результатах селективной экстракции соответствующими растворителями. Результаты экстракции приведены в табл.I.

Условия экстракции и характеристику субстрата см. в методической части

Как видно из приведенных данных, вне зависимости от характера субстрата и мономера во всех случаях образуется большее или меньшее количество химически связанного субстратом полимера. Эти данные подтверждаются также результатами исследований ИК - спектров полученных продуктов (см.рис.I).

В ИК - спектрах продуктов, подвергнутых экстракции, наряду с полосами, характерными для субстрата, проявляются и полосы поглощения, типичные для полимеров - модификаторов.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

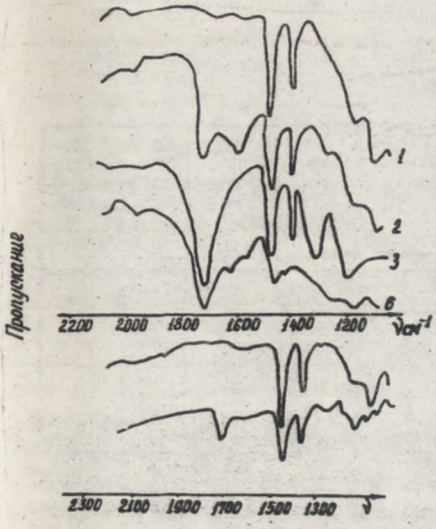


Рис.I. ИК-спектры исходных и модифицированных соединений. I. Al_2O_3; 2. Al_2O_3 -ПМАК; 3. ПМАК; 4. Al_2O_3 - ПАН; 5. Т O_2 - ПММА; 6. Al_2O_3 - ПАК. Температура полимеризации 60°С.

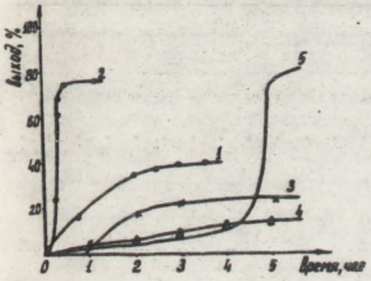


Рис.2. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции. I. Al_2O_3 - ПМАК, конц. инициатора 28 мг/г; 2. Al_2O_3 - ПАК, конц. инициатора 6 мг/г; 3. Al_2O_3 - ПАН, конц. инициатора 6 мг/г; 4. Т O_2 - ПММА, конц. инициатора I8 мг/г; 5. O_2 - ПММА, конц. инициатора 25 мг/г. Температура полимеризации 60°С.

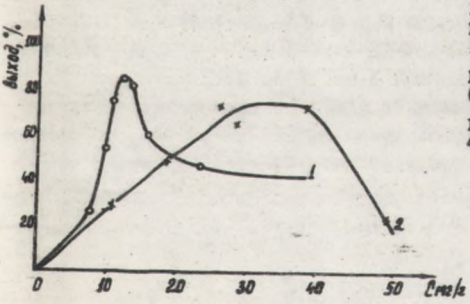


Рис.3. Зависимость выхода полимера от концентрации инициатора. I. Т O_2 - ПАН, время полимеризации 2,5 часа 60°С; 2. Al_2O_3 - ПМАК, время полимеризации 4 часа 60°С.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Влияние природы субстрата и мономера на количество химического связанного полимера

№№ пп	Минеральный субстрат	Полимер	Кол-во полимера, % от веса субстрата	Кол-во полимера, % от веса субстрата после экстракции	Кол-во химич. связанного с субстратом полимера, % от образов.
I.	Al_2O_3	ПАН	24,07	I9,9	82,5
2.	Al_2O_3	ПМАК	29,95	26,4	87,6
3.	Al_2O_3	ПАК	55,4	53,6	97
4.	TiO_2	ПАН	22,8	3,5	I5,4
5.	ZnO	ПММА	52,3	22,6	43,5

Наличие в субстрате неудаленного в результате экстракции полимера может быть обусловлено не только образованием химической связи с субстратом, но и полимеризацией мономера в дефектных местах кристаллической решетки субстрата, так что образовавшийся полимер не удается выделить из-за чисто стерических соображений.

Однако заполимеризованный АН в тех же самых условиях на Al_2O_3 с применением в качестве инициатора динитрила изомасляной кислоты удаляется практически полностью в принятых условиях экстракции. Кроме того, субстрат, образованный раствором полимера, с последующим удалением растворителя также не способен удерживать полимер в условиях экстракции за счет адсорбционных сил.

Характерно, что количество химически связанного с субстратом полимера в значительной степени зависит от природы взятого мономера (ср. опыты I - 3 в табл. I и 2,4 на рис. I).

При прочих равных условиях количество химически связанного с субстратом полимера значительно выше для полимеров, нерастворимых в соответственном мономере. Это, вероятно, связано с тем, что при применении ММА, растворяющего собственный полимер, возможность передачи цепи через мономер выше и, следовательно, ко-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

личество химически связанного с субстратом полимера ниже.

Количество химически связанного ПАН в значительной степени зависит от характера субстрата (ср.опыты I,4 в табл.I).

Влияние условий полимеризации на количество образующегося полимера

Результаты по изучению кинетики полимеризации на минеральных подложках представлены на рис.2. Из приведенных на рис.2 данных видно, что в принятых условиях полимеризации удается получать продукты с различным, в ряде случаев довольно высоким содержанием полимера.

На рис.3 приведена зависимость конверсии мономера от концентрации сорбированного инициатора. Из приведенных данных видно, что скорость реакции экстремально зависит от концентрации инициатора, хотя для типично радикальной полимеризации можно было бы ожидать возрастание скорости реакции пропорционально $i^{\frac{1}{2}}$. Наблюдаемая нами зависимость, встречавшаяся ранее [3] при привитой полимеризации в гетерогенной среде, объясняется тем, что инициатор не только участвует в стадии инициирования, но и в обрыве цепи. Причем обрыв протекает не только на растущих макрорадикалах, но и на первичных. Вероятный механизм образования химически связанного с субстратом полимера можно представить схемой:

1) $S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2R^{\cdot}$,
2) $A + R^{\cdot} \longrightarrow A^{\cdot}$
3) $A^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow A$,
4) $A^{\cdot} + nM \longrightarrow AM_n^{\cdot}$,
5) $AM_n^{\cdot} + R \longrightarrow AM_nR$

Методическая часть

Используемые продукты и мономеры: для Al_2O_3 для хроматографии TiO_2 немодифицированный, марки Р-I, ZnO – немодифицированный. Акрилонитрил свежеперегнанный $t_{кип} = 77{,}8^{\circ}C$.

Метилметакрилат подвергали очистке от гидрохинона четырехпроцентным раствором щелочи, сушили от воды сульфатом натрия и перегоняли при T 99°С.

Акрилонитрил перегоняли под вакуумом (Р=I3 мм рт.ст. $t_{кип}$ = 52°С n_d = I,42I). Метакриловую кислоту перегоняли под вакуумом (Р=4 мм рт.ст. $t_{кип}$ = 49°С, n_d = I,4302).

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

В качестве инициатора использовали персульфат аммония марки "хч". Концентрацию персульфата, "отложенного" на субстрате, определяли иодометрическим титрованием.

Полимеризация. Минеральный субстрат, обработанный водным раствором инициатора и высушенный от растворителя до постоянного веса в вакууме, помещали в стеклянные колонки (ℓ =150 мм d - 10 мм). Через колонки пропускали мономер и затем аргон. Экстракцию ПАН проводили диметилформамидом с десятикратной сменой растворителя по 4 часа при температуре 50°С. Контроль за количеством полимера в полученном продукте осуществляли по содержанию азота по Къельдалю.

Экстракцию ПАК, ПМАК и ПММА проводили в аппарате Сокслета. В качестве растворителя была использована вода (для ПАК и МПАК) и ацетон (для ПММА). ИК - спектры были сняты на инфракрасном спектрометре марки *UR* -10 в области 700-3800 $см^{-1}$ с помощью призмы *NaCl* в вазелиновом масле.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность образования химически связанного с минеральными соединениями полимера при химическом инициировании мономера на поверхность субстрата.

2. Исследовано влияние продолжительности реакции и концентрации инициатора на выход химически связанного с субстратом полимера. Предложена принципиальная схема протекания процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.А.Платэ. Докторская диссертация. М., МИХС, АН СССР, 1966.

2. Б.Л.Цетлин. Докторская диссертация. М., ИНЭОС, 1970.

3. Б.П.Молин, Р.М.Лившиц, З.А.Роговин. Высокомолекулярные соединения, А-9, 842, 1967.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

О ВЛИЯНИИ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА НА УДЕРЖИВАНИЕ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.Л.Рыжова, А.В.Братчиков

Рассчитаны константы устойчивости комплексов аминов с изомерными хлорнитробензолами, сделана оценка теплот комплексообразования и избыточных теплот растворения. Отмечена зависимость удерживания аминов от специфического взаимодействия с неподвижными фазами.

По концентрационной зависимости химических сдвигов протонов аминогруппы определен локальный тип взаимодействия аминов алифатического ряда с нитрохлорбензолами.

Метод молекулярной распределительной ГЖХ успешно использовался для измерения констант равновесия комплексных соединений олефинов с нитратом серебра в этиленгликоле [1-5] и ароматических углеводородов с дипропилтетрахлорфталатом в сквалане [6].

Для комплексов состава 1:1 зависимость константы распределения и константы равновесия запишется

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_0 \cdot K \cdot Ca, \qquad (I)$$

где Γ_0 и Γ – коэффициенты распределения компонента паровой фазы между чистым растворителем и газом – носителем и раствором акцептора и газом – носителем,

K – константа равновесия комплекса, л/моль.

Ca – концентрация акцепторной добавки, моль/л.

В данной работе изучалось молекулярное взаимодействие некоторых алифатических аминов с хлорнитробензолами в триэтиленгликоле в условиях, близких к бесконечному разбавлению, и влияние комплексообразования на эффект удерживания аминов в ГЖХ.

При этом устанавливалась зависимость Γ от Ca. Линейный характер коэффициента распределения соблюдался до Ca =0,6 моль/л (рис.1).

Константы равновесия процессов для систем амин–хлорнитробензол в ТЭГ.

$$A : \text{растворитель} + \mathcal{D} \rightleftharpoons A:\mathcal{D} + \text{растворитель} \qquad (2)$$

где A – хлорнитробензол, $\mathcal{D}$ – амин, рассчитанные по уравнению (I), изменяются в ряду доноров: первичные амины > вторичные > третичные (табл.I).

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

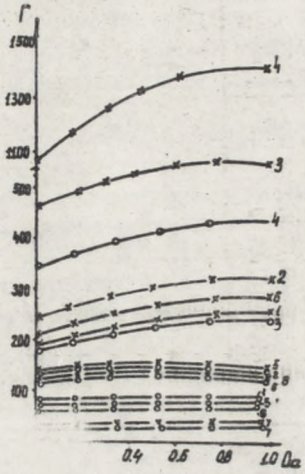


Рис.I. Зависимость Г от Са для аминов и О - хлорнитробензола в ТэГ.Х - 40°С 0,60°С I - метиламин, 2 - этиламин, 3 - пропиламин, 4 - бутиламин, 5 - - диметиламин, 6 - диэтиламин, I2 - триметиламин, 8 - триэтиламин

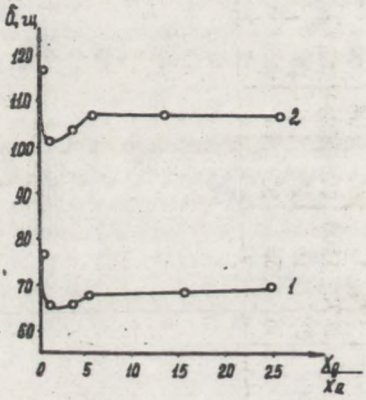


Рис.2. Концентрационная зависимость сдвигов протонов в растворах О - ХНБ в циклогексане; I - диэтиламин, 2 - бутиламин

Таблица I

Характеристики комплексообразования аминов с хлорнитробензолами в ТЭГ

Амины	Неподвижная фаза													
	ТЭГ				О-ХНБ в ТЭГ, Ca = 0,33 моль/л									
	Γ_0				Γ				K				-ΔH	
	40	50	60	75	40	50	60	75	40	50	60	75	40-60	60 75
Метиламин	I58	I05	69	48	I73	II3	74	52	0,29	0,26	0,24	0,2I	I,7	2,0
Этиламин	226	I53	98	68	243	I65	I03	7I	0,24	0,I9	0,I7	0,I4	3,0	2,9
Пропиламин	456	272	I58	88	5I2	295	I70	94	0,37	0,3I	0,27	0,22	3,3	3,I
Бутиламин	I080	580	333	I68	I307	672	382	I87	0,58	0,48	0,4I	0,34	3,6	3,0
Диметиламин	I03	69	53	40	I08	72	54	4I	0,I6	0,I4	0,I3	0,II	2,2	2,2
Диэтиламин	I88	II8	8I	56	203	I25	86	58	0,23	0,20	0,I6	0,I3	3,5	3,I
Дибутиламин	2200	II00	575	240	2587	I286	638	26I	0,53	0,42	0,34	0,26	4,4	4,0
Триметиламин	28	I9	I3	-	29	I9	I4	-	0,07	0,07	0,06	-	I,5	-
Триэтиламин	85	55	3I	-	87	56	3I	-	0,05	0,04	0,04	-	I,5	-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Продолжение табл.I

Амины	Неподвижная фаза								
	п-ХНБ в ТЭГ, Са = 0,32 моль/л						М - ХНБ, Са= 0,33 моль/л		
	Г			К			-ΔH	Г	К
	40	50	60	40	50	60	40-60	40	40
Метиламин	I72	III	74	0,29	0,26	0,24	I,8	I7I	0,27
Этиламин	242	I64	I03	0,24	0,20	0,I8	2,6	242	0,22
Пропиламин	504	296	I7I	0,34	0,29	0,2I	3,0	499	0,32
Бутиламин	I273	670	379	0,54	0,44	0,38	3,5	270	0,53
Диметиламин	I07	72	54	0,I5	0,I2	0,II	2,I	I07	0,II
Диэтиламин	202	I25	86	0,23	0,20	0,I7	3,3	I99	0,I8
Дибутиламин	2554	I277	636	0,5I	0,42	0,32	4,2	255I	0,48
Триметиламин	29	I9	I4	0,07	0,08	0,07	I,5	-	-
Триэтиламин	87	56	3I	0,05	0,05	0,04	I,5	-	-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Аналогичная зависимость для аминов отмечалась в растворителях сложноэфирного типа и с высокой диалектрической постоянной [7].

В ряду нитрохлорбензолов отмечается нарастание акцепторных свойств: $O > n > M$, что можно объяснить превалирующим влиянием $-J$ - эффекта атома хлора, с одной стороны, и повышенным дипольным моментом у O - изомера - с другой. В ряду первичных и вторичных аминов замечен рост стабильности комплексов с нарастанием длины цепи и понижением величины потенциалов ионизации [8].

Исключение составляет комплекс метиламина, который имеет большую стабильность, чем у этиламина и по стабильности близок к пропиламину. Это объясняется более высоким дипольным моментом метиламина.

Из температурной зависимости констант равновесия нами определены теплоты комплексообразования с точностью $\pm$ I,2 ккал/моль, что объясняется не всегда удовлетворительно линейной изотермой сорбции аминов. Теплоты для первичных и вторичных аминов более отрицательны, чем для третичных.

В некоторых случаях можно было изучать растворение доноров в жидких акцепторах без растворителя. Сопоставление спектроскопических данных с хроматографическими для систем анилины-тринитрофлуоренон показало на существенную роль комплексов переноса заряда (КПЗ) на формирование характеристик удерживания [9-II]. Аналогичные результаты были получены для дигалогенобензолов в хинолине [I2] ароматических и гетероциклических соединений на галофталатах [I3,I4].

В данной работе проводилось хроматографирование аминов алифатического ряда на о - хлорнитробензоле при температурах 40, 50,60°.

Время удерживания пересчитывали на удельный объем удерживания V_g^T с учетом газового объема и перепаде давления в колонке по известным формулам [I5]. По изменению V_g^T от температуры находились молярные теплоты растворения при бесконечном разбавлении $\Delta\overline{H}_S^\circ$ ккал/моль [I6]. Точность определения $\Delta\overline{H}_S^\circ$ $\pm$0,25 ккал/моль. При вычитании из нее теплоты парообра-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

зования чистого амина $\Delta\overline{H_L^\circ}$ получается избыточная парциальная молярная теплота растворения $\Delta\overline{H_E^\circ}$. При температуре эксперимента $\Delta\overline{H_L^\circ}$ рассчитывалась из критических давлений и температур по соотношениям, приведенным в работе [17]. Критические величины взяты из работы [18].

При сопоставлении данных, приведенных в табл.1 и 2, видно, что ΔH и ΔH_E° изменяются симбатно в ряду доноров, поэтому на удерживание аминов существенную роль оказывает специфическое взаимодействие между аминами и неподвижной фазой.

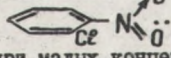
Таблица 2

Парциальные величины растворения аминов в О-ХНБ

Газовая фаза	V_g^T			$-\Delta\overline{H_L^\circ}$	$-\Delta\overline{H_S^\circ}$	$-\Delta\overline{H_E^\circ}$
	40°	50°	60°	40°	40–60°	40°
Метиламин	30,8	22,9	17,7	5,26	5,8	0,54
Этиламин	78,8	59	42,4	6,12	6,7	0,58
Пропиламин	273,6	192,3	132,5	7,04	7,8	0,76
Бутиламин	644	467	283	7,26	8,6	1,24
Диметиламин	54,3	42,4	30,3	5,60	6,1	0,50
Диэтиламин	331	245	156	6,93	7,9	0,97

При взаимодействии аминов с нитрохлорбензолами имеет место образование молекулярных соединений с переносом заряда (КПЗ) от азота аминогруппы к азоту нитрогруппы, возможно также образование водородных связей между кислородами нитрогруппы и водородами аминогруппы. Прочность такой межмолекулярной связи с участием амино и нитро групп и строение этих комплексов можно хорошо объяснить поведением химических сдвигов протонов аминогруппы в зависимости от концентрации [19]. Вид концентрационной зависимости химических сдвигов протонов аминогруппы в присутствии о – нитрохлорбензола представлен на рис.2.

Объяснением данного вида концентрационных зависимостей может служить совместное протекание образования молекулярного соединения типа



(сдвиг сигнала протона в слабое поле при малых концентрациях донора) и диссоциация циклического тетрамера [20] амина до мономера.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

В случае ориентации донора по перпендикулярной к кольцу оси имел бы место сдвиг протона аминогруппы в сильное поле вследствие экранирования полем кольца.

Результирующее смещение сигнала протона аминогруппы в слабое поле свидетельствует о том, что молекулярная связь аминов с хлорнитробензолами более прочная, чем при самоассоциации аминов.

Экспериментальная часть

Жидкие амины, триэтиленгликоль тщательно ощищались и перегонялись при пониженном давлении, хлорнитробензолы дважды перекристаллизовывались из этанола. Газообразные амины применялись в виде 25-30%-ных водных растворов. Измерение проводилось на хроматографе Хром - 2, объем вводимой пробы 0,5 мкл. Применялся инертный носитель. Полихром - 1, зернение 0,25 - 0,50 мм.

Нанесение неподвижной фазы проводилось по методике, описанной в работе [21]. Применялся газ-носитель азот, расход которого равен 40-120 мм/мин, колонка диаметра 6 мм, длина 1,7 м. Убыль неподвижной фазы определялась взвешиванием.

Спектры ПМР снимались на приборе JNM-4H-100, при 25°С, рабочая частота 100 мгц. Концентрация о - нитрохлорбензола в циклогексане была равна 60%. Для трехкомпанентной системы рассчитывались мольные доли донора X_g и акцептора X_a. Оценка химических сдвигов проводилась с точностью до 0,2 гц от внутреннего эталона ГМДС.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Miks, F. J. Weiss, J. am chem Soc., 84, 4697 (1962)
2. А.Н.Генкин. Сб. физико-химич.мет.анализа СК, М-1961, стр.37.
3. E. Gil-Av, J. Herling, J Phys. chem 66 1208 (1962)
4. А.Н.Генкин, Б.И.Богуславская. Нефтехимия, 5, № 6, 897, (1965).
5. H. Schneck, Analyt. chem. 40, 8, 1371 (1968)
6. Cadogan D.E. Purnell J.H, J. chem Soc. A 2133 (1968)
7. R. Pearson, D. Vogelsong., J. Am. chem. Soc, 80, 1038 (1958)
8. H Tada, T. Tanaka, S Nagakura, Bull. Soc. chem Jap 33, 1660
9. A.R. Cooper, C.W. Crowne, P Farell, Trans of Far Soc, 62 2725 (1966)
10. A.R Cooper, C.W. Crowne, P Farell Trans of Far Soc, 63, 2447 (1967)
11. A.R Cooper C.W Crowne, P Farell, J Chromatogr 29, 1 (1967)
12. S.H Langer, J.H. Purnell, J Phys. chem 67, 265 (1963)

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

13. S.H.Langer, C Zabk, J.Chromatogr., 3, 297 (1960)
14. J Jakáč, J. Hživnáč, J.Chomatogr., 3, 2154 (1960)
15. H.W.Johnson, F.H.Stross, Analyt Chem, 30, 1586 (1958)
16. A.B.Littlewood, C.S Phillips, D.T.Price, J.Chem Soc, 1480 (1955)
17. Дж.Перри. Справочник инженера химика т. I. Л-1969, стр.18
18. Справочник химика. Ред. Б.П.Никольский I, 1971, стр.736.
19. В.Ф.Быстров, В.П.Лезина. Оптика и спектроскопия 16, 790, 1964.
20. J.Feeney, L.H.Sutcliff, J.Chem.Soc., 1123 (1962)
21. Г.А.Куркчи, А.В.Иогансен, ДАН 145, 1085.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С НИТРОБЕНЗОЛОМ И НИТРОЦИКЛОГЕКСАНОМ

Г.Л.Рыжова, А.В.Братчиков, О.Н.Лебедева

Ранее [1-3] проводилось изучение взаимодействия (наблюдение за цветностью молекулярных соединений) алифатических аминов с мононитропроизводными ароматического ряда.

В данной работе для сравнения акцепторной активности ароматических монофункциональных акцепторов (на примере нитробензола) и циклоалифатических соединений (на примере нитроциклогексана) был выбран метод ГЖХ.

Коэффициент активности при бесконечном разбавлении γ_0^∞ компонента паровой фазы (донора) в чистом инертном растворителе связан с коэффициентом активности для раствора акцептора γ^∞ [4,5] следующим образом:

$$\ln\gamma^\infty = \ln\gamma_0^\infty - \left(\frac{1}{\Gamma_0}\cdot\frac{d\Gamma}{dx} - a\right)\cdot X, \qquad (1)$$

$$\ln[\gamma^\infty] = \ln\gamma_0^\infty - \left(\frac{1}{\Gamma_0}\cdot\frac{d\Gamma}{dx} - a\right), \qquad (2)$$

где γ^∞ – коэффициент активности компонента паровой фазы с акцептором, находящимся в гипотетическом состоянии, при котором отсутствует взаимодействие молекул последнего друг с другом; Γ_0 и Γ – коэффициенты распределения пара для чистого растворителя и газа – носителя и раствора и газа – носителя; X – мольная доля; a – поправка, учитывающая рост Γ в связи с увеличением общего числа молекул. Для системы донор-акцептор константа стабильности запишется:

$$K = \frac{(\gamma^\infty)^2}{[\gamma^\infty]^2} \qquad (3)$$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Экспериментальная часть

Для расчета величины $\frac{1}{\Gamma_0}\cdot\frac{d\Gamma}{dx}$ графически находилась зависимость Γ от молярной доли акцептора (угловой коэффициент) в инертном растворителе (см.рис.I) - тетрадекане. Тетрадекан исключает возможность донорно-акцепторного и диполь-дипольного взаимодействия в неподвижной фазе и с аминами. Инертный носитель Полихром-I химически неактивен и не имеет на поверхности адсорбционных центров. Диаметр зернения - 0,25 - 0,5 мм. Нанесение смешанных НФ проводилось по методике [6] . Вес смешанной НФ составлял 20% от веса носителя, что в значительной мере снижает удельный вес процессов на границе твердой и жидкой фаз и определялся взвешиванием на аналитических весах. Длина колонки - I,7 м, диаметр 6 мм. Газ-носитель-азот, расход - 60 и I20 мл/мин. Температура - 25,33,4I и 50°С, термостатирование с точн. ± 0,I°. Детектор ионизационно-пламенный.

Для каждой акцепторной добавки готовилось по 5 колонок с различными концентрациями нитросоединений (0 - 0,28 мол.долей). Плотности смешанных НФ в зависимости от температуры и концентрации определялись с помощью весов Мора-Вестфаля. Нитробензол и нитроциклогексан соответственно подвергали очистке; метиламин (МА), диметиламин (ДМА), этиламин (ЭА), триметиламин (ТМА) - 25-33% водные растворы, пропиламин ПА, бутиламин БА, диэтиламин ДЭА, тетрадекан также подвергались соответствующей очистке. Объем вводимой пробы аминов 0,3 - 0,5 мкл.

Значения Γ_0 и Γ рассчитывались с учетом газового объема и перепада давления [7] из хроматографических данных с точностью I-2%. Величины коэффициентов активностей находились по известным формулам [8] , а также из уравнений (I) и (2). Упругости паров чистых аминов взяты из [9] . По температурной зависимости находились теплоты комплексообразования

$$\Delta H = \left(-R\,\partial \ln K / \partial T^{-1}\right)\cdot 10^3 \qquad (4)$$

Величины $-\Delta H$ = 2 - 5 ккал/моль. Полученные данные сведены в таблицу I.

ПМР измерения проводились при 25°С. ЭА применялся в виде I0,4%, а ДМА - 7% весовых растворов в циклогексане. При добавлении в амин определенного количества акцептора (нитробензола)

Читальная библиотека для книг

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

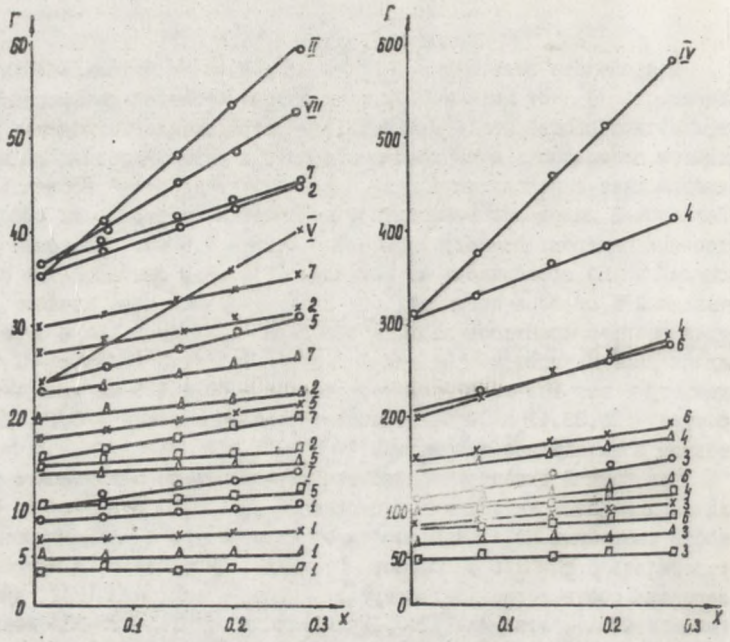


Рис.I. Зависимость коэффициента распределения аминов от концентрации акцептора: ●-25°, ×-33°; △ - 41°; □ -50°. I - метиламин, 2 - этиламин, 3 - пропиламин, 4 - бутиламин, 5 - диметиламин, 6 - диэтиламин, 7 - триметиламин.
Римскими цифрами обозначены значения для нитроциклогексана.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

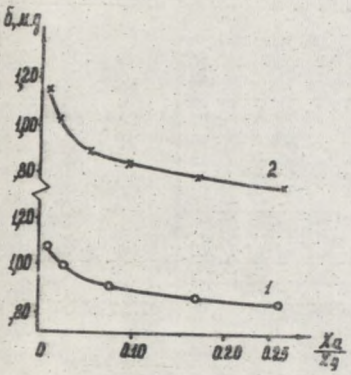


Рис.2. Зависимость химических сдвигов NH – протонов от концентрации в нитробензоле
I – этиламин, 2 – диметиламин

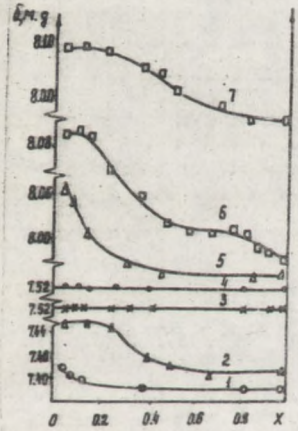


Рис.3. Концентрационная зависимость сдвигов протонов нитробензола в некоторых растворителях: I – метапротоны в циклогексане, 2 – мета в триэтиламине, 3 – пара в циклогексане, 4 – пара в триэтиламине, 5 – орто в циклогексане, 6 – орто в триэтиламине, 7 – орто в диэтиламине.

Таблица I

Характеристики специфического взаимодействия аминов с нитробензолом и нитроциклогексаном в н-тетрадекане

Амины	Неподвижная фаза НБ в ТДК								
	r_0			$1/r_0 \cdot dr/dx$			$\ln f_0^{\infty}$		
	25^0	33^0	50^0	25^0	33^0	50^0	25^0	33^0	50^0
Метиламин (МА)	9,I	6,9	4	0,58	0,37	0,25	I,08	I,I3	I,24
Этиламин (ЭА)	35	26,9	I5	0,8I	0,52	0,38	0,69	0,70	0,76
Пропиламин (ПА)	II6	87	50,7	I,08	I,00	0,5I	0,67	0,68	0,76
Бутиламин (БА)	3I0	204	I03	I,23	I,I8	0,8I	0,66	0,67	0,77
Диметиламин (ДМА)	23,8	I8,I	I0,6	0,95	0,7I	0,40	0,69	0,70	0,73
Диэтиламин (ДЭА)	209	I54	84	I,I3	I,05	0,68	0,38	0,39	0,4I
Триметиламин (ТМА)	35,9	29,9	I7,7	0,96	0,7I	0,4I	0,II	0,I2	0,23

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Амины	Неподвижная фаза												
	НБ в ТДК									НПГ в ТДК			
	$\ln \gamma^{\infty}$			$\ln [\gamma^{\infty}]$			K			$\frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{dx}$	$\ln \gamma^{\infty}$	$\ln [\gamma^{\infty}]$	K
	25°	33°	50°	25°	33°	50°	25°	33°	50°	25°			
МА	0,99	I,07	I,I9	0,50	0,76	0,99	2,7	I,8	0,99	2,72	0,82	-0,64	I8,3
ЭА	0,57	0,64	0,7I	-0,I2	0,09	0,38	4,0	3,0	I,8	I,90	0,40	-I,2I	24,7
ПА	0,5I	0,54	0,62	-0,4I	-0,32	0,25	6,2	5,3	2,3	2,30	0,34	-I,62	48,3
БА	0,48	0,50	0,64	-0,5I	-0,5I	-0,03	8,3	7,2	4,0	2,57	0,20	-I,90	65,2
ДМА	0,55	0,60	0,68	-0,26	-0,09	0,33	4,8	3,3	2,0	I,99	0,39	-I,29	30,I
ДЭА	0,20	0,23	0,3I	-0,80	-0,66	-0,27	7,4	6,0	3,I	2,40	-0,02	-2,0I	54,I
ТМА	-0,03	0,0I	0,I7	-0,85	-0,59	-0,20	5,I	3,3	2,0	2,09	-0,20	-I,98	34.2

Электронная библиотека (репозиторий) Томского государственного университета http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

снимался спектр и определялся химический сдвиг резонансного сигнала от интересующего нас протона с точностью ±0,2 гц. Для трехкомпонентных систем рассчитывалась мольная доля донора $X_д$ и акцептора $X_а$. Бензольная часть записывалась на 1/5 ширины развертки. Рабочая частота генератора 100 мгц (для протонов), отсчет проводился от внутреннего эталона-гексаметилдисилоксана. Прибор ЯМР = 4Н = 100. Зависимости химических сдвигов от концентрации представлены на рис.2 и 3. Сдвиг в слабое поле резонансного сигнала от протона NH - группы при малых концентрациях аминов (рис.2) объясняется образованием комплекса нитробензола с аминами, причем молекула донора ориентируется в плоскости кольца, а не перпендикулярно к нему. Подобное строение ассоциата имело место для системы пиридин (акцептор) - пиррол (донор) [10].

Для акцептора в данном случае за счет смещения электронной плотности от донора к акцептору на нитрогруппу должен наблюдаться сдвиг в сильное поле. Так, для ортопротонов нитробензола при добавлении аминов наблюдался бы сдвиг в сильное поле, но в действительности сигналы ароматических протонов постепенно смещаются в область более слабых полей. Такое уменьшение экранирования обусловлено разрывом слабых межмолекулярных связей между бензольными кольцами нитробензола, которые в чистой жидкости удерживают плоскости колец приблизительно параллельно друг к другу в положениях, в которых протоны экранируются под влиянием кольцевых токов соседней молекулы [11].

Таким образом, эффект небольшого увеличения электронной плотности на молекуле нитробензола значительно перекрывается явлением дезэкранирования при разбавлении. Сдвиг для ортопротонов является больше, чем для мета - и парапротонов (рис.3), что позволяет сделать предположение о том, что кислород нитрогруппы образует слабый водородносвязанный комплекс с ортопротонами при самоассоциации молекул акцептора.

Различное строение циклоалифатических и ароматических нитросоединений меняет их способность к комплексообразованию, так как величина положительного заряда на атоме азота нитрогруппы в нитроциклогексане выше, чем у нитробензола. Наличие системы сопряженных связей в молекуле нитробензола компенсиру-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ет частичный положительный заряд на азоте, в то время как для нитроциклогексана отсутствие такой компенсации говорит в пользу его больших способностей как акцептора.

При сопоставлении свойств алифатических и ароматических полинитросоединений спектроскопические исследования показали, что тетранитрометан образует комплексы состава I:3 как с ароматическими, так и алифатическими аминами, в то время как симм.тринитробензол образует комплексы состава I:3 с алифатическими и I:I с ароматическими аминами, что говорит в пользу большей акцепторной активности алифатических нитросоединений [I2] .

Выводы

I. На примере I4 систем показано, что между алифатическими аминами с нитробензолом и нитроциклогексаном имеет место молекулярное взаимодействие. Отмечена большая акцепторная активность нитроциклогексана по сравнению с нитробензолом.

2. Показано, что взаимодействие аминов с нитросоединениями происходит за счет неподеленной пары электронов азота алифатических аминов и нитрогруппы нитросоединения.

Литература

I. А.И.Шатенштейн, Е.А.Израилевич. ЖФХ, I6,63 (I942).
2. G.M Bennet, G.H.Willis. J.chem Soc., 256 (1929)
3. D.Hammick, A.Hallicar, J chem Soc, 761 (1961)
4. А.Н.Генкин, Б.И.Богуславская, Л.С.Бреслер, М.С.Немцов. ДАН, I64, № 5, I089 (I965).
5. А.Н.Генкин, С.К.Огородников, М.С.Немцов. Нефтехимия, 2, 837, (I962).
6. В.Ф.Коллегов. Основы ГХ (научно-методическое пособие). Новосибирск, I970, 95.
7. P.E. Poztez, C.H.Deal, F.H. Stross, J. Am chem Soc, 78,2999(1956)
8. А.Кейлеманс. Хроматография газов. ИЛ, I959, 243.
9. "Справочник химика" под ред.Б.П.Никольского. ГОНТИ. М:Л. I962, I, 6I7.
I0. J. Happe, J. Phys. chem. 65, №1, 72 (1961)
II. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сатклиф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., "Мир", I969, 2, I73.
I2. Г.Н.Мищустина. Вопросы химии. Издательство ТГУ.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

СТРОЕНИЕ И САМОАССОЦИАЦИЯ АМИНОСЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

С.В.Дозморов и Е.А.Круликовская

Несмотря на возрастающее применение аминосернистых соединений (см, например, [1]), вопросы их строения и реакционной способности мало изучены. Известно, что в реакциях с переносом протона протоноакцепторная активность аминогруппы уменьшается при переходе от аминов к аминосернистым соединениям [2-4] . В связи с этим нами начато изучение строения аминоалкилсернистых соединений. В данной работе будут рассмотрены структуры 2,2′-диаминодиэтилсульфида (АЭС), сульфоксида (АЭСО) и - сульфона (АЭСН) методами электронной и ИК - спектроскопии.

В электронных спектрах аминосернистых соединений могут наблюдаться полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода как аминной, так и сернистой группы. Известно, что S , SO и SO_2 - группы поглощают в области 170-210 нм для алкилсернистых соединений [5] , а при сопряжении или в случае сильного индуктивного эффекта полосы перехода этих групп испытывают батохромный сдвиг [6] . В случае АЭС (табл.1) имеется одна полоса, относящаяся к $n \rightarrow \pi^*$ переходу аминогруппы, а в спектрах АЭСО и АЭСН имеется несколько полос. Для АЭСО полосы в области 250 нм неразрешены и отражают $n \rightarrow \pi^*$ переходы электронов аминной и SO - групп, для АЭСН эти полосы разрешены и отражают $n \rightarrow \pi^*$ переходы электронов сульфон-

Таблица 1

Электронные спектры АЭС, АЭСО и АЭСН

Растворитель	λ нм/	ε л моль$^{-1}$ см$^{-1}$	
	АЭС	АЭСО	АЭСН
H_2O	269 (14)	218(705) 235 пл. 338 (190)	227 (140) 260 (107)
HCl			222 (80) 263 (25)
Н-гексан	219 (44)	250 (180)	230 (135) 260 (110)

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ной (λ = 227 нм) и аминной (λ = 260 нм) групп. Следует отметить, что электронные спектры АЭС (рис.I) и АЭСО (рис.2) зависят от концентрации раствора в противоположность АЭСН (рис.2). Это, по всей видимости, вызвано образованием самоассоциатов АЭС и АЭСО.

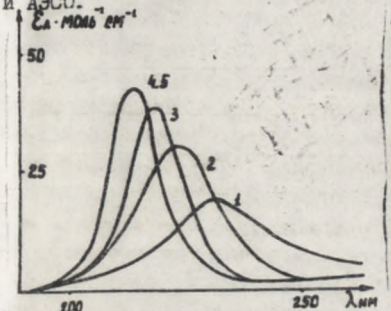


Рис.I Электронный спектр АЭС в н.-гексане: I-C = 0,05I; 2-0,0305; 3- 0,0I52; 4 - 0,0076; 5 - 0,0038 моль/л

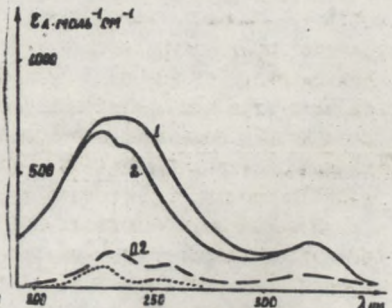
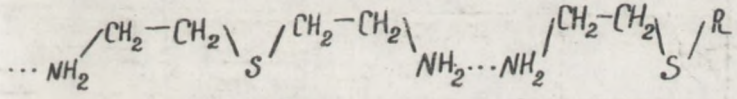
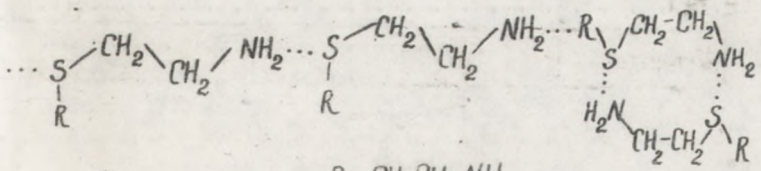


Рис.2 Электронные спектры АЭСО (——) и АЭСН (- - - -) в н.-гексане: I - C = 0,002 м/л; 2 - 0,00I м/л; и АЭСН в соляной кислоте (·····)

Образование самоассоциатов для АЭС и АЭСО подтверждается сопоставлением их ИК - спектров в индивидуальном состоянии и растворе CCl_4 (рис.3). Изменения, происходящие при переходе от индивидуального состояния к раствору и далее при разбавлении последнего позволяют предположить, что для АЭС и АЭСО в индивидуальном состоянии осуществляется межмолекулярная водородная связь, приводящая к самоассоциации молекул. Структуру образующегося самоассоциата АЭС можно описать одной из трех формул - Ia; Iв



Ia



Iб $R = CH_2CH_2NH_2$ II

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

("линейные") и II ("циклическая"). Спектральные характеристики этих структур должны отличаться вследствие различных точечных групп симметрии, к которым принадлежат молекулы. Ассоциаты со структурой Ia или Iв относятся к точечной группе симметрии C_s, а со структурой II - к C_{2h}. Тогда в случае "линейных" структур в ИК - спектре самоассоциата АЭС должны наблюдаться все колебания молекулы, и в частности аминогруппы. В случае же "циклической" структуры - только антифазные колебания аминогруп-

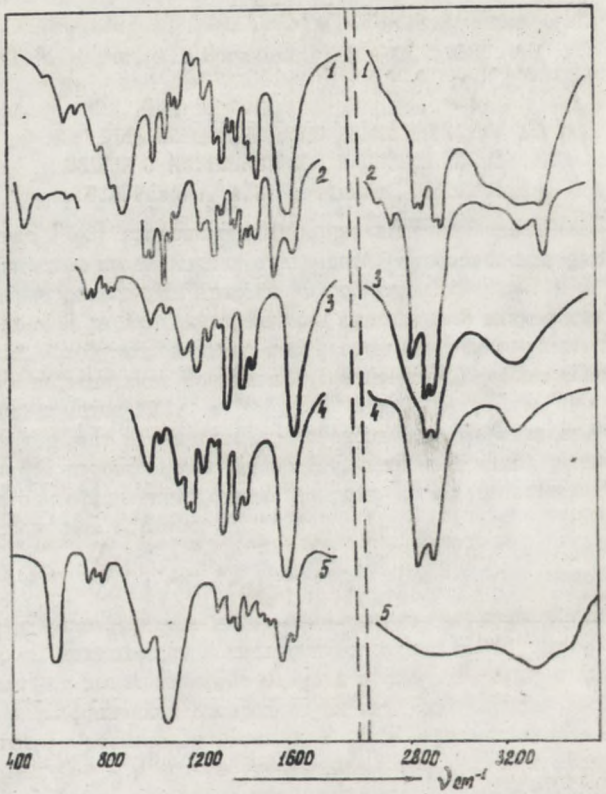


Рис.3. ИК-спектры I-АЭС на стек.КВ ; 2 - АЭС в CCl_4 ; 3 - АЭСО на стекл.КВ ; 4 - АЭСО в CCl_4 ; АЭСН - 5 на стекл.КВ .

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

пы. В последнем случае снимается противоречие между наблюдаемым нами смещением частоты ν_{HNH} при разрушении самоассоциата с 1590 $см^{-1}$ до 1620 $см^{-1}$ и литературными данными для аминов [7]. Следовательно, структура II ("циклическая") для самоассоциата АЭС является более вероятной, чем структуры Ia или Iв ("линейные"). Самоассоциация для АЭСО и АЭСН близка к универсальным межмолекулярным взаимодействиям.

Рассмотрим далее структуру неассоциированных молекул АЭС, АЭСО и АЭСН. В ИК – спектрах АЭС и АЭСО полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи NH, уширены и не изменяют ни своей формы, ни интегральной интенсивности при разбавлении растворов (рис.4). Для АЭСН ИК – спектр раствора снять не удалось вследствие его малой растворимости в апротонных растворителях. Подобное поведение полос позволяет нам предположить наличие внутримолекулярной водородной связи в АЭС и АЭСО, а зная большую склонность SO_2– группы к образованию водородных связей распространить наше предположение и на АЭСН.

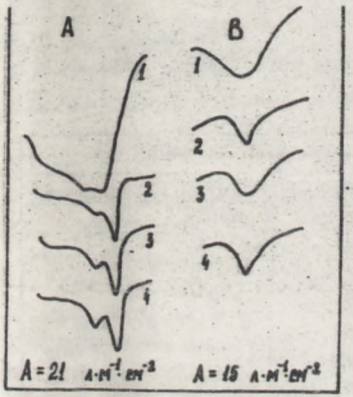
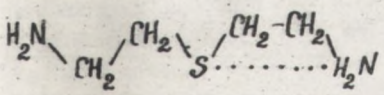
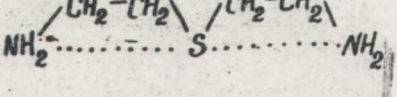


Рис.4. Изменение интенсивности полосы ν_{NH} для АЭС (А) и АЭСО (В): I – индивидуальные соединения; 2 – С=0,156 и 0,190 3 – 0,095 и 0,110; 4 – 0,045 и 0,020 моль/л соответственно

С учетом существования внутримолекулярных водородных связей для АЭС можно предположить несколько структур, относящихся к различным точечным группам симметрии. Структура III относится к точечной группе симметрии C_S ($\Gamma_{III} = 29A' + 22A''$), а структура IУ – к C_{2v} ($\Gamma_{IУ} = 15A_1 + 11A_2 + 14B_1 + 11B_2$). Исходя из положения и формы полос ν_{NH} в



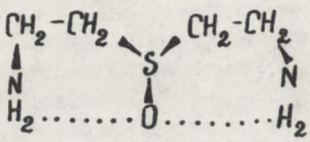
III



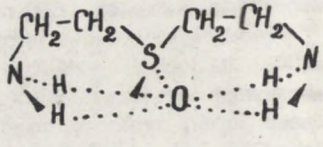
IУ

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ИК-спектре АЭС и данных [8], более вероятной кажется структура У. В соответствии с ИК-спектрами для АЭСО и АЭСН были приняты структуры У и УI соответственно. Точечные группы симметрии, к которым относятся данные структуры – C_s и C_{2v}. Результаты интерпретации ИК-спектров неассоциированных АЭС, АЭСО и АЭСН приведены в табл.2.



У



УI

Таблица 2

Интерпретация ИК-спектров неассоциированных АЭС, АЭСО и АЭСН

АЭС в CCl_4		АЭСО в CCl_4		АЭСН на стекл.КВ	
ν $см^{-1}$	отнесение	ν $см^{-1}$	отнесение	ν $см^{-1}$	отнесение
3390	ср. $g^-NH_2 ar^+$, sin	3280	ср. g^-NH_2	3340	с. g^-NH_2
3325	сл. $g^+NH_2 ar^+$, sin		g^+NH_2		
3200	сл. $g^+NH_2 ar^+$, sin				
2935	с. g^-CH_2	2970	с. g^-CH_2	2955	с. g^-CH_2, g^+CH_2
2860	с. g^+CH_2	2860	с. g^+CH_2		g^-NH_2
I6I5	ср. $\alpha^-HNH ar^+$	I660	с. α^-HNH	I655	ср. $\alpha^-HNH\ ar^+$
I560	с. α^-HNH sin			I600	с. α^-HNH sin
I460	ср $\alpha^-HCH\ ar^+$	I470	ср. α^-HCH	I460	сл. $\alpha^-HCH\ ar^+$, sin
I400	сл. α^-HCH sin			I4I0	ср. γ a SO_2
				I990	ср. $\int \alpha^+HCH\ ar^+$
I380	сл. $\alpha^+HCH\ ar^+$	I370	с. α^+HCH		
I350	сл. α^+HCH sin			I345	сл. α^+HCH Sin
I270	ср. $\varphi HCH\ ar^+$			I270	сл. $\varphi HCH\ ar^+$
I225	ср. φHCH sin	I220	с. ρHCH	I230	пл. φHCH Sin

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Продолжение табл.2

I	2	3	4	5	6
		II75 с.	φ_{HCH}	II20 с.	$Q^{+}_{SO_2}$, Q^{-}_{CN}
I090 ср.	Q^{-}_{CN}	II00 сл.	Q^{-}_{CN}		
		I050 ср.	Q_{SO}		
I0I0 ср.	Q^{+}_{CN}	I000 пл.	Q^{+}_{CN}	I0I5 с.	Q^{+}_{CN}
		920 сл.	Q_{CC}		
				8I5 сл.	ρ_{CH_2}
Растворитель				777 сл.	ρ_{CH_2} sin
650 сл.	Q^{-}_{CS}	640 сл.	Q_{CS}		
530 сл.	Q^{+}_{CS}			I625 с.	$\delta^{-}_{SO_2}$
535 сл.	$\varphi_{HNHan^{+}}$				
470 ср.	$\rho_{HNH\,sin}$				

х) При интерпретации использовались литературные данные из работ [9,I0].

В таблице приняты следующие обозначения: с. – сильная; ср. – средняя; сл. – слабая; пл. – плечо; an^{+} – антифазное; sin – синфазное.

При переходе от АЭС к АЭСН наблюдается ряд закономерностей в изменении ИК-спектров. Частота симметричных валентных колебаний связей NH понижается при переходе от сульфида к сульфону, а при $\nu^{+}NH_2$ имеет ярко выраженное расщепление на $\nu^{+}_{NH_2\,своб}$ и $\nu^{+}_{NH_2\,связ}$. Как видно из рис.5, аналогичные изменения происходят и для δ_{HNH}. Т.е. при переходе от сульфида к сульфону энергия внутримолекулярной водородной связи возрастает. Характерно изменение валентных колебаний связи CN, частоты которых возрастают при переходе от АЭС к АЭСН. Это вызвано, по-видимому, усилением индуктивного эффекта в ряду АЭС АЭСО АЭСН, в силу чего силовой коэффициент связи CN должен возрасти, что приводит к повышению частоты колебания. Деформационные колебания CH_2 групп изменяют свои частоты в более сложной закономерности. Здесь, по-видимому, существенную роль играют еще и стерические факторы.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

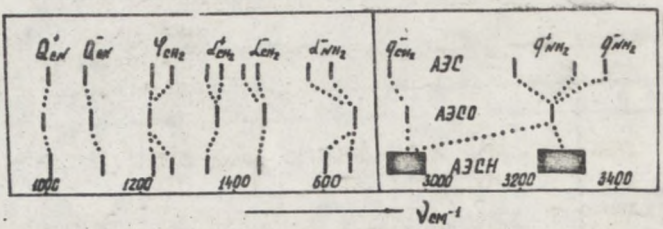


Рис.5. Сдвиг частот некоторых колебаний, сопровождающих окисление атома серы в аминосернистых соединениях

Эксперимент

Синтез и очистка исследуемых соединений проводилась по известным методикам. Электронные спектры снимались на приборах Unicam SP-800 A и СФ-4А; ИК-спектры на двухлучевом призменном ИК-спектрометре UR-10 на стеклах KBr ; спектры растворов в кюветах KBr различной толщины Спектры снимались для свежеприготовленных образцов и все растворители перед употреблением тщательно осушались.

Литература

1. E.E Reid, „Organic chemistry of bivalent sulfur," Chem Publ CO., N.Y., 2, 296-296 (1960)

2. Е.А.Круликовская, С.В.Дозморов. ЖОбХ, 42 2248, (1972)

3. Е.А.Круликовская, Н.П.Быкова, С.В.Дозморов. Тезисы докладов XII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей , Рига, 1971, стр.210.

4. Е.А.Круликовская, С.В.Дозморов. УШ Сибирское совещание по спектроскопии. Тезисы докладов. Молекулярная спектроскопия . Иркутск, 1972, часть I, стр.134.

5. А.Гиллем, Е.Штерн. Электронные спектры поглощения органических соединений . Издатинлит, М., 1957, стр.92-93.

6. C. Price, S Oae, „Sulfur Bonding," Ronald Press, N.Y, 1962

7. Г.Ф.Большаков, Е.А.Глебовская, З.Г.Каплан. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений . Изд-во "Химия", Л., 1967, стр.6.

8. Е.Л.Жукова, Н.Н.Шманько. Опт. и спекр., 25, 500, (1968).

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

9. Л.Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. Изд-во "Мир", М., 1971.

10. Л.В.Сенницкая. "Исследование ИК-спектров соединений, содержащих 2-галоидэтиламиногруппы". Автореферат диссертации, изд-во МГУ, М., 1973.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АМИНОСЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Е.А.Круликовская, Т.Г.Кузнецова, Е. .Грицаев, Ю.Е.Слихов, С.В.Дозморов

С целью изучения строения и реакционной способности аминосернистых соединений алифатического ряда нами были синтезированы некоторые представители этого класса. Синтез для соединений 4,5 и 11 (цифры соответствуют номеру в таблице) был проведен по методикам (2-4) соответственно. Соединения 1 и 6 получали следующим образом: к раствору диметиламина в хлороформе при охлаждении и перемешивании постепенно добавлялась либо однохлористая сера (в случае 1), либо тионилхлорид (в случае 6) в соотношении 4:1. По окончании реакции хлороформ отгоняли, остаток промывали щелочью и сушили над безводным сульфатом натрия. Соединение 2 получали по следующей методике: к водному раствору диметиламина при интенсивном перемешивании и охлаждении добавляли эквимолекулярное количество 30% водного раствора формальдегида. Затем, прекратив охлаждение, в смесь пропускали сероводород до того момента, когда количество израсходованных реактантов достигает соотношения 1:1:1 (CH_2O : H N $CH_{3/2}$: H_2S). После этого смесь перемешивают еще полчаса и полученный аминосульфид выделяют действием щелочи, сушат и перегоняют при нормальном давлении. Соединение 3 получают по аналогичной методике, используя следующие реактанты: 30% водный раствор CH_2O, водный раствор HN ($CH_{3/2}$ и н. - C_4H_9SH.

Сульфоксиды получали окислением соответствующих сульфидов перекисью водорода по следующим методикам: 7 и 8 - по (5); 9 и 10 - по (6). Сульфоны получали также окислением сульфидов перекисью водорода: к одному молю сульфида при охлаждении и перемешивании в темноте быстро добавлялась порциями перекись водорода

Таблица I

№	Соединение	Брутто формула	% S рассч.	% S экспер.	Выход очищ. продукта, %	Темп. пл. °С	Темп. кип. °С/давл. мм.рт.ст.	УФ спектр λ нм	Лит-ра
I	$[(CH_3)_2N]_2S$	$C_4H_{12}N_2S$	26,667	26.I33	85	-	разл.	23I;280	-
2	$[(CH_3)_2NCH_2]_2S$	$C_6H_{16}N_2S$	2I.626	22,058	7I	-	70/760	2I2;278;322	-
3	$(C_2H_5)_2NCH_2SCH_2CH_2CH_2CH_3$	$C_9H_{21}NS$	I8.286	I8.835	60	-	I70/760	220;300	-
4	$(NH_2CH_2CH_2)_2S$	$C_4H_{12}N_2S$	26.667	27.20I	95	-	II8/60	235	[I,2]
5	$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2]_2S$	$C_{12}H_{32}N_2S$	I3.793	I3.5I7	30	-	I44/I0	2I8	[3]
6	$[(CH_3)_2N]_2SO$	$C_4H_{12}N_2OS$	23.529	24.234	40	-	разл.	-	-
7	$[(CH_3)_2NCH_2]_2SO$	$C_6H_{16}N_2OS$	I9.5I2	I9.I22	25	-	"	230;340	-
8	$(C_2H_5)_2NCH_2SOCH_2CH_2CH_2CH_3$	$C_9H_{21}NOS$	I6.754	I7.090	I8	-	"	220;3I0	-
9	$(NH_2CH_2CH_2)_2SO$	$C_4H_{12}N_2OS$	23.529	23.059	20	-	"	255	[7]
I0	$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2]_2SO$	$C_{12}H_{32}N_2OS$	I2.903	I2.643	I5	-	"	220	-
II	$[(CH_3)_2N]_2SO_2$	$C_4H_{12}N_2O_2S$	2I.05I	20.84I	67	73	-	2I7;32I	[4]
I2	$[(CH_3)_2NCH_2]_2SO_2$	$C_6H_{16}N_2O_2S$	I7.222	I7.562	40	-	разл.	2II;275	-
I3	$(C_2H_5)_2NCH_2SO_2(CH_2)_3CH_3$	$C_9H_{21}NO_2S$	I5.459	I5.780	35	-	"	228;287	-
I4	$(NH_2CH_2CH_2)_2SO_2$	$C_4H_{12}N_2O_2S$	2I.63I	20.63I	35	-	"	228;260	[7]

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

(30% водный раствор) из расчета 2 моля H_2O_2 на один моль аминосульфида. Смесь перемешивалась в течение 3-х часов и оставлялась на холоду и в темноте на трое суток и затем еще на сутки при комнатной температуре. Воду отгоняли азеотропной перегонкой с бензолом. Полученный продукт промывали щелочью и сушили над безводным сульфатом натрия или магния.

Анализ на серу для всех соединений проводился по стандартным методам. Точность определения - 2 - 3%. УФ - спектры снимались для метанольных растворов на спектрофотометре. Unicam-SP - 800A. Результаты анализа и некоторые физические константы приведены в таблице.

Литература

1. S Gabriele, J Colmann. chem. Ber, 22 1157(1889)
2. G.J.Mills, M.T Bogert, J.Am.chem.Soc, 62, 1173(1940)
3. G S Cook, C. W. Kreke, J.Am.chem.Soc 61, 2911(1939)
4. Beilstein, Handbuch der organische chemie, verlag von J. Springer, Berlin, 4, 84, (1922)
5. D. Barnard, J.M. Fabian, H.P. Koch, J chem Soc 2442 (1949)
6. Н.Н.Новицкая, С.И.Черникова. Нефтехимия, 10, 429, (1970).
7. S Gabriele, chem Ber, 24, 1110 (1891

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИНИТРОФЕНОЛОВ С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ МЕТОДАМИ ИК И ПМР СПЕКТРОСКОПИИ

Г.Л.Рыкова, А.Г.Салина, Г.М.Булгаков

Изомерия молекулярных соединений с галоиданилинами проявляется в образовании соединений двух видов комплексов: с водородной связью и комплексов с переносом заряда. Такого рода изомерия полинитрофенолов с различными основаниями уже отмечалась многими исследователями [1,2].

Однако в этом вопросе много неясного и до сих пор не установлено, от каких факторов зависит изомерия и каким образом это отражается на свойствах комплексных соединений. В полинитрофенолах этот тип изомерии возможен за счет наличия противоположных

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

функциональных групп гидроксильной и нитрогрупп. Протон гидроксильной группы может участвовать в образовании водородной связи с неподеленной парой азота аминогруппы, а нитрогруппа за счет проявления электронного сродства к донорному реагенту с образованием комплексов с переносом заряда. При изменении внешних условий температуры, концентрации, растворителя, а также природы реагентов возможны взаимные переходы двух видов комплексных соединений друг в друга. Целью данного исследования было изучение взаимодействия полинитрофенолов (2, 4,6 тринитрофенола; 2,4 и 2,6 динитрофенолов) с галоиданилином. Выяснялось влияние природы и положения галогена в бензольном кольце на электронно-донорные и протоноакцепторные свойства аминогруппы в реакциях комплексообразования с полинитрофенолами, а также изучалось влияние некоторых внешних факторов, главным образом, температуры на изомерию этих комплексов. Были выделены комплексные соединения, изучены их ИК и ПМР спектры, определены дипольные моменты и изучено влияние температуры на изомерию комплексов с помощью термографии.

Экспериментальная часть

Выделение комплексных соединений проводилось при сливании насыщенных растворов эквимолекулярных количеств полинитрофенола и галоиданилина из раствора хлороформа.

ИК-спектры выделенных комплексов галоиданилинов с полинитрофенолами измеряли в таблетках KBr на спектрометре UR -20 в диапазоне 700–4000 $см^{-1}$ по методике [3] . ПМР спектры были сняты на приборе JNH - 4100 с рабочей частотой 100 Мгц при температуре 33±1°С. ГМДС - внутренний эталон. Дипольные моменты рассчитывали по формуле Гедестрандта [4] , измерение диэлектрической проницаемости проводили на диэлькометре "Диполь" в разбавленных растворах концентрации 10^{-2} - 10^{-3} моль/л при температуре 25°С.

Обсуждение результатов

Известно, что способность полинитрофенолов образовывать изомерные комплексы в сильной степени зависит от свойств и строения как нитрофенола, так и основания [5] . Более сильные

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

по кислотным свойствам нитрофенолы и более сильные по основности основания могут образовывать только комплексы по водородной связи; более слабые кислоты и более слабые основания только комплексы с переносом заряда, а средние по силе реагенты могут образовывать как те, так и другие соединения [5]. Из изученных нами комплексов полинитрофенолов с галоиданилинами оказалось, что м - , п - галоиданилины (хлор, бром, йод) образуют только комплексы по водородной связи, орто-галоиданилины (хлор, бром, йод), независимо от природы галогена, склонны образовывать как комплексы по водородной связи, так и комплексы с переносом заряда. Этот вывод нами сделан на основании изучения ПМР спектров, дипольных моментов комплексов, а также изучения влияния температуры при изучении термографии и ИК-спектров. В выделенных твердых комплексах орто-галоиданилинов с 2,4,6 тринитрофенолом и 2,6 - 2,4 - динитрофенолами в ИК-спектрах наблюдаются следующие изменения по сравнению с исходными компонентами. В ИК-спектрах комплексов отсутствуют полосы поглощения NH_2 группы в области 3380-3500 $см^{-1}$ и увеличивается поглощение в области 2200-2900 $см^{-1}$. Эти изменения можно удовлетворительно объяснить представлением о смещении протонов группы ОН к атому азота при комплексообразовании. Это взаимодействие проявляется в появлении широкой аммонийной полосы с несколькими максимумами (табл.I). Кроме того

Таблица I

ИК-спектры выделенных комплексов полинитрофенолов с ортогалоиданилинами

	2,4,6-тринитрофенол	2,6-динитрофенол	2,4-динитрофенол
о-хлоранилин	2040 $см^{-1}$	2010 $см^{-1}$	2020 $см^{-1}$
	2550 $см^{-1}$	2475 $см^{-1}$	2515 $см^{-1}$
	2820 $см^{-1}$	2800 $см^{-1}$	2804 $см^{-1}$
о-броманилин	2023 $см^{-1}$	2005 $см^{-1}$	2015 $см^{-1}$
	2541 $см^{-1}$	2469 $см^{-1}$	2505 $см^{-1}$
	2806 $см^{-1}$	2787 $см^{-1}$	2793 $см^{-1}$
о-йоданилин	2009 $см^{-1}$	2000 $см^{-1}$	2005 $см^{-1}$
	2535 $см^{-1}$	2522 $см^{-1}$	2510 $см^{-1}$
	2798 $см^{-1}$	2780 $см^{-1}$	2775 $см^{-1}$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

имеется четкое отделение полос ν_{NH_2} группы от полосы ν С-Н, очевидно, при комплексообразовании происходит разрыв внутримолекулярной водородной связи как в ортогалоиданилинах, так и в полинитрофенолах. В спектрах рассматриваемых комплексов имеется интенсивное поглощение в области 2900-3118 $см^{-1}$, которое может быть вызвано наложением в этой области колебаний, обусловленных водородной связью. Величины дипольных моментов комплексов о-галоиданилинов с полинитрофенолами также указывают на образование сильно полярной водородной связи (табл.2). Изучение

Таблица 2

Дипольные моменты полинитрофенолов с о-галоиданилинами в диоксане при температуре 25°С

	2,4,6-тринитрофенол		2,6-динитрофенол		2,4-динитрофенол	
о-хлоранилин	6,5 Д	3,21	6,7 Д	I,50	7,2	2,0
о-броманилин	6,2 Д	2,93	6,5 Д	I,33	6,85	I,75
о-йоданилин	6,0 Д	2,81	6,2 Д	I,09	6,6	I,49

поведения комплексов ортогалоиданилинов с полинитрофенолами с помощью термографии показало наличие двух экзотермических эффектов для этих соединений, комплексы же полинитрофенолов с М - и П - галоиданилинами имеют только один экзотермический эффект. Это может быть объяснено тем, что появление второго экзотермического эффекта комплексов орто-галоиданилинов при температуре характеризует собой переход одной модификации комплекса в другую, т.е. комплексы с водородной связью переходят в комплекс с переносом заряда при плавлении, что и обусловливает появление второго экзотермического эффекта. Изомерия комплексов 2,4,6 тринитрофенола с ортогалоиданилинами также доказана при изучении температурной зависимости ИК-спектров. При температуре плавления в ИК-спектрах комплексов не обнаруживается аммонийной полосы, но появляются колебания в области 3484 -3394 $см^{-1}$ для комплекса с о-хлоранилином; 3485-3390 $см^{-1}$ с о-броманилином; 3480-3383 $см^{-1}$ с о-йоданилином, которые соот-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ветствуют колебаниям NH_2 группы аминов, и спектр комплексов становится аналогичным спектру комплекса I,3,5 тринитробензола с галоиданилинами. Аналогичные изменения в ИК-спектрах комплексов 2,4,6 тринитрофенола с I - бром - 4 - нафтиламином описаны в литературе [6].

Кроме того, были изучены ПМР спектры комплексов 2,4 - 2,6 - динитрофенола, 2,5 динитрофенола с о - галоиданилинами и N,N' - диэтиламином в дихлорэтане. Протон ОН группы в изученных нитрофенолах связан внутримолекулярной связью с NO_2, и сигналы от протона этой группы находятся в слабом поле для 2,4 и 2,6 динитрофенолов, в области I0,8 и I0,5 м.д. соответственно. При добавлении о - хлоранилинов линии протона от ОН и NH_2 групп сливаются и появляется один узкий сигнал при 5,95 м.д. и 5,80 м.д. Это свидетельствует о разрыве внутримолекулярной и образовании межмолекулярной водородной связи с быстрым обменом протонов. Как установлено, протонный обмен может совершаться в комплексах тем быстрее, чем прочнее водородная связь [7]. Образование водородной связи в изученных системах, сопровождающееся смещением электронной плотности по водородному мостику $RO...H...NR_3$, вызывает изменение в электронной плотности бензольного кольца как в полинитрофенолах, так и в о - галоиданилинах. Эти изменения приводят к сдвигу протонов бензольного кольца в сильное поле. Поскольку в комплексах полинитрофенолов с галоиданилинами наблюдается быстрый обмен, то константу комплексообразования рассчитать не удается. Были рассчитаны константы комплексообразования N,N' - диэтиланилина с 2,4 и 2,6 динитрофенолами 2,5 динитрофенолом в I,2 дихлорэтане по сдвигу ОН группы при комплексообразовании. Для определения констант был использован метод Накано [8]. Этот метод позволяет вести расчет констант в системах, содержащих близкие к эквивалентному отношению концентрации донорных и акцепторных реагентов, и в этих условиях может быть исключено образование комплексов высшего стехиометрического порядка. Результаты расчета констант приведены в табл.3. Эти результаты свидетельствуют об образовании более прочных комплексов с 2,4 динитрофенолом, чем с 2,6 - ди-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица 3

Касс.диэтиланилина в I,2 - дихлорэтане
при 33±I°С

Соединения	Касс.л/моль
2,6 - динитрофенол	0,68
2,4 - динитрофенол	0,73
2,5-динитрофенол	0,49

нитрофенолом и 2,5 динитрофенолом.

Таким образом, изомерные комплексы из изученных галоидданилинов образуют только орто-изомеры, независимо от природы галогена с 2,4,6 тринитрофенолом. Это указывает на то, что о - галоиданилины обладают способностью присоединять протоны, т.е. быть протоноакцепторами, а также подвижной электронной парой, способной образовывать донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда.

Литература

I. G. Heztel Ann 451, 179 (1926)
2. G. Heztel, H. Frank, Z Phys chem 27, 460 (1934)
3. "Методы спектрального анализа", Под ред. А.А.Бабушкина МГУ, М., 1963, стр.242.
4. C Hedestrand, Z Phys chem 2, 428 (1929
5. Jone Nabuake Matsunago Joshio Bull chem Soc Jap 43, 3478-3479 (1972).
6. В.К.Погорелый, П.К.Грагеров. К. "Успехи химии", т.39, I857 (1970).
7. G Carstensen Oeser S Göttlichee G Habeemeht chem Ber 101, 1648 (1968)
8. M. Nakano, N.T. Nakano, T. Higuchi, J. Phy chem, 71, 3954 (1967)

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ДОБАВКАМИ СУЛЬФАТА ЦЕЗИЯ

Н.Н.Судакова

Катализаторы на основе пятиокиси ванадия являются одними из самых распространенных катализаторов окислительных процессов. Механизм реакции окисления ароматических углеводородов на ванадиевых катализаторах является объектом обсуждения в работах [1,2] . Поскольку для гетерогенных каталитических реакций одной из основных стадий является адсорбция компонентов реакции, представляло интерес изучить адсорбцию кислорода, как одного из участников процесса окисления.

В работах [1-3] приводятся данные о незначительном заполнении поверхности пятиокиси ванадия кислородом. Для некоторых образцов измерена кинетика хемосорбции и показано, что она описывается уравнением Рогинского-Зельдовича, выведенным для равномерно-неоднородной поверхности. Адсорбция кислорода на промотированных ванадиевых катализаторах почти не изучена, поэтому целью настоящей работы было поставлено изучение особенностей сорбции кислорода на пятиокись ванадия с добавками сульфата цезия, которые ранее [5] были изучены нами в процессе гетерогенного каталитического окисления фенантрена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хемосорбцию кислорода изучали объемным методом в статической вакуумной установке при падающем давлении. Объем измерительной части составлял 234,0 $см^3$. Давление измерялось манометром Мак-Леода. Реактор обогревался электрической печью, постоянство температуры которой поддерживалось с точностью до 1^0. Температуру исследуемого образца измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Методы получения кислорода описаны в [8] . Для исследования использовались чистая пятиокись ванадия и образцы состава: I моль V_2O_5 - 0,05 моль Cs_2SO_4 и I моль V_2O_5 - 0,3 моль Cs_2SO_4. Катализаторы готовились из V_2O_5 и Cs_2SO_4 марки ч.д.а. сплавлением указанных соотношений V_2O_5 и Cs_2SO_4 при 700^oC. После охлаждения застывшую массу дробили и отбирали фракцию 0,5-I мм. Удельную поверхность образцов (V_2O_5 -0,4 $м^2/г$;

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

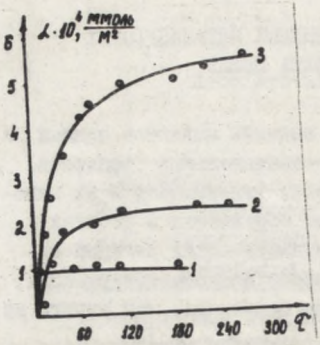


Рис.I. Изотермы адсорбции на катализаторе состава I моль V_2O_5 – 0,05 моля Cs_2SO_4 I – I00°C, 2 – 200°C, 3 – 400°C.

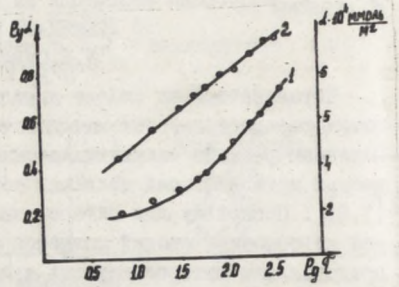


Рис.2. Зависимость (I) α от $lg\tau$ и(2) от $lg\tau$ для I моль V_2O_5 – 0,05 моля при 300°C.

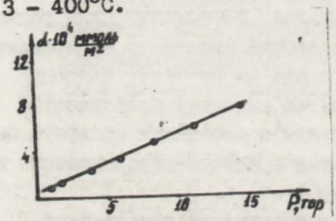


Рис.4. Зависимость количества адсорбированного кислорода от давления для катализатора I моль V_2O_5 – Cs_2SO_4 0,3 моля при 350°C.

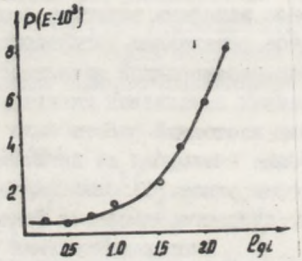


Рис.3. Зависимость ρ (E) от $lg\tau$ для катализатора I моль V_2O_5 – 0,05 моля Cs_2SO_4 при 300°C.

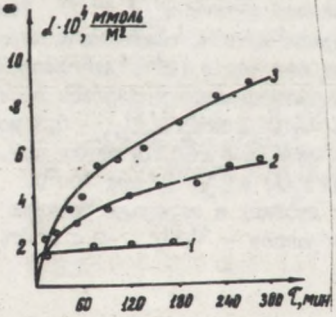


Рис.5. Кинетические изотермы адсорбции O_2 при 350°C и P=4,2 тор.
I–I моль V_2O_5 0,3 моля Cs_2SO_4
2 – V_2O_5 3 – I моль V_2O_5 – 0,05 моля Cs_2SO_4

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

V_2O_5 – 0,05 Cs_2SO_4 – 0,5 м^2 г; V_2O_5 – 0,3 Cs_2SO_4 0,5 м^2/г) определяли по тепловой десорбции аргона хроматографически.

Перед проведением опыта образцы тренировались. Так как в процессе тренировки ванадиевые катализаторы легко восстанавливались до низших степеней окисления, способ предварительной обработки образцов имеет большое значение. Процесс тренировки проводили следующим образом: 10 часов обрезец откачивался до 10^{-5}–10^{-6} тор, при 500°С, для V_2O_5 и 1 моль V_2O_5 – 0,05 моль Cs_2SO_4 и при 400°С для 1 моль V_2O_5 – 0,3 моль Cs_2SO_4. Различие в температурах тренировки связано с тем, что 1 моль V_2O_5 – 0,3 моль Cs_2SO_4 имеет пониженную температуру плавления по сравнению с другими образцами, после откачки образцов выдерживались при этой же температуре 4 часа в атмосфере кислорода при 10 тор. Эта операция повторялась не менее трех раз. Непосредственно перед проведением опыта катализатор откачивался ровно 10 часов. Такой тренировкой достигалось приблизительно одинаковое состояние поверхности образцов.

На рис.1 приведены полученные нами кинетические изотермы адсорбции кислорода при температурах 100, 200, 400°С на образце состава 1 моль V_2O_5 – 0,05 моля Cs_2SO_4. Ниже 200°С кислород сорбируется настолько быстро, что не удается измерить кинетику процесса. С повышением температуры, когда согласно работе [1] кислород решетки пятиокиси ванадия становится подвижным, оказывается возможным измерить кинетику процесса сорбции кислорода. Кинетические изотермы адсорбции обрабатывались по двум уравнениям, соответствующим равномерно-однородной ($\alpha = B\ln\tau + C$) и показательно неоднородной поверхности. Вид кривой в координатах α и $\lg\tau$ (рис.2) указывает на рост числа участков с ростом энергии активации адсорбции. В то же время точки в диапазоне всех времен ложатся на прямую в координатах $\lg\alpha$ и $\lg\tau$ (рис.2). Это означает, что кинетика адсорбции кислорода следует уравнению, которому в статистической теории соответствует экспоненциальная функция распределения, иными словами, кинетика активированной адсорбции кислорода подчиняется уравнению Бэнхема-Барта $\alpha = B\tau^{\frac{1}{n}}$.

Как показал Рогинский [6], это уравнение является типичным кинетическим уравнением активированной адсорбции для неод-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

нородной поверхности, характеризующейся экспоненциальным видом функции распределения по энергиям активации адсорбционного процесса. Обработка зависимостей $\alpha - \lg\tau$ графическим дифференцированием дает примерный вид функции ρ (E). На рис.3 приведена функция распределения ρ (E) от десятичного логарифма времени, изменение которого пропорционально изменению энергии активации процесса активированной адсорбции по соотношению $E \approx RT \cdot \ln\tau$. Характер и величина адсорбции кислорода на образце состава I моль V_2O_5 – 0,3 моля Cs_2SO_4 существенно отличается от пятиокиси ванадия и катализатора I моль V_2O_5 – 0,05 моля Cs_2SO_4. Даже при 300°С скорость адсорбции кислорода настолько велика, что не удается измерить кинетику процесса. На рис.4 приведена зависимость количества адсорбированного кислорода от давления газа при 350°С. Наблюдается линейный закон в пределах от I до I5 тор. Величина адсорбции кислорода на этом образце меньше, чем на V_2O_5 и на I моль V_2O_5 – 0,5 моля Cs_2SO_4 (табл.I, рис.5).

По данным работы [5], активность и селективность ванадиевых катализаторов в реакции окисления фенантрена во фталевый ангидрид определяется соотношением V^{4+} и V^{5+} в катализаторе.

Как показано в работе [7], при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов в пятиокись ванадия приводит к образованию твердых растворов, содержащих повышенное по сравнению с чистой V_2O_5 количество ионов V^{4+}, образец, содержащий 0,3 моля Cs_2SO_4 на I моль пятиокиси ванадия, является сложной многофазной системой.

Хемосорбция кислорода на V_2O_5, являющейся полупроводником n – типа, может происходить путем переноса квазисвободных электронов в решетке. Адсорбция значительного количества кислорода приводит к образованию отрицательно заряженного слоя на положительно заряженной кристаллической решетке. Такое разделение зарядов может препятствовать дальнейшей адсорбции кислорода [9]. Кристаллической решетке, содержащей ионы V^{4+}, поверхностные ионы кислорода могут мигрировать в решетку и превращать четырехвалентный ванадий в пятивалентный, тем самым нейтрализуя заряд. Таким образом, наличие ионов V^{4+} в V_2O_5 облегчает хемосорбцию кислорода.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Из приведенного обсуждения становится очевидным, что различие адсорбционных свойств изученных катализаторов может быть объяснено различным содержанием в них ионов V^{4+}

Таблица I

Некоторые адсорбционные характеристики исследованных образцов

Образец	t °C	$\alpha \cdot 10^4$ ммоль/м^2	θ%	P_0 тор
V_2O_5	400	3,46	2,1	I,5
I моль V_2O_5 – 0,05 моля Cs_2SO_4	400	5,72	3,4	I,6
I моль V_2O_5 – 0,3 моля Cs_2SO_4	350	I,03	0,6	I,4

Литература

I. Л.Я.Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. "Химия", М., I967.

2. Г.К.Боресков. Кинетика и катализ, I4, 7, I973.

3. С.К.Бхаттачария, П.Маханти. Тр.4 Международного конгресса по катализу. Москва, I968, "Наука", I970, I, стр.266.

4. Я.А.Гавар, И.Г.Йовель, М.В.Шимачская, Л.Я.Марголис. Кинетика и катализ, I3I469, I972.

5. Л.Г.Майдановская, Н.Н.Судакова. Материалы обл.науч.конференции по химии. Омск, I7, I969.

6. С.З.Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд. АН СССР, I948.

7. K.Tarama, S.Tezamishi, S.Yoshida, Bull. Inst. chem. Res, Kyoto Univ, 46, 5 (1968)

8. С.Дэшман. Научные основы вакуумной техники. "Мир", М., I964.

9. Г.Кларк, Д.Беретс. Катализ. Труды первого международного конгресса Изд. И.Л., 236, I960.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ CO_2 НА МОНОКРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ИКС

И.А.Кировская, В.И.Баврин

В работе [I] на объемной вакуумной установке в широком интервале температур и давлений была изучена адсорбция CO_2 на монокристаллических гранях (III) и (I00) GaAs . На основе совокупности опытных факторов, а также термодинамических расчетов были сделаны определенные выводы о механизме указанного адсорбционного процесса. С целью его дальнейшей детализации и более однозначной интерпретации в настоящей работе был использован метод ИКС.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой монокристаллические пластинки арсенида галлия, вырезанные в кристаллографическом направлении (I00). Их основные характеристики (за исключением поверхности, $S_{геом.}$ = I0 $см^2$), процессы приготовления работающей поверхности и получения адсорбата CO_2 подробно описаны в [I] .

Спектры снимали на двухлучевом ИК-призменном спектрометре ИКС-I4А с призмами из LiF и NaCl на скорости развертки II5 $см^{-I}$/мин. в области 2800-I800 $см^{-I}$ и I5 $см^{-I}$/мин. в области 2000-750 $см^{-I}$. Щель имела постоянное раскрытие 0,I мм. Ее корпус выполнен из кварца, окна из KBr , снаружи намотан нихромовый нагреватель, теплоизолируемый асбестом. Образец подвешен на капроновой нити. Для однозначной его установки во время съемки спектра к боковым стенкам корпуса кюветы приварена кварцевая кювета с прорезями в 0,8 - I,0 мм. Вертикальная часть кюветы смещена от центра к одному из окон, что позволяло максимально приблизить образец к входной щели ИК-спектрометра и получать более разрешенные спектры адсорбированной фазы. В качестве сравнительной кюветы использовалась кювета, выполненная по схеме [2] . Наряду с обычной мы использовали дифференциальную форму записи спектра, помещая в пучок сравнения монокристаллическую пластинку GaAs , совершенно идентичную исследуемому адсорбенту.

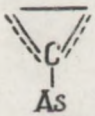
Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис.2,3 приведены ИК-спектры поглощения, снятые при комнатной температуре в области 2800-1800 $см^{-1}$. Спектр вакуумированного образца (t = 100°С, р = 10^{-6} мм рт.ст.) не содержит явных максимумов. После напуска газа в количестве 5 мм рт.ст. появляется широкая полоса, содержащая два максимума при 2345 и 2318 $см^{-1}$. Первый из них несомненно, обусловлен газовой фазой [3] , весьма близкий к нему второй максимум можно отнести к физически адсорбированным молекулам CO_2 [4] .

При больших давлениях адсорбата наблюдается смещение максимумов газовой фазы в сторону более низких частот: от 2352 до 2345 $см^{-1}$ при р = 40250 мм рт.ст. и до 2320 $см^{-1}$ при р=80-100 мм рт.ст. Оно может быть обусловлено возрастающим вкладом адсорбированной фазы. В пользу этого наглядно говорит кривая рис.3, полученная после удаления объемной фазы и содержащая максимум при 2380 $см^{-1}$. Последний в согласии с [5] можно отнести к линейной структуре CO_2 без свободного вращения молекул на поверхности. В отличие от физически адсорбированных молекул, легко удаляемых при вакуумировании уже при комнатной температуре (полоса 2318 $см^{-1}$ исчезнет), указанная структура является более прочной.

На рис.4-5 представлены спектры, снятые в области 2000-750 $см^{-1}$. Напуск газа при давлении 5 мм рт.ст. и комнатной температуре приводит к появлению двух полос поглощения 1645 и 1380 $см^{-1}$. Они, по мнению ряда авторов [6-9] , обусловлены линейной структурой с участием поверхностного атома металлокада. В нашем случае по схеме:



Причем эта структура неустойчива, о чем говорят исследования таких авторов, как [6,7] , а также некоторые наши исследования. Например, замечено, что при выдерживании системы "газ-адсорбент" в течение суток при комнатной температуре полосы 1645 и 1380 $см^{-1}$ исчезают, и появляется новая полоса 1415 $см^{-1}$ (кривая 3, рис.4). Ее можно отнести к сравнительно устойчивой карбонатной структуре:

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

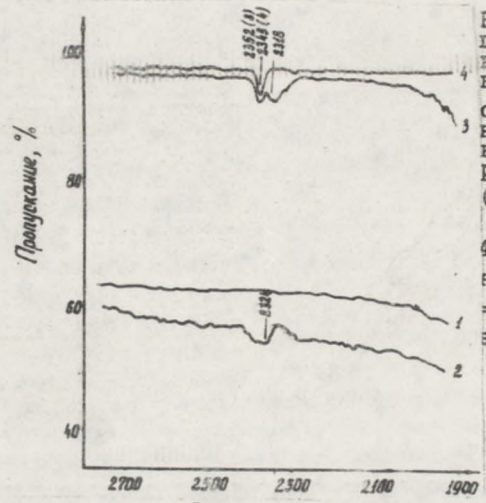


Рис.I. ИК-спектры поглощения, снятые при комнатной температуре в области 2800-I800 $см^{-I}$ (дифференциальная форма записи I - вакуумированного образца, ($P=5.10^{-6}$ мм рт.ст., = I00°С в течение 48 мин.). 2 - после напуска CO_2 при P= =5 мм рт.ст., 3 - газовой фазы.

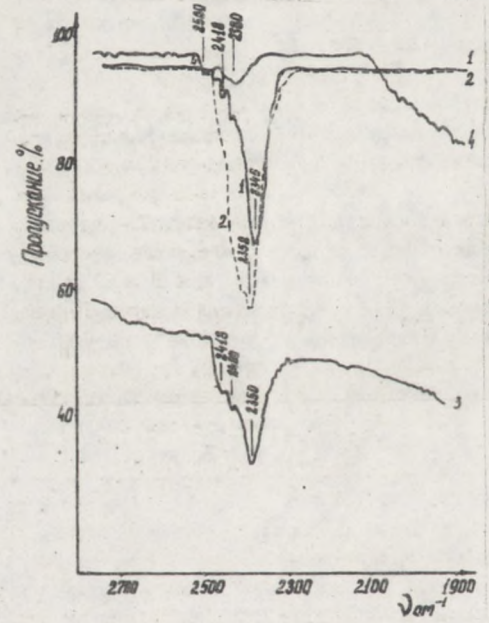


Рис.2. ИК-спектры поглощения, снятые при комнатной температуре в области 2800-I70 $см^{-I}$ (дифференциальная форма записи) I - после напуска CO_2 при P=48,5 мм рт.ст., 2 - газовой фазы, 3 - после вакуумирования системы в течение 30 мин. до $P = I,5.10^{-I}$ мм рт.ст.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

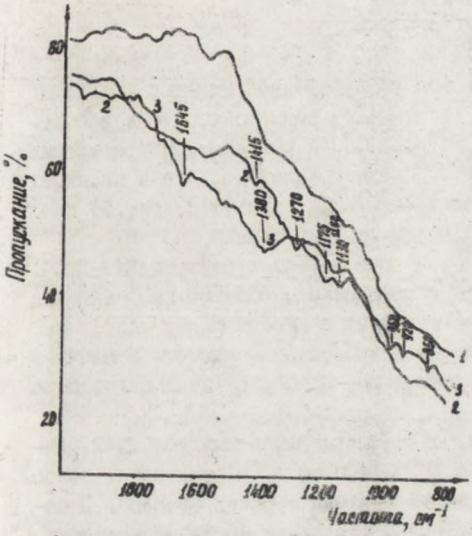


Рис.3. ИК-спектры поглощения, снятые при комнатной температуре в области 2000-750 $см^{-1}$ I - вакуумированного образца (= I50°С, р =5.I0^{-6} мм рт.ст. в течение 48 час.), 2 - после напуска CO_2 при р = = 5 мм рт.ст., 3 - через 20 час. выдержки образца в газовой фазе.

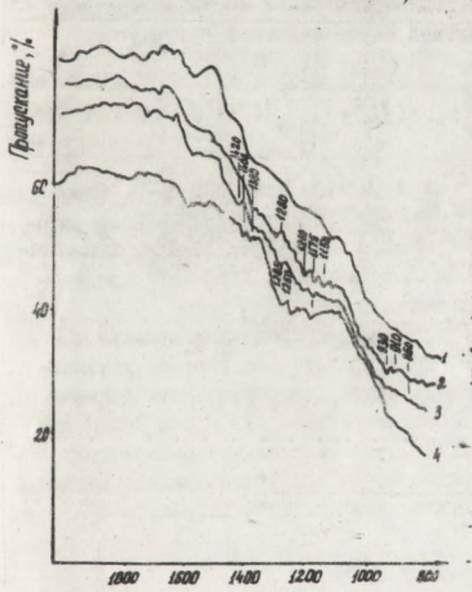
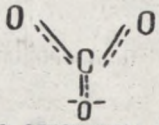


Рис.4. ИК-спектры поглощения, снятые при температуре I50°С. I - вакуумированного образца, 2 - через 5 мин. после напуска CO_2 при Р = 50 мм рт. ст. 3 - через I5 мин. после напуска CO_2 при р = 50 мм рт.ст., 4 - через 45 мин. после напуска CO_2 при р = 50 рт.ст.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

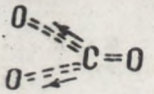


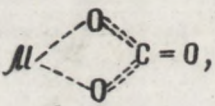
,

являющейся наиболее однозначно установленной многими авторами [6,7,10] . В частности, в работе [10] подмечено, что карбонатная структура появляется уже при 20°С и сохраняется при высоких температурах вплоть до 450°С. Следует заметить, что в спектре, снятом нами при 150°С, полоса 1420 $см^{-1}$ (кривая 3, рис.5) появляется уже через 15 мин после напуска газа.

Карбонат-ион CO_3^{2-} имеет другую полосу в области 890-820 $см^{-1}$ [1] . Однако наблюдаемые нами полосы 850-860 $см^{-1}$ (кривая 3, рис.5) мы не можем отнести именно к карбонатному иону, так как в этой области расположены колебательные частоты различных карбонат-ионов: некоординированного, монодентатно и бидентатно координированного.

Кроме того, в спектрах, снятых при различных условиях, наблюдалась полоса поглощения 1270-1280 $см^{-1}$. В отличие от полосы 1420 $см^{-1}$, она появляется через больший отрезок времени. В согласии с 6 такую полосу можно отнести к антисимметричному валентному колебанию мостиковой карбоксилатной структуре





,

симметричное колебание которой находится при 1030 $см^{-1}$. Близкие к ней полосы были зафиксированы в спектрах, снятых по методу дифференциальной записи (рис.4, кривые 1,2,3). Для однозначной интерпретации этой полосы, как и полосы 1150 $см^{-1}$, необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, снятые спектры адсорбированных молекул в ИК-области, с одной стороны, подтверждают общую схему механизма, предложенную нами на основе часто адсорбированных измерений [1] , с другой стороны, позволяют говорить о нем более детально. Теперь можно утверждать, что при низких температурах имеет место молекулярная физическая и обратимая химическая адсорбция, сопровождаемая образованием линейной структуры CO_2

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

без свободного вращения молекулы на поверхности. При более высоких температурах образуется несколько структур: моно-, бидентатная и карбонатная. Причем по своим энергетическим состояниям они должны быть близки и поэтому не находят раздельного отражения на опытных кривых $a = f(T^0)$, то есть при данных температурных условиях не фиксируются потенциальные барьеры. Отсюда следует, что отсутствие максимумов на кривых изобар еще не должно означать проявления лишь одной формы активированной хемосорбции.

Литература

I. И.А.Кировская, В.М.Филимонова. ЖФХ, 45, 2809, 1971.

2. Ю.М.Шекочихин, В.М.Шекочихин, Н.А.Акулин, О.И.Яковлев. Ж.прикладной спектроскопии, 8, 4, 698, 1968.

3. Г.Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Изд-во ин.лит, 1949.

4. Дж.Томас, У.Томас. Гетерогенный катализ. Изд-во "Мир", 1669, стр.67.

5. Y.B.Percy J.Phys chem., 70, 3166, 1966.

6. Л.Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Изд-во "Мир", 1969, стр.17, 98-101.

7. Р.Эйшенс, В.Плискин. Сб. "Катализ". Исследование поверхности катализаторов. Изд-во ин.лит., 1960, стр.9.

8. В.Г.Америков, Л.А.Касаткина. Кинетика и катализ, 12 165, 1971.

9. Bluholder G. Proc 3rd, Int. Congee on Catalysis Amsteedam, 1964

10. Л.Н.Лафар, В.И.Якерсон. Изд-во АН СССР, серия химич., 1969, стр.19-25.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА, GaCl И ИХ СМЕСЕЙ НА ПОЛЯРНЫХ ГРАНЯХ (311)А И (311)В GaCl

И.А.Кировская, В.М.Филимонова, А.В.Юрьева, В.А.Приедитис

Настоящая работа входит в серию исследований, посвященных выяснению поведения отдельных компонентов эпитаксиального нарастания арсенида галлия, протекающего по одной из предполагаемых схем [см., напр., 1].

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Методика эксперимента

Адсорбционные измерения осуществлялись в объемной вакуумной установке [2] . Водород получали электролитически [2] $GaCl$ – взаимодействием металлического твердого галлия с концентрированной соляной кислотой [2] . Вначале накапливались белые кристаллы $GaCl_2$, которые восстанавливались до $GaCl$ при нагревании в вакууме с избытком галлия. Адсорбенты представляли собой монокристаллические пластинки с $S_{\text{геом.}}$ 10 см^2, $= 10^{17}$см$^{-3}$ и ориентацией поверхности (3I1), (3I1). Предварительно их механически (порошком № I0) и химически (смесью $3H_2{}_4+1H_2O_2+1H_2O$) полировали, а затем обезгаживали при разряжении 10^{-6} мм рт.ст. и температуре 580°С (выше 600°С были заметны следы мышьяка). Для изоляции одной из полярных граней использовали эпоксидную смолу. В соответствии с ее термической устойчивостью в условиях вакуума измерения адсорбции проводили в интервале температур: комнатная – 200°С. Количество первоначально впущенного газа меняли в пределе: (0,9 – 7,7) 10^{-3} мм. В расчеты величины адсорбции вносили поправку на "холостые" опыты.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Адсорбция водорода. Изобары адсорбции (рис.7) имеют вид вогнутых (на грани (3I1)) и S – образных (на грани (3I1)) кривых и, таким образом, свидетельствуют о росте величины адсорбции (a_{H2}) во всем рассматриваемом интервале температур. Уже внешняя оценка этих кривых позволяет говорить о химической природе взаимодействия водорода с указанными поверхностями. При выяснении природы процесса полезными оказались термодинамические расчеты теплоты (q) и изменения энтропии (ΔS°) адсорбции. Теплоты адсорбции находили по предложенному в [3] полуэмпирическому уравнению:

$$q = \alpha RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial a}\right)_T - RT\ln p$$

(α – коэффициент объемного теплового расширения адсорбата, равновесное давление, мм рт.ст., a – величина адсорбции, мм / см^2 геом.поверхности, q – дифференциальная теплота адсорбции, ккал/моль). Последние при различных заполнениях и температурах составляют I,2 – 9,I ккал/моль и вполне отвечают химическому взаимодействию в такой системе, как "газ-полупроводник изоэлектронного ряда германия" [4,5] .

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Для расчета изменения энтропии в условиях адсорбции мы воспользовались соотношениями

$$A = A_0 e^{q/RT}, \quad A_0 = e^{\Delta S^\circ/R}$$

(A–адсорбционный коэффициент, A_0– предъэкспоненциальный множитель). Это оказалось возможным благодаря подчинению статических изотерм (рис.2) уравнению Ленгмюра. За стандартное состояние поверхности адсорбента принималось такое, когда равновесное давление в адсорбированном слое составляло I мм рт.ст. Отрицательные величины изменения энтропии ($\Delta S^\circ_{ср.}$ -I0,3 э.е.), по всей вероятности, обусловлены потерей вращательных и колебательных степеней свободы и, таким образом, как и теплоты адсорбции, свидетельствуют об относительно прочном связывании молекул H_2 с поверхностями граней.

Адсорбция GaCl. Как на грани А, так и В, во всем интервале температур протекает химическая адсорбция. Причем на грани В энергетический барьер преодолевается уже при 76–I00°С с последующим установлением истинного равновесия. На грани А оно не достигается во всем интервале температур. Основанием для таких выводов может служить внешний вид кривых $a = f(T^\circ)$ (рис.I), а также величины дифференциальных теплот адсорбции, которые рассчитывались указанным выше способом и составляют 3–5 ккал/-моль.

Изотермы адсорбции $a = f(p)$ (рис.2) на грани А подчиняются уравнению Ленгмюра, на грани В–Фрейндлиха. С учетом этого обстоятельства, а также обратимости процесса на грани В при температурах выше 76–I00°С были проведены расчеты изменения энтропии из температурной зависимости адсорбционного коэффициента для грани А и известных термодинамических соотношений

$$\frac{d\Delta F}{da} = -RT\ln P/P_s, \quad \frac{d\Delta S}{da} = \left(\frac{d\Delta E}{da} - \frac{d\Delta F}{da}\right)/T$$

для грани В.

Найденные таким образом величины ΔS° составляют: $\Delta S_{ср}(A) = 6,I$ э.е. $\Delta S^\circ_{(B)} = f(T^\circ) = -3,6 - -5,5$ э.е.,

Сопоставление адсорбционных характеристик на гранях А и В позволяет говорить о большей активности грани А как по отношению к H_2, так и GaCl: $a_{GaCl(A)} > a_{GaCl(B)}$, $a_{H_2(A)} > a_{H_2(B)}$ в I,5–2 раза при различных температурах. Несколько превалируют на грани А также теплоты и ΔS° адсорбции.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

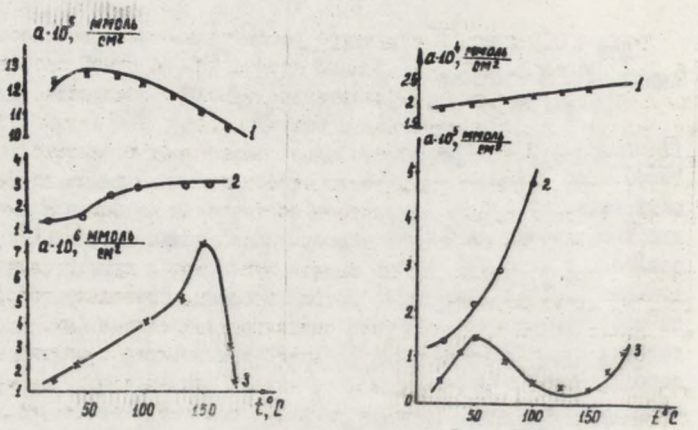


Рис.I. Изобары адсорбции $GaCl$ (I); H_2(2), $GaCl$ $+H_2$(3) на гранях (3II) A (а), (3II) B (б) арсенида галлия при начальном давлении ($P_н$) 0,27 мм рт.ст.

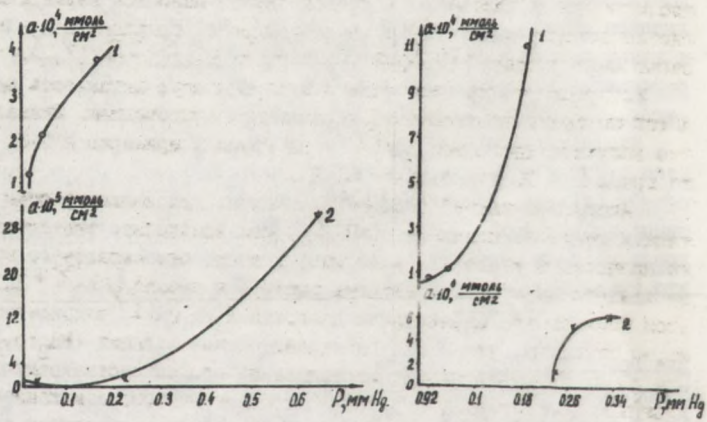


Рис.2. Изотермы адсорбции $GaCl$ (I), $GaCl+H_2$ (2) на гранях (3II) A (а) и (3II) B (б) арсенида галлия при температуре I00°C.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Теперь обратимся к структуре рассматриваемых поверхностей 6,7 . На грани (3II) A помимо атомов Ga с одной свободной валентностью имеется приблизительно такое же количество атомов мышьяка с двумя свободными валентностями, а на грани (3II) B кроме атомов As с одной свободной валентностью имеется приблизительно такое же количество атомов галлия с двумя свободными валентностями. С учетом этого обстоятельства большая активность грани A по отношению к обоим компонентам (H_2, GaCl, с одной стороны, указывает на одинаковую в том и другом случае природу активных центров, с другой стороны, позволяет говорить о превалирующей при этом роли поверхностных атомов As.

В результате проявления большего химического сродства молекул H_2 и GaCl к атомам As , нежели атомам Ga , на грани A образуются и более прочные связи, о чем свидетельствуют величины теплот, ΔS° адсорбции, а сам процесс протекает энергетически труднее и соответственно с меньшей скоростью (см.изобары адсорбции).

С учетом электронной структуры молекул H_2, GaCl и поверхностных атомов Ga, As в данном случае наиболее вероятным является донорно-акцепторное взаимодействие, приводящее к образованию связей типа Ga^{-}-GaCl , Ga^{-} - H_2^{+}, As^{-}-GaCl, As^{-} - H_2^{+}.

Интересно также сопоставить адсорбционную активность одной и той же грани по отношению к различным компонентам. Оказалось, что величина адсорбции GaCl на грани A примерно в 7-8, а на грани B в 30 раз больше a H_2.

Адсорбция смесей GaCl+H_2. В плане выяснения природы активных центров, поведения GaCl как компонента эпитаксиального процесса в атмосфере водорода, а также относительного вклада каждого из них была изучена адсорбция смесей GaCl + H_2. При этом соотношение парциальных давлений H_2 и GaCl подбиралось примерно таким же, что и при газотранспортной реакции (P_{H_2}:P_{GaCl} ~ 125 : I). Результаты этих исследований вполне соответствуют высказанным соображениям о природе активных центров и механизма адсорбции H_2, GaCl. Так, рассматривая изобары адсорбции смесей GaCl+H_2 в сопоставлении с таковыми для отдельных компонентов (рис.I), можно отметить следующее. На грани A в интервале температур комнатная - 50°C преимущественно адсорбируется GaCl,

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

так как он в этих условиях более активен. При более высоких температурах водород, поскольку скорость его хемосорбции (V_{H_2}) теперь намного больше V_{GaCl}, вытесняет адсорбированный $GaCl$, в результате чего растет давление в системе. При дальнейшем повышении температуры (выше 150°С) наблюдается резкий рост величины адсорбции смеси. По всей вероятности, он определяется адсорбцией H_2 на свободных участках. На грани В ~ до 150°С адсорбция смеси нарастает сначала плавно, затем довольно резко, достигая максимума при 150°С, а при более высоких температурах очень быстро снижается. Рассматривая адсорбцию H_2 и $GaCl$, мы отмечаем ~ до 70°С монотонный рост как a_{H_2}, так и a_{GaCl}. С повышением температуры величина адсорбции водорода резко возрастает с последующим насыщением поверхности (~ при 150°С), а величина адсорбции $GaCl$ падает во всей указанной области. Таким образом, изобара адсорбции смеси $GaCl+H_2$ является как бы результирующей с максимумом, смещенным, по сравнению с таковым для $GaCl$, в область более высоких температур.

Найденные описанными выше способами величины теплот ($q_{ср.}$ = 2,2 – 5,2 ккал/моль) и изменения энтропии адсорбции ($\Delta S_{ср.}$ = – 12,2 э.е. для восходящих ветвей) наряду с изобарами адсорбции свидетельствуют о химической природе процессов во всем интервале температур. Равновесные изотермы адсорбции $a = f(p)$ (рис.2) описываются на грани А уравнением Фрейндлиха, а на грани В – Лэнгмюра.

Выводы

1. В интервале температур комнатная – 200°С и начальных давлений 0,036 – 0,74 мм рт.ст. изучена адсорбция H_2, $GaCl$ и их смесей на полярных гранях (3II) и (3)$GaCl$.

2. Во всем интервале температур процессы имеют химическую природу, о чем свидетельствуют опытные кривые $a = f(T^0)$, $a = f(p)$, расчеты величин теплот и изменения энтропии адсорбции.

3. Сделано заключение о природе активных центров.

Литература

1. Обзоры по электронной технике, в I (153), 1970. Получение эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений A^3B^5.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

2. И.А.Кировская. Кандидатская диссертация. Томск, 1964.
3. Л.Г.Майдановская, И.А.Кировская. ЖФХ, 40, 609, 1966.
4. И.А.Кировская, Л.Г.Майдановская, Э.И.Князева, Г.Д.Мурзина, В.Н.Наговицын. ЖФХ, XI, IУ, 5, I260, I970.
5. И.А.Кировская. ЖФХ. ХПУ, I, I59, I970.
6. Травление полупроводников. Изд-во "Мир", М., I965, стр. 204.
7. Полупроводниковые соединения A^3B^5. Изд-во "Металлургия", М., I967, стр.624.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА КАК КОМПОНЕНТА ПРОЦЕССА ЭПИТАКСИАЛЬНОГО НАРАСТАНИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

И.А.Кировская, В.М.Филимонова

Разработки новых полупроводниковых приборов на основе эпитаксиальных слоев A^3B^5 выдвигают ряд специальных требований к выбираемым подложкам и получаемым пленкам.

В последние годы экспериментальным путем найдены разнообразные системы, технологические режимы газотранспортных процессов, получены определенные сведения о зависимости скорости роста, совершенства кристалла и макроструктуры поверхности от целого ряда факторов. Однако до настоящего времени нет достаточно обоснованной теории, что можно объяснить сложностью процессов, происходящих на поверхности подложки и в кристаллической решетке растущего эпитаксиального слоя, а также недостатком многих экспериментальных сведений.

К таковым наряду с другими, можно отнести данные по адсорбции возможных участников процесса эпитаксиального нарастания, без которых немыслимо толкование самых начальных стадий зарождения слоев.

В этом плане нами изучена адсорбция водорода на монокристаллических подложках арсенида галлия с разориентацией (I00) и различным типом проводимости. Водород выбран в качестве адсорбата как компонент сложного физико-химического взаимодействия в технологической системе хлоридного процесса. Последний может быть описан следующими схемами [I-4] :

$$4GaAs_{(тв)} + 2Cl_{2(г)} = 4GaCl_{(г)} + As_{4(г)} \quad (I)$$

и

$$3GaCl_{(г)} + \tfrac{1}{2}As_{4(г)} = 2GaAs_{(тв)} + GaCl_{3(г)}$$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

$$2GaAs_{(тв)} + Cl_{2(г)} = 2GaCl_{(г)} + \tfrac{1}{2}As_{4(г)} \quad (2)$$

и $$H_{2(г)} + Cl_{2(г)} = 2HCl_{(г)}$$

Методика эксперимента

Адсорбенты представляли собой монокристаллические пластинки GaAs при n - типа с геометрической поверхностью 7,2 – 7,3 $см^2$, вырезанные в кристаллографическом направлении (I00). Предварительно они шлифовались порошком М I0, химически полировались в свежеприготовленном травителе состава H_2SO_4: H_2O_2 : H_2O = = 3:I:I, тщательно промывались в бидистилляте, а затем обезгаживались в вакууме 5 $I0^{-6}$ мм рт.ст. в течение 36 часов при температуре 580°С. Уже при 600°С наблюдалось улетучивание мышьяка, который осаждался на холодных стенках реактора.

Водород получался электролитически, перед запуском в эвакуированный баллон он пропускался через очистительную систему, описанную в [5] .

Адсорбция изучалась объемным методом [5] . Реактор из кварцевого стекла был дополнительно снабжен впаянной в него сеткой из того же материала, на которую помещались образцы. Погрешность в определении величины адсорбции не превышала ∓ 2%.

Измерения проводились в интервале температур комнатная -550°С и начальных давлений 0,35 – I,45 мм рт.ст.

Результаты эксперимента и их обсуждение

I. Адсорбция водорода на поверхности (I00) p-GaAs . Величина адсорбции составляет 0. .$I0^{-5}$ мм/$см^2$ геом. поверхности. Изобары адсорбции (рис.I) имеют вид вогнутых восходящих кривых, свидетельствуя о протекании необратимой химической адсорбции водорода во всем исследуемом интервале температур. Для более детального выяснения природы процесса была снята кинетика, рассчитаны энергии активации и теплоты адсорбции.

Изотермы кинетики адсорбции водорода (рис.2) имеют вид экспоненциальных кривых и указывают на рост скорости адсорбции с температурой, что является важным признаком проявления активационного барьера. Анализ этих кривых в координатах $a = f(lg\tau)$ позволяет заключить о выполнении логарифмического уравнения С.З. Рогинского [6] $a = B\ln t \pm b$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

и соответственно равномерно-неоднородном характере поверхности с функцией распределения: $P(E) = \frac{\partial N(E)}{\partial \varepsilon} = H,\ H = BRT$

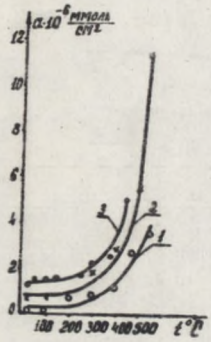


Рис.I. Изобары адсорбции водорода на поверхности (I00) p - GaAs при начальных давлениях (Pн): I - 0,358; 2 - 0,590; 3 - I,478 мм рт. ст.

В таком случае можно рассчитать средние энергии активации адсорбции методом "движущейся полосы" [6].

Последние (см.табл.I) по абсолютному значению отвечают химической природе взаимодействия в системе газ - адсорбент и растут с заполнением поверхности.

Для расчета теплот адсорбции было использовано уравнение, предложенное в статье [7]: $q = \alpha RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_a = RT \ln P$ (α - коэффициент теплового расширения адсорбата, P - равновесное давление, a - величина адсорбции, мм/см^2, - дифференциальная теплота адсорбции, ккал/моль). Найден-

Таблица I

Величины энергий активации водорода на (I00) p - GaAs в интервале температур 500-550°С

Величины адсорбции $a \cdot 10^5$, мм/см^2 геом.пов-ти	Ea, ккал/моль
4,I4	I0,3
4,25	I0,4
5,I7	I0,5
5,67	I0,6
7,46	I0,8
8,43	II,0
9,78	II,I
I0,54	II,2
II,72	II,3

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

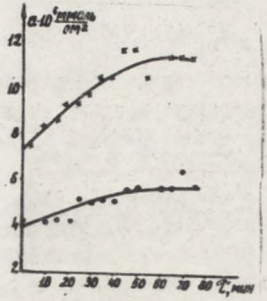


Рис.2. Кинетические изотермы адсорбции водорода на (100) p – GaAs . 1–500°С, 2–550°С.

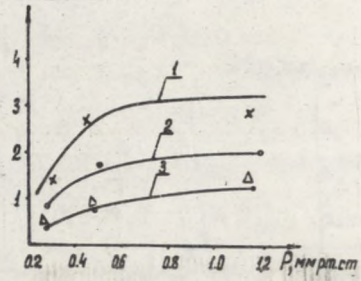


Рис.3. Изотермы адсорбции водорода на (100) p–GaAs . 1–400°С, 2–300°С, 3–100–200°С.

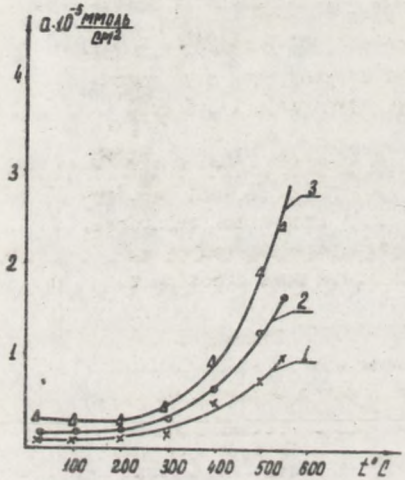


Рис.5. Изотермы адсорбции водорода на (100) n–GaAs . 1–100°С, 2–300°С, 3–400°С, 5–500°С; 6–550°С.

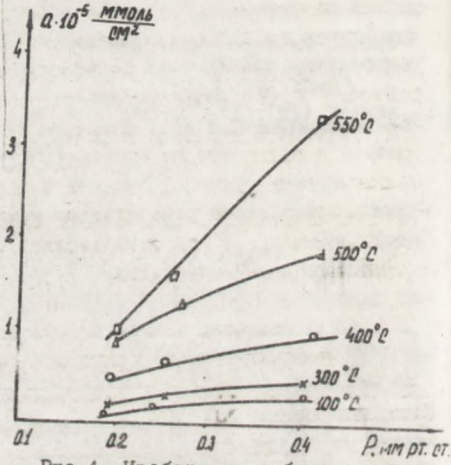


Рис.4. Изобары адсорбции водорода на поверхности (100) n–GaAs при P_H^x : 1–0,220; 2–0,298; 3–0,468 мм рт.ст.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ные таким образом величины теплот адсорбции (табл.2) составля-

Таблица 2

Теплоты адсорбции водорода на (I00) p-GaAs
рассчитанные по уравнению типа Беринга-Серпинского

Температура, °С	Величина адсорбции $\alpha \cdot 10^5$, мМ/см^2 геом. пов-ти	Теплота адсорбции q ср., ккал/моль
I00	0,25-0,53	2,2
200	0,74-I,67	4,4
300	0,8I-2,22	II,0
400	I,I5-2,64	I5,4

ют 4,4 - I5,4 ккал/моль и также позволяют говорить о химическом характере взаимодействия на поверхности.

Изотермы адсорбции (рис.3), как показал их анализ в координатах $\frac{1}{\alpha}-\frac{1}{p}$ и $\lg\alpha-\lg p$ не подчиняются классическим законам.

2. Адсорбция водорода на поверхности (I00) n-GaAs. В данном случае адсорбция H_2 имеет такой же порядок, как и на дырочном образце GaAs, но по абсолютному значению в 2-2,5 раза меньше. Кривые температурной зависимости адсорбции $\alpha = f(T°)$ (рис.4) внешне сходны с таковыми для поверхности (I00) p-GaAs (рис.I) и также позволяют говорить о протекании во всей рассматриваемой температурной области необратимой химической адсорбции. В согласии с таким утверждением находятся величины теплот адсорбции (табл.3). Они определялись описанным выше способом и составляют 2 - 7 ккал/моль.

Таблица 3

Величины теплот адсорбции водорода на (I00),
рассчитанные по уравнению типа Беринга-Серпинского

Величина адсорбции $\alpha \cdot 10^5$, мМ/см^2 геом. пов-ти	Температура, °С	Теплота адсорбции, ккал/моль
0,05 - 0,27	I00	2,0I
0,I5 - 0,30	200	4,47
0,I5 - 0,47	300	4,25
0,53 - 0,99	400	6,86
0,79 - I,93	500	7,07
0,99 - 3,36	550	5,84

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

За кинетикой процесса проследить не удалось. Изотермы адсорбции (рис.5) в интервале температур комнатная - 300°С классическим законам не подчиняются, а при более высоких температурах описываются уравнением Фрейндлиха.

Используя изложенный здесь материал, накопленные данные в результате систематических исследований адсорбционных свойств полупроводников ряда германия, а также современное учение о хемосорбции, мы попытались высказать свои соображения о природе образующихся связей в указанных системах.

Специальные исследования показали [8], что в определенных условиях (когда адсорбированные частицы, сильные акцепторы или сильные доноры) реализуется механизм Ф.Ф.Волькенштейна [9], в других случаях (особенно на дефектной поверхности) - механизм "полевого действия" В.Ф.Киселева [8].

Если учесть современную квантовомеханическую трактовку связей, следует считать возможным проявление в одной и той же реальной системе в определенной последовательности того и другого механизма.

Ранее [10-12] нами было показано, что активными центрами адсорбции газов на полупроводниках АВ изоэлектронного ряда германия могут быть поверхностные атомы А или В. В системе H_2 - GaAs благодаря наличию незаполненных 4p - уровней в атомах Ga и ярко выраженных донорных свойств молекул водорода прежде всего должен проявиться "полевой" механизм с образованием координационной связи. При этом неподеленная пара электронов адсорбированной молекулы H_2 оказывается затянутой на внутренние орбитали атома Ga, являющегося центром адсорбции. Последний приобретает некоторый эффективный заряд $-\delta$, а молекула H_2 $-+\delta$. Образующийся диполь имеет чисто квантово-механическое происхождение и может во много раз превосходить собственный дипольный момент лиганда (H_2), поскольку всегда имеет место та или иная степень делокализации связи. От этого, в свою очередь, зависит прочность связи в комплексе.

В случае возбужденных состояний адсорбированной частицы или центра адсорбции возможен полный переход электрона на центр адсорбции (атом галлия) или наоборот с образованием ионной пары. То есть координационная связь переходит в ионную. Такой вари-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ант скорее всего должен осуществиться в p-GaAs, так как локализация свободных дырок возле активных центров должна способствовать более интенсивной делокализации связи. Вероятно, поэтому адсорбция на p-GaAs более интенсивная и более прочная.

Выводы

Объемным методом в интервале температур комнатная - 580°С и давлений 0,35 - 1,45 мм рт.ст. изучена адсорбция водорода на монокристаллах (100) GaAs n- и p - типа (сняты изобары, кинетические и равновесные изотермы, рассчитаны теплоты и энергии активации адсорбции). Предложен механизм процессов в изученных системах. Подмечено влияние типа проводимости образцов на их адсорбционную активность.

Литература

1. В.М.Косевич. Автореферат диссертации докт.физ.мат.наук. Харьков, 1969.

2. Х.А.Магомедов, Н.Н.Шефталь. Кристаллография, 9, 6, 902, 1964.

3. А.С.Палатник, И.И.Петров. Эпитаксиальные пленки. Изд-во "Наука", 1971, стр.391.

4. Обзоры по электронной технике, в.1 (153), 1970. Получение эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений A^3B^5.

5. И.А.Кировская. Канд.диссертация. Томск, 1964.

6. С.З.Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд-во АН СССР, М-Л 1948, стр.125.

7. Л.Г.Майдановская, И.А.Кировская. ЖФХ, 40, 609, 1966.

8. В.Ф.Киселев. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., 1970.

9. Ф.Ф.Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз. М., 1960.

10. И.А.Кировская, Л.Г.Майдановская и др. ЖФХ, 44, 5, 1260, 1970.

11. И.А.Кировская, Л.Г.Майдановская, Н.Н.Соловьева. ЖФХ, 42, 5, 1196, 1968.

12. И.А.Кировская. ЖФХ, 44, 1, 159, 1970.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ОКИСИ ГАЛЛИЯ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ИЗОПРОПАНОЛА

Л.П.Шиляева, Н.В.Беккер

Данная работа является частью исследования каталитических свойств окислов редких элементов иттрия, галлия и индия.

Трехокись галлия имеет пять модификаций, наиболее устойчивыми из которых являются три: α-, β- и δ-Ga_2O_3. В данной работе исследованы каталитические свойства указанных трех модификаций в реакции разложения изопропилового спирта. α-Ga_2O_3 устойчива в области температур 300–600°С, кристаллизуется в тригональной сингонии с межатомным расстоянием Ga-O, равным 1,99А°. β-Ga_2O_3 – наиболее устойчивая модификация, в нее переходят все другие модификации при нагревании выше 1000°С. Кристаллы этой модификации имеют моноклинную структуру, координационное число равно четырем. δ-Ga_2O_3 имеет структуру диаспора.

Указанные модификации были получены по известным методикам, дифрактограммы образцов подтвердили наличие указанных структур.

Каталитическое разложение изопропанола проводилось в проточной установке в интервале температур 250–350°С со скоростью подачи спирта от 3 до 8 мл/час. С целью учета химических (кислотных) свойств поверхности были определены водородные показатели изоэлектрического состояния образцов методом гидролитической адсорбции. Они оказались приблизительно равными у всех трех образцов и составляют 6,4 – 6,6.

Как показали результаты исследования, разложение изопропанола на β-Ga_2O_3 идет в двух направлениях: дегидрирования и дегидратации – приблизительно в одинаковой степени.

$$C_3H_7OH \begin{cases} \nearrow C_3H_6 + H_2O \\ \searrow CH_3COCH_3 + H_2 \end{cases}$$

Коэффициент селективности в направлении дегидратации при 285°С составляет 0,56.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

α-Ga_2O_3 ускоряет реакцию разложения изопропанола преимущественно в направлении дегидратации, коэффициент селективности дегидратации при 285°С составляет 0,74. δ-Ga_2O_3 ведет реакцию разложения только в направлении дегидратации. Однако рассчитанные энергии активации дегидратации уменьшаются от 40 ккал/моль у δ-Ga_2O_3 до 28,1 ккал/моль у β-Ga_2O_3. Видимо, дегидратация изопропанола на высокотемпературной β - модификации окиси галлия, поверхность которой обеднена гидроксильным покровом, является процессом более энергетически выгодным.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO_2 И H_2 ПРИ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ НА $ZnSe$

Л.Н.Пименова, И.А.Кировская

Ранее [1] нами было показано, что адсорбция смеси CO_2+H_2 на селениде цинка качественно и количественно отличается от адсорбции каждого из индивидуальных газов. Для выяснения механизма этих процессов в настоящей работе изучен процесс десорбции продуктов взаимодействия CO_2 и смеси CO_2+H_2 состава 1:1 с поверхностью $ZnSe$.

Экспериментальная часть

Исследования десорбции газов проводили с помощью масс-спектрометра омегатронного типа марки ИПДО-1 с датчиком РМО-1. Установка состояла из двух частей: 1 - реакционной, включающей ячейку с образцом, которая откачивалась вакуумным постом до 10^{-5} мм рт.ст.; 2-масс-спектрометрической, снабженной вентилем-натекателем, датчиком типа РМО-1 и электроразрядным сорбционным насосом типа ЭСН-1. Регистрация масс-спектров газов осуществлялась измерительным блоком ИПДО-1 и записывалась на диаграммной ленте самопишущего потенциометра ЭПП-09.

Перед каждым опытом поверхность адсорбента тщательно очищалась путем длительного прогрева в вакууме (10^{-5} мм рт.ст.) при температуре 320°С. Очищенный образец приводился в контакт с исследуемой газовой средой при температуре 200°С (температура прочной адсорбции газа). Затем система охлаждалась до комнатной темпера-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

туры, откачивалась и, наконец, соединялась с помощью натекателя с измерительной частью масс-спектрометрической установки.

О составе и количестве десорбирующего газа при повышении температуры от 25 до 300°С судили по величине ионного тока J. Результаты эксперимента приведены на рис. I,2.

Обсуждение результатов

Из анализа зависимости величины ионного тока J от температуры T видно, что CO_2, адсорбированный на $ZnSe$ при 200°С, удаляется с поверхности образца в небольших количествах в интервале температур 50-I00°С, о чем свидетельствует появление 44 массы (рис.I). При дальнейшем повышении температуры данная масса не фиксируется. В работе [I] было показано, что двуокись углерода адсорбируется на поверхности $ZnSe$ в двух формах: I - слабая незаряженная, обусловленная образованием диполя под влиянием силового поля адсорбента; 2 - более прочная, отвечающая структуре поверхностного карбоксилат-иона. По всей вероятности, двуокись углерода, слабо связанная с поверхностью, удаляется уже в ходе предварительной откачки при комнатной температуре, а CO_2, адсорбированная в форме карбоксилат-иона, летит только при нагревании. Выделение таких газов, как CO (28 масса) или O_2 (32 масса), нами не наблюдалось, что говорит об отсутствии диссоциации CO_2 на поверхности селенида цинка.

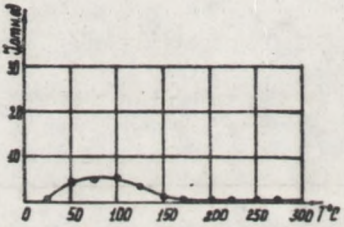


Рис.I. Зависимость величины ионного тока от температуры для случая десорбции продуктов взаимодействия CO_2 с $ZnSe$

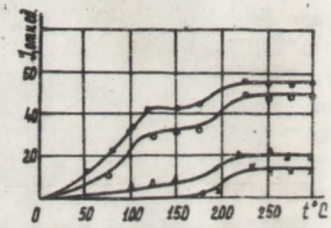


Рис.2. Зависимость величины ионного тока от температуры для случая десорбции продуктов взаимодействия смеси CO_2+H_2 с $ZnSe$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Масс-спектрометрические исследования продуктов десорбции смесей CO_2+H_2 с $ZnSe$ позволили нам подтвердить наличие взаимодействия между CO_2 и H_2 на поверхности указанного адсорбента. Как видно из рис.2, по мере повышения температуры происходит интенсивное выделение CO (28 масса) и H_2O (18 масса), а также непрореагирующих между собой CO_2 и H_2. Причем десорбция продуктов реакции

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O,$$

катализируемой селенидом цинка, протекает в две ступени: при температурах 50-125°C; 2 - при 175-300°C.

Выделение H_2 и CO_2 наблюдается только при температурах выше 200°C.

Таким образом, появление CO в системе обусловлено не диссоциацией CO_2, а конверсией CO_2 и водорода. Учитывая известные из литературы [2-4] сведения о возможных направлениях реакции взаимодействия CO_2 и H_2, а также полученные нами данные по адсорбции муравьиной кислоты на $ZnSe$, можно предположить, что взаимодействие CO_2 и H_2 протекает через стадию образования поверхностного комплекса типа формиат-иона $[HCOO^+]$. Это промежуточное соединение достаточно прочно связано с поверхностью адсорбента и разрушается при повышенных температурах, десорбируясь в виде CO и воды.

Выводы

1. Изучен процесс десорбции продуктов взаимодействия CO_2 и смеси CO_2+H_2 с поверхностью $ZnSe$.

2. Сделаны предположения о механизме протекания поверхностной реакции конверсии водорода с двуокисью углерода.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Л.Шеринскому за помощь в проведении эксперимента, ценные советы при обсуждении результатов.

Литература

1. И.А.Кировская, Л.Н.Пименова. Материалы третьей областной конференции ВХО им. Д.И.Менделеева, посвященной 75-летию химико-технологического факультета ТПИ, стр.123. Томск, 1972.

2. Н.П.Кейер, И.С.Сазонова, И.Л.Михайлова, Г.П.Хохлова. Проблемы кинетики и катализа, 15, стр.71.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

3. В.А.Комаров, Е.А.Черникова, Г.В.Комаров, З.И.Леончик. Вестник ЛГУ № 16, вып.3, 1960.

4. Л.Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., 1960, стр.96, 168.

ОБ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ИХ СМЕСЕЙ НА ТЕЛЛУРИДЕ ЦИНКА

И.А.Кировская, Л.Н.Пименова, В.И.Леонтьева

Настоящая работа составляет часть исследований, проводимых нами по выяснению адсорбционно-каталитических, а также физических свойств твердых растворов системы $ZnSe - ZnTe$. Она посвящена изучению адсорбции водорода, двуокиси углерода и их смесей на теллуриде цинка как одном из компонентов данной системы, а также выяснению адсорбции одного газа на адсорбцию другого.

Методика эксперимента

Все адсорбционные измерения проводили в объемной вакуумной установке с предельным разрежением 10^{-5} мм рт.ст. в интервале температур -50 - 300°С и начальных давлений 0,5 - 1,3 мм рт.ст. Водород получали электролитически, двуокись углерода-термическим разложением бикарбоната натрия в вакууме. Перед запуском в систему газ тщательно очищали от следов влаги и летучих примесей. Смесь газов готовили путем их последовательного впуска в измерительную часть установки в соответствующих количествах.

Адсорбент использовали в форме порошка общей массой 2 г, который перед каждым опытом тщательно очищали прогревом в вакууме в течение 40 часов при температуре 320°С. Температуру тренировки выбирали с учетом химической природы образца [1].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Величина адсорбции водорода составляет $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ мкм/г и сложным образом меняется с температурой. Уже внешняя оценка кривых $a = f(T°)$ (см.рис.2) позволяет говорить об образовании двух форм адсорбированного водорода: низкотемпературной (при -50-125°С) и высокотемпературной (при 125-300°С).

Причем, как показали термодинамические расчеты теплот адсорбции (см.табл.1), вторая форма является более прочной.

Аналогичным образом ведет себя на поверхности CO_2 (см.рис.1, табл.1), незначительно различается при этом абсолютная величина

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

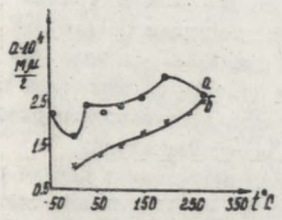


Рис.I. Зависимость величины адсорбции CO_2 от температуры а) на чистой поверхности $ZnTe$; б) на $ZnTe$ с предадсорбированным H_2 при T= 220°C и начальном P_0=I,I мм рт.ст.

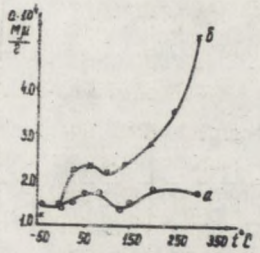


Рис.2. Зависимость величины адсорбции H_2 от температуры а) на чистой поверхности $ZnTe$; б) на $ZnTe$ с предадсорбированным CO_2 при T=200°C и начальном давлении P_0 = 0,9 мм рт.ст.

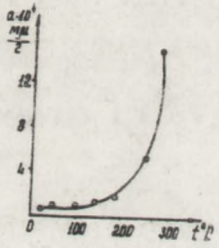


Рис.3. Зависимость величины адсорбции смеси CO_2+H_2 составляет I:I от температуры на $ZnTe$ при P_0 = I,2 мм рт.ст.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

адсорбции и температура в экстремальных точках.

Таблица I

Зависимость теплоты адсорбции H_2 и CO_2 на $ZnTe$ от температуры

T^oC	ккал моль	ккал-моль
-50	0,85	0,43
26	I,I	0,63
50	I,2	0,96
I20	I,8	I,2
250	3,6	I,5
300	4,8	2,4

В работах [2,3] было показано, что на изоэлектронных аналогах германия $GaAs$, $ZnSe$, $CuBr$ в роли активных центров по отношению к ряду газов выступают поверхностные атомы металлоида.

Если сопоставить данные по адсорбции индивидуальных газов на чистой поверхности исследуемого образца $ZnTe$ и поверхности, предварительно покрытой одним из компонентов при температуре 200°С, соответствующей образованию более прочной связи, можно отметить следующее. Посаженный на поверхность водород подавляет примерно в I,5 раза последующую адсорбцию CO_2. Причем последняя становится необратимой по всему исследуемому интервалу температур (см.рис.I) и, таким образом, протекает энергетически труднее. То есть адсорбированный водород блокирует активную поверхность и не является реакционноспособным по отношению к CO_2. Такое поведение водорода по отношению к другим газам отмечалось в [4].

Эти факты позволяют говорить о функционировании одних и тех же активных центров как по отношению к CO_2, так и к H_2.

В присутствии на поверхности адсорбированной CO_2 повышается адсорбируемость водорода (рис.2). Здесь необходимо учесть возможность образования при повышенных температурах поверхностных карбоксилат-ионов [5], которые, скорее всего, выступают как вторичные активные центры по отношению к водороду, налетающему из газовой фазы. В отличие от адсорбции на чистой поверхности, данный процесс является активированным при температурах выше 200°С. Рассчитанная по методу "контролирующей полосы" [6] энергия активации адсорбции E_a составляет 47-50 ккал/моль. Интересно также отметить, что при указанных температурах адсорбция смеси CO_2+H_2 протекает аналогичным образом (см.рис.3) с E_a = 46-48 ккал/моль,

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

а при более низких температурах она меньше по абсолютной величине, чем адсорбция индивидуальных газов, то есть в силу вступает правило вытеснения и отсутствует химическое взаимодействие газов.

По-видимому, процесс взаимодействия смеси CO_2+H_2 с поверхностью $ZnTe$ можно представить следующей схемой:

$CO_{2(г)} + [\ ] \rightleftarrows CO_2$ (адс) – скорее всего, карбоксилатион.

CO_2 (адс) + H_2 г $\longrightarrow$ [поверхностный комплекс]

Согласно работам [5,7] образующийся на поверхности комплекс имеет структуру формиат-иона.

Выводы

1. В интервале температур –50–300°С изучена адсорбция CO_2, H_2, $CO_2 + H_2$, а также влияние предадсорбированного газа на поверхности $ZnTe$.

2. На основе опытных кривых, термодинамических расчетов, кинетических и некоторых литературных данных сделано заключение о природе активных центров и механизме рассмотренных процессов.

Литература

1. Д.М.Чижиков, В.П.Счастливый. Теллур и теллуриды. М., "Наука", 1966.

2. И.А.Кировская. Кандидатская диссертация. Томск, 1964.

3. И.А.Кировская, Л.Г.Майдановская. Проблемы кинетики и катализа, том 14, стр.153, 1970.

4. M V.C.Sastry, T.S. Viswanathan, J Amer chem. soc. 77, 3907 (1955)

5. Л.Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., 1960, стр.96, 166.

6. С.З.Роганский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. "Наука", 1948, стр.211.

7. Н.П.Кейер, И.С.Сазонова, И.Л.Михайлова, Т.П.Хохлова. Проблемы кинетики и катализа, том 15, стр.71, 1973.

ПРИМЕНЕНИЕ ЕДИНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

О.К.Тихонова, З.И.Отмахова, Л.Л.Егорова, Г.А.Катаев

При анализе галлия, индия, алюминия высокой частоты содержание основного компонента, остающегося в концентрате после хрома-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

тографического разделения основы и примесей, составляет 2-5%. В предыдущих работах [1,2] нами исследовано влияние остаточного количества Ga, In, Al на интенсивность спектральных линий элементов-примесей, температуру плазмы дуги, степень ионизации примесей и другие спектральные характеристики с целью оптимизации условий спектрального определения примесей при анализе данных объектов.

Проведенные исследования показали, что остаточное количество Ga, In, Al снижает температуру плазмы дуги, степень ионизации примесей, стабилизирует условия возбуждения в зоне разряда, тем самым играет роль носителя, увеличивая интенсивность линий примесей (рис.1) и снижая предел надежного обнаружения (табл.1). В присутствии 5% In и Al предел надежного обнаружения примесей имеет аналогичные значения с пределом надежного обнаружения в присутствии 5% Ga. На основании полученных данных можно предположить использование единых стандартных образцов при анализе Ga, In, Al высокой частоты.

Для проверки данного предположения методом последовательного разбавления готовили три серии стандартных образцов. Примеси вводила в виде металлического порошка или окислов металлов. Основой для приготовления стандартных образцов служила смесь ионитов ЭДЭ-10П и КУ-2 х 8 в отношении 1:2. Концентрация примесей составляла $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$% и концентрации Ga, In, Al - 5%.

На рис.2 представлены градуировочные графики для определения Mn и Sb в присутствии 5% Ga, In, Al, построенные в координатах $\Delta S - lgC$ (ΔS - оптическая плотность почернения линий, C - концентрация элемента). При построении градуировочных графиков методом наименьших квадратов была проведена оценка тангенса угла наклона графиков "в" по уравнению.

$$b = \frac{m\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{m\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \quad ,$$

где m - число измерений.

Константу a находят как отрезок ординаты y_i при $x_i = 0$

$$a = \frac{\Sigma y_i - \Sigma x_i}{m}$$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

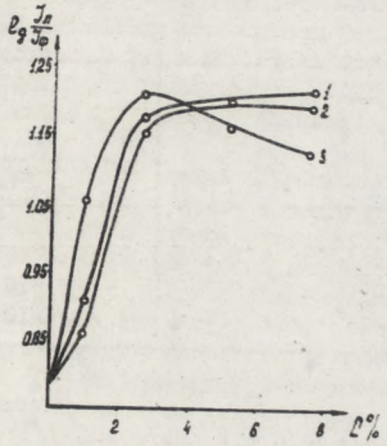


Рис.I. Влияние носителей на интенсивность Fe
I - с добавкой Ga , 2 - с добавкой In
3 - с добавкой Al

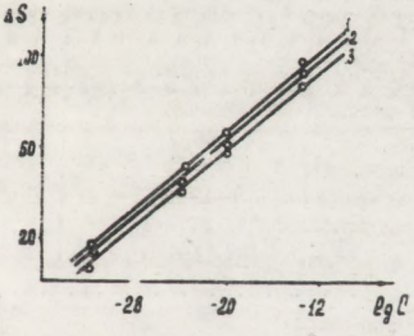


Рис.2. Градуировочные графики для определения Mn и Sb I - с добавкой Ga , 2 - добавкой In
3 - с добавкой Al .

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Предел надежного обнаружения элементов-примесей

Элемент	C_{min}, над ; %	
	с носителем (Ga)	без носителя
Ni	$5{,}6\ 10^{-4}$	$1\ 10^{-3}$
Au	$3{,}2\ 10^{-4}$	$5\ 10^{-4}$
Pb	$5{,}4\ 10^{-5}$	$5\ 10^{-4}$
Sn	$3{,}5\ 10^{-4}$	$8\ 10^{-4}$
Cr	$9{,}0\ 10^{-5}$	$5\ 10^{-4}$
Bi	$1{,}6\ 10^{-4}$	$5\ 10^{-3}$
V	$3{,}5\ 10^{-4}$	$8\ 10^{-3}$
Mn	$8{,}0\ 10^{-5}$	$1\ 10^{-3}$

Таблица 2

Статистическая обработка градуировочных графиков для Bi методом наименьших квадратов

Носитель	$x_i = lgC$	$y_i = \Delta S$ эксп.	a	b
Ga	-1,3	157	249	71
	-2,0	110		
	-2,3	78		
	-3,0	42		
	-3,3	12		
In	-1,3	156	252	77
	-2,0	96		
	-2,3	74		
	-3,0	22		
	-3,3	13		
Al	-1,3	149	244	71
	-2,0	111		
	-2,3	82		
	-3,0	22		
	-3,3	13		

Таблица 3

Статистическая обработка результатов анализа Bi присутствии Ga

Концентрация $x_i \cdot 10^{-3}\%$	$\bar{x}_i \cdot 10^{-3}\%$	$\Delta x \cdot 10^{-3}\%$	$S_n = \sqrt{\frac{\sum \Delta x_i^2}{n-1}}$	Коэфф. вариации $V = \frac{S_n}{\bar{x}} \cdot 100\%$	$\bar{\Delta x} = \frac{t_{n,\alpha} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$ $\alpha = 0.95$	Доверительный интервал $(\bar{x} \pm \Delta \bar{x}) \cdot 10^{-3}\%$
0,9 I,3 I,3	I,2	0,3 - 0,I - 0,I	0,2	I7	0,6	I,2 ± 0,6

Таблица 4

Статистическая обработка результатов анализа Bi в присутствии Tn и Al (ΔS в присутствии Ga)

Носитель	$x_i \cdot 10^{-3}\%$	$\bar{x}_i \cdot 10^{-3}\%$	$\Delta x_i \cdot 10^{-3}\%$	$S_n = \sqrt{\frac{\sum \Delta x_i^2}{n-1}}$	Коэффициент вариации $V = \frac{S_n}{\bar{x}} \cdot 100\%$	$\bar{\Delta x} = \frac{t_{n,\alpha} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$ $\alpha = 0.95$	$(\bar{x} \pm \bar{\Delta x}) 10^{-3}\%$
Tn	I,2 2,7 I,6	I,5	0,3 -0,2 -0,I	0,26	I7	0,7	I,5±0,7
Al	I,0 I,5 I,4	I,3	0,3 -0,2 -0,I	0,26	20	0,7	I,3±0,7

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Данные представлены в табл.2 Из рис.2 и табл.2 видно, что положение и наклоны градуировочных графиков в присутствии Ga, In, Al для всех элементов близки.

Нами проведен анализ Bi в искусственных смесях с применением единых стандартных образцов. Определение проводилось следующим образом: по значению почернения линии в присутствии Ga находили соответствующую концентрацию по графикам с In и Ga, по значению ΔS в присутствии In - концентрацию Bi по графикам с Ga и Al и т.д. Проведена статистическая обработка результатов анализа Bi, коэффициенты вариации во всех случаях составляют 10-20%. Часть результатов статистической обработки представлена в табл.3,4.

На основании проведенных исследований по установлению предела надежного обнаружения примесей, определению положения и наклона градуировочных графиков и рассчитанных коэффициентов вариации можно предложить использование единых стандартных образцов при анализе Ga, In, Al высокой чистоты.

Литература

1. О.К.Тихонова, З.И.Отмахова, Г.А.Катаев. Ж.прикл.спектр., 18, 3, 1973.

2. О.К.Тихонова, З.И.Отмахова, О.В.Чащина, Ж.аналит.хим., 28, 7, 1973.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАБУХАНИЯ И АДГЕЗИИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ

Г.А.Катаев, Н.Л.Батурина, Н.С.Калачева

Для практического применения полимерных пленок большое значение имеет их адгезия к поверхности различных металлов и стойкость во влажной атмосфере. В литературе [1] отмечается хорошая адгезия полимидных пленок к меди, никелю, алюминию, стали, но нет данных по адгезии к германию и кремнию.

Мы изучали адгезию пленок на основе полиамидокислоты с третичными аминами, минеральными окислами и кремнийорганическим лаком. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Прочность адгезионных соединений пленок на основе полиамидокислоты с подложкой из полупроводникового материала

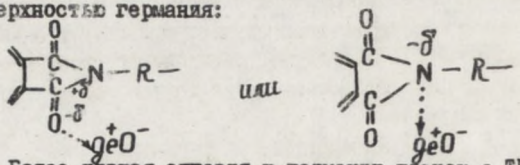
Состав	Соотношен. компонентов	Германий		Кремний	
		$\bar{\sigma}$, кг/см²	$\Delta\sigma$	$\bar{\sigma}$, кг/см²	$\Delta\sigma$
ПАК		-		-	
ПАК - ТЭА	I0:0,5	3I,00	2,I0	4,72	0,23
ПАК-ТЭА-К-47	I0:0,5:0,4	32,82	3,60	6,74	0,53
ПАК-ТЭолА	I0:0,5	9,40	0,76	-	-
ПАК-ТЭолА-К-47	I0:0,5:0,4	I0,86	0,2I	-	
ПАК-РЬО	I0:0,5	-		-	
ПАК-РЬО-К-47	I0:0,5:0,4	I7,34	2,58	5,69	0,I4

Адгезия пленок к германию значительно отличается от адгезии к кремнию, характер отрыва адгезива от подложки тоже различен: в первом случае наблюдается смешанный адгезионно-когезионный тип, во втором происходит почти полное отслаивание пленки от подложки. Это можно объяснить прежде всего различием свойств окислов германия и кремния. Окись германия имеет более пористую структуру, поэтому при формировании пленки на германиевой пластине образуется более прочная связь адгезива с подложкой за счет шероховатости поверхности. Нельзя не учитывать разницу коэффициентов термического расширения полиимидов ($2 \cdot I0^{-5}$ град$^{-I}$), германия ($6,I \cdot I0^{-6}$ град$^{-I}$) и кремния ($4,2 \cdot I0^{-6}$ град$^{-I}$). Так как имидизация происходит при достаточно высоких температурах, то по мере охлаждения системы полимер-металл из-за различия коэффициентов термического расширения происходит нарастание остаточных напряжений, что приводит к снижению адгезионной связи [2]. При склеивании пленок с кремнием эта разница оказывает большее влияние.

Наибольшей адгезией к германию обладают пленки, содержащие триэтиламин и кремнийорганический лак, что, возможно, связано с появлением в процессе имидизации карбонильных групп $>C=O$, увеличение содержания этих групп может обеспечить возникновение между полимером и подложкой ион-дипольного взаимодействия и водородных связей. Не исключена возможность образования химиче-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ских связей координационного типа между полярными группами и поверхностью германия:



Более низкая адгезия к германию пленок с триэтаноламином, по всей вероятности, связана с тем, что в момент формирования контакта пленки с подложкой триэтаноламин остается в жидком состоянии и это приводит к уменьшению как когезии, так и адгезии. Кроме того, триэтаноламин проявляет более основные свойства ($pK_к$ = 7,77), чем триэтиламин ($pK_к$ = 10,72). При взаимодействии с поверхностью кремния, покрытой слоем двуокиси кремния, обладающей кислотными свойствами, возможно образование прослойки из триэтаноламина, которая оказывает влияние на адгезию.

Адгезию пленок на основе полиамидкислоты, полиамидокислоты и минерального окисла замерить не удалось из-за очень незначительного прилипания пленок. В первом случае это может быть связано с неполным протеканием процесса имидизации, во втором – с особенностью распределения РБО в полимерном слое.

Изучение набухания полимерных пленок в условиях различной относительной влажности (20,55,80,95%) проводилось при комнатной температуре. Для большинства исследованных составов вид изотермы набухаемости в условиях повышенной влажности имеет форму, характерную для полимолекулярной сорбции, и только набухаемость пленок состава ПАК – РБО – кремнийорганический лак следует изотерме Лэнгмюра. Очевидно, в присутствии наполнителя происходит взаимодействие концевых лиофильных групп с его поверхностью, что приводит к уменьшению "концентрации" лиофильных участков; а также взаимодействие активных групп полиамидокислоты с РБО, сопровождающееся возрастанием упругости пространственной сетки и уплотнения структуры. В результате сокращается число пор для проникновения влаги и уменьшается тенденция к образованию полимолекулярных слоев.

Большую набухаемость пленок, содержащих триэтаноламин, по-видимому, можно объяснить наличием гидроксильной группы

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

в его молекуле $N(C_2H_5O)_3$. Добавление к исследуемым составам кремнийорганического лака во всех случаях приводит к снижению набухаемости пленок, что, вероятно, объясняется способностью полиорганосилоксановых смол отталкивать воду и сообщать это свойство другим материалам.

Литература

1. Н.А.Адрова и др. Полиимиды - новый вид термостойких полимеров. "Химия". 1968.

2. А.А.Берлин, В.Е.Басин. Основы адгезии полимеров. "Химия", 1969 г.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОКСИЛОТЫ

Г.А.Катаев, Н.Л.Батурина, Н.С.Калачева

Полимидные пленки обычно получают при 300-400°С [1]. Авторы указывают, что процесс имидизации в основном проходит при 125-220°С, ускорить имидизацию можно, используя третичные амины в сочетании с ангидридами жирных кислот [3].

Практически важное значение имеет получение полиимидных пленок в мягких температурных условиях. Цель настоящей работы заключалась в исследовании свойств пленок, полученных при сравнительно низких температурах (от 110 до 150°С) и в изучении их физико-механических свойств. В качестве катализаторов процесса поликонденсации использовались третичные амины и минеральные окисли.

Одним из критериев оценки степени имидизации полиамидокислоты является характеристика физико-механических свойств пленок, полученных на их основе; мы изучали изменение эластичности, твердости в зависимости от температуры и продолжительности имидизации. Все пленки обладают высокой эластичностью; значения твердости приведены в табл.1,2.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Влияние температуры имидизации на твердость пленок (время имидизации 4,5 часа)

Состав	Соотношен. компонентов	Твердость, отн.ед.				
		110°С	120°С	130°С	140°С	150°С
ПАК		I,60	I,62	I,65	I,72	I,75
ПАК+РВО	I0:0,5	2,43	2,47	2,5I	2,62	2,63
ПАК+РВО+К-47	I0:0,5:0,4	I,85	2,00	2,I0	2,I5	2,20
ПАК+ТЭА	I0:0,5	I,68	I,78	I,9I	2,03	2,I9
ПАК+ТЭА+К-47	I0:0,5:0,4	I,56	I,65	I,74	I,78	I,8I
ПАК+ТЭОА	I0:0,5	I,55	I,58	I,68	I,76	I,87
ПАК+ТЭОА+К-47	I0:0,5:0,4	I,46	I,63	I,67	I,77	I,79

Результаты показывают, что третичные амины и минеральные окислы оказывают различное влияние на твердость пленок: при введении минерального окисла она оказывается более высокой, что согласуется с литературными данными о влиянии наполнителей на свойства полимеров [4,5].

С повышением температуры твердость и в том, и в другом случае растет, что связано с более интенсивной имидизацией полиамидокислоты, в результате которой образуется более жесткая структура. Такое же нарастание твердости наблюдается и при увеличении продолжительности поликонденсации, причем оно более значительно при I50°С. Это объясняется тем, что с увеличением продолжительности термообработки степень имидизации повышается [I].

Для более полной характеристики физико-механических свойств пленок были сняты термомеханические кривые (ТМК), позволяющие судить об изменениях структуры полимеров. Обычно ТМК отражают три физических состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Как показано рядом методов [I], для некоторых полиимидов не наблюдается температуры стеклования, полагают, что во всем диапазоне температур, вплоть до температуры разложения, эти полиимиды находятся в стеклообразном состоянии. Авторы [6] на основании проведенных исследований предполагают, что в начальной области одновременно с деформацией происходит разрушение связей, что вызывает значительное увели-

Таблица 2

Влияние продолжительности имидизации на твёрдость пленок

Состав	Соотношение компонентов	Твердость, отн.ед.											
		110°С						150°С					
		Время имидизации, час											
		4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
ПАК		1,58	1,62	1,66	1,67	1,68	1,68	1,70	1,72	1,71	1,75	1,76	1,79
ПАК+РвО	10:0,5	2,60	2,60	2,62	2,67	2,74	2,74	2,63	2,73	2,81	2,81	2,81	2,82
ПАК + РвО + К-47	10:0,5:0,4	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,54	2,56	2,58	2,60	2,66	2,74
ПАК + триэтиламин	10:0,5	1,92	1,92	1,94	1,98	1,99	2,06	2,19	2,19	2,20	2,22	2,26	2,29
ПАК + триэтиламин+К-47	10:0,5:0,4	1,79	1,79	1,79	1,80	1,80	1,80	1,81	1,85	1,90	1,98	2,00	2,09
ПАК + триэтаноламин	10:0,5	1,78	1,83	1,89	1,91	1,91	1,92	2,04	2,18	2,33	2,33	2,33	2,33
ПАК + триэтаноламин + К-47	10:0,5:0,4	1,68	1,69	1,70	1,71	1,71	1,72	1,78	1,78	1,78	1,80	1,82	1,83

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

чение интенсивности релаксации. Процесс разрушения связей разрыхляет структуру и облегчает возможность молекулярной ориентации. В точке максимума наступает перелом, когда основным структурным процессом является ориентационный. Повышение температуры заметно интенсифицирует протекание структурных превращений, что отражается на форме кривых. В нашем случае для составов ПАК-Р 0, ПАК - триэталамин, ПАК-триэтиламин и ТМК имеет вид (рис.I, кр.I). Для состава ПАК-триэтиламин-кремний органический лак термомеханическая кривая выглядит по-иному (рис.I, кривая 2), она имеет два перегиба, соответствующие температуре стеклования кремнийорганического лака и температуре структурных изменений полиамидокислоты. Критическая точка, при которой проявляются эффекты обрыва, зависит от состава композиций, на основе которых готовятся пленки. Это говорит о том, что между ПАК и кремнийорганическим лаком не происходит взаимного растворения.

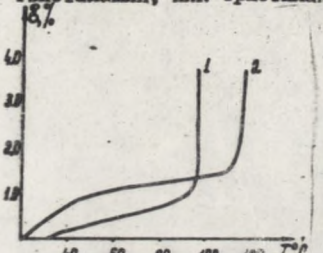


Рис.I.Термомеханические кривые ПАК и Р60 и триэтиламина (I) и ПАК с триэтаноламином (2).

С повышением температуры имидизации, а следовательно, при более полном завершении этого процесса, температура размягчения сдвигается в сторону более высоких значений, что говорит о повышении жесткости структур. Это наблюдается и в случае применения третичных аминов, и при использовании Р60. Относительное удлинение образцов при этом уменьшается.

Чтобы проследить за процессом имидизации, мы сняли ИК-спектры пленок до термомеханических испытаний и после. Наблюдались изменения полос поглощения в области 723 и 1380 $см^{-1}$, соответствующих имидным связям, и полосы поглощения 1768 $см^{-1}$, соответствующей связи >C=O в цикле. Из анализа ИК-спектров следует, что, во-первых, третичные амины оказывают влияние на процесс имидизации; во-вторых, минеральные окислы в наших условиях катализаторами имидизации не являются и играют роль наполнителей; наконец, в пленках, подвергнутых термомеханическим испытаниям, наблюдается появление или усиление интенсивности полос поглощения, соответствующих имидным связям и связи >C=O в цикле, что говорит о дальнейшей имидизации при одновременном действии нагрузки и температуры.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Литература

I. Н.А.Адрова и др. Полиимиды - новый вид термостойких полимеров. "Химия", 1968.

2. А.П.Рудаков и др. ДАН СССР, 161, 617 (1965).

3. John Q. Kreuz, Q.L. Endrey, Q.P. Gay, J. Pilym. Sci, A-1, 10, 2607 (1966)

4. Ю.С.Липатов. Физико-химия наполненных полимеров. "Наукова думка", 1967.

5. В.П.Соломко, В.В.Нижник. Механика полимеров, № 6, 1077 (1968).

6. Е.Г.Лурье и др. Механика полимеров, № 1, 45 (1972).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $CdSnAs_2$ В СОЛЯНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Г.М.Мокроусов, Т.Л.Куракина, Я.И.Отман, Г.А.Катаев

В работе исследована зависимость стационарного потенциала $CdSnAs_2$ от pH раствора и зависимость вольтамперной (в-а) кривой соединения от концентрации соляной кислоты, температуры, перемешивания. Рассчитаны кажущиеся энергии активации (E) процессов, идущих в ячейке, и обсуждаются возможные механизмы перенапряжения реакций на электроде.

Работа проводилась на потенциостате П-5827. В качестве электрода сравнения использовался хлоросеребрянный электрод, а в качестве вспомогательного - платиновый. Исследовались неориентированные и ориентированные по плоскости [II2] (АВ стороны) и [II2] (С сторона) образцы $CdSnAs_2$.

Зависимость стационарного потенциала соединения, полученная при постоянной концентрации хлор-ионов в растворе, для pH 3-I4 (рис.I) описывается уравнениями со слабой линейной зависимостью от pH. То есть в этой области pH обе стороны ведут себя одинаково. В кислых средах у мышьяковой стороны потенциал становится более положительным; то, что она проявляет большую активность в кислых средах видно еще из рис.2. Вероятно, мышьяк принимает некоторое участие в электрохимических реакциях. Большую пассивность АВ стороны, вероятно, можно объяснить образованием

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

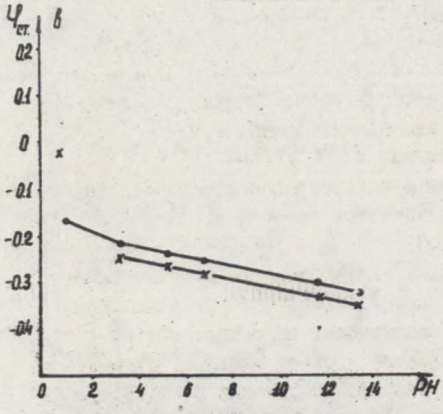


Рис.I. Зависимость стационарного потенциала $CdSnAs_2$ от pH раствора
- [II2] x - [II2]

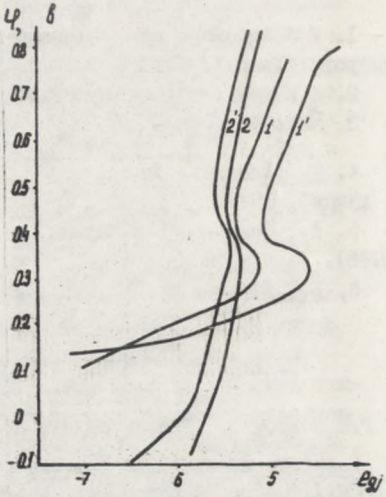


Рис.2. В-а кривые соединения для [II2] (I,2) и [II2] (I',2') ориентаций в 0,1н HCl (I) и в 0,2н NaOH (2)

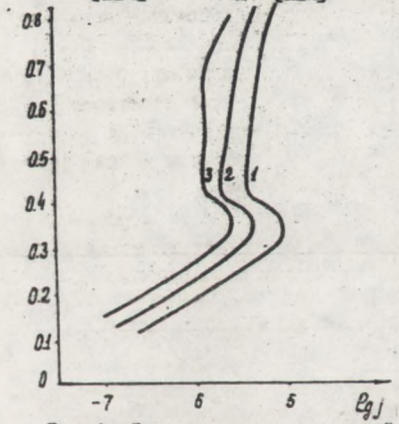


Рис.4. Зависимость в-а кривой соединения от температуры в 0,1н соляной кислоте. I-2I°C, 2-I2°C, 3-7°C.

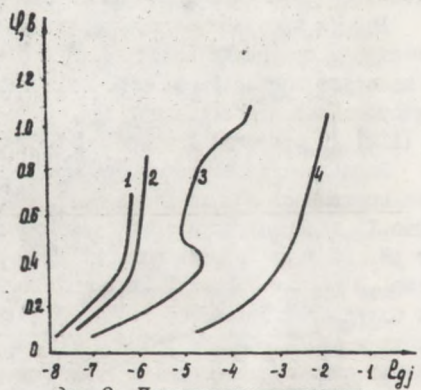


Рис.3. Потенциодинамические в-а кривые соединения в растворах соляной кислоты различной концентрации: I-0,00025; 2-0,00I; 3-0,I; 4 - 2 н.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

гидроокисей олова, в результате этого в области pH 3-I4 электрод ведет себя как металл-окисный.

В 0,I н соляной кислоте была исследована зависимость стационарного потенциала соединения от добавок ионов-компонентов, составляющих $CdSnAs_2$. Общего вывода о природе электрода сделать трудно, так как на его поведение оказывают влияние все добавки. При достаточных концентрациях ионов кадмия в растворе электрод может вести себя как кадмиевый, так как $d\varphi/d\lg a_{Cd^{+2}}$ около 0,03 для электродов из кадмия и $CdSnAs_2$, а при добавках ионов олова – как окислительно-восстановительный электрод, потенциал которого зависит от соотношения $Sn(II)-Sn(IV)$ — $(d\varphi/d\lg a_{Sn^{+4}} = 0,03)$.

Из зависимости в-а кривой неориентированного соединения от концентрации соляной кислоты (рис.3) видно, что при малых концентрациях электрод пассивен. Пассивация, вероятно, обусловливается образованием гидроокиси олова и окиси мышьяка. С увеличением концентрации кислоты активность соединения возрастает. Причем для 0,I - 0,5 н. соляной кислоты в-а кривая имеет вид, характерный для металлов, способных пассивироваться. При больших концентрациях соляной кислоты пленки, по-видимому, частично снимаются за счет образования хлоридов.

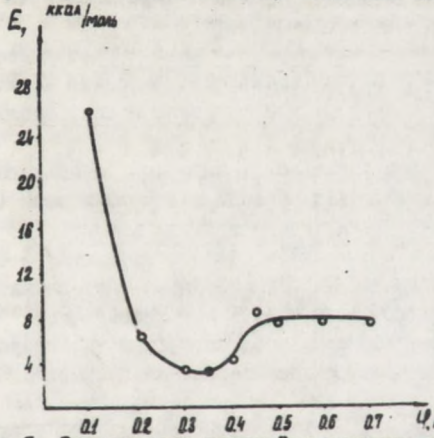


Рис.5. Зависимость кажущейся энергии активации от потенциала

Для определения вида перенапряжения электрода в 0,Iн соляной кислоте была рассмотрена зависимость в-а кривой от скорости вращения электрода (рис.6) и от температуры

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

(рис.4). Из температурной зависимости рассчитывались кажущиеся энергии активации (E) процессов, идущих в ячейке, и строились зависимости E от потенциала (рис.5).

Из полученных результатов видно, что в 0,I Н. соляной кислоте активационное перенапряжение (при 0,I - 0,2в) переходит в диффузионное (при 0,2 - 0,4 в), а затем - в химическое. Пик на кривой объясняется электрохимическими реакциями олова, As.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $ZnSnAs_2$ В АЗОТНО-КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Г.А.Катаев, Г.М.Мокроусов, В.Н.Климов

Технологические и физические аспекты исследования сложных материалов типа $A^2B^4C_2^5$ рассмотрены довольно подробно, электрохимическое же поведение этих соединений не исследовалось еще вообще. Вместе с тем электрохимические свойства такого типа сложных полупроводниковых материалов представляют большой теоретический интерес, поскольку здесь можно ожидать большего многообразия явлений, обусловленных как электронными и структурными особенностями строения этих веществ, так и химическими (и электрохимическими) свойствами компонентов.

Исследование анодного поведения $ZnSnAs_2$ проводилось на потенциостате П-5827. В качестве электрода сравнения использовался хлор-серебрянный электрод, а в качестве вспомогательного электрода - платиновый.

Если рассмотреть зависимость вольт-амперной (в-а) характеристики этого соединения от концентрации азотной кислоты (рис.I), то можно увидеть, что при малых концентрациях кислоты (до I%) оно остается практически пассивным в области потенциалов 0 -0,8, но с увеличением концентрации кислоты оно проявляет значительную активность. При концентрациях 3-II% в-а кривая имеет "падающий" участок, характерный для металлов, способных пассивироваться. С 0,75 в начинается процесс перепассивации электрода. С увеличением концентрации кислоты токи растут, а максимум пика смещается в более положительную область, уширяясь вместе с тем по

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

диапазону потенциалов. Из зависимости в-а характеристики в 5% азотной кислоте от скорости вращения (ω) электрода (пластина) видно, что предельные токи в области потенциалов 0,7 в растут с увеличением скорости вращения (рис.2,3). Полученные результаты (рис. I-3) говорят о том, что скорость диффузии является одной из лимитирующих стадий электрохимического процесса.

В области потенциалов от начала до максимума пика с увеличением концентрации кислоты предельный ток в максимуме пика растет, наклон в-а характеристики для 3-8% концентраций постоянной ("в"$\sim$ 0,I5) и токи при одних потенциалах до максимума пиков близки. Для больших концентраций наклон в-а кривой меняется ("в" $\sim$ 0,2-0,25 в) и увеличивается ток (рис.I). Аналогичная ситуация наблюдается при разных скоростях вращения электрода (рис.2). Вероятно, на этом участке скорость диффузии не играет большой роли. При больших концентрациях, возможно, изменяется соотношение электрохимических реакций, ответственных за анодный процесс (рис.4), и может идти также химическое растворение. (В 5% кислоте соединение химически не растворяется, так как выход по току меньше ста процентов (табл.I).

Для оценки механизмов перенапряжений электрохимических реакций был еще использован термо-кинетический метод [I] : снимались в-а кривые в 5% азотной кислоте при разных температурах. В качестве термостата использовался лабораторный микрохолодильник типа "ТВМ".

По полученным в-а характеристикам (рис.5) строились зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры для определенных потенциалов, которые в области 276^{0}К-303^{0}К имеют прямолинейный вид (при температурах ниже 276^{0}К они изгибаются).

Зависимость кажущихся энергий активации от потенциала отражена на рис.6. Значения энергии активации указывают на то, что диффузионная стадия контролирует процесс только сразу за областью максимумов пиков, так как энергия активации при 0,48-0,52 в равна 2-4 ккал/моль. В области более положительных потенциалов (до 0,75 в) диффузионная стадия является одной из контролирующих стадий. Термо-кинетический метод, таким образом, дополнил и подтвердил проведенные ранее рассуждения.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

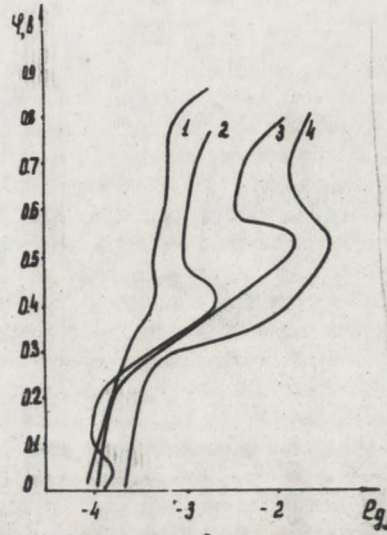


Рис.I. Зависимость b -а характеристики $ZnSnAs_2$ при концентрации HNO_3. I - I%, 2 - 3%; 3 - 8%; 4 - II%.

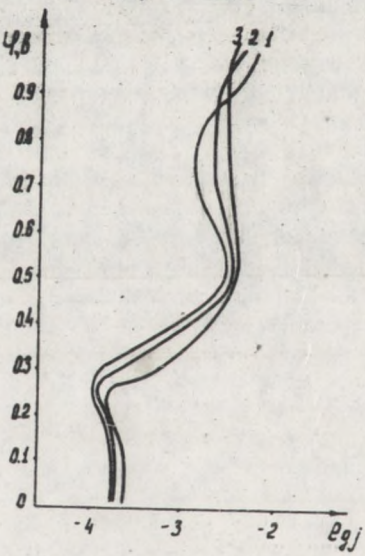


Рис.2. Зависимость B -а характеристики $ZnSnAs_2$ в 5% HNO_3 при разных скоростях вращения электрода: I - 65 об/мин; 2 - I50 об/мин 3 - 220 об/мин.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

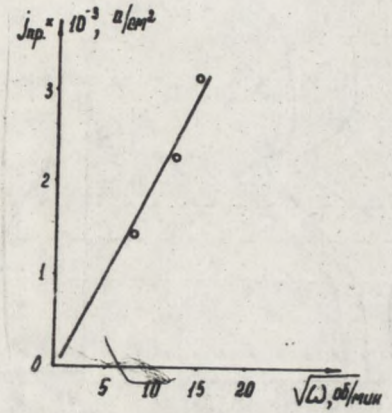


Рис.3. Зависимость предельного тока при 0,7 в от скорости вращения электрода

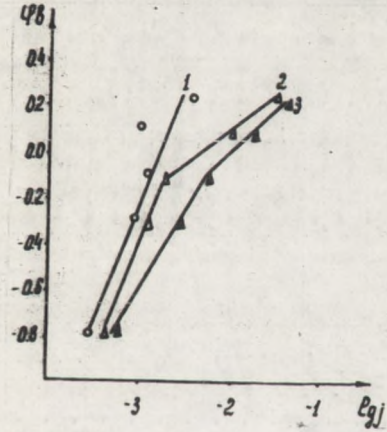


Рис.4. Зависимость тока от концентрации при разных потенциалах. I – при 0,3 в; 3 – при максимуме пика; 2 – начало спада.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

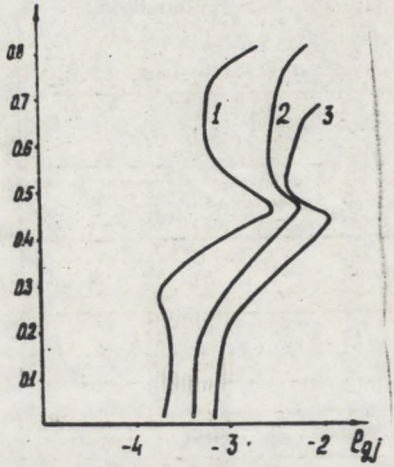


Рис.5. Температурная зависимость β - φ характеристики в 5% HNO_3. 1 – 278°К; 2–289°К; 3–330°К.

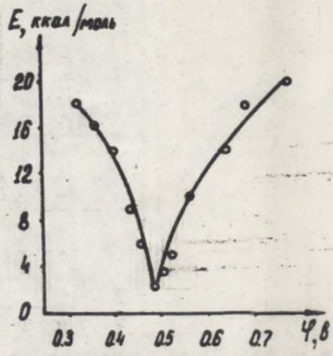


Рис.6. Зависимость кажущейся энергии активации от потенциала в 5% HNO_3

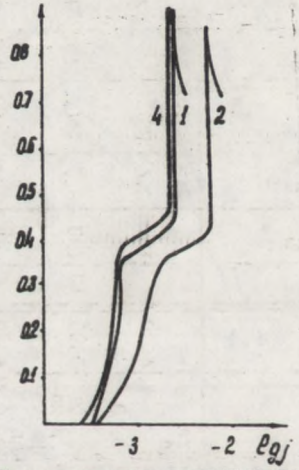


Рис.7 Температурная зависимость гальваностатической β-φ – характеристики $ZnSnAs_2$ в 5% HNO_3, 2-289°К; 2-276°К; 4-269°К

Таблица I

Результаты полярографического анализа продуктов электролиза при разных потенциалах в 5% HNO_3

Вид электрохимической обработки	Время обработки	Q*, кулон	Цинк, мкг		Олово, мкг.		Мышьяк мгк		Количество электричества по закону Фарадея, кулон					
									Цинк		Олово		Мышьяк	
			электролит	пленка	электролит	пленка	электролит	пленка	электролит	пленка	электролит	пленка	электролит	пленка
Установление ст. -0.275 до -0.312 в	4800		I5	2,4	75	52	24	34	0,04	0,07	0,084	0,058	0.93	0,I3
Развертка 0,30-потенциала -0,45в (0,5в/мин) в направлениях 0,30 0,45в	I900	8	58	2,2	I500	300	90	49	0,2	0,006	4,9	I,0	0.4	0.2
	2500	I0	I90	6,2	I900	270	98	22	0,6	0,02	6,2	0,9	0.4	0.09
Обработка при потенциале 0.30в	3600	5		3,5	I400	нет	нет	34		0,0I	4,6	0.5	нет	0.I
Обработка при потенциале 0,45в	3600	22	I60	нет	I900	520	I30	60	0,5	нет	6.2	I.7	0.9	0,24
Обработка при потенциаое 0,60в	3600	I0	200	нет		I0	670	40	0,6	нет		0.4	2.7	0,I8

x) Q - количество электричества

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Для выяснения конкретных реакций, протекающих на электроде, был сделан полярографический анализ продуктов реакции (электролита и поверхностной пленки) для разных обработок по методике, предложенной в работе [2] . Для снятия поверхностной пленки использовалась методика фазового анализа, разработанная нами ранее [3] . Проведенный фазовый анализ показал, что на поверхности электрода образуется пленка, состоящая из соединений мышьяка с кислородом или оловом (или элементарного мышьяка) и из соединений олова.

Проведены анализы продуктов реакции, образующихся при выдержке электродов в течение часа при потенциалах 0,3,0,45,0,6 в, а также для условий развертки потенциалов в прямом и обратном направлениях в области 0,3 – 0,45 в (со скоростью 0,5 в/мин) (табл.I). Результаты указывают на то, что ток в пике объясняется преимущественно электрохимическими реакциями, идущими за счет олова, с 0,45 в начинается растворение мышьяка. Вклад в ток пика частично дает также цинк, причем при развертке 0,30⇄0,45 в его в электролите меньше, чем при развертке 0,30→0,45в. Представляет также интерес факт избирательного вытравливания олова из решетки соединения.

Из проведенных исследований можно сделать вывод о механизме перенапряжения электрохимических реакций, идущих на исследуемом электроде: в области потенциалов 0,30 – 0,43 в в 5% азотной кислоте контролирующей стадией является химическое перенапряжение, которое сменяется диффузионным (0,48 – 0,52 в), а в области более положительных потенциалов процесс контролирует как диффузионное, так и химическое перенапряжение. Пик объясняется преимущественным растворением олова и его переводом в 4-х валентное состояние с последующим образованием на поверхности электрода трудно растворимых соединений олова и мышьяка.

Литература

I. А.М.Абоимов. Кинетика электрохимических реакций. Конспект лекций. М., 1969.

2. Г.А.Катаев, Э.А.Захарова, Л.А.Игнатьева, Л.Н.Налобина. Применение полярографического метода для анализа соединения $ZnSnAs_2$ и продуктов его травления. В сборнике: "Материалы 3-й областной научной конференции Всесоюзного химического об-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

щества имени Д.И.Менделеева. Изд. ТГУ, Томск, 1972, стр.57.

3. Г.М.Мокроусов, Н.Н.Белоусова, Е.Л.Бакланова, Г.А.Катаев. Химический фазовый анализ $ZnSnAs_2$. Там же, стр.66.

РАСЧЕТ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ БРОМА И ЙОДА ДЛЯ УСЛОВИЙ ДИФФУЗИОННОГО И КИНЕТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Г.А.Катаев, Н.М.Ступина

Суммарная скорость гетерогенного процесса, включающего в себя несколько стадий, определяется скоростями наиболее медленных стадий. Определить лимитирующие стадии иногда можно на основании лишь одних экспериментальных данных по кинетике, но в некоторых случаях целесообразно рассчитать скорости отдельных стадий и сравнить их с экспериментально определенными величинами.

В данной работе такой расчет проведен для процесса растворения монокристалла арсенида галлия в растворах брома и йода в бутиловом спирте и диметилформамиде (ДМФ).

Расчет диффузионных потоков производился по уравнениям теории конвективной диффузии [1], а расчет скоростей адсорбции, десорбции и реакции - на основе теории абсолютных скоростей реакций [2].

В качестве поверхностей реакции были выбраны поверхность вращающегося диска, которая является равнодоступной в диффузионном отношении, и поверхность горизонтальной пластины в условиях естественной конвекции.

Опыты проводились на монокристаллических образцах арсенида галлия ориентации $B(III)$.

Обратная сторона образцов и боковые стороны защищались пленкой SiO_2.

Скорость определялась по изменению веса образца.

Плотность потока частиц на поверхность диска определялась по уравнению

$$j_d = 0{,}62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_o,$$

где D - коэффициент диффузии, ν - кинематическая вязкость, ω - угловая скорость, C_o - концентрация раствора.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Коэффициент диффузии рассчитывался по формуле

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta},$$

где k – постоянная Больцмана, r – радиус частицы, η – вязкость, T – абсолютная температура.

Использована система СИ.

Таким способом мы рассчитывали диффузионный поток реагирующих частиц йода или брома к поверхности; для сравнения скоростей результаты пересчитаны на скорость растворения арсенида галлия по реакции

$$GaAs + 4Br_2 = GaBr_3 + AsBr_5$$

$$\begin{array}{l} 145 - 640 \\ x - jd \end{array} \qquad x = \frac{145 \cdot jd}{640}$$

Расчет стадии адсорбции проводился по уравнению

$$V_x = C_g n_s \frac{kT}{h} \frac{f^{\ddagger}}{F_g f} e^{-E_x/RT},$$

где C_g – концентрация молекул в растворе; n_s – концентрация адсорбционных центров; h – постоянная планка; $f^{\ddagger}, f_s, F_g$ – полные суммы состояний активированного комплекса, активного центра и адсорбируемых молекул на единицу объема.

Было сделано предположение, что для этой системы адсорбированные слои неподвижны, тогда отношение $f^{\ddagger}/f_s = 1$. Для суммы состояний реагирующих молекул брома и йода была определена только сумма поступательного движения

$$F_g = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3}$$, где m – масса частицы.

Скорость десорбции и гетерогенной реакции рассчитывалась по формуле

$$V_p = V_d = n_s \frac{kT}{h} \frac{f^{\ddagger}}{f_s} e^{-Ed/RT}$$

Расчетные значения скоростей отдельных стадий и экспериментальное значения скорости процесса растворения арсенида галлия

Травитель	t, °C	ω об/сек	$j_{расч.}$, ат/см²·сек	$V_{x.}$, ат/см²·сек	$V_{d.}$, ат/см²·сек	$V_{p.}$, ат/см²·сек	$V_{эксп.}$, ат/см²·сек
0,5м Br_2 + бутиловый спирт	25	40	$1,3\cdot10^{17}$	$2,1\cdot10^{18}$	$4,3\cdot10^{26}$	$4,3\cdot10^{16}$	$1,3\cdot10^{17}$
	25	59	$1,4\cdot10^{17}$	-"-	-"-	-"-	$1,3\cdot10^{17}$
	25	98	$1,7\cdot10^{17}$	-"-	-"-	-"-	$1,9\cdot10^{17}$
	25	118	$1,9\cdot10^{17}$	-"-	-"-	-"-	$1,9\cdot10^{17}$
	25	347	$3,3\cdot10^{17}$	-"-	-"-	-"-	$3,3\cdot10^{17}$
6,2 м* Br_2 + бутиловый спирт	25	0		$2,5\cdot10^{20}$	$4,3\cdot10^{26}$	$4,3\cdot10^{16}$	$3,6\cdot10^{17}$
	25	59	$1,7\cdot10^{18}$	$2,5\cdot10^{20}$	-"-	-"-	$5,3\cdot10^{18}$
0,5м* J_2 + бутиловый спирт	90	40	$6,9\cdot10^{17}$	$3,2\cdot10^{15}$	$3,2\cdot10^{22}$	$3,2\cdot10^{22}$	$9\cdot10^{15}$
	90	0		$3,2\cdot10^{15}$	$3,2\cdot10^{22}$	-"-	$4,5\cdot10^{15}$
1,5 м J_2 + бутиловый спирт	90	0		$2,1\cdot10^{18}$	$3,2\cdot10^{22}$	$3,2\cdot10^{22}$	$2\cdot10^{16}$
0,5м* J_2 + ДМФ	40	59	$4,7\cdot10^{17}$	$5,7\cdot10^{16}$	$4,6\cdot10^{23}$	$4,6\cdot10^{23}$	$4,1\cdot10^{16}$
	90	0		$2,2\cdot10^{17}$	$2,2\cdot10^{24}$	$2,2\cdot10^{24}$	$1,1\cdot10^{16}$
1,57 м J_2 + ДМФ	90	0		$7,1\cdot10^{17}$	$2,2\cdot10^{24}$	$2,2\cdot10^{24}$	$4,9\cdot10^{16}$
	90	59	$6,6\cdot10^{18}$	$7,1\cdot10^{17}$	$2,2\cdot10^{24}$	$2,2\cdot10^{24}$	$9,4\cdot10^{16}$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Если переходный комплекс неподвижен, то $f^I/f_s = 1$.

Экспериментальные значения энергии активации и другие кинетические данные были определены ранее в работе [3] .

Для растворов брома E атк = 3 ккал , для растворов йода в бутиловом спирте E акт = 9 ккал, для растворов йода в ДМФ E акт = 6 ккал.

Рассчетные величины и экспериментальные данные приведены в таблице, в которой звездочкой обозначена концентрация при максимальном значении скорости растворения. Как видно из таблицы, экспериментальные данные по растворению арсенида галлия в растворах брома совпадают с рассчитанными величинами, таким образом процесс растворения в этой системе протекает по диффузионной кинетике, на что указывают также данные по влиянию перемешивания на скорость растворения [3] . Более сложная картина наблюдается для растворов йода в органических жидкостях.

Экспериментальные значения намного меньше V_d и V_p , близки, но меньше $j_{расч}$ и $V_к$. Можно предположить, что процесс протекает в промежуточной области.

Для расчета скорости реакции для смешанной области была использована формула

$$V_{эксп} = \frac{V_p}{\left(1 + \frac{V_p}{j_d}\right)},$$

откуда

$$V_p = \frac{V_{эксп} \cdot j_d}{j_d - V_{эксп}} .$$

В 0,5 м растворе йода в ДМФ при перемешивании диффузионный поток $j_{расч} = 4.7.10^{17}$, подставляя это значение получили $V_p = 4,3.10^{16} \frac{ат}{см^2 сек}$. Этому значению скорости гетерогенной реакции соответствует значение энергии активации 21 ккал, определенное из формулы $V_p = n_s \nu e^{-E/RT}$, где $\nu = \frac{KT}{h}$

Если предположить, что не все поверхностные центры доступны адсорбции окислителя, а часть поверхности закрыта пленкой продуктов реакции или адсорбировавшимися молекулами растворителя, то тогда n_s не будет равно 10^{15}, а будет меньше. Это до-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

пущение основывается и на экспериментальных данных; так, в растворе йода в бутиловом спирте на поверхности арсенида галлия наблюдается толстая рыхлая пленка продуктов реакции, хотя в ДМФ такой пленки не наблюдалось, можно допустить, что в пределе монослоя она есть.

При уменьшении n_s до 10^{14} получается $V_x = 2{,}7 \cdot 10^{16}$ при $t° = 40°C$, такая величина сравнима с экспериментальным значением.

Уменьшение свободной поверхности ведет и к уменьшению диффузионного потока, достигающего свободной поверхности, который также становится сравнимым с экспериментальной величиной. Таким образом, можно предположить, что растворение арсенида галлия в растворах йода протекает под адсорбционно-диффузионным контролем.

Литература

1. В.Г.Левич. Физико-химическая гидродинамика. Ф-М, Л.-М., 1959г.

2. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций ИЛ. М, 1948г.

3. Г.А.Катаев, Л.Н.Возмилова, Н.М.Ступина (в печати).

РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МАКРОПОРИСТОМ СОРБЕНТЕ КУ-2х 12П В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ

М.А.Киселева, О.В.Чащина, Г.Н.Гаврилова

Литературные данные [1] свидетельствуют о существенных различиях макропористых и гелевых сорбентов и о влиянии структурных изменений на избирательность обмена. Проведенные нами исследования по обмену ионов щелочных металлов в концентрированных растворах хлоридов на макропористом сорбенте и сравнение результатов с данными по сорбции на гелевом ионите подтвердили точку зрения авторов [2] о различии механизма сорбции на гелевом и пористом сорбенте одинаковой природы.

Экспериментальная часть

Изучение равновесия обмена ионов Li^+, Na^+, K^+ на ион H^+

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

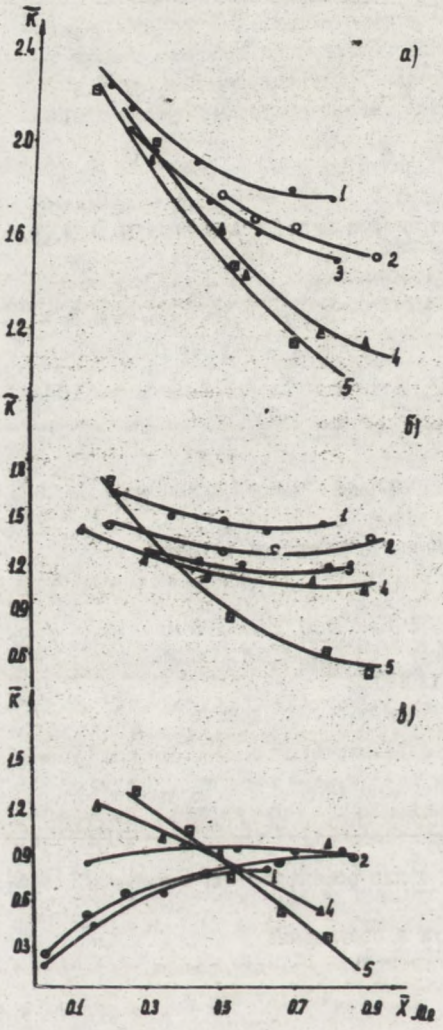


Рис.I. Кажущаяся константа равновесия ($\bar{K}$) в зависимости от состава фазы ионита в системах:

K^+-H^+ (а)
Na^+-H^+ (б)
Li^+-H^+ (в)

Общая концентрация растворов: I - 0,I$\bar{m}$, 2 - 0,5$\bar{m}$ 3 - 0,I$\bar{m}$, 4 - 2,0$\bar{m}$, 5 - 3,0$\bar{m}$.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

макропористого ионита КУ-2хI2П из растворов хлоридов с общей концентрацией 0,I – 3,0 м проводилось в статических условиях при постоянной навеске и емкости сорбента. Ионный состав фазы ионита устанавливался по анализу элюата, полученного при десорбции ионов раствором $Ca(NO_3)_2$. Содержание ионов H^+ находилось титрованием 0,Iн $NaHCO_3$, количество поглощенных ионов металлов по разности E (емкость навески) $-\bar{H}$ (содержание ионов водорода в ионите).

Контроль за необменно поглощенным электролитом осуществлялся меркуриметрически с индикатором дифенилкарбазоном по иону Cl.

Данные по межфазному распределению ионов использовались для вычисления концентрационной константы обмена $\tilde{K}$.

$$\tilde{\tilde{K}} = \frac{|\bar{C}_{Me^+}| \cdot |C_{H^+}|}{|\bar{C}_{H^+}| \cdot |C_{Me^+}|}, \qquad (I)$$

где $|\bar{C}_{Me^+}|$ и $|\bar{C}_{H^+}|$ – концентрации ионов Me^+ и H^+ в ионите с учетом необменно поглощенного электролита; $|C_{Me^+}|$ и $|C_{H^+}|$ – концентрации ионов в равновесном растворе.

Учитывая взаимодействие ионов в растворе, которое существенно в растворах повышенных концентраций, рассчитывалась кажущаяся константа равновесия

$$\tilde{K} = \tilde{\tilde{K}} \cdot \frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{Me^+}} = \tilde{\tilde{K}} \cdot \left(\frac{\gamma_{HCl}}{\gamma_{MeCl}}\right)^2, \qquad (2)$$

где γ_{HCl} и γ_{MeCl} – коэффициенты активности электролитов в растворе.

Величины коэффициента активности HCl и $MeCl$ в чистых растворах были интерполированы из таблицы 3, а в смеси вычислялись по правилу Харнеда [4].

Константы равновесия ($\tilde{K}$) для обмена $Me^+ - H^+$ приведены на рис.I.

Результаты и обсуждение

Из рис.I (а,б) видно, что изменение K для обмена $K^+ - H^+$, $Na^+ - H^+$ в зависимости от заполнения фазы ионита имеет однотипный характер для всех изученных концентраций раствора, а именно, с

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

увеличением относительного содержания K^+ и Na^+ в ионите величина уменьшается. Следовательно, энергетическая неравноценность обменных групп в ионите, обеспечивающая образование ионных пар бьеррумовского типа и имеющая место при контакте сорбента с разбавленными растворами, сохраняется с ростом концентрации, несмотря на заметное уменьшение активности воды в ионите.

С ростом общей концентрации $\tilde{K}$ закономерно падает. Это связано с особенностью структуры матрицы макропористых ионитов. Благодаря наличию пор большого диаметра - макропор, которые занимают около 70% объема сорбента, растворитель заполняет свободное пространство в сополимере, почти не вызывая расширения молекулярной сетки и практически не меняя своих свойств.

Фаза ионита любой пористости, находящаяся в контакте с разбавленным раствором, имеет обычно меньшую сольватирующую способность, поэтому в ней сосредоточиваются ионы большого размера, в то время как в раствор переходят ионы с меньшим кристаллографическим радиусом. Этот факт обусловливает избирательность обмена.

При повышении концентрации раствора, с которым ионит находится в равновесии, уменьшается различие между фазами: разность осмотических давлений снижается, степень гидратации ионов становится приблизительно одинаковой в обеих фазах, структура воды нарушена уже не только в ионите, но и во внешнем растворе. В макропористом ионите эти процессы должны идти одновременно: дегидратация ионов, нарушение структуры воды в растворе с увеличением концентрации и аналогичные явления в ионите под влиянием изменения набухаемости ионита.

Исходя из этого, следует ожидать, что ионы будут более равномерно распределяться между ионитом и раствором, т.е. с повышением концентрации раствора должна уменьшаться избирательность. Результаты, полученные в данной работе, подтверждают высказанное предположение.

Однако эта упрощенная трактовка, позволяющая удовлетворительно интерпретировать ионообменные процессы на макропористых сорбентах, не может быть применена к гелевым ионитам. Как было

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

показано в работах Соколовой Н.П. [5], селективность ионитов с повышением ионной силы раствора растет для обмена K^+-H^+, Na^+-H^+, что обусловлено уменьшением количества воды в ионите и связанным с этим явлением усилением взаимодействий в фазе ионита.

Обмен Li^+-H^+ (рис.I,в) на пористом КУ-2хI2П характеризуется увеличением K с повышением общей концентрации раствора от 0,I до I,0 м, что связано, по-видимому, с ростом дегидратации ионов лития ($LiCl$ - относится к первому типу солей по классификации Мищенко и Прониной [6]). Однако в более концентрированных растворах (кривая 4,5) наблюдается резкое уменьшение избирательности, обусловленное изменением свойств равновесного раствора. Из данных Хокинса [7] следует, что коэффициент активности HCl при добавлении хлорида лития растет. Это обусловливает большее сродство ионов H^+ к иониту и вызывает закономерное уменьшение K при С = 2,6; 3,0 м для системы Li^+-H^+.

Литература

I. R.Kunin, E.F.Meitznei, N.M.Boztnik, J.Am.chem.Sx." 84, 305, I962.

2. Г.Г.Куликова. Диссертация, Томск, I972.

3. Р.Робинсон, Р.Стокс. Растворы электролитов, И.Л., М. I963.

4. Г.Харнед, Б.Оуэн Физическая химия растворов электролитов . М., I952.

5. К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий. "Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов". Химия, I968.

6. Н.П.Соколова. Диссертация, Новосибирск, I972.

7. Hawkins J.E., J.Am.chem.Sx." . 54 4, 480 (I932).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА n -АРСЕНИД ГАЛЛИЯ

Л.Н.Сысоева, В.А.Батенков, Г.А.Катаев

Создание контактов металл-полупроводник является необходимой операцией в полупроводниковой технологии. При этом наиболее часто используют метод катодного напыления в вакууме.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

В настоящей работе приводятся данные по электрохимическому выделению ряда металлов и сплавов на n – арсениде галлия с целью создания выпрямляющего барьера. Выбор металлов обусловлен требованиями, предъявляемыми к полупроводниковым приборам, важными из которых являются устойчивость к токовым и температурным перегрузкам.

Ранее [1,2] было показано, что электроосажденный никель при определенных условиях дает с n – арсенидом галлия выпрямляющий контакт, соответствующий барьеру Шоттки ($\beta \approx 1$). В дальнейшем была предпринята попытка выделить на арсениде галлия такие тугоплавкие металлы как хром и рений, а также эти металлы совместно с никелем.

При выборе электролитов учитывалось число компонентов электролита, выход по току, качество получаемого осадка. В случае совместного электроосаждения двух металлов необходимо также считаться с содержанием компонентов в осадке. Исключались электролиты, содержащие в своём составе поверхностно-активные вещества и блескообразующие добавки.

Из большого числа опробованных электролитов, которые известны в литературе [3-6], были найдены оптимальные варианты по составу, которые приведены в табл.1. Здесь же приводятся режимы электролиза, найденные из катодных поляризационных кривых (рис.1).

Катодные поляризационные кривые снимались на установке, описанной в [2]. В качестве катода использовали электронный арсенид галлия площадью от одного до нескольких мм^2. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. В отдельных случаях в качестве электрода сравнения использовали никелевую или серебряную спираль, вделанную в стеклянную трубку, которая подводилась на минимальное расстояние к рабочему электроду. При чём эти электроды длительное время выдерживались в электролите, после чего их потенциал измерялся относительно насыщенного каломельного электрода в отдельной порции электролита. Вспомогательные электроды готовили из спектральных угольных стержней. При электроосаждении никеля использовали никелевый вспомогательный электрод.

Как видно из рис.1 начальные участки катодных поляризационных кривых существенно отличаются для осаждаемых металлов и связаны вероятно с условиями восстановления кислорода в данных растворах, а также с перестройкой двойного электрического слоя. При плотно-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

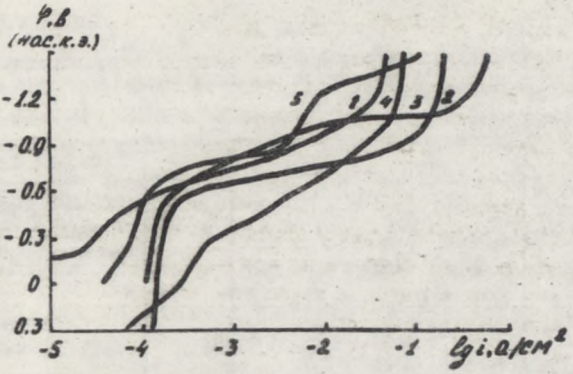


Рис.I. Катодные поляризационные кривые арсенида галлия. Номера кривых соответствуют номеру в таблице I.

стях тока 10^{-4} - 10^{-1} а/см^2 происходит восстановление металлов, сопровождаемое восстановлением водорода, начиная с $i_к = 10^{-2}$а/см^2 и выше. Выбранные экспериментально оптимальные области выделения соответствуют значениям потенциалов 0,80 - 0,85 в для никеля и рения и I,05 в для хрома. Более высокое значение перенапряжения при выделении хрома может быть связано с особенностями механизма разряда ионов Cr^{+6}[7]. Совместное осаждение двух металлов сопровождается явлением сверхполяризации (φ = I,I5 - I,25 в). Лучший осадок хрома с никелем выделяется в режиме предельного тока.

Осадки металлов, полученные на n - арсениде галлия, имеют тонкую структуру, повторяющую структуру подложки, блестящие, хорошо сцепленные с поверхностью полупроводника. Два совместно осажденных металла обладают повышенной химической стойкостью по сравнению с чистыми металлами.

Для никеля и рения, а также сплава никеля с рением был определён выход по току при оптимальных условиях электролиза, который составил соответственно: 95±5, I5±5, 85±5%. Содержание рения в осадке при его совместном электроосаждении с никелем: 60±7%.

Все электроосажденные металлы и сплавы дают с n - арсенидом галлия выпрямляющий контакт.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Составы электролитов и условия электроосаждения металлов и сплавов на арсенид галлия

Номер	Металл, сплав	Состав электролита, г/л	pH	Условия электролиза	
				Катодный ток, ма/см^2	Темпер., ^{o}C
I	Никель	Сульфат никеля семиводный-250; сульфат натрия -I00; борная кислота-40; винная кислота-2,7	5,5	2	20-22
2	Хром	Хромовый ангидрид-250; сульфат хрома (III)-3; фтористый аммоний-I,5	I,5-2	75-I00	25-30
3	Рений	Перренат аммония-I3,4; сульфат аммония-I32; серная кислота до pH=I	0,9-I	60-65	65-70
4	Никель + хром	Сульфат никеля семиводный-220; хлористый никель шестиводный-20; сульфат хрома (III)-I60; винная кислота-I0	I,I--I,7	400	40
5	Никель + рений	Перренат аммония-I3,4; сульфат никеля семиводный-6; сульфат аммония-50	2,5-3	20	70

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Литература

I. А.П.Вяткин, Н.И.Максимова, Г.А.Катаев, В.А.Батенков. Изв. ВУЗов, Физика, № II, 86 (I967).

2. В.А.Батенков. Кандидатская диссертация, ТГУ, Томск, (I969).

3. П.М.Вячеславов, С.Я.Грилихес, К.Г.Буркат, Е.Г.Круглова "Гальванотехника благородных и редких металлов", Машиностроение, (I970).

4. Б.Беоа."Справочник гальваностега". (I960).

5. Metal Finish , 48, № I2 (I950).

6. F. Yoshida, R. Yoshida, "J. Chem. Soc of Japan" 58, 89 (I955).

А.Т.Ваграмян, М.А.Жамогорцянц. Электроосаждение металлов и ингибирующая коррозия. Наука (I969).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ МЕТАЛЛОВ В МЕДНОЙ И МЕДНОЦИНКОВОЙ АМАЛЬГАМАХ МЕТОДОМ АПН

Э.А.Захарова, Г.А.Катаев, Л.А.Игнатьева. В.Е.Морозова

Процесс диффузии играет важную роль в электрохимической кинетике. Стадия диффузии может определять скорость электродных реакций на амальгамных электродах. Растворение твердых металлов в жидких, в том числе в ртути, в большинстве случаев лимитируется диффузией. В литературе имеются сведения по исследованию диффузии металлов в простых гомогенных амальгамах полярографическими методами [I-6], однако данные по диффузии в сложных амальгамах отсутствуют. Целью настоящей работы было рассмотрение процесса диффузии в двухфазных медной и медно-цинковой амальгамах методом АПН.

В основе изучения диффузии методом АПН лежит регистрация кривых ток (y) - время (t) при потенциостатическом окислении амальгам, полученных предварительным электролизом ($y-t$) - кривые записывались с помощью полярографа-потенциостата марки "ОН-I02", позволяющего использовать систему трёх электродов: ртутная полусфера на серебряной подложке диаметром 0,I00 см, электрод сравнения в виде полуэлемента марганцевой системы, платиновая сетка в качестве вспомогательного электрода. Исследования проводились в электролизере, предложенном авторами [2] (ячейка I), и в ячейке

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

с переносом электродов (ячейка 2). Все опыты были поставлены при температуре 25,0±0,2°С. Значения коэффициентов диффузии находили по упрощенному уравнению Стевенса-Шейна [4] :

$$i\sqrt{t} = A + B\sqrt{t}$$

$$A = \frac{zFSDC_0}{\sqrt{\pi D}} \quad \text{и} \quad B = \frac{zFSDC_0}{2},$$

где z – число электронов, участвующих в электродной реакции;
F – число Фарадея;
S – поверхность ртутного электрода, $см^2$;
r – радиус ртутного электрода, см;
D – коэффициент диффузии металла в ртути, $см^2\ сек^{-1}$;
C_0 – начальная концентрация амальгамы, г-атом $л^{-1}$.

Коэффициенты А и В вычисляли с помощью метода наименьших квадратов по параметрам кривых ток-время на участке 17-29 секунд. Результаты эксперимента обрабатывались статистически.

Методика проведения эксперимента была отработана на примере диффузии кадмия и позволяет добиться высокой точности (1-2%), которая ранее в подобных исследованиях не была достигнута. В табл.1 приведены значения D_{Cd}, полученные на различных ртутных полусферах. Необходимое количество ртути осаждали на торце платинового электрода при электролизе насыщенного раствора $Hg_2(NO_3)_2$ (i = 16 ма, $t_э$ = 120 сек), затем ртутную каплю переносили на электрод с серебряной подложкой.

Таблица 1

Величины D_{Cd} в ртути, полученные на различных ртутных полусферах

Условия: ячейка 1, фон – 0,1 М KCl , Са = $5{,}44 \cdot 10^{-3}$ г-атом $л^{-1}$, $\varphi_э$ = -1,80 в, $t_э$ = 3 мин, $\varphi_{окисл}$ = -0,70 в.

№		2	3	4	5	6
$D \cdot 10^5$, $см^2 сек^{-1}$	1,62	1,62	1,61	1,63	1,58	1,63
	1,61	1,62	1,58	1,62	1,58	1,62

$D_{Cd} = (1{,}61 \pm 0{,}016) \cdot 10^{-5}$ $см^2 сек^{-1}$. Это значение хорошо совпадает с данными Стевенса и Шейна [4] .

Медь относится к числу металлов, малорастворимых в ртути ($8{,}5 \cdot 10^{-3}$ г-атом $л^{-1}$ [7]), и способна образовывать пересыщение амальгамы [8] . Поэтому при изучении диффузии меди в раз-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

бавленных и насыщенных амальгамах полученную амальгаму выдерживали в течение 10–15 минут ($t_б$) в растворе фона (ячейка 2) при потенциале, препятствующем ее окислению. После этого регистрировали вольт-амперные кривые окисления амальгам (для расчета их концентраций Ca) и ($I-t$) - кривые (для расчета D). Данные представлены на рис. 1,2 и табл.2.

Перегиб зависимости концентрации амальгамы (Ca) от концентрации ионов в растворе (рис.1) говорит о достижении растворимости металла в ртути. Найденное таким образом значение растворимости меди в ртути $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ г-атом $л^{-1}$ хорошо совпадает с литературными данными [7].

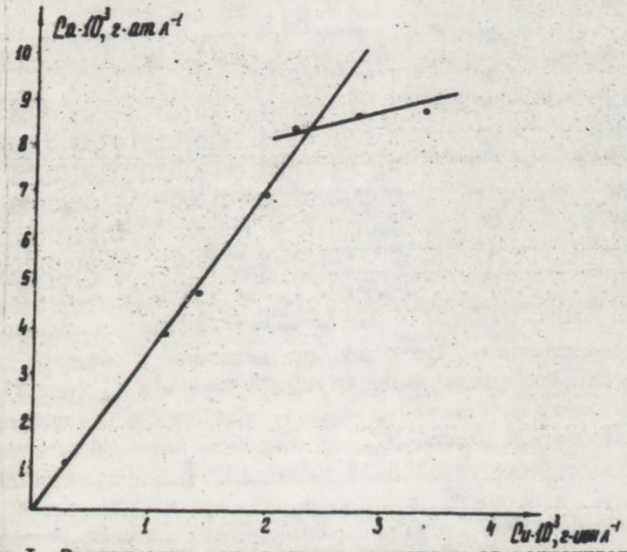


Рис.1. Зависимости концентрации амальгамы от концентрации ионов меди в растворе. Условия: ячейка 2, фон 0,1М $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, $\varphi_э = -1{,}80$, $t_э = 3$ мин, $\varphi_б = -0{,}80$ в, $t_б = 15$ мин.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

В разбавленных и пересыщенных ($tв = 0$) амальгамах меди величина Dcu равна $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ $см^2$ $сек^{-1}$. В двухфазных амальгамах ($tв = 15$ мин) наблюдается резкое и значительное (в 3–4 раза) понижение Dcu, которое, возможно, обусловлено увеличением вязкости амальгамы из-за наличия в ней твердых частиц осадка металла.

Таблица 2

Влияние концентрации и времени выдержки амальгамы на Dcu в ртути. Условия: ячейка 2, фон – 0,1М $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, $Eэ = -1{,}80$в, $tв = 3$ мин. $Eв = -0{,}80$в, $tв = 0, 10, 15$ мин, $E_{окисл.} = -0{,}50$ в

№	Cи $2+10^3$ г-ион.$л^{-1}$	Ca.10^3 г-атом.$л^{-1}$	$D \cdot 10_5$, $см^2$ $сек^{-1}$		
			$tв = 0$	$tв = 10$	$tв = 15$
1	0,29	0,90	$1{,}0 \pm 0{,}02$	–	–
2	1,12	3,90	$1{,}00 \pm 0{,}02$	$0{,}97 \pm 0{,}03$	$0{,}93 \pm 0{,}05$
3	1,40	4,82	$1{,}00 \pm 0{,}02$	$1{,}05 \pm 0{,}03$	$1{,}03 \pm 0{,}05$
4	1,68	5,21	$0{,}97 \pm 0{,}02$	$1{,}00 \pm 0{,}03$	$1{,}01 \pm 0{,}05$
5	1,96	6,94	$0{,}99 \pm 0{,}02$	$1{,}02 \pm 0{,}03$	$1{,}04 \pm 0{,}06$
6	2,24	8,38	$1{,}01 \pm 0{,}02$	–	$0{,}91 \pm 0{,}07$
7	2,80	8,68	$0{,}01 \pm 0{,}02$	$0{,}76 \pm 0{,}01$	$0{,}24 \pm 0{,}04$
8	3,36	8,83	$1{,}01 \pm 0{,}02$	–	$0{,}21 \pm 0{,}04$
9	3,92	13,03	$0{,}96 + 0{,}03$	$0{,}26 + 0{,}04$	–

Зависимость Dcu от Ca также дает возможность найти величину растворимости меди в ртути ($8{,}6 \cdot 10^{-3}$ г-атом $л^{-1}$) (рис.2).

В случае сложной медно-кадмиевой амальгамы, в которой согласно литературным данным 9 при выбранном значении концентрации меди отсутствует образование интерметаллического соединения (имс), наблюдается сохранение значений коэффициентов диффузии компонентов, хотя воспроизводимость в случае меди заметно ухудшается.

Представляло интерес рассмотреть диффузию в сложной медно-цинковой амальгаме, в которой образуется имс с ПР = $2 \cdot 10^{-6}$ г-$атом^2.л^{-2}$ 10. Как видно из таблицы 4, значение коэффициентов диффузии компонентов понижаются по сравнению с их значениями в соответствующих простых амальгамах: $D_{Zn} = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$,

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

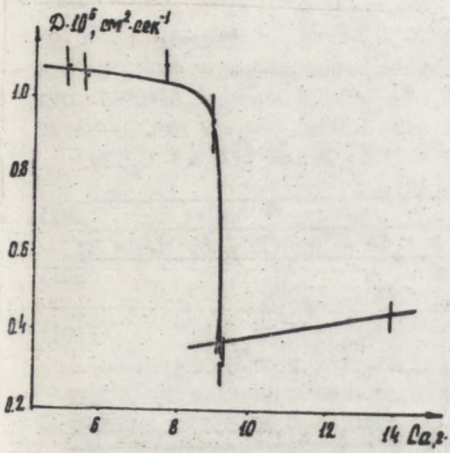


Рис.2. Зависимость D_{Cu} от концентрации медной амальгамы. Условия: ячейка 2, фон-0,1М $(NH_4)_2C_4H_4C_6$, φ = -1,80 в, $t_э$ =3 мин, $\varphi_в$ = -0,80 в, $t_в$ = 15 мин, $\varphi_{окисл}$ = -0,50 в.

D_{Cu} = 1,00.10^{-5}. Для более полного протекания химических и фазовых превращений в системе Cu - Zn - Hg амальгамы выдерживались при потенциале катодного предельного тока цинка (ячейка 2). Было установлено, что для этого достаточно 10 мин. Понижение D_{Zn} явно зависит от содержания в амальгаме имс CuZn: при меньшем составляет 22%, а при большем - 44% от величины D_{Zn} в простой амальгаме.

Таблица 3

Коэффициенты диффузии компонентов медно-кадмиевой амальгамы Условия: Ячейка 2, фон - 0,1М $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, $\varphi_э$ = - 1,80 в, $t_э$ = 3 мин, $\varphi_в$ = - 1,40 в, $t_в$ = 10,20 мин, $\varphi_{окисл.Cd}$ = -0,70, $\varphi_{окисCu}$= 0,50 в.

Элемент	См.10^3, г-атом.л$^{-1}$	Д . 10^5, см.^{2} сек$^{-1}$ $t_в$= 10	$t_в$ = 20
Кадмий	17,70	1,59±0,02	1,57±0,02
Медь	6,94	1,07±0,07	0,82±0,29

Наблюдаемое понижение значений D металлов в двухфазных амальгамах меди и амальгамах, содержащих малорастворимое имс CuZn, можно объяснить, с одной стороны, увеличением их вязкости (согласно уравнению Стокса-Эйнштейна) из-за возникновения структурной составляющей по сравнению с вязкостью гомогенных амальгам. С другой стороны, нельзя исключить возможность участия твердой фазы в электроокислении гетерогенной амальгамы,

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица 4

Коэффициенты диффузии компонентов медно-цинковой амальгамы. Условия: ячейка I (tb =0), ячейка 2 (tb>0), фон - 0,1М ($(NH_4)_2C_4H_4O_6$, $\varphi_э$ =- I,80в, = 3 мин. $\varphi_в$ = - I,68 в, $\varphi_{окис.}$ Zn = -0,70в, $\varphi_{окисл.}$ Cu = - 0,50в.

Элемент	$C_м \cdot 10^3$ г-ат.л.$^{-1}$	$D \cdot 10^5$, см^2 сек$^{-1}$			
		tb = 0	tb = I0	tb = 20	tb = 30
Медь	4,82	0,95±0,03			
Цинк	3,I3	I,54±0,08			
Медь	4,82	-	0,40±0,0I	0,50±0,03	
Цинк	9,30	-	I,45±0,09	I,42±0,04	
Медь	6,94	I,04±0,05	0,58±0,08	0,58±0,04	0,59±0,2I
Цинк	9,30	I,64±0,06	I,I7±0,05	0,92±0,II	I,08±0,I2

влияние кинетики ее растворения в ртути на процесс диффузии. В этом случае вычисленные значения можно рассматривать как некоторые эффективные величины, указывающие на изменения в фазовом и химическом составе системы.

Таким образом, в работе усовершенствована методика определения коэффициентов диффузии металлов в ртути. С точностью I-2% определены их значения для цинка, кадмия и меди в простых гомогенных амальгамах: (I,8I±0,I8) 10^{-5}, (I,6I±0,0I6) 10^{-5}, (I,00±0,020) 10^{-5} см^2 сек$^{-1}$, соответственно.

Из концентрационной зависимости коэффициента диффузии определена растворимость меди в ртути (8,6 10^{-3} г-атл$^{-1}$), совпадающая с величиной, найденной из концентрации меди в амальгаме от концентрации ее ионов в растворе (8,4 10^{-3} г-атл$^{-1}$), а также с литературными данными.

Отмечено весьма значительное уменьшение коэффициентов диффузии металлов в насыщенных медных и сложной медно-цинковой амальгамах. Выяснение причин этого явления требует дальнейших исследований.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таким образом, определение значений D металлов в простых и сложных амальгамах позволяет делать выводы о форме диффундирующей частицы, растворимости металлов в ртути и образовании интерметаллических соединений между металлами в ртути.

Литература

1. Cooper W, Furman N Y. am. chem. Soc, 74, 6183, (1952).

2. А.Г.Стромберг, Э.А.Захарова. Электрохимия, I, 1036, (1965).

3. А.Г.Стромберг, Э.А.Захарова. Журнал физич.хим., 40, 81 (1966).

4. Stevens W, Shain I. J. Phys. Chem., 70, 2276 (1966).

5. Э.А.Захарова, З.Г.Килина, Г.А.Рахманина. Электрохимия, 5, 1494 (1969).

6. Dobogird O, Galus Z. Bulletin de l'Academie polonaise des sciences, Sezie chimie, 18, 255 (1970).

7. С.А.Левицкая, А.И.Зебрева. Труды Ин-та хим.наук АН Каз. ССР, 15, 66 (1967).

8. Л.Г.Балецкая, Э.А.Захарова, М.С.Захаров. Известия АН Каз.ССР, сер.хим., № I, 34 (1969).

9. А.И.Зебрева. Диссертация. А-А, 1967.

10. Н.А.Месяц. Диссертация. Томск, 1968.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО САМАРИЯ С ЕГО ТРИХЛОРИДОМ В РАСПЛАВЕ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И ЛИТИЯ

Т.М.Школьникова, В.В.Серебренников, А.П.Баянов, В.И.Беккер

При высоких температурах в хлоридных расплавах в равновесии с редкоземельными металлами находятся ионы разных валентных состояний [I-3] . Естественно, что при получении металлического самария в расплаве смеси хлорида самария и хлоридов щелочных металлов можно ожидать наличие хлоридов разных степеней окисления ионов самария.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Данная работа посвящена исследованию равновесия ионов самария различных степеней окисления с металлическим самарием в эквимолярной смеси хлоридов калия и лития.

Методика исследования описана в [4] . Э.д.с. гальванических элементов типа

$$-(Mo)Sm_{Tb}/KCl-LiCl, SmCl_n//KCl-LiCl//KCl-LiCl+0{,}1M\ PbCl_2/Pb(Mo)+$$

измеряли в интервале температур 673-973°К, при содержании хлорида самария в электролите 0,45 - 2,24 масс.%. За достоверные значения брали такие э.д.с., которые в течение 30 мин. оставались постоянными в пределах ± I мв. В конце замеров электролит анализировали на содержание самария комплексонометрическим методом [5] . Металлический самарий был марки "Sm -I", свинец - марки "С-0", а соли - марки "х.ч.". Свинцовый электрод был приготовлен по [6] .

Данные по изотермам э.д.с. между самарием и свинцовым электродом приведены в табл.I.

В пределах составов концентрация потенциалообразующих ионов, в которых меняется в 3-4 раза, зависимость э.д.с. от $\ln[Me]$ может быть описана линейным уровнем типа [7]

$$E = const + \frac{RT}{nF} \ln[Me]$$

Для пересчета относительно хлорного электрода сравнения было использовано уравнение [6] : E_{Pb-Cl} = I,825-5,6.I0^{-4} Т. Термо = э.д.с. между угольным и молибденовым тоководами учитывали по (8) в соответствии с уравнением: E_{Mo-C} = 0,0076+0,I74 .I0^{-4} ± 0,008 в.

Зависимость э.д.с. от логарифма мольной доли прямолинейна и при пересчете на хлорный электрод сравнения описывается следующими уравнениями изотерм:

$$_{673} = 3{,}389 - 0{,}0545\ \lg[Sm] \quad \pm 0{,}008\ в \qquad (I)$$
$$_{773} = 3{,}244 - 0{,}0763\ \lg[Sm] \quad \pm 0{,}00I\ в \qquad (2)$$
$$_{873} = 3{,}006 - 0{,}I006\ \lg[Sm] \quad \pm 0{,}002\ в \qquad (3)$$
$$_{973} = 2{,}704I - 0{,}I584\ \lg[Sm] \quad \pm 0{,}004\ в \qquad (4)$$

Наклон прямых изотерм (I-4) определяется предлогарифмическим коэффициентом 2,303 , величина которого указывает на наличие в электролите ионов самария разной степени окисления. Значения

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

средней электрохимической валентности, вычисленные из изотерм, приведены в табл.2.

Величина n имеет дробные значения. Это указывает на то, что в электролите находятся одновременно ионы самария разных валентных состояний. Действительно, чистый трихлорид самария при контакте с металлическим самарием превращается в дихлорид [9] и, как показано в [10], присутствие смеси KCl с $LiCl$ способствует сдвигу равновесия для некоторых р.з.м. в сторону трихлорида. С увеличением температуры n уменьшается с 2,45 при 673°К до 1,22 при 973°К. Эти значения показывают, что в системе $Sm-SmCl_3$ возможны следующие равновесные реакции:

2. Sm^{3+}(расплав) + $Sm^{0}_{тв}$ $\rightleftarrows$ 3 Sm^{2+} (расплав) (5)

Sm^{3+}(расплав) + 2 $Sm^{0}_{тв}$ $\rightleftarrows$ 3 Sm^{1+} (расплав) (6)

Sm^{2+}(расплав) + $Sm^{0}_{тв}$ $\rightleftarrows$ 2 Sm^{1+} (расплав) (7)

Доли ионов разной валентности, которые находятся в соизмеримых количествах в равновесии с металлическим самарием, рассчитаны по (7). При этом долю двухвалентных ионов самария в соответствии с равновесием (5) находим по выражению.

$$X_{2,3} = \frac{\left(\frac{[Sm]_i}{[Sm]_1}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{X_i}{X_1}\right)^{3/2} - 1}{\left(\frac{[Sm]_i}{[Sm]_1}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{X_i}{X_1}\right)^{3/2} - \frac{X_i}{X_1}}, \qquad (8)$$

долю одновалентных ионов в соответствии с равновесием (6) – по выражению

$$X_{1,3} = \frac{\left(\frac{X_i}{X_1}\right)^{3} \cdot \left(\frac{[Sm]_i}{[Sm]_1}\right)^{2} - 1}{\left(\frac{X_i}{X_1}\right)^{3} \cdot \left(\frac{[Sm]_i}{[Sm]_1}\right)^{2} - \frac{X_i}{X_1}} \qquad (9)$$

и долю одновалентных ионов по равновесию (7) получаем из выражения

$$X_{1,2} = \frac{\left(\frac{X_i}{X_1}\right)^{2} \left(\frac{[Sm]_i}{[Sm]_1}\right) - 1}{\left(\frac{X_i}{X_1}\right)^{2} \left(\frac{[Sm]_i}{[Sm]_1}\right) - \frac{X_i}{X_1}}, \qquad (10)$$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

где x_i и x_1 доли одно – или двухвалентных ионов в расплавах с мольнодолевой концентрацией $[Sm]_i$ и $[Sm]_1$, соответственно.

Отношение x_i/x_1 может быть найдено по выражению

$$\lg \frac{x_i}{x_1} = \frac{nF(E_i - E_1)}{2{,}303RT} - \lg \frac{[Sm]_i}{[Sm]_1} ;$$

где n для выражения (8) равно 2, для выражения (9) и (I0) оно будет равно I.

Величины кажущихся стандартных электродных потенциалов, зная доли ионов, при соответствующих температурах рассчитывали по формулам

$$E^*_{Sm/Sm^{n+}} = E_i - \frac{RT}{nF} \ln (1 - x_i)[Sm]_i$$

и

$$E^*_{Sm/Sm^{(n-m)}} = E_i - \frac{RT}{(n-m)} \ln x_i [Sm]_i ,$$

где n^+ – высшая, а $(n-m)^+$ – низшая степень окисления.

Константа равновесия реакции

$$Sm^{n+}_{расплав} + \frac{m}{n-m} Sm^{\circ}_{тв} \rightleftharpoons \frac{n}{n-m} Sm^{(n-m)+}_{расплав}$$

в общем виде будет

$$K = \frac{[Sm^{(n-m)+}]^{\frac{n}{n-m}}}{[Sm^{n+}]} = \frac{x_i^{\frac{n}{n-m}}}{1 - x_i} [Sm_i]^{\frac{m}{n-m}}$$

Величины, рассчитанные по приведенным формулам, помещены в табл.2.

По константе равновесия находится средняя степень окисления самария в расплаве.

$$n_{ср} = n - x ,$$

где n – высшая степень окисления самария в момент равновесия.

Величина $n_{ср}$ показывает, что при температурах 673–773°К протекает в основном реакция (5), а при 873–973°К – реакция (7).

Окислительно-восстановительные потенциалы рассчитывали по уравнениям

$$E_{Sm^{2+}/Sm^{3+}} = 3E_{Sm/Sm^{3+}} - 2E_{Sm/Sm^{2+}}$$

Таблица I

Значения э.д.с. при различном содержании ионов самария в электролите

Температура, °К							
673		773		873		923	
э.д.с., в	самария, % масс.	э.д.с., в	самария % масс.	э.д.с., в	самария % масс.	э.д.с., в	самария % масс.
2,0860	0,47	2,0409	0,69	I,929I	0,57	I,7897	I,I2
2,0709	0,76	2,030I	I,00	I,9080	0,92	I,7636	I,70
2,0693	0,99	2,0I99	I,44	I,8832	I,50	I,7434	2,I4
2,0583	I,50	2,0I33	I,9I	I,872I	2,08	I,7389	2,24

Таблица 2

Окислительно-восстановительные и электродные потенциалы, константы равновесия и средняя степень окисления

Температура °К.	Электродный потенциал, в			Оксилительно-восстановительные потенциалы в			ср.	
							Из константы равновесия	Из изотерм
673	3,4I9±0,002	3,380±0,002	-	3,497		0,058I±0,0I	2,34±0,05	2,45
773	2,249±0,002	3,237±0,002	-	3,273		0,5II± 0,05	2,26±0,05	2,0I
873	-	3,003±0,002	2,8II±0,00I		3,I95	0,0I04±0,00I	I,75±0,05	I,72
973	-	2,756±0,002	2,569±0,002		2,943	0,07064±0,00I	I,I5±0,05	I,2I

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

и $E_{Sm^{2+}/Sm^{3+}} = 2E_{Sm/Sm^{2+}} - E_{Sm/Sm^{+}}$

Зависимость средней электрохимической валентности от температуры оказалась прямолинейной и может быть предоставлена выражением:

$$n_{ср} = 5{,}39 - 4{,}23 \cdot 10^{-3} T \pm 0{,}06$$

Методом э.д.с. установлено, что средняя степень окисления самария в электролите HCl-$LiCl$-$SmCl_3$ в присутствии металлического самария изменяется прямолинейно в зависимости от температуры от 3 до I.

Литература

I. М.В.Смирнов, Ю.С.Соколовский, Ю.Н.Краснов. Труды электрохимии УФ АН СССР, вып.5, 7 (1964).

2. R.E. Thoma, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths Ed. L. Eyring Pergamen Press NJ, 2, 90 (1966).

3. H. Bronhstein. J. Phys, chem, 73, № 5, 1320 (1969).

4. М.В.Смирнов, Н.Я.Шукарев. Труды ин-та электрохимии УФ АН СССР, вып.3, 3 (1963).

5. А.И.Гусев. В.Г.Тищова, В.М.Иванов. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. "Химия", М., 1966, 88.

6. А.Ф.Алабышев, М.Ф.Лаврентьев, А.Г.Морачевский. Электроды сравнения для расплавленных солей. Изд. "Металлургия", М., 1965, 87.

7. М.В.Смирнов, В.Я.Кудяков. Труды ин-та электрохимии УФ АН СССР, вып.5, 55 (1965).

8. М.В.Смирнов, Л.Е.Ивановский. Ж.Физ.Химия, 31, 802 (1957).

9. М.В.Смирнов, П.М.Усов, Ф.Ф.Хаземова. Труды ин-та электрохимии УФ АН СССР, вып.5, 53 (1964).

I0. А.П.Баянов. Известия вузов. Цветная Металлургия, № 2, 58, (1969).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕЛЕНИДА САМАРИЯ ИЗ КАРБОНАТА

Р.А.Бескровная, В.В.Серебренников, М.И.Жданов

Известно, что октагидрат карбоната лантана разлагается по следующим стадиям: $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O \rightarrow La_2(CO_3)_3 \rightarrow La_2O_3 \cdot CO_2 \rightarrow La_2O_3$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

при этом температурная область существования фаз равна соответственно: $\gg$ 76, 258–428, 485–906 $\gg$ 930°С. Можно предположить повышенную реакционную способность карбоната лантана в области 428–485°С, т.е. при переходе карбоната в монокарбонат. Можно предполагать, что разложение карбоната самария протекает по тем же стадиям, что и карбоната лантана. В связи с этим взаимодействие карбоната самария с селеноводородом было осуществлено при температуре 450°С. Селеноводород получали из элементов.

Режим синтеза. Навеску карбоната самария (I–I,5 г) выдерживали в течение 2,5 часов в токе селеноводорода при 450°С, после чего полученный полиселенид отжигали в токе водорода и селеноводорода при 950°С в течение I час. В полученном продукте примесь углерода не обнаружено. Идентификация полученного соединения как полуторного селенида La_2O проведена с помощью рентгенофазового и химического анализов.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С N–ОКИСЬЮ О–ОКСИХИНОЛИНА

Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников

В настоящее время широко исследуются комплексообразующие свойства N – окисей гетероциклических соединений [I,2,3]. В настоящем сообщении представлены данные о получении, ИК-спектроскопические, термогравиметрические свойства комплексов РЗЭ с N – окисью о–оксихинолина.

Комплексы получались из горячих водных растворов N – окиси о–оксихинолина, нитратов, РЗЭ и гексароданохромата калия. Реакцию проводили с избытком N – окиси.

Синтезированные соединения содержат кристаллизационную воду. Это подверждается результатами химического анализа, наличием полос поглощения в области валентных (3500–3400/$см^{-I}$) и деформационных (I640/$см^{-I}$) колебаний воды, а также наличием эндотермического эффекта на кривой ДТА (рис.I), характерного для процесса дегидратации. Потеря массы в области этого эффекта соответствует потере 3 молей воды и составляет 5,2I% (рассчитанная потеря массы 5,24%).

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

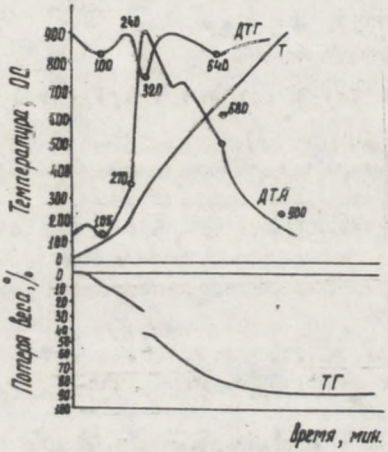


Рис.I. Дериватограмма $Y(C_9H_7NO)_3[Cr(CNS)_6]$

Дериватограммы содержат эффекты, относящиеся к взрывообразному разложению N - окиси, и эффекты разложения роданидного комплекса, капиллярное определение температур плавления, а также дериватограммы показывают, что полученные вещества разлагаются без плавления.

Широкая полоса высокой интенсивности в области 2150–2080 $см^{-1}$, принадлежащая валентным колебаниям $C \equiv N$, указывает на присутствие в солях группы $[Cr(CNS)_6]^{3-}$.

А перераспределение интенсивности и положения полос поглощения в области 1600–1100 $см^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям C–O и N –O, свидетельствует об участии функциональных групп в комплексообразовании (табл.2).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В качестве исходных веществ взяты нитраты РЗ элементов (Y, La, Nd, Cd, Dy, Er), N – окись о-оксихинолина, полученная при окислении о-оксихинолина перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте (4) и гексароданохромиат калия, полученный по известной методике (5).

Синтез. Смешивали водные растворы нитратов РЗ элементов и гексароданохромата калия с N – окисью о-оксихинолина (молярное отношение нитрата РЗЭ и N окиси I:3). При этом образование осадка не наблюдается, но изменяется цвет раствора. При нейтрализации раствора аммиаком до pH-6–7, недостигающего pH осаждения

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

гидроокисей, выпадают осадки зеленого цвета.

Анализ. Выделенные соединения были проанализированы на содержание РЗ иона, азота, хрома и воды. РЗЭ определяли весовым, оксалатным методом (7), азот - по методу Къельдаля, предварительно окисляя серной кислотой в присутствии смешанного катализатора (8), хром - иодометрически после окисления Cr^{3+} и Cr^{+6} и отделения РЗ иона (9). Воду определяли нагреванием соли при 105 С, а также из данных термогравиметрического анализа. В табл.1 приведены результаты химического анализа. Полученные соединения отвечают следующему составу:

$$Ln(C_9H_9NO_2)_3[Cr(Cr(CNS)_6\cdot 3H_2O$$

Таблица 1

Результаты анализов $Ln(C_9H_9NO_2)_3[Cr(CNS)_6]\cdot 3H_2O$

Ln	Растворимость моль/л 10^4	% Ln рассчит.	Ln найден.	N рассчит.	N найден.	Cr рассчит.	Cr найден.	H_2O рассчит.	H_2O найден.
Y	1,276	8,67	8,45	12,28	12,47	5,07	4,93	5,24	4,88
Lo	1,584	12,92	13,22	11,71	12,25	4,83	4,92	5,02	4,99
Nb	3,080	13,32	12,95	11,65	11,42	4,81	4,96	5,00	5,13
Gd	0,264	14,35	14,66	11,52	11,20	4,75	4,68	4,94	4,48
Dy	0,616	14,74	14,92	11,47	11,34	4,73	4,85	4,91	5,38
Er	1,320	15,13	15,55	11,41	10,97	4,71	4,65	4,89	5,17

ИК-спектры. Для доказательства образования связей РЗ иона с функциональными группами N - окиси и о-оксихинолина сняты ИК-спектры N - окиси, ее солей и гексароданохромита калия в области частот 4000-400 $см^{-1}$, ИК-спектры измерены на приборе UR - 10 в порошке. Данные приведены в табл.2. Отнесение полос поглощения выполнено в соответствии с работами (10,11).

Термический анализ. Термолиз соединений выполнен на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и А.Эрдей (Будапешт) в области температур 20-900°С. В качестве эталона использована окись алюминия.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица 2

ИК-спектры $Ln(C_9H_7NO_2)_3Cr(CNS)_6 \cdot 3H_2O$

$C_9H_7NO_2$	$K_3Cr(CNS)_6$	H_2O	Y	La	Nd	Gd	Dy	Er	отнес. полос
3600–3400	3600–3400	3600–3400	3600–3400	3600–3400	3600–3400	3600–3400	3600–3400	3600–3400	ν(OH), ν(C-H)
–	2180–2080с	2100–2080с	2100–2080с	2100–2080с	2100–2080с	2100–2080с	2100–2080с	2100–2080с	δ(C≡N)
1590с	1600с	1575с	1571с	1572	1572с	1575с	1572с		ν(C=C)
1530с	–	–	–	–	–	–	–		
1472с	–	1455с	1455с	1456с	1455с	1455с	1455с		δ(N=C)
1455	–	1425сл	1425сл	–	1420сл	1425сл	–		
1400с	–	1390с	1385с	1385с	1388с	1388с	1385с		ν(N-O)
1335с	–	1345с	1340с	1342с	1342с	1345с	1345с		
1312с	–	1310с	1300с	1300с	1310с	1300с	1300с		
–	–	–	–	–	–	–	–		
1190ср	–	1195 сл	1195сл	1195сл	1195сл	1195сл	1195сл		$\delta_{кольца}$
1180ср	–	–	–	–	–	–	–		
1155с	–	–	–	–	–	–	–		
1122сл	–	1128сл	1128сл	1128сл	1128сл	1128сл	1128сл		
1050с	–	1060с	1055с	1055с	1060с	1055с	1055с		
890с	–	–	–	–	–	–	–		
820с	–	820с	820с	820с	820с	820с	820с		δ(C-H)
790с	–	790с	790с	790с	790с	790с	790с		
752с	740сл	745с	745с	745с	748с	745с	745с		δ(N-O)
670с	–	670с	670с	670с	670с	670с	670с		
–	–	635с	635с	635с	635с	635с	635с		$\delta_{кольца}$
574с	–	572сл	570сл	570сл	570сл	570сл	570сл		
505ср	–	526сл	510сл	510сл	515сл	515сл	520сл		$\delta_{(NCS)}$
473ср	480с	495сл	495сл	495сл	495сл	495сл	495сл		

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Растворимость. Растворимость соединений в воде определяли по содержанию РЗЭ после выдерживания в термостатируемом сосуде при температуре 25°С. Данные о растворимости приведены в табл.I.

Итак, из водных растворов N – окиси о-оксихинолина и солей РЗЭ при pH 6–7 выделены в твердое состояние соединения следующего состава:

$$Ln(C_9H_7NO_2)_3[Cr(CNS)_6]\cdot 3H_2O$$

Состав этот подтверждается химическим анализом соединений, ИК-спектроскопическими и термогравиметрическими исследованиями.

Литература

I. Э.С.Павленко, В.Н.Кумок, З.А.Гранкина, В.В.Серебренников. Труды ТГУ, 204. Вопросы химии, вып.5-6, 1971.

2. V. Kushnam, C.C. Patel, Canad J. Chem 44, 8 972 (1966)

3. Supta R.P. Manky G.S; Bhat A.N Jain B.L. Austral J. Chem, 23, 7 1587 (1970) РЖХ, (1971), 21191

4. Ramaiah K., Sinivasan V.R. Proc. Indian Acad Sci, A 55 6360 (1962), РЖХ (1963) 11Ж 238.

5. Руководство по препаративной неорганической химии. Под редакцией Г.Брауэра, изд. ИЛ.М., (1956).

6. Берг Р.Применение о-оксихинолина в аналитической химии. ОНТИ, 1937.

7. В.В.Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Изд. Томского ун-та, (1961).

8. Б.Бобранский. Количественный анализ органических соединений. Госхимиздат, М., 1971.

9. В.Ф.Гиллебрандт, Г.З.Лендель, Г.А.Брайт, Д.И.Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., (1957).

10. К.Накачиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд. МИР, М., 1965.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С N-ОКСИДОМ ОРТО-ОКСИХИНОЛИНА

Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников

В нашем предыдущем сообщении приведены данные по синтезу, анализу и ИК-спектрам соединений $Ln(C_9H_6NO_2)_2NO_3 \cdot 2H_2O$ где Ln-Y, La, Nd, Gd, Dy, Er (I). В настоящей работе описаны результаты дальнейшего исследования свойств этих соединений.

Растворимость в воде определяли по содержанию в растворе редкоземельного элемента после термостатирования при температуре 25°С (табл.I). Описываемые соединения нерастворимы в большинстве органических растворителей – бензоле, нитробензоле, толуоле, нафталине. Из табл.I видно, что растворимость в воде невелика, порядка 10^{-4} моль/л, и по ряду редкоземельных элементов изменяется незначительно. Такой характер изменения растворимости от порядкового номера может быть объяснен действием противоположных факторов. По мере повышения напряженности поля иона редкоземельного элемента растет тенденция к образованию в растворе комплексов, что увеличивает растворимость. С другой стороны, увеличение напряженности поля иона приводит к усилению поляризационного взаимодействия между катионом и анионом [2] и росту ковалентности связи [3]. В результате склонность кристаллической решетки к разрушению уменьшается и, следовательно, растворимость соединений снижается. Наложение этих эффектов приводит к максимуму кривой растворимости на гадолинии.

Термическая устойчивость соединений $Ln(C_9H_6NO_2)_2NO_3 \cdot 2H_2O$ изучена путем снятия кривых термического анализа с помощью дериватографа марки Ф.Паулик, И.Паулик и А.Эрдей (Будапешт). Оценку кривых дериватограмм проводили по температурам начала, максимума и конца экзотермического эффекта и максимума эндотермического эффекта [3]. Общая характеристика поведения описываемых солей при нагревании дана в табл.2. В интервале температур 30-160°С удаляется кристаллизационная вода, процессу дегидратации соответствует эндотермический эффект на кривой ДТА. Из кривой термогравиметрического анализа (ТГ) следует, что потеря веса соответствует потере двух молей воды. Экзотермические эффекты выше

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Свойства $Ln(C_9H_6NO_2)_2NO_3 \cdot 2H_2O$

Соединение элементов	Y	La	Nd	Gd	Dy	Er
Растворимость $\frac{моль}{л}$	I,32	0,53	0,57	0,48	I,62	0,73
Относительная плотн.	I,77	2,47	2,57	2,69	3,I5	3,69
n_D^{24}	I,478	I,5I4	I,5I7	I,5I7	I,520	I,5II
	II3,0	92,5	90,0	88,5	76,0	73,5

Таблица 2

Характеристика кривых термического разложения $Ln(C_9H_6NO_2)_2NO_3 \cdot 2H_2O$

Соединение элементов	ДТА °С		ДТГ °С		ТГ, %		Выд.
	Экзоэффект минимум	Эндоэффект начало и конец эффекта	Максимум	Максимальная скор.	Начальн. разл.	Потеря веса	Потеря веса
Y	2I0	–	–	–		7	7
		270–325	3I0	3I0			
		450–580	580	530			
La	I20	–	–	I20	90	6	6,4
		280–400	320	320			
		470–600	520	5I5			
Nd	I20	–	–	I20	80	6	6,4
		300–400	330	330			
		480–580	550	550			
Gd	I40	–	–	I40	I00	6	6,2
		320–400	350	350			
		490–590	530	525			
Dy	I40	–	–	I05	90	6	6,2
		3I0–380	370	370			
		380–470	440	–			
		5I0–580	540	525			
Er	I60	–	–	I60	90	6	6,I
		320–400	340	340			
		490–570	5I0	5I0			

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

300°С связаны с взрывообразным разложением органической части молекулы.

В последнее время возникла новая область термического анализа – количественный термический анализ. Страмковская и Белихмаер предложили сравнительно простой метод графического расчета кинетических параметров [4] . Кривая ДТГ описывает скорость выделений летучих веществ по уравнению

$$\frac{dx}{dt} = K_{эфф}(x_0 - x_t)^n,$$

где Кэфф. – эффективная константа скорости выделения летучих веществ; x_0 – начальная навеска; x_t – уменьшение веса за время t ; n – порядок реакции.

Подставляя в это уравнение найденное из ДТГ значение $\frac{dx}{dt}$ и найденные из ТГ значения x_0 и x_t , определяют при заданном n величину Кэфф. По тангенсу угла наклона прямой зависимости – lg Кэфф. от $1/T$ определяют энергию активации процесса. Этот метод был применен нами для расчета энергии активации процесса дегидратации солей гадолиния и неодима. Кинетические параметры приведены в табл.3.

Таблица 3

Кинетические параметры процесса дегидратации

Соединение элементов	Температура °С	Скорость $\frac{dx}{dt}$	К.10^3	$E_{ак}$ lgK ккал/мол
Gd	95	0,2857	I,44	2,84
	I08	0,3350	I,7I	2,77
	I35	0,4785	2,43	2,6I 4,57
	I37	0,5742	2,83	2,55
Nd	80	0,38I0	I,93	2,7I
	90	0,7620	3,99	2,40
	I00	I,0377	5,46	2,26 5,7I
	II0	I,2382	6,55	2,I9

Относительную плотность соединений определяли пикнометрическим методом при 20°С в пикнометрах на I0 мл в толуоле. Ре-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

зультаты помещены в табл.I, из которой видно, что плотность увеличивается с возрастанием порядкового номера элементов.

Для определения показателей преломления использовался иммерсионный метод. В качестве эталона применяли иммерсионный набор, содержащий жидкости с различными показателями преломления в интервале от I,408 до I,780 для спектральной линии Д. При сравнении показателей преломления исследуемого вещества и эталонной жидкости пользовались явлением, называемым полоской Бекке. Показатель преломления определяли при помощи поляризационного микроскопа МИН-8, при температуре 24°С. Делали перерасчет, учитывая температурные изменения, по формуле

$$n = n_0 + (20-)\,n,$$ где

n_0 – показатель преломления жидкости при температуре 20°С, взятый из таблицы; n – температурная поправка на I°С.

Результаты внесены в табл.I, из которой видно, что данные соединения имеют высокие значения показателей преломления. Какой-либо закономерности изменения показателей преломления в ряду исследуемых соединений редкоземельных ионов заметить не удается.

Экспериментальное определение показателей преломления и плотностей необходимо для расчета рефракции соединений, которая характеризует прочность связи металл-лиганд [5,6] .

Как видно из табл.I, рефракции понижаются с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента, что свидетельствует о повышении прочности связи $Ln-O$ в ряду соединений $Ln(C_9H_6NO_2)_2NO_3 \cdot 2H_2O$.

Выводы

I. Методами термографии, термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии изучена термическая устойчивость соединений $Ln(C_9H_6NO_2)_2NO_3 \cdot 2H_2O$, где $Ln-Y, La, Nd, Gd, Dy, Er$ установлено, что поведение их при нагревании однотипно. Рассчитаны константы скорости и энергии активации процессов дегидратации для этих соединений.

2. Рефрактометрическим методом установлено, что прочность связи $Ln-O$ в ряду исследуемых соединений увеличивается с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Литература

I. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. Химия и химическая технология. Сборник научных трудов КузПИ, 52, 1973.

2. В.В.Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Изд. Томского ун-та, том I, 1959.

3. G.Darmois, G.Petit, Compt, Rend. Acad. Sci, 241, 3, 299, 1959.

4. Я.Н.Белихмаер. Автореферат кандидатской диссертации, Томск, 1968.

5. С.С.Бацанов. Структурная рефрактометрия. Изд.Московского ун-та, М., 1959.

6. Б.В.Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Госхимиздат. М., 1960.

СОЕДИНЕНИЯ ИОДИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С N - ОКСИДОМ ОРТО-ОКСИХИНОЛИНА

Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников

Исследованию комплексообразующих свойств N - оксидов гетероциклических аминов уделяется довольно большое внимание [1,2]. N -оксид орто-оксихинолина имеет две функциональные группы, способные к взаимодействию с металл-ионами, поэтому представляет интерес выделить твердые соединения его с редкоземельными (далее р.з.) ионами, изучить физико-химические свойства этих соединений и установить связь р.з. иона с функциональными группами.

В настоящем сообщении приведены данные о взаимодействии иодидов р.з. элементов с N -оксид орто-оксихинолина.

Экспериментальная часть

При сливании горячих водных растворов иодидов р.з.элементов с избытком N -оксида орто-оксихинолина и добавлением аммиака до определенного pH (табл.I) выделяются желтые осадки состава. $Ln(C_9H_6NO)_2I$, где Ln-Y, La, Nd, Gd, Dy, Er

Полученные соединения были проанализированы на содержание р.з.иона, азота, йода. Р.з.ион определяли весовым, оксалатным методом [3]; азот - по методу Къельдаля; иодид-ионы-объемным методом после окисления нитритом в присутствии серной кислоты [4]. Результаты химического анализа приведены в табл.I.

Инфракрасные спектры сняты на спектрометре UR-10 в области частот 4000-400 $см^{-1}$ в порошке (табл.2). Отнесение полос выполнено в соответствии с работой [5].

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Результаты анализа соединений $Ln(C_9H_6NO_2)_2J$

Соединение элемента	pH осаждения	Ln %		N %	J %		
		Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено
Y	8,45	I6,60	I6,78	5,22	5,I4	23,69	23,5
La	7-7,9	23,72	27,73	4,78	4,63	2I,67	2I,0
Nd	6,8	24,36	24,59	4,73	4,69	2I,49	2I,I
Gd	6,0	26,00	26,4I	4,63	4,4I	2I,02	20,8
Dy	6,8	26,60	26,49	4,59	4,28	20,85	20,8
Er	6,3	27,20	27,23	4,56	4,I7	20,68	2I,2

Таблица 3

Характеристика кривых термического анализа

$Ln(C_9H_6NO_2)_2J$

Соединение элемента	Начало разложения	ДТА, С		ТГ, %	
		экзоэффект, температура начала и конца эффекта	Температура максимумам	Потери при 300°С	веса при 900°С
Y	60	260-340	3I5	I7	-
		340-600	400		
La	800	260-350	325	I9	
		350-460	400		
		460-580	480		73,5
Nd	70	260-380	320	2I	-
		330-420	370		
		460-520	480		
Gd	80	260-360	325	I8,5	7I,5
		380-475	420		
		480-550	500		
Dy	60	260-360	320	I4	-
		400-600	500		

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица 2

ИК - спектры соединений $Ln(C_9H_6NO_2)J$

N-окись орто-оксихинолина	Y	La	Nd	Gd	Dy	Er	Отнесение полос
1590с	1570с	1570с.	1570с.	1570с	1572с.	1570с.	
1535с.	-	-	-	-	-	-	
1470с.	1452с.	1450с.	1452с.	1450с.	1454с.	1450с.	
1405с.	1385с.	1385с.	1385с.	1385с.	1385с.	1385с.	
1340с.	1340с.	1340с.	1340с.	1340с.	1345с.	1340с.	ν кольца+
1315ср.	1310с.	1305с.	1305с.	1305с.	1305с.	1305с.	
1280с.	-	1275пл	1280пл	1280пл	1280пл	1280пл	$+\nu_{N-O}$
1235ср.	1215сл	1210сл	1215сл	1215сл	-	1218сл.	
1195с.	1195сл	1195сл	1195сл	1195сл	1195сл	1195сл	
1165с.	-	-	-	-	-	-	
1120ср	1125сл	1125сл	1125сл	1125сл	1125сл	1130сл	
1055с	1060с	1060с	1060с	1060с	1060с	1060с	
1010ср	1043пл	1045пл	1040пл	1045пл	11045пл	1045 пл	δ кольца
825с	816с	815с	315с	815с	815с	815с	δ_{C-H^+}
790ср	790ср	790ср	790ср	790ср	790ср	790ср	
745ср	745с	745с	745с	745с	745с	742с	δ_{NO}
700с	690ср	685ср	690ср	690ср	692ср	690ср	
640ср	653сл	670сл	670сл	670сл	670сл	-	
610ср	615 сл	615сл	615сл	615сл	615сл	615сл	δ кольца
570ср	572ср	570ср	570ср	570ср	570ср	570ср	
500ср	515сл	510сл	512сл	515сл	515сл	515сл	
470ср	495ср	490ср	495ср	495ср	495ср	495ср	

Примечанние: с - сильная, ср - средняя, сл - слабая, пл - плечо.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Термический анализ соединений проведен на дериватографе системы Ф.Паулик и А.Эрдей (Будапешт) в области температур 20–900°С. В качестве примера приведена дериватограмма соли $La(C_9H_6NO_2)_2I$ (рис.I). Общая характеристика поведения описываемых солей при нагревании дана в табл.3.

Растворимость соединений в воде определяли по содержанию р.з. элементов после термостатирования при 25°С.

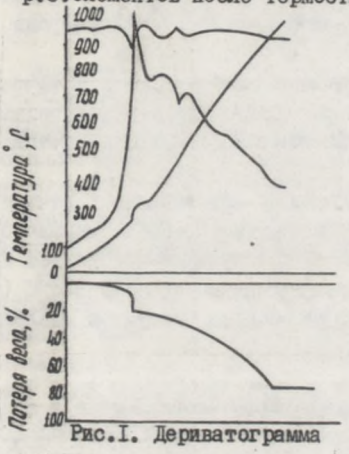


Рис.I. Дериватограмма

Относительную плотность соединений определяли в толуоле при 20°С пикнометрическим методом.

Измерение показателей преломления проводили при 23°С, используя поляризационный микроскоп МИН-3. В качестве эталона применяли стандартный набор иммерсионных жидкостей. При сравнении показателей преломления исследуемого вещества и эталонной жидкости пользовались явлением, называемым полоской Бекке [6]. Данные по растворимости, плотности и показателям преломления приведены в табл.4

Таблица 4

Свойства соединений

Соединение элемента	Y	La	Nd	Gd	Dy	Er
Растворимость моль/л 10^{-1}	II,3	2,77	I,33	2,73	I,I0	I,8(
Относительная плотность	I,9I	2,75	2,63			2,32
Показатель преломления	I,5I8	I,539	I,542	I,548	I,548	I,55I

Обсуждение результатов

В предыдущем сообщении [7] были описаны соединения нитратов р.з. элементов с N – оксидом орто-оксихинолина состава $Ln(C_9H_6NO)_2 \cdot NO_3 \cdot 2H_2O$. В аналогичных условиях получаются соединения иодидов р.з. элементов состава $Ln(C_9H_6NO_2)_2I$. Это подтверждается данными химического анализа, ИК-спектрами.. О замещении во-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

дорода в N - оксиде свидетельствует и понижение pH раствора при получении солей. При сравнении спектров N - оксида орто-оксихинолина и солей наблюдается исчезновение одних полос поглощения, смещение других и изменение интенсивности, что указывает на взаимодействие N -оксида с р.з. ионами. Так как полоса валентных колебаний N - оксидной группы 1315 $см^{-1}$ в солях смещена в низкочастотную область спектра, можно предположить образование дополнительной связи через атом кислорода N - оксидной группы.

Из табл.4 видно, что растворимость комплексов в воде очень ограничена и в исследуемом ряду соединений изменяется незначительно, а относительная плотность уменьшается при повышении порядкового номера.

Полученные соединения к нагреванию неустойчивы и начинают разлагаться без плавления при температуре 60-80°С. Взрывообразному разложению органической части молекулы соответствует экзотермический эффект с температурой максимума при 315-325°С (табл. 3). Остальные эффекты связаны с выгоранием продуктов разложения N - оксида орто-оксихинолина.

Вывод

Из водных растворов N - оксида орто-оксихинолина и иодидов р.з.элементов выделены соединения состава $Ln(C_9H_6NO_2)_2J$, где Ln=Y, La, Nd, Gd, Dy, Gr, изучены их некоторые физико-химические свойства.

Литература

1. Gupta R.D., Manku G.S., Bhant a.n., Gain B.D., Austral. J. chem., 23, 7, 1389 (1970), РЖХ, 1971, 2В19

2. Г.С.Сакович, В.Н.Коников, Т.А.Бандурина, Г.Н.Потапова, К.В.Аглицкая. ЖОХ, 42; 2439, 1972.

3. В.В.Серебренников. Химия редкоземельных элементов, т.II, Изд.Томского университета, Томск, 1961.

4. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Изд. "Химия". М-Л, 1965.

5. К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд. "Мир", 1965.

6. В.Б.Татарский. Кристаллооптика и иммерсионный метод. Изд. "Недра". М., 1965.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

7. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. Химия и химическая технология. Сборник научных трудов КузПИ. 52, 38, 1973.

О ТИОГЕРМАНАТАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ГРУППЫ $Ln_{12}Ge_5S_{28}$ (Ln-Gd, Tb, Dy, Ho, Y)

М.П.Степанец, В.В.Серебренников, И.Г.Камаева, Л.Л.Веденеева

Ампульным методом из бинарных сульфидов $GeS_2 - Ln_2S_3$ Ln-Gd, Tb, Dy, Ho, Y при температуре плавления - GeS_2 получены тройные соединения - тиогерманаты состава 6:5 (т.е. состава близкого I:I) с формулой $Ln_{12}Ge_5S_{28}$, что согласуется с [I], где указывается температура синтеза I050-II00°С. Тиогерманаты, синтезированные нами при 830-850°С, представляют собой кристаллические порошки коричневого цвета.

Кроме указанного состава тиогерманатов полуторный сульфид гадолиния с дисульфидом германия при 930-950°С образует соединение состава 2:3. Тиогерманат гадолиния $Gd_4Ge_3S_{12}$ - кристаллический порошок желто-зеленого цвета, устойчив до I030°С. Выше этой температуры он разлагается по схеме:

$$3Gd_4Ge_3S_{12} \xrightarrow{1050^\circ} Gd_{12}Ge_5S_{28} + 4GeS_2$$

Состав данных соединений подтвержден химическим, термографическим и рентгенографическим методами анализа [2].

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ на Cu - излучении с никелевым фильтром. Анализ рентгенограмм показал, что тиогерманаты $Ln_{12}Ge_5S_{28}$ (Ln-Gd, Tb, Dy, Ho, Y) являются изоструктурными.

С целью установления сингонии были сняты лауэграммы монокристаллов, которые получали в ампулах из расплава тиогерманата в дисульфиде германия при нагревании до I050-II50°С с последующим медленным охлаждением в течение I8-20 часов [3]. Избыточный дисульфид германия отгоняли в двухзонной печи.

Для исследования выбирали монокристаллы длиной I-I,5 мм с хорошей огранкой. Съемку вели в камере РКОП в течение I,5 часов. На основании анализа лауэграмм тиогерманата диспрозия и иттрия установлено, что данные соединения имеют гексагональную сингонию

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Результаты индицирования тиогерманатов

	$Tb_{12}Ge_5S_{28}$			$Ho_{12}Ge_5S_{28}$			$Y_{12}Ge_5S_{28}$		
№п/п	$Sin^2\theta$	hkl	Δ	$Sin^2\theta$	hkl	Δ	$Sin^2\theta$	hkl	Δ
I	0.0568	I0I	0.00009	0.0575	I0I	0.00001	0.0414	I0I	0.0003
		II0	0.0020		II0	0.0004		II0	0.0003
2	0.073I	020	0.000I	0.0737	020	0.0004	0.0530	020	0.0004
3	0.092I	III	0.0010	0.0930	III	0.010	0.0674	III	0.00002
4	0.1109	20I	0.0007	0.1120	20I	0.0006	0.0808	20I	0.000I
5	0.1275	I20	0.000I	0.129I	I20	0.0005			
6	0.1542	002	0.0004	0.1547	002	0.0003	0.1119	002	0.0006
7	0.1733	I02	0.0004	0.1724	I02	0.0005	0.1240	I02	0.0004
8	0.2028	30I	0.000I	0.2049	30I	0.0004	0.1466	30I	0.0004
9	0.2093	II2	0.00001	0.2090	II2	0.0009			
					30I	0.0030			
I0	0.2187	220	0.000I	0.2223	220	0.000I	0.1589	220	0.0002
II			0.2258	0.2258	202	0.0030	0.1643	202	0.0002
					220	0.0030			
I2	0.237I	I30	0.00003				0.1718	I30	0.0004
I3	0.2758	I3I	0.000I	0.2796	I3I	0.000I	0.1994	I3I	0.0002
I4	0.2825	I22	0.0002	0.2849	I22	0.0007			
I5	0.2918	040	0.00008	0.2972	040	0.0007	0.2112	040	0.0002
I6	0.3303	40I	0.00006	0.3376	40I	0.0020	0.2393	40I	0.000I
I7	0.3732	222	0.0002	0.3767	222	0.00009	0.2688	222	0.0009
I8	0.3850	23I	0.00005	0.3906	23I	0.00005			
I9	0.3918	I32	0.000I	0.4034	II3	0.0004			
					I32	0.0020			
20	0.42I6	203	0.0007	0.4207	203	0.0008			
		I4I	0.00004						
2I	0.4758	I23	0.0002	0.476I	I23	0.0010			
22	0.5I32	303	0.0010	0.5I36	303	0.0004	0.3706	303	0.0010
								240	0.0006
23	0.538I	I42	0.0005	0.5408	I42	0.0020	0.3889	I42	0.000I
					33I	0.0010			
24	0.5502	24I	0.0010	0.56II	24I	0.0003	0.4017	24I	0.0030
25	0.586I	I33	0.0010	0.5900	I33	0.0020	0.4235	I33	0.0020
26	0.64I3	403	0.0010	0.6444	403	0.0005	0.4646	403	0.0030
27	0.72II	I52	0.0020	0.7256	I52	0.0030	0.5239	I52	0.0030
								I43	0.0030

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Продолжение

	$Tb_{12}Ge_5S_{28}$			$Ho_{12}Ge_5S_{28}$		
n/n	$Sin^2\theta$	hkl	Δ	$Sin^2\theta$	hkl	Δ
28	0.7320	I43	0.0020	0.7329	I43	0.0030
29	0.7853	I60	0.0020	0.7952	I60	0.00I0
		303	0.0020			
30	0.8053	503	0.0020	0.8I23	503	0.00I0
3I	0.8347	342	0.00I0	0.8388	342	0.00I0
					224	0.00I0
				0.8502	333	0.00I0
33	0.8568	I34	0.00I0	0.8583	I34	0.0030
		243	0.00I0			

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

и рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые затем уточнялись по дебаеграммам. По найденным значениям параметров и симметрии кристаллов проведено индицирование дебаеграмм этих соединений и по аналогии с ними дебаеграмм других тиогерманатов, принадлежащих к этому структурному типу, и определены параметры их элементарных ячеек. Для этого были сняты дебаеграммы в камерах РКУ-II4М на Cr - излучении ($Tb_{12}Ge_5S_{28}$, $Dy_{12}Ge_5S_{28}$, $Ho_{12}Ge_5S_{28}$) и в камерах РКД-57 на Fe - излучении ($Y_{12}Ge_5S_{28}$, $Gd_{12}Ge_5S_{28}$).

Результаты индицирования тиогерманатов и их кристаллохимические постоянные представлены в табл.I,2, из которых видно, что

Таблица 2

Кристаллохимические постоянные $Ln_{12}Ge_5S_{28}$ (Ln-Gd, Tb, Dy, Ho, Y)

Соединение	Сингония	Параметры ячейки a,A	c,A	$V_{яч}$, A^3	$V_{мол}$, A^3
$Gd_{12}Ge_5S_{28}$	Гексагональная	9.838	5,82	487.8I4	I63.698
$Tb_{12}Ge_5S_{28}$	-"-	9.788	5.82	482.858	I62.003
$Dy_{12}Ge_5S_{28}$	-"-	9.730	5.82	477.I63	I60.968
$Ho_{12}Ge_5S_{28}$	-"-	9.7II	5.825	476.036	I59.763
$Y_{12}Ge_5S_{28}$	-"-	9.7I2	5.8I2	474.746	I59.398

в ряду Gd-Ho, Y происходит уменьшение параметра "а", а следовательно, и уменьшение объема элементарной ячейки и молекулярного объема, что согласуется с изменением радиуса редкоземельного иона.

Для тиогерманатов иттриевой группы определена пикнометрическая плотность в толуоле при $25\pm0.2^{o}C$.

Используя данные расчета параметров и объема элементарной ячейки, а также результаты определения пикнометрической плотности, вычислена рентгеновская плотность.

На микротвердомере ПМТ-3 определена микротвердость тиогерманатов. Полученные величины плотности и твердости приведены в табл.3, из которой видно, что плотность и твердость возрастают по ряду Р.З.Э.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица 3

Соединение	Микротвердость, кГ/мм^2	г/см^3	
		Пикнометрическая	Рентгеновская
$Gd_{12}Ge_5S_{28}$	250	5.32	5.36
$Tb_{12}Ge_5S_{28}$	270	5.41	5.45
$Dy_{12}Ge_5S_{28}$	300	5.52	5.54
$Ho_{12}Ge_5S_{28}$	330	5.61	5.65
$Y_{12}Ge_5S_{28}$	280	4.04	4.07

Тиогерманаты иттриевой группы устойчивы на воздухе. Продолжительное хранение в течение длительного времени (год) не вызывает изменений. Данные соединения при нагревании в вакууме возгоняются без разложения.

Способность к возгонке увеличивается по ряду. При нагревании на воздухе окисление тиогерманатов начинается при 670–720°С.

Выводы

1. Осуществлен синтез тиогерманатов Р.З.Э. $Ln_{12}Ge_5S_{28}$ состава 6:5 (Ln-Gd,Tb,Dy,Ho,Y) и состава 2:3 (Ln-Gd).

2. Определены некоторые свойства и кристаллографические параметры тиогерманатов.

Литература

1. A.Michelet, J.Flahaut Compt, rend 268, 326, № 4, 1969, С.

2. М.П.Степанец, В.В.Серебренников, В.Ф.Агафонников. Сб. "Вопросы химии", вып.8, Труды Томского университета, сер.хим., 240, 95, 1973.

3. Процессы роста и выращивания монокристаллов. И Л. М., 1963.

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОГЕРМАНАТА ЭРБИЯ

М.П.Степанец, В.В.Серебренников, И.Г.Камаева, Л.Л.Веденеева

Ранее мы сообщали о получении ампульным способом и исследовании теогерманатов иттриевой группы [1,2]. Синтез тиогерманата эрбия в литературе не описан.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Рентгенографические данные тиогерманата эрбия.
Параметры элементарной ячейки: $=9.731\pm0.004$ Å
$=5.825\pm0,004$ Å

№ п/п	$Sin^2\theta$	hkl	Δ	№ n/n	Sinθ	hkl	Δ
I	0.0573	I0I	0.00004	I8	0.42I4	203	0.0003
		II0	0.00I0	I9	0.4332	I4I	0.0020
2	0.0748	020	0.0002	20	0.5III	232	0.00I0
3	0.0940	III	0.0004			303	0.0030
4	0.II30	20I	0.0004	2I	0.5243	240	0.0005
5	0.I534	002	0.0004	22	0.5473	I42	0.000I
6	0.2069	30I	0.0003			33I	0.0020
		II2	0.0020	23	0.5654	24I	0.0020
7	0.2098	II2	0.0003	24	0.583I	I50	0.0020
		30I	0.0020	25	0.5905	I33	0.0008
8	0.225I	220	0.0003	26	0.647I	403	0.00I0
		202	0.0020	27	0.7365	I52	0.00I0
9	0.2284	202	0.0003			I43	0.0030
		220	0.0020	28	0.7720	25I	0.0020
I0	0.2436	I30	0.00005	29	0.8035	I60	0.0030
II	0.2824	I3I	0.0003	30	0.349I	342	0.00I0
		I22	0.0020			333	0.0030
I2	0.2854	I22	0.0004	3I	0.8505	333	0.00I0
		I3I	0.0020			342	0.0030
I3	0.3006	040	0.0006	32	0.853I	333	0.00I0
I4	0.3392	40I	0.0008	33	0.8597	I34	0.0009
I5	0.3794	222	0.0006	34	0.8878	252	0.0030
I6	0.395I	23I	0.0005	35	0.92I9	070	0.0030
I7	0.3987	I32	0.00I0			350	0.0030
		II3	0.0020	36	0.9603	I62	0.0005
						005	0.00I0

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

При изучении условий взаимодействия полуторных сульфидов иттриевой группы с дисульфидом германия было обнаружено, что полуторный сульфид эрбия, в отличие от других сульфидов - Gd_2S_3 Tb_2S_3, Dy_2S_3, Ho_2S_3, Y_2S_3 , не взаимодействует с дисульфидом германия при температуре его плавления - 825±3°. Так, при термографическом исследовании смесей Er_2S_3-GeS_2 состава 6:5, I:I, 2:3, I:2 на дифференциально-термических кривых нагревания до 1050° и охлаждения до 750°С фиксируются только эффекты плавления и кристаллизации GeS_2 независимо от исходного состава смеси сульфидов. Внешний вид образцов не меняется. Рентгенофазовый анализ также свидетельствует о том, что образование тиогерманата эрбия не произошло - в ампуле находится смесь исходных сульфидов (рис.I). И только при повышении температуры до 1200°С происходит взаимодействие полуторного сульфида эрбия с дисульфидом германия, причем небольшой избыток GeS_2 способствует образованию тиогерманата эрбия. В противном случае происходит распыление тиогерманата эрбия по стенкам ампулы. Большой избыток GeS_2 приводит к взрыву ампулы.

Чтобы отделить образовавшийся тиогерманат эрбия и от избыточного дисульфида германия, ампулу помещали в двухзонную печь с небольшим градиентом температур и нагревали при 600-650°С 3 Избыточный GeS_2 отгонялся в верхнюю, более холодную часть ампулы, а на дне оставались черные с металлическим блеском игольчатые кристаллы.

На кривых нагревания смеси Ge,S и Ln_2S_3 раздвоение экзоэффекта при 585-620°С на дериватограммах записывается не всегда, по-видимому, потому, что оба эффекта перекрываются за счет значительной скорости взаимодействия и быстрого изменения внутренней энергии системы. В связи с этим расщепление экзоэффекта на два наблюдается обычно при уменьшении навески и скорости нагрева.

Результаты дифференциально-термического анализа подтверждены рентгенофазовым анализом, который был проведен методом порошка на УРС 50 ИМ на медном излучении с никелевым фильтром. Результаты рентгенофазового анализа представлены в виде штрихдиаграмм (рис.2) и в работе [I] , где показана индивидуальная картина рентгенограммы соединения, отличная от исходных веществ.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

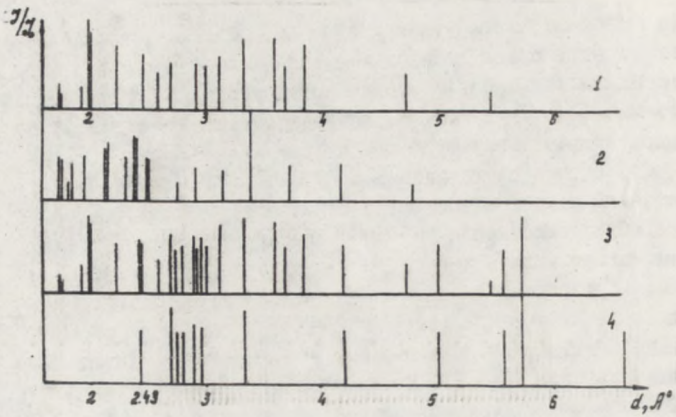


Рис.I. Штрихрентгенограммы: I. Cr_2S_3 ; 2. $Cr_{12}Ge_5S_{28}$ 3. $Cr_2S_3+GeS_2$; 4. GeS_2 .

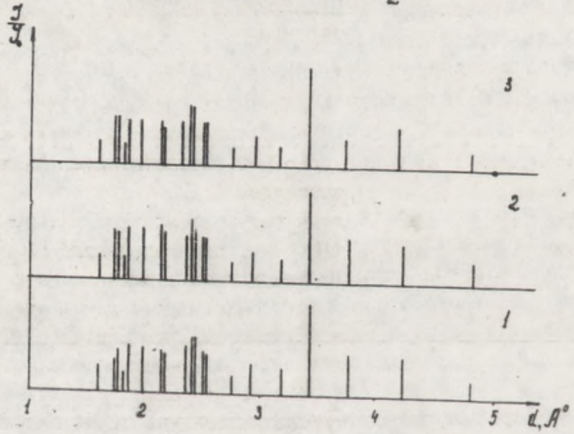


Рис.2. Штрихрентгенограммы: I. $Nb_{12}Ge_5S_{28}$; 2. $Mo_{12}Ge_5S_{28}$; 3. $Cr_{12}Ge_5S_{28}$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Из рис.2 (штрихдиаграммы I и 2, полученные при нагревании смесей GeS и Ln_2S_3 или Ln_2S_4 и Ge и выдержанные в течение нескольких часов при 400-550°С) видно, что указанные смеси состоят из нескольких фаз, а именно из фазы GeS и Ln_2S_3, тогда как (см.штрихдиаграмму 3 и 4) нагревание смесей Ge,S и Ln_2S_3 и Ge,Ln_2S_4 до 585°С сопровождается образованием одного и того же соединения Ln_2GeS_4 с индивидуальной, характерной для него штрихрентгенограммой и отличающейся от исходных веществ (см.штрихдиаграммы 5,6,7).

Выводы

I. Методом дифференциально-термического и рентгенофазового анализа показано, что взаимодействие смеси Ge, S, Ln_2S_3, Ln_2S_4, Ge сопровождается образованием соединения Ln_2GeS_4 через моносульфид германия при 585°, где Ln-Pr, Nd, Sm, Gd.

2. Соединение Ln_2GeS_4 при температурах выше 600°С диспропорционирует с выделением металлического германия.

О СИНТЕЗЕ ТИОГЕРМАНИТОВ ПРАЗЕОДИМА, НЕОДИМА, САМАРИЯ, ГАДОЛИНИЯ

В.П.Гуськова, В.В.Серебренников

В нашей работе [I] было установлено, что взаимодействие Ln_2S_3 (где Ln-Pr, Nd, Sm, Gd) с моносульфидом германия происходит при нагревании их смеси до 585°С с образованием химических соединений с мольным соотношением I:I.

В настоящей работе представлены результаты изучения характера взаимодействия Ln_2S_3 и GeS. Взаимодействие Ln_2S_3 и GeS было изучено методом дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Были взяты смеси монокристаллического германия, серы марки "осч" (из расчета на GeS), Ln_2S_3 и полисульфиды редкоземельных (Ln_2S_4) и монокристаллического германия из расчета на Ln_2GeS_4. Эту смесь в количестве 0,3 - 0,5 г нагревали в вакуумированной кварцевой ампуле на дериватографе системы Ф.Паулик, Э.Паулик, Л.Эрдей по режиму Т=II00°С, ДТА-I/I,5 - I/2, скорость нагрева печи I0 град/мин, в качестве эталона применяли Al_2O_3, температуру контролиро-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

вали платино-платинородиевой термопарой. На дериватограммах нагревания смеси Ge, S, Ln_2S_3 (рис.Iа) обнаруживаются 3 экзоэффекта (при температурах 400–550, 585, 600°С) и 3 эндоэффекта при I20, 860, 936°С. На кривой охлаждения проявляются только экзоэффекты при 860, 936°С. На дериватограммах нагревания и металлического германия (рис.Iб) наблюдались экзоэффекты 380–550, 585°С и эндоэффекты 860, 936°С, на кривой охлаждения экзоэффекты 860, 936°С. Из этих данных можно видеть, что при 400–550°С взаимодействие Ln_2S_3, Ge и S идет сначала с образованием GeS, который затем вступает в реакцию с Ln_2S_3 при 585°С и далее при 600°С происходит диспропорционирование образующегося Ln_2GeS_4 с выделением металлического германия и, по-видимому, дисульфида германия по уравнению реакции

$$2Ln_2GeS_4 \longrightarrow 2Ln_2S_3 + Ge + GeS_2 .$$

Эндоэффект дериватограммы при I20°С относится к плавлению серы, а при 860°С, пока нерасшифрованному, фазовому превращению в системе, и, наконец, 936°С плавлению металлического германия.

На кривых нагревания смеси Ln_2S_4 и Ge обнаруживаются экзоэффекты 380–550°С и 585–620°С и эндоэффекты при 860 и 936°С. Взаимодействие смеси Ln_2S_4 и Ge протекает при 380–550°С образованием моносульфида германия, а затем GeS взаимодействует с Ln_2S_3 и, наконец, полученное соединение диспропорционирует с выделением металлического германия. Эндоэффекты при 860 и 936°С повторяются так же, как при нагревании системы Ln_2S_3, Ge, S.

Тиогерманат эрбия в вакууме возгоняется и поэтому при большом избытке GeS_2 отделение его затруднено.

Рентгенографическое исследование тиогерманата эрбия проводили на установке УРС-50 ИМ на Cu – излучении с никелевым фильтром. На основании полученных данных (рис.I) можно сделать вывод, что при нагревании до I200°С образуется тиогерманат эрбия, изоструктурный полученным и описанным ранее [I,2] тиогерманатам иттрия, тербия, диспрозия, гольмия и гадолиния состава 6:5, которые кристаллизуются в гексагональной сингонии (рис.2).

Для расчета параметров рисунки тиогерманата эрбия были сняты дебаеграммы на установке УРС-70 на Cr – излучении с λ =

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

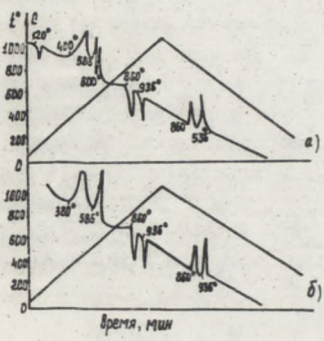


Рис.I. Дериватограммы а) $Pr_2S_3 \cdot GeS$ (смесь Pr_2S_3, Ge, S); б) $Pr_2S_4 \cdot Ge$

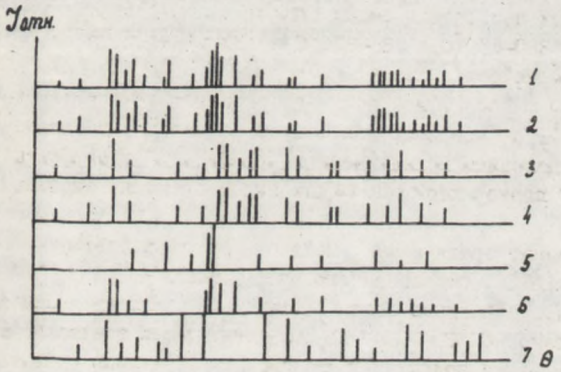


Рис.2. Штрихдиаграммы I) Смесь Pr_2S_3, Ge, S, нагретая до 550°С; 2) Смесь Pr_2S_4, Ge, нагретая до 550°С; 3) Смесь Pr_2S_3, Ge, S, нагретая до 585°С; 4) Смесь Pr_2S_3, Ge, нагретая до 585°С; 5) GeS 6) Pr_2S_3; 7) Pr_2S_4

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

= 2.29098Å в камере РКУ-II4 М. Рабочий режим рентгеновской трубки: ток 20 , напряжение – 40 кв. Время экспозиции составляло I4–I6 часов. Промер линий на дебаеграмме проводили на компараторе ИЗА-2 с точностью 0.02–0.04 мм. При расчете углов вводилась поправка на эффективный диаметр камеры и поглощение излучения образцов. Интенсивность линий определяли визуально по десятибалльной шкале. Расчет параметров выполнен по программе "гекса" 4 на машине М-220 с уточнением методом наименьших квадратов. Рентгенографические данные тиогерманата эрбия приведены в таблице. Плотность, определенная пикнометрическим методом в толуоле при 25±0.2°С, и рентгеновская плотность равны 6,39 и 6,46 г/см^3 соответственно.

Выводы

I. Выяснены условия получения и впервые осуществлен синтез тиогерманата эрбия.

2. Установлена сингония и рассчитаны параметры элементарной ячейки тиогерманата эрбия.

3. По рентгенографическим данным установлена изоструктурность тиогерманата эрбия с тиогерманатами гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия и иттрия.

4. Определена плотность пикнометрическая, рассчитана плотность рентгеновская.

Литература

I. М.П.Степанец, В.В.Серебренников, В.Ф.Агафонников. Сб. "Вопросы химии", вып.8. Труды Томского университета, сер.хим., 240, 95, I973.

2. М.П.Степанец, Р.А.Бескровная, В.В.Серебренников. Известия АН СССР "Неорганические материалы" (в печати).

3. А.Д.Погорелый, Н.К.Морозова. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 4, II3, I960.

4. И.Г.Камаева, В.В.Серебренников. Ж. "Структурная химия", вып.I, I72, I972.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Bi – Gd СПЛАВОВ

С.Е.Петрашкевич, В.А.Дегтярь, Л.А.Внучкова, В.В.Серебренников

Методом э.д.с. в интервале температур 400–675°С изучены вис-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица 1

Результаты замера э.д.с., анализа сплавов и вычисления активности гадолиния в висмутовых сплавах. Стандартное состояние – чистый твердый гадолиний

T^{o},К	Содержание гадолиния в сплаве масс%	Э.д.с. в	γ_{Gd_T}(Bi)	T^{o},К	Содержание гадолиния в сплаве масс.%	Э.д.с. в	γ_{Gd_T}(Bi)
672,0	2,08	0,713	–	843,5	3,87	0,645	–
	3,94	0,710	–	–	5,43	0,643	–
	5,07	0,712	–	–	5,80	0,645	–
	7,28	0,710	–	–	6,68	0,643	–
	10,04	0,711	–	870,0	3,87	0,603	–
679	2,14	0,711	–	–	5,12	0,603	–
704,2	0,045	0,761	$2,1.10^{-15}$	–	6,92	0,602	–
	0,28	0,734	$2,2.10^{-15}$	890,0	7,44	0,699	–
	0,61	0,718	$2,0.10^{-15}$	926,3	8,47	0,586	–
	1,98	0,705	–		8,64	0,586	–
	3,33	0,703	–		9,85	0,586	–
	5,27	0,704	–		9,87	0,587	–
	5,93	0,705	–	945,0	10,02	0,572	–
	6,67	0,704	–	958,1	0,087	0,685	$2,6.10^{-10}$
	6,91	0,705	–		0,72	0,627	$2,9.10^{-10}$
731,0	2,08	0,672	–		1,73	0,603	$2,6.10^{-10}$
745,0	5,12	0,675	–		3,11	0,587	$2,6.10^{-10}$
818,0	7,56	0,636	–		5,87	0,558	–
843,5	0,34	0,679	$1,4.10^{-12}$		6,80	0,559	–
	0,38	0,666	$1,8.10^{-12}$		7,04	0,557	–
	1,29	0,647	$1,6.10^{-12}$				

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

мутовые сплавы с содержанием гадолиния до 10 масс %. Рассчитаны термодинамические характеристики образования сплавов. Определена растворимость гадолиния в висмуте.

Измеряли равновесные э.д.с. обратимых электрохимических элементов концентрационного типа

$$-Gd\,|KCl-LiCl+2\%GdCl_3|(Gd-Bi)+$$

Методика исследования описана в [1]. Сплавы после установления равновесия анализировали на содержание гадолиния по [2] после предварительного отделения висмута [3].

В работе использовали гадолиний марки Гд-0, висмут "х.ч.", электролит готовили из солей марки "х.ч.".

Результаты измерения э.д.с. и анализа сплавов помещены в табл.1. Здесь же даны вычисленные значения коэффициентов активности гадолиния для гомогенных сплавов с различным содержанием гадолиния. Область гомогенности оценивали по величине э.д.с.: для двухфазной области сплавов значение э.д.с. не зависит от концентрации раствора.

Для сплавов с содержанием гадолиния выше его растворимости в висмуте получены следующие значения э.д.с. элемента, свободной энергии Гиббса и активности гадолиния в висмуте:

$$E,\ в = (1,017 - 4,64\cdot10^{-4}T) \pm 0,005; \qquad (1)$$

$$\Delta\bar{G}_{Gd_T(Bi)}\frac{кдж}{г\text{-}атом} = (-294,3 + 0,134\,T) \pm 1,5; \qquad (2)$$

$$lg\,a_{Gd_T(Bi)} = \left(7,775 - \frac{15966}{T}\right) \pm 0,094 \qquad (3)$$

Переход от э.д.с. к термодинамическим характеристикам осуществляли по известным соотношениям [1]. Значение электрохимической валентности гадолиния в эвтектическом расплаве $KCl-LiCl$ было принято равным 3 [4].

Температурная зависимость коэффициента активности и свободной энергии гадолиния в гомогенных висмутовых сплавах имеет вид

$$-lg\,\gamma_{Gd_T(Bi)} = \left(6,886 - \frac{15767}{T}\right) \pm 0,029 \qquad (4)$$

$$\Delta\bar{G}_{Gd_T(Bi)}\frac{кдж}{г\text{-}атом} = (-301,9 + 0,1318\,T) \pm 2,4 \qquad (5)$$

Найдена растворимость гадолиния в висмуте

$$lg\,x_{Gd(Bi)} = \left(0,889 - \frac{1986}{T}\right) \pm 0,123 \qquad (6)$$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Выводы

I. Определены термодинамические характеристики гадолиния в висмутовых сплавах.

2. Установлены большие отрицательные отклонения для сплавов от законов идеальных растворов.

Литература

I. Л.А.Внучкова, А.П.Баянов, В.В.Серебренников. Сб. "Термодинамические свойства расплавов". Новокузнецк, I969, стр.206.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. "Химия", М., I966, стр.88.

3. А.И.Бусев. Аналитическая химия висмута. Изд. АН СССР, I953, стр.I53.

4. А.П.Баянов. Сб. "Термодинамические свойства расплавов", Новокузнецк, I969, стр.I46.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ In-Y и In-Gd

С.П.Вдовкина, В.А.Дегтярь, Л.А.Внучкова, В.В.Серебренников

Методом э.д.с. в интервале температур 450–650°С исследованы гетерогенные сплавы индия с содержанием гадолиния и иттрия выше их растворимости в индии.

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований сплавов индия с р.з.м.[1-4] .

Измеряли равновесные э.д.с. обратимых электрохимических элементов концентрационного типа

$$-Me/KCl\text{-}LiCl + 2\%\ MeCl_3/(Me\text{-}In) + \quad ,$$

где Me-Y либо Gd . Методика эксперимента и расчеты описаны в [5] .

Получены следующие температурные зависимости э.д.с. элементов для насыщенных по р.з.м. индиевых расплавов :

$$E_{(Y\text{-}In),\,б} = (0.6980 - 2.34 \cdot 10^{-4} T) \pm 0.008 \qquad (I)$$

$$E_{(Gd\text{-}In),\,б} = (0.822 - 3.07 \cdot 10^{-4} T) \pm 0.010 \qquad (2)$$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Политермы свободной энергии Гиббса и активности иттрия и гадолиния в индии имеют вид

$$\Delta\bar{G}_{Y_T}(In),\ \frac{кдж}{г\text{-}атом} = (-\ 202{,}0 + 0{,}068\ T) \pm 2{,}4; \qquad (3)$$

$$\Delta\bar{G}_{Gd_T}(In),\ \frac{кдж}{г\text{-}атом} = (-\ 237{,}9 - 0{,}089\ T) \pm 3{,}0; \qquad (4)$$

$$lg\ a_{Y_T}(In) = (3{,}551 - 10548/T) \pm 0{,}061; \qquad (5)$$

$$lg\ a_{Gd_T}(In) = (4{,}648 - 12423/T) \pm 0{,}080 \qquad (6)$$

Имеет смысл сравнить термодинамические характеристики образования сплавов индия с р.з.м., атомы которых имеют на предпоследнем энергетическом уровне d^1 - электроны (табл.1).

Таблица I

Термодинамические характеристики образования сплавов индия с иттрием, лантаном, гадолинием. Стандартное состояние - чистый твердый р.з.н.

Р.з.м. / Термодинамические характеристики	Y	La	Gd
$\Delta\bar{H}_{рзм}(In)\frac{кдж}{г\text{-}атом}$	202,0	226,7	237,9
$\Delta S_{рзм}(In)\frac{дж}{г\text{-}атом.град.}$	68	70	89
$\Delta\bar{G}_{рзм}(In)\frac{кдж}{г\text{-}атом}$	135,8	158,6	151,3
α Р.з.м. (In)	$5{,}1\cdot10^{-8}$	$3{,}0\cdot10^{-9}$	$7{,}6\cdot10^{-9}$

Термодинамические характеристики р.з.м. в насыщенных (по р.з.м.) индиевых расплавах хорошо коррелируются с металлохимическими свойствами р.з.м. и индия. Так, ковалентные радиусы

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

атомов индия, иттрия, лантана и гадолиния равны I,44Å; I,75Å; I,86Å; I,80Å, соответственно [6] .

Выводы

I. Определены термодинамические свойства насыщенных по р.з.м. сплавов In-Y и In-Gd.

2. Установлено, что интенсивность взаимодействия р.з.м. с индием увеличивается по ряду Y, Gd, La .

Литература

I. В.А.Дегтярь, А.П.Баянов, Л.А.Внучкова, В.В.Серебренников, Изв.АН СССР. Металлы, в.4, 1971.

2. В.А.Дегтярь, Л.А.Внучкова, А.П.Баянов, В.В.Серебренников, ЖФХ, 45, в.6, 1971.

3. В.А.Дегтярь, А.П.Баянов, Л.А.Внучкова, В.В.Серебренников, ЖФХ, 45, в.7, 1971.

4. В.А.Дегтярь, А.П.Баянов, В.В.Серебренников. "Вопросы химии". Изд.Томского университета, в.5-6, 1971.

5. Л.А.Внучкова, А.П.Баянов, В.В.Серебренников. Сб. "Термодинамические свойства расплавов". Новокузнецк, 1969, стр.206.

6. И.И.Корнилов, Н.М.Матвеева. Металлохимические свойства элементов периодической системы. Изд. "Наука", М., 1966.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ТРИХЛОРИДА ЕВРОПИЯ

Д.М.Лаптев, Н.М.Кулагин, В.П.Подсевалов, В.В.Серебренников, А.И.Пошевнева

По литературным данным трудно судить о термической устойчивости трихлорида европия. В одних работах [I-3] приводится температура плавления $EuCl_3$, что равносильно утверждению об его устойчивости вплоть до температуры плавления, в других работах (4,5) делается заключение о разложении $EuCl_3$ на $EuCl_2$ и Cl_2 . В связи с этим нами было предпринято исследование поведения трихлорида европия при изотермических выдержках в вакууме и г атмосфере аргона.

Методика

Трихлорид европия получали по методике [6] хлорированием окиси европия ("Ев " - 0) четыреххлористым углеродом (ч.д.а.) в

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

трубчатом горизонтальном реакторе при температуре 570 - 580°С в течение 4 час. Химический состав синтезированного препарата (Eu - 58,8% масс., Cl - 41,2% масс.) практически совпадает с теоретическим составом $EuCl_3$.

Синтезированный трихлорид европия в сухой камере, заполненной аргоном марки "А", тщательно растирался в фарфоровой ступке и насыпался в кварцевые тигли (высота 30 мм, диаметр 10 мм) примерно на 1/3 по высоте тигля. Масса порошка в тиглях колебалась в пределах 0,3 - 0,5 г.

Тигли с $EuCl_3$ подвешивались в вертикальном кварцевом реакторе на молибденовых подвесках (диаметр 1 мм, длина 600 мм). Последние при небольшом усилии перемещались в нужном направлении через фторопластовую прошлифованную пробку, которой реактор закрывался сверху. Герметичность реактора при этом не нарушалась.

Центральная часть реактора нагревалась вертикальной трубчатой печью с величиной изотермической зоны 80 мм. При достижении заданной в опыте температуры тигли с помощью молибденовых подвесок последовательно опускались в изотермическую зону, выдерживались в ней определенное время (20,40,60,80,100,120,150 мин) и затем поднимались под фторопластовую пробку в холодную зону реактора. По числу выдержек в одном опыте использовалось семь тиглей. По окончании опыта содержимое тиглей растворялось и по методу фольгарда в нем определялась концентрация хлора.

Описанным методом при температуре 400,500,600,700 и 800°С были проведены опыты в вакууме ($p \approx 10^{-6}$ ат) и в атмосфере очищенного от кислорода аргона ($P = 1$ ат).

Результаты

Быстрое нагревание трихлорида европия (тигель с порошком прогревался в изотермической зоне менее чем за 1 мин) с последующей изотермической выдержкой сопровождался изменением его цвета и состава.

Цвет препарата при всех температурах, больших 400°С, изменяется от желтого цвета $EuCl_3$ до темного цвета различных оттенков. Так, при температуре 500°С после 20 мин. выдержки в вакууме содержимое тигля становилось серо-желтым, далее, по мере увеличения выдержки, его цвет становился васильковым и после 150 мин. выдержки - темно-васильковым. При температурах 600 и

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

700°С при всех выдержках содержимое тиглей расплавлялось и имело фиолетово-черный цвет. При температуре 800°С цвет препарата в тиглях независимо от времени был серовато-белым.

Изменение состава содержимого тиглей при разных температурах в зависимости от длительности выдержки показано в таблице. В ней графы "0" и "∞" отвечают чистым трихлориду и дихлориду европия соответственно; при каждой температуре в верхней

Таблица

Зависимость содержания хлора в препарате от температуры и длительности выдержки

t, °С	Время выдержки, мин.								
	0	20	40	60	80	100	120	150	∞
400	41,2	41,0	40,7	40,4	41,0	40,8	41,1	40,7	31,8
	41,2	41,0	40,8	40,6	40,8	40,9	40,9	40,8	31,8
500	41,2	39,8	37,4	36,8	–	36,4	36,1	35,9	31,8
	41,2	41,0	40,6	40,5	40,5	40,2	40,4	40,3	31,8
600	41,2	37,2	36,3	36,0	36,3	35,4	35,3	35,2	31,8
	41,2	39,5	38,3	37,6	37,4	–	37,2	37,1	31,8
700	41,2	34,5	33,8	33,4	33,2	32,8	32,8	32,6	31,8
	41,2	37,8	36,3	35,9	35,2	34,6	34,8	34,7	31,8
800	41,2	32,2	32,1	32,1	32,1	31,8	32,0	31,8	31,8
	41,2	36,1	34,7	34,2	34,0	33,4	33,4	33,4	31,8

строке приведена концентрация хлора в препаратах, подвергавшихся выдержке в вакууме, в нижней строке – в атмосфере аргона.

Как следует из таблицы, содержание хлора в препарате в ходе изотермических выдержек заметно уменьшается уже при температуре 400°С и значительно меньше исходного при всех остальных температурах. При температуре 800°С в вакууме состав препарата в тиглях при всех выдержках почти точно совпадает с составом дихлорида европия.

Уменьшение содержания хлора в препарате в процессе выдержек, так же как и изменение цвета, может быть следствием либо взаимодействия трихлорида европия с кварцем, либо разложения трихлорида на дихлорид и хлор.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Предположение о взаимодействии $EuCl_3$ с SiO_2 отпадает по двум причинам: во-первых, масса тиглей после опыта, независимо от времени выдержки, оставалась в пределах точности аналитических весов (марка WA-33) равной массе тиглей до опыта при всех температурах. Во-вторых, при растворении тиглей в дистиллированной воде нерастворимых осадков (окиси европия или оксихлоридов) не было.

Предположение о термической диссоциации трихлорида европия подтверждается не только результатами химического анализа, но также наличием в реакторе свободного хлора. Последний был обнаружен косвенно по присутствию в солевом налете в холодных зонах реактора легколетучих хлоридов молибдена, которые могли образоваться единственно за счет взаимодействия хлора, получающегося при реакции диссоциации трихлорида европия, с молибденовыми подвесками.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что с увеличением температуры скорость разложения трихлорида европия быстро растет. При температуре 800°С она уже так значительна, что при 20 мин. выдержке в вакууме $EuCl_3$ почти полностью превращается в $EuCl_2$.

Увеличение внешнего давления, как и следовало ожидать, замедляет реакцию диссоциации трихлорида.

Из полученных данных следует, что в работах (2,3) измерена не температура плавления чистого $EuCl_3$, а температура плавления смеси $EuCl_3 - EuCl_2$. Количество дихлорида в смеси определяется свободным пространством в сосуде Степанова и скоростью охлаждения. Чем больше эти величины, тем ниже должна быть "температура плавления $EuCl_3$". По-видимому, этим объясняется, что в работе (2) она определена равной 628°С, а в работе (3) тех же авторов - 623°С.

Литература

1. L. Tantsch, H. Albez, H. Zuibitsch „Montsch" 1929, 53/54, 305 цитируется по книге В.В.Серебренникова "Химия редкоземельных элементов", т.I. Из-во ТГУ, г.Томск, 1959 г.

2. Б.Г.Коршунов, Д.В.Дробот. "Ж.неорган.химии", 10, вып.10, 2310, 1965.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

3. Б.Г.Коршунов, Д.В.Дробот, Г.П.Бородуленко, И.Е.Галченко. "Ж.неорган.химия", II, вып.5, I0I3, I966.
4. F.H.Spedding, A.H.Daane. Metallurgical Rev., I960, 5, 297.
5. О.Г.Полячёнок, Г.И.Новиков. "Вестник ЛГУ", Серия "Физика и химия", № I6, вып.3, I34, I963.
6. J.F.Miller, S.E.Miller, R.C.Himes. J.Amer 8I, № I7, 4449, I959.

О ВЛИЯНИИ ЭФИРОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Л.И.Боброва, Р.И.Славкина, В.В.Серебренников, Н.С.Ермолаева

Влияние растворителей на электронные уровни редкоземельных элементов (далее р.з.э.) в настоящее время недостаточно изучено. Целью данной работы явилось спектрофотометрическое исследование степени возмущения 4 f – оболочки эфирами карбоновых кислот.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Для исследования были приготовлены кристаллогидраты перхлоратов празеодима, неодима, самсария, диспрозия, гольмия, эрбия. Они были получены растворением соответствующих карбонатов 99,8% -ной чистоты в водных растворах 38%-ной хлорной кислоты с последующим упариванием и перекристаллизацией из слегка подкисленного хлорной кислотой водного раствора (последнее - для подавления гидролиза) [I]. Из-за гигроскопичности препараты хранились над серной кислотой.

Анализ полученных веществ на р.з.э. и перхлорат-ион показал, что перхлораты празеодима и неодима содержат в своем составе 8 молекул кристаллизационной воды, а перхлораты остальных р.з.э. - 9. Содержание воды было определено по разности.

Известно, что р.з.э. больше всего склонны к координированию кислородсодержащих аддендов [2,3], поэтому в качестве растворителей были взяты эфиры, а именно, эфиры муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной, янтарной кислот, этилацетоуксусный эфир, всего 20 эфиров. Выбор эфиров ограничивался рас-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

творимостью в них перхлоратов р.з.э. и отсутствием наложения спектров поглощения р.з.э. и растворителей.

Все растворители были подвергнуты тщательной очистке и сушке, критерием чистоты растворителей служили их точки кипения. Кроме того чистота растворителей проверялась спектроскопически.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Все спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4. Толщина слоя раствора в каждом опыте была равна I см. Концентрация растворов 0,I моль/л.

Для хорошо выделяющихся полос поглощения р.з. ионов на основе экспериментальных данных были рассчитаны силы осцилляторов. Сила осциллятора, будучи величиной, пропорциональной вероятности переходов электронов внутри $4f$ - оболочки, количественно характеризует величину взаимодействия иона р.з.э. с растворителем, так как, чем сильнее возмущается электронная оболочка окружающей средой (растворителем), тем больше вероятность перехода электронов, тем интенсивнее полоса в спектре и больше величина силы осциллятора.

Силы осцилляторов были рассчитаны по формуле Кравца-Непорента-Бахшиева [4,5] .

$$f = \frac{3mc}{\pi e^2} f(n) \int k_\nu d\nu \quad ,$$

где m и e - соответственно масса и заряд электрона;

c - скорость света;

$\int k_\nu d\nu$ - интеграл адсорбции.

Подинтегральная площадь замерена планиметром. Воздействие поля растворителя было учтено по Лоренцу $f(n) = \frac{9n}{(n^2+2)^2}$, где n - показатель преломления.

Рассчитанные значения сил осцилляторов приведены в табл.I. Всего рассчитано 220 значений сил осцилляторов. Ошибка в расчете величин сил осцилляторов составляет 5%.

Анализ полученных данных позволяет отчетливо проследить следующие закономерности. Взаимодействие р.з. ионов с эфирами возрастает по мере увеличения молекулярной массы кислоты, вхо-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Силы осцилляторов перхлоратов Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er в эфирах карбоновых кислот

Вещество	Растворитель	Показатель преломления	Положение полосы ммк		$\cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6
$Er(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$	Бутиловый эфир муравьиной кислоты	I,395	375-383	7,85	9,74
-"-	-"-	-"-	5I0-530	3,74	7,I3
-"-	Пропиловый эфир муравьиной кислоты	I,385	375-383	I2,0I	I4,37
-"-	-"-	-"-	5I0-530	7,69	9,44
-"-	Метиловый эфир уксусной кислоты	I,420	375-383	I2,03	I5,I9
-"-	-"-	-"-	5I0-530	8,54	I0,79
-"-	Пропиловый эфир уксусной кислоты	I,388	5I0-530	7,47	9,96
-"-	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	372-390	I3,3I	I7,39
-"-	-"-	-"-	5I0-530	9,5I	II,87
-"-	Метиловый эфир масляной кислоты	I,38I	372-390	I6,78	I9,73
-"-	-"-	-"-	5I0-530	I0,59	I2,92
-"-	Этиловый эфир масляной кислоты	I,392	372-390	I8,66	23,I0
-"-	-"-	-"-	509-530	I5,I0	I8,70
-"-	Бутиловый эфир масляной кислоты	I,409	372-385	2I,34	26,68
-"-	-"-	-"-	5I4-530	I6,I3	20,20
-"-	Амиловый эфир масляной кислоты	I,4II	372-385	23,II	27,7I
-"-	-"-	-"-	5I4-530	I3,92	I6,69
-"-	Пропиловый эфир пропионовой кислоты	I,398	5I0-530	8,I3	9,84
-"-	Бутиловый эфир пропионовой кислоты	I,392	372-385	22,80	26,50

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
-"-	Бутиловый эфир пропионовой кислоты	I,392	5I6–530	I5,06	I8,30
-"-	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	370–385	I9,00	23,88
-"-	-"-	-"-	5I5–529	8,56	I0,77
$Ra(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Пропиловый эфир муравьиной кислоты	I,385	430–460	I0,70I	I3,I3
-"-	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	455–477	I3,402	I6,75
-"-	-"-	-"-	477–488	5,886	7,36
-"-	Метиловый эфир уксусной кислоты	I,420	457–478	II,233	I4,I8
-"-	-"-	-"-	477–480	3,765	4,75
-"-	Муравьиный эфир орто	I,453	566–630	5,387	6,96
-"-	Изопропиловый эфир уксусной кислоты	I,383	433–455	2I,42	26,35
-"-	-"-	-"-	455–477	II,42	I4,04
-"-	-"-	-"-	477–488	5,80	7,I3
-"-	Этилацетоуксусный эфир	I,423	433–454	23,06	29,I5
-"-	-"-	-"-	457–478	I3,68	I7,30
-"-	-"-	-"-	479–495	5,97	7,55
-"-	-"-	-"-	570–6I0	6,492	8,207
-"-	Диаллиловый эфир янтарной кислоты	I,4I2	436–455	I3,74	I7,I8
-"-	-"-	-"-	458–477	I2,06	I5,08
-"-	-"-	-"-	478–492	5,43	6,79
-"-	-"-	-"-	568–6I0	7,52	9,40
-"-	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	434–455	I9,60	24,62
-"-	-"-	-"-	458–478	I2,7I	I5,96
	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	479–500	4,87	6,II

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
$Pr(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	570–6I0	4,5I	5,66
-"-	Бутиловый эфир муравьиной кислоты	I,395	430–460	II,20	I3,89
-"-	Бутиловый эфир масляной кислоты	I,409	430–460	I6,39	20,52
-"-	-"-	-"-	455–478	7,28	9,II
-"-	-"-	-"-	477–490	2,36	2,95
-"-	-"-	-"-	572–6I0	3,89	4,87
-"-	Диизоамиловый эфир янтарной кислоты	I,436	477–492	3,83	4,89
-"-	-"-	-"-	570–606	4,56	5,82
-"-	-"-	-"-	433–455	I9,43	24,82
-"-	-"-	-"-	458–477	9,08	II,60
-"-	Изоамиловый эфир масляной кислоты	I,4I5	570–620	7,63	9,59
-"-	-"-	-"-	478–495	5,96	7,50
-"-	Метиловый эфир изомасляной кислоты	I,38	570–620	5,26	6,48
-"-	-"-	-"-	430–455	I6,93	20,83
-"-	-"-	-"-	456–477	8,73	I0,74
-"-	-"-	-"-	478–489	3,60	4,43
-"-	Изобутиловый эфир пропионовой кислоты	I,397	430–455	I5,43	I9,I7
-"-	-"-	-"-	455–477	6,83	8,48
-"-	-"-	-"-	477–490	29,89	37,I3
-"-	-"-	-"-	570–600	3,54	4,40
$Nd(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Пропиловый эфир муравьиной кислоты	I,385	495–54I	6,0I	7,38
-"-	-"-	-"-	550–608	7,02	8,6I4
-"-	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	5I6–536	7,57	9.46
-"-	-"-	-"-	560–600	I9,65	24,56

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
$Nd(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	720-774	I3,76	I7,2I
-"-	-"-	-"-	776-825	II,32	I4,I5
-"-	-"-	-"-	850-905	4,I7	5,2I
-"-	Метиловый эфир уксусной кислоты	I,420	495-54I	5,08	6,42
-"-	-"-	560-600	560-600	4,72	5,96
-"-	-"-	-"-	720-774	I0,60	I2,76
-"-	Бутиловый эфир муравьиной кислоты	I,395	495-54I	7,34	9,II
-"-	-"-	-"-	550-608	I0,I7	I2,62
-"-	Изопропиловый эфир уксусной кислоты	I,383	500-536	I0,32	I2,72
-"-	-"-	-"-	560-600	I6,79	20,65
-"-	-"-	-"-	720-774	I2,05	I4,82
-"-	-"-	-"-	850-905	3,3I	4,07
-"-	-"-	-"-	776-825	I0,86	I3,36
-"-	Этилацетоуксусный эфир	I,423	492-537	I7,36	2I,94
-"-	-"-	-"-	560-6I0	I9,54	24,7
-"-	-"-	-"-	724-768	I2,63	I5,97
-"-	-"-	-"-	774-835	II,72	I4,82
-"-	-"-	-"-	850-905	4,0I	5,07
-"-	Муравьиный эфир орто	I,453	496-540	I0,I6	I3,I3
-"-	-"-	-"-	560-600	I9,23	24,9
-"-	-"-	-"-	720-766	9,I6	II,84
-"-	-"-	-"-	776-840	9,09	II,74
-"-	-"-	-"-	850-900	2,99	3,86
-"-	Диаллиловый эфир янтарной кислоты	I,4I2	500-535	I3,I3	I644I
-"-	-"-	-"-	562-600	I8,20	22,75
-"-	-"-	-"-	724-766	II,74	I4,68

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

1	2	3	4	5	6
$Nd(C_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$	Диаллиловый эфир янтарной кислоты	I,4I2	776–840	2,38	2,97
-"-	-"-	-"-	850–9I5	3,97	4,96
	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	495–535	9,89	I2,43
-"-	-"-	-"-	568–600	I2,24	I5,38
-"-	-"-	-"-	720–760	9,97	I2,53
-"-	-"-	-"-	780–830	8,II	I0,I9
-"-	-"-	-"-	830–900	2,79	3,50
-"-	Метиловый эфир изомасляной кислоты	I,383	497–535	I2,II	I4,9
-"-	-"-	-"-	560–600	I5,97	I9,65
-"-	-"-	-"-	720–760	960	II,8I
-"-	-"-	-"-	780–830	9,I2	II,22
-"-	-"-	-"-	850–900	2,30	2,83
-"-	Диизоамиловый эфир янтарной кислоты	I,436	500–530	7,7I	9,85
-"-	-"-	-"-	560–600	I2,65	I6,76
-"-	-"-	-"-	726–764	8,95	II,43
-"-	-"-	-"-	780–820	8,5I	I0,87
-"-	Изоамиловый эфир масляной кислоты	-"-	500–540	I3,09	I6,47
-"-	-"-	-"-	566–598	I5,66	I9,70
-"-	-"-	-"-	720–766	9,9I	I2,46
-"-	-"-	-"-	778–820	9,04	II,37
-"-	Бутиловый эфир масляной кислоты	I,409	500–535	8,72	I0,9I
-"-	-"-	-"-	562–594	I4,92	I8,67
-"-	-"-	-"-	720–770	I0,0I	I2,53
-"-	-"-	-"-	780–820	I4,I6	I7,72
-"-	Изобутиловый эфир пропионовой кислоты	I,397	495–540	9,64	II,98

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
	Изобутиловый эфир пропионовой кислоты	I,397	566-600	I3,29	I6,5I
-"-	-"-	-"-	726-766	8,43	I0,47
-"-	-"-	-"-	776-825	8,23	I0,22
$Sm(CH_3COO)_3 \cdot 9H_2O$	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	387-4II	9,I6	II,45
-"-	Метиловый эфир уксусной кислоты	-"-	382-4II	7,40	9,34
-"-	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	385-4II	6,35	7,97
-"-	-"-	-"-	457-470	I,5I	I,89
-"-	-"-	-"-	47I-494	2,39	3,0I
-"-	Изобутиловый эфир пропионовой кислоты	I,397	368-380	3,0I	3,74
-"-	-"-	-"-	388-4II	6,83	8,49
-"-	-"-	-"-	470-49I	2,72	3,38
-"-	Муравьиный эфир орто	I,453	390-4II	I2,67	I6,37
-"-	Метиловый эфир изомасляной кислоты	I,383	385-4II	0,946	I,I6
-"-	-"-	-"-	470-495	2,6I	3,2I
-"-	Изоамиловый эфир масляной кислоты	I,4I5	370-382	4,02	5,06
-"-	-"-	-"-	386-4II	6,62	8,33
-"-	-"-	-"-	472-495	2,30	2,89
-"-	Бутиловый эфир масляной кислоты	I,409	382-4II	9,42	II,79
-"-	Изопропиловый эфир уксусной кислоты	I,383	387-4II	8,2I	I0,I
$Dy(CH_3COO)_3 \cdot 9H_2O$	Пропиловый эфир муравьиной кислоты	I,385	796-825	I,22	I,49
-"-	-"-	-"-	360-370	5,I9	6,37
-"-	-"-	-"-	885-935	I,96	2,40
-"-	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	360-370	7,57	9,46

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
$Dy(CCl_3COO)_3 \cdot 9H_2O$	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	344-356	I2,26	I5,33
-"-	-"-	-"-	790-825	2,40	3,00
-"-	-"-	-"-	885-935	4,I3	5,I6
	Метиловый эфир уксусной кислоты	I,420	340-358	I0,56	I3,33
-"-	-"-	-"-	360-370	6,I3	7,74
-"-	-"-	-"-	885-935	2,86	3,6I
-"-	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	790-825	I,38	I,74
-"-	-"-	-"-	870-950	3,23	4,06
-"-	Изобутиловый эфир пропионовой кислоты	I,397	790-820	I,62	2,0I
-"-	-"-	-"-	885-940	3,25	4,04
-"-	Метиловый эфир изомасляной кислоты	I,383	344-360	I2,2I	I5,02
-"-	-"-	-"-	36I-375	7,67	9,44
-"-	-"-	-"-	790-840	I,84	2,26
-"-	-"-	-"-	890-950	3,I4	3,86
-"-	Изоамиловый эфир масляной кислоты	I,4I5	330-340	8,56	I0,77
-"-	-"-	-"-	340-358	I4,I0	I7,74
-"-	-"-	-"-	790-825	I5,82	I9,90
-"-	-"-	-"-	885-945	3,27	4,I7
-"-	Бутиловый эфир масляной кислоты	I,409	343-357	I3,I8	I6,50
-"-	-"-	-"-	800-830	I,44	I,806
-"-	-"-	-"-	890-945	3,I6	3,96
-"-	Диизоамиловый эфир янтарной кислоты	I,436	796-830	I,46	I,87
-"-	-"-	-"-	890-945	2,59	3,29
-"-	Бутиловый эфир муравьиной кислоты	I,395	360-370	6,6I	8,2I

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
$Dy(CCl_4)_3 \cdot 9H_2O$	Бутиловый эфир муравьиной кислоты	I,395	796-825	I,40	I,74
-"-	-"-	-"-	885-935	2,68	3,32
-"-	Изопропиловый эфир уксусной кислоты	I,383	360-370	6,95	8,55
-"-	-"-	-"-	344-356	I0,7	I3,I6
-"-	Изопропиловый эфир уксусной кислоты	I,383	790-825	I,92	2,36
-"-	-"-	-"-	885-935	2,87	3,53
-"-	Диаллиловый эфир янтарной кислоты	I,4I2	790-835	2,40	3,00
-"-	-"-	-"-	885-935	3,95	4,93
-"-	Этилацетоуксусный эфир.	I,423	790-826	I,68	2,I3
-"-	Муравьиный эфир орто	I,453	790-825	I,74	2,24
$Ho(CCl_4)_3 \cdot 9H_2O$	Метиловый эфир уксусной кислоты	I,420	440-46I	I0,78	I3,6I
-"-	-"-	-"-	4I0-425	5,67	7,I5
-"-	-"-	-"-	355-367	8,69	I0,97
-"-	Бутиловый эфир уксусной кислоты	I,405	-"-	II,08	I3,85
-"-	-"-	-"-	4I0-425	7,44	9,3I
-"-	-"-	-"-	440-46I	I3,60	I7,00
-"-	-"-	-"-	48I-495	3,84	4,80
-"-	-"-	-"-	530-550	7,67	9,59
-"-	Пропиловый эфир муравьиной кислоты	I,385	530-554	3,94	4,83
-"-	-"-	-"-	438-468	6,58	8,07
-"-	Метиловый эфир изомасляной кислоты	I,383	4I0-425	7,69	9,46
-"-	-"-	-"-	440-462	I4,67	I8,05

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
$H_3(CO)_4Mn$	Метиловый эфир изомасляной кислоты	I,383	530-554	7,40	9,I0
-"-	-"-	-"-	630-670	4,93	6,06
-"-	Бутиловый эфир масляной кислоты	I,409	355-367	II,75	I4,7I
-"-	-"-	-"-	4I3-425	5,85	7,3I
-"-	-"-	-"-	443-462	I2,86	I6,I0
-"-	-"-	-"-	530-550	6,62	8,28
-"-	Изоамиловый эфир масляной кислоты	I,4I5	355-370	I0,46	I3,I5
-"-	-"-	-"-	4I0-425	5,I4	6,46
-"-	-"-	-"-	440-460	I0,65	I3,40
-"-	-"-	-"-	530-550	5,90	7,42
-"-	Изобутиловый эфир пропионовой кислоты	I,397	4I0-426	7,08	8,80
-"-	-"-	-"-	443-462	4,II	5,I0
-"-	-"-	-"-	482-495	3,I3	3,89
-"-	-"-	-"-	530-550	6,65	8,26
-"-	-"-	-"-	632-662	4,34	5,39
-"-	Аллиловый эфир пропионовой кислоты	I,4I4	4I2-425	7,II	8,93
-"-	-"-	-"-	442-464	I2,42	I5,60
-"-	-"-	-"-	48I-495	3,I8	4,00
-"-	-"-	-"-	530-550	6,98	8,77
-"-	-"-	-"-	634-662	3,66	4,60
-"-	Изопропиловый эфир уксусной кислоты	I,383	355-367	I0,I7	I2,5I
-"-	-"-	-"-	4I0-425	6,55	8,06
-"-	-"-	-"-	440-46I	I2,57	I5,46
-"-	-"-	-"-	48I-495	3,23	3,97

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

I	2	3	4	5	6
$Ho(TTA)_3 \cdot 2H_2O$	Изопропиловый эфир уксусной кислоты	I,383	530–550	6,68	8,22
–"–	Диаллиловый эфир янтарной кислоты	I,4I2	630–668	7,I0	8,88
–"–	Диизоамиловый эфир янтарной кислоты	I,436	440–462	I7,85	22,8
–"–	–"–	–"–	48I–497	4,9I	6,27
–"–	–"–	–"–	530–552	8,I2	I0,37
–"–	Бутиловый эфир муравьиной кислоты	I,395	438–468	6,96	8,63
–"–	–"–	–"–	530–554	4,I6	5,I6
–"–	Этилацетоуксусный эфир	I,423	444–462	I9,7I	24,29
–"–	–"–	–"–	525–560	8,32	I0,5I
–"–	–"–	–"–	636–662	4,03	5,09
–"–	Муравьиный эфир орто	I,453	4I0–427	8,36	I0,80
–"–	–"–	–"–	442–463	I5,I9	I9,63
–"–	–"–	–"–	480–495	2,80	3,6I
–"–	–"–	–"–	525–552	5,43	7,0I
–"–	–"–	–"–	634–662	3,59	4,63

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

дящей в состав эфира.

Из всех эфиров, наименьшее воздействие на 4 f - оболочку оказывают эфиры простейшей муравьиной кислоты. Силы осцилляторов всех р.з. ионов в растворах возрастают при переходе от эфиров муравьиной кислоты к эфирам уксусной, затем пропионовой, и, наконец, масляной кислоты. Например, для полосы эрбия 510-530 ммк получены следующие значения сил осцилляторов (табл.2).

Таблица 2

Силы осцилляторов для бутиловых эфиров различных кислот

Растворитель	$f \cdot 10^5$
Бутиловый эфир муравьиной кислоты	7,13
Бутиловый эфир уксусной кислоты	11,87
Бутиловый эфир пропионовой кислоты	18,30
Бутиловый эфир масляной кислоты	20,20

Следует отметить усиление взаимодействия с р.з.ионами эфиров ортомуравьиной кислоты по сравнению с эфирами обычной "мета" - формы.

Изо-структура кислоты понижает силы осцилляторов р.з.ионов.

Существенно меняются значения сил осцилляторов при замене радикалов в эфирах: с удлинением цепи радикала силы осцилляторов возрастают. Примером могут служить данные табл.3.

Табл.3

Силы осцилляторов эфиров масляной кислоты для полосы 372 - 390 ммк

Растворитель	$f \cdot 10^5$
Метиловый эфир масляной кислоты	19,73
Этиловый эфир масляной кислоты	23,10

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

(Продолжение) Таблица 3

Растворитель	$f \cdot 10^5$
Бутиловый эфир масляной кислоты	26,68
Амиловый эфир масляной кислоты	27,71

Из всех эфиров наибольшее воздействие на $4f$ – оболочку в подавляющем большинстве случаев оказывает этилацетоуксусный эфир. Вероятно, в этом случае происходит более сильное нарушение симметрии поля, что приводит к увеличению вероятности перехода электронов внутри $4f$ – оболочки.

Нами были взяты в качестве растворителей два эфира дикарбоновой янтарной кислоты: диамиловый и диаллиловый. Они выделяются из общего ряда. Взаимодействие ионов р.з.э., особенно Sm^{3+} Dy^{3+}, Ho^{3+}, с этими эфирами так велико, что наблюдается резкое усиление поглощения в коротковолновой области, максимумы сглаживаются, так как кривые поглощения идут гораздо выше всех остальных. Можно предположить, что в дикарбоновых кислотах имеются два комплексообразующих центра, что и приводит к увеличению взаимодействия ионов р.з.э. с этими эфирами.

Наличие двойных связей в эфире дикарбоновой кислоты (и диаллиловый эфир янтарной кислоты) приводит к большему взаимодействию с р.з.ионом в процессе сольватации, чем изоструктура (диизоамиловый эфир).

Полученные значения величин сил осцилляторов указывают на то, что полосы в спектре обязаны своим происхождением дипольным переходам внутри $4f$ – оболочки.

Литература

1. M. Steinberg, J. Shidlovsky, J. Mayer, J. Jhorg Nuel, Chem., 26, № I, 204, 1964.

2. В.В.Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Томск, 2, 1959.

3. Д.И.Рябчиков, Ю.С.Скляренко, М.М.Сенявин. Редкоземельные элементы. М., АН СССР, 1958.

4. Т П.Кравец. Диссертация. М., 1912.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

5. Б.С.Непорент, И.Г.Бахшиев. Оптика и спектроскопия, 5, вып.6, 634, 1958.

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ I,3,5 ТРИНИТРОБЕНЗОЛА С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Г.Л.Рыжова, Л.Г.Салина, Г.М.Булгаков

С помощью ПМР спектров можно изучать взаимодействие между электроноакцепторными и электронодонорными молекулами, выяснять влияние ассоциации растворителя с реагентами на процессы комплексообразования. Выяснение таких закономерностей позволит подойти к более глубокому пониманию влияния растворителей на химические реакции и взаимосвязи строения с реакционной способностью органических молекул. Изучению межмолекулярного взаимодействия полинитросоединений ароматического ряда с различными донорами методом ПМР посвящены работы многих авторов [I-3] . В данном исследовании изучалось межмолекулярное взаимодействие I,3,5 тринитробензола и I,4 динитробензола с галоиданилинами в ацетоне, определены константы ассоциации. Взаимодействие этого типа отнесено к образованию комплексов переноса заряда. Изучена ассоциация галоиданилинов полинитросоединений с ацетоном методом ПМР и ИК спектроскопии, а также выяснялось влияние природы и положения галогена в галоиданилинах на процессы комплексообразования с полинитросоединениями.

Эксперимент

Измерения ПМР спектров проводилось на приборе JNH - 4I00 с рабочей частотой I00 Мгц при температуре 33 ± I°С. Точность измерения ± I гц, внутренний эталон ГМДС. Для изучения ассоциации полинитросоединений и галоиданилинов с ацетоном в качестве растворителей применялись CCl_4 и H - гексан, концентрация полинитросоединений и галоиданилинов оставалась постоянной и равной 0,05 моль/л и 0,2 моль/л, соответственно, а концентрация ацетона изменялась в пределах от 0,2 моль/л до 6 моль/л.

Константы ассоциации галоиданилинов с ацетоном приведены в табл.I_ ИК спектры галоиданилинов с ацетоном в CCl_4 сняты на

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Константы ассоциации галоиданилинов с ацетоном

Галоиданилины	Kасс л/моль	Δ_o ш
о-хлоранилин	0,II	I30
о-броманилин	0,I0	I33
о-йоданилин	0,09	I35
п-хлоранилин	0,I3	I25
п-броманилин	0,I2	I28
п-йоданилин	0,II	I3I
2,4,6 -трихлоранилин	0,09	I34

Таблица 2

$\nu_{sim}NH_2$, $\nu_{asim}NH_2$ галоиданилинов в растворе CCl_4 с ацетоном

Галоиданилины	$\nu_{asim}NH_2$ галоиданилина без ацетона в CCl_4	$\nu_{asim}NH_2$ в CCl_4 с ацетоном	$\nu_{sim}NH_2$ в CCl_4 без ацетона	$\nu_{sim}NH_2$ с ацетоном в CCl_4
-о-хлоранилин	3493 $см^{-I}$	3485 $см^{-I}$	3398 $см^{-I}$	3372 $см^{-I}$
о-броманилин	3490 $см^{-I}$	3472 $см^{-I}$	3396 $см^{-I}$	3370 $см^{-I}$
о-йоданилин	3483 $см^{-I}$	3466 $см^{-I}$	3386 $см^{-I}$	3361 $см^{-I}$
п-хлоранилин	3481 $см^{-I}$	3467 $см^{-I}$	3395 $см^{-I}$	3369 $см^{-I}$
п-броманилин	3485 $см^{-I}$	3462 $см^{-I}$	3399 $см^{-I}$	3371 $см^{-I}$
п-йоданилин	3487 $см^{-I}$	3465 $см^{-I}$	3398 $см^{-I}$	3372 $см^{-I}$

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

приборе UR-20. Результаты исследования ИК спектров галоиданилинов с ацетоном представлены в табл.2. Для определения констант комплексообразования галоиданилинов с полинитросоединениями в ацетоне был использован метод ПМР и расчет констант ассоциаций проводился по уравнению Фостера [4] . Константы комплексообразования галоиданилинов с полинитросоединениями определялись как по сдвигу протонов бензольного кольца полинитросоединения при изменении концентраций галоиданилина, так и по сдвигу протонов аминогруппы при варьировании концентрации полинитросоединения. Результаты определения констант комплексообразования галоиданилинов с полинитросоединениями в ацетоне представлены в табл.3 и 4.

Таблица 3

Константы ассоциации молекулярных соединений I,3,5 ТНБ и I,4 ДНБ с галоиданилинами в ацетоне при температуре 33°С

Доноры	К л/моль с I,3,5 ТНБ	Δ, гц	К л/моль с I,4 ДНБ	Δ, гц
О - хлоранилин	0,20±0,0I	7I	0,I5±0,0I	I07
О - броманилин	0,I7±0,0I	67	0,I3±0,0I	I02
О - йоданилин	0,I4±0,0I	63	0,I0±0,0I	95
П - хлоранилин	0,22±0,0I	73	0,I7±0,0I	II0
П - броманилин	0,20±0,0I	70	0,I6±0,0I	I06
П - йоданилин	0,I8±0,0I	65	0,I4±0,0I	99
М - хлоранилин	0,25±0,0I	76	0,20±0,0I	I20
М - броманилин	0,28±0,0I	83	0,22±0,0I	I25
2,4,6 - трихлоранилин	0,I6±0,0I	65		

Таблица 4

Константы ассоциации молекулярных соединений галоиданилинов С I,35 ТНБ в ацетоне при температуре 33°С, измеренные по изменению хим.сдвига NH_2 группы

	К (л/моль)	Δ, (гц)
п-хлоранилин	0,23±0,0I	5I
п-бромманилин	0,20±0,0I	48
п-Йоданилин	0,I8±0,0I	45
2,4,6 трихор-анилин	0,I4±0,0I	43

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Обсуждение результатов. При взаимодействии I,3,5 тринитробензола (ТНБ) и I,4 динитробензола (ДНБ) с галоиданилинами в ацетоне кроме комплексообразования полинитросоединений с галоиданилинами возможно образование ассоциатов галоиданилинов и полинитросоединений с ацетоном. Установлено, что протоны полинитросоединений не меняют своего положения при изменении концентрации ацетона в CCl_4. Другая картина наблюдается при изучении галоиданилинов с ацетоном в н-гексане и CCl_4. На основании изучения ПМР и ИК спектров галоиданилинов с ацетоном в CCl_4 и гексане установлено образование ассоциатов галоиданилинов с ацетоном. В ПМР спектрах наблюдаются сдвиги протонов NH_2 группы в слабое поле, протоны бензольного кольца остаются неизменными. В ИК спектрах наблюдается смещение валентных колебаний NH_2 группы галоиданилинов при взаимодействии с ацетоном в CCl_4 в область низких частот. Из спектров ПМР были рассчитаны константы ассоциации галоиданилинов с ацетоном в гексане.

Таким образом, галоиданилины образуют ассоциаты по водородной связи, в которой участвуют протоны аминогруппы галоиданилина и кислород карбональной группы ацетона. В литературе имеются данные, указывающие на то, что протоны аминогрупп аминов могут образовывать водородные связи с различными протоноакцепторами [5].

При исследовании взаимодействия I,3,5 ТНБ и I,4 ДНБ с галоиданилинами в ацетоне наблюдаются следующие изменения в спектрах ПМР. Сигналы эквивалентных протонов I,3,5 ТНБ и I,4 ДНБ сдвигаются в сильное поле в зависимости от изменения концентрации галоиданилина, при этом наблюдается усредненный сигнал протонов полинитросоединений из-за быстрого обмена в свободном и закомплексованном состоянии. Такое изменение в ПМР спектрах было использовано для расчета константы комплексообразования полинитросоединения с галоиданилинами в ацетоне. Линейная зависимость химических сдвигов протонов полинитросоединений от концентрации галоиданилина указывает на то, что в изученных системах имеет место образование комплексов состава I:I. между полинитросоединениями и галоиданилинами. Также была получена линейная зависимость химических сдвигов протонов аминогруппы от изменения концентрации полинитросоединения в ацетоне.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Анализируя изменения хим.сдвигов протонов и значений констант ассоциаций галоиданилинов с ацетоном и полинитросоединений с галоиданилинами, мы пришли к выводу, что взаимодействие полинитросоединений с галоиданилинами является более предпочтительным процессом, чем ассоциация галоиданилинов с ацетоном в трехкомпонентной системе: полинитросоединение- галоиданилин-ацетон. На основании изучения ПМР спектров и определения констант комплексообразования полинитросоединений с галоиданилинами в ацетоне выяснено влияние природы и положение галогена в галоиданилинах на процессы комплексообразования. Как видно из результатов, представленных в табл.3 и 4, константы комплексообразования уменьшаются при переходе от хлоранилина к бром- и йоданилинам, а также в ряду изомеров умегьшение от м- , к п-, и о- изомерам. Наименьшая донорная активность о - изомеров объясняется уменьшением электронной плотности на NH_2 группе вследствие отрицательного индуктивного эффекта галогенов и наличия внутримолекулярной водородной связи, прочность которой изменяется в ряду галоиданилинов следующим образом: $J > Bz > Cl$ [6] , поэтому константы комплексообразования полинитросоединений с галоиданилинами возрастают в ряду о-изомеров в следующем порядке: $Cl > Bz > J$. Галоген, находящийся в пара положении по отношению к NH_2 группе снижает донорную активность вследствие прямого полярного сопряжения аминогруппы с галогеном, отсутствующего у м-изомеров. Значительно уменьшается донорная способность галоиданилинов с накоплением галогенов в бензольном кольце. Такое влияние природы галогена на донорную способность NH_2 группы в галоиданилинах можно объяснить уменьшением $+\mathcal{M}$ эффекта в ряду $F > Cl > Bz > J$. Большие значения констант комплексообразования I,3,5 ТНБ с галоиданилинами по сравнению с I,4 ДНБ находятся в соответствии с акцепторной активностью этих соединений, которая определяется величиной электронного сродства.

Литература

1. R Foster, Jchem Soc, B, 1283 (1971)
2. R Foster, C A Fyfe, Trans, Farad Soc, 61, 1626 (1965)
3. R. Foster, D.R. Twiselton, Rec trav chim, 89, 1020 (1970)
4. R. Foster, Advances in NMR spectroscop, 4, 1-90 (1969)
5. J.H. Lady H.B. Whetsel, J Phys chem, 71, 1421 (1967)
6. R Wasylishem T. Schaefer, Canad J. chem, 48, 1283 (1970)

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

О СИНТЕЗЕ ТИОСТАННАТОВ ТЕРБИЯ И ЭРБИЯ

В.П.Гуськова, В.В.Серебренников

Синтезированы тиостаннаты тербия и эрбия сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах сульфидов РЗЭ и дисульфида олова. Исходные сульфиды тербия и эрбия получены сульфидированием соответствующих окислов продуктами разложения роданида аммония при 900–1000°С (Tb_2S_3 – темно-коричневого и Er_2S_3 – желтого цвета). Дисульфид олова был получен из элементов по [1].

Для изучения характера взаимодействия и выбора оптимального режима синтеза были сняты дериватограммы на дериватографе системы Ф.Паулик, Э.Паулик, Л.Эрдей Ln_2S_3, SnS и S и SnS_2 и полученного Ln_2SnS_5 (Ln – Tb и Er). Интерпретация полученных тепловых эффектов на этих дериватограммах (рис.1б), а также анализ продуктов взаимодействия Tb_2S_3, SnS и S позволили установить, что образование тройных соединений типа Ln_2SnS_5 носит стадийный характер, т.е. сначала при 520°С образуется SnS_2, после чего в результате взаимодействия SnS_2 и Ln_2S_3 при 720°С образуется тройное соединение Ln_2SnS_5. Температура синтеза одинакова для тиостаннатов тербия и эрбия и соответствует температуре возгонки дисульфида олова (2). Эндоэффект при 820°С относится к обратимому полиморфному превращению, при охлаждении этот эффект также проявляется.

На рис.1а приведены штрихрентгенограммы отожженных при 720°С в течение 30 часов образцов Ln_2SnS_5, построенные по дифрактограммам, которые сняты на установке УРС-50 ИМ на медном излучении с никелевым фильтром. Из этого рисунка видно, что штрихрентгенограмма 2 отличается от штрихрентгенограммы 1 и 3. Полученное вещество хорошо кристаллизуется в виде длинных игольчатых кристаллов коричневого цвета. Тиостаннаты тербия и эрбия устойчивы на воздухе.

Выводы

Исследованы условия синтеза и получены при 720–740°С тиостаннаты тербия и эрбия состава Tb_2SnS_5 и Er_2SnS_5.

Литература

1. М.И.Караханова, А.С.Пашинкин, А.В.Новоселова. Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 2, 991 (1966).

2. Д.Н.Клушин, О.В.Надинская. Сульфидирование олова. М., "Металлургия", 1966.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

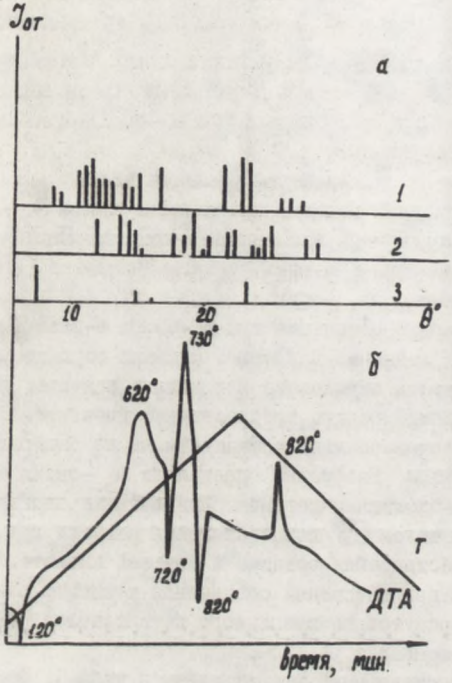


Рис.I. а) штрихрентгенограммы исходных сульфидов Tb_2S_3, SnS_2 (I,3) и полученного Tb_2SnS_5 (2); б) дериватограмма синтеза Tb_2SnS_5 из Tb_2S_3, SnS и S.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ТРИ -N- ОКСИД О-ОКСИХИНОЛИНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников

Ранее мы сообщали [1] об условиях синтеза и некоторых свойствах моно-нитратов ди-N-оксид о-оксихинолинатов редкоземельных ионов. В настоящее время описаны три-N-оксид орто-оксихинолинаты редкоземельных ионов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза взяты N - оксид о-оксихинолина, полученный окислением о-оксихинолина 30% - ным раствором перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте [2] и нитраты редкоземельных элементов, полученных из оксидов.

Выяснение условий осаждения три-N-оксид о-оксихинолинатов проводили по соли лантана. Для этого сливали горячие растворы N - оксида и нитрата перхлората или иодида лантана, добавляли аммиак и pH, выделяли осадки при различном значении. Все они желтого цвета. Состав осадков устанавливали по содержанию иона лантана азота и воды. Выборочно определяли N -оксид о-оксихинолинат-ион бромид-броматным методом. Ион лантана определяли весовым оксалатным методом [3] после сжигания навески при температуре 800-900°С и растворения остатка в азотной кислоте. Азот - по методу Кьельдаля при окислении соединения концентрированной серной кислотой в присутствии смешанного катализатора [4] . Воду - нагреванием при температуре 110-120°С.

Результаты исследований представлены в табл.1. Они показывают, что при значениях pH около 5 образуются соединения, отвечающие составу $La(C_9H_6NO_2)_3 \cdot 2H_2O$, а в пределах pH 6,65-7,15 - соединения состава $La(C_9H_6NO_2)_2 \cdot NO_3 \cdot 2H_2O$

В аналогичных условиях были получены соли типа $Ln(C_9H_6NO_2)_3 \cdot 2H_2O$ для Y, Nd, Gd, Dy, Er и установлено в них содержание редкоземельного иона, азота и воды. Результаты анализа выделенных соединений представлены в табл.2.

Инфракрасные спектры сняты на спектрометре UR -10 в области частот 4000-400 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с бромистым калием. На рисунке приведены ИК-спектры N -оксила о-оксихинолина и три-N-оксид-о-оксихинолината диспрозия.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

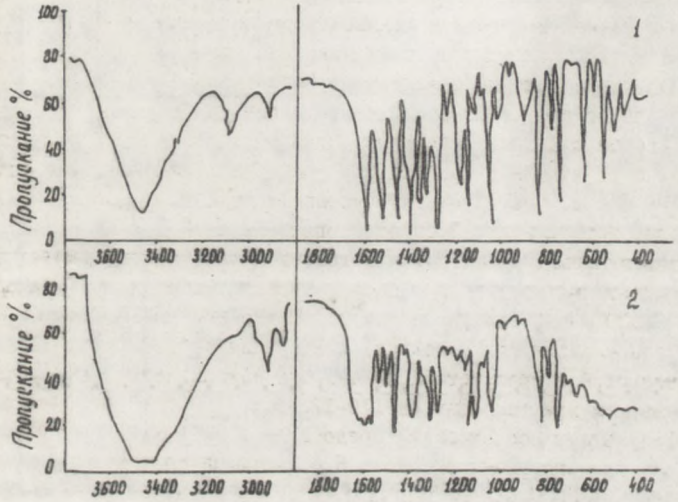


Рис. ИК-спектры: I - N -оксид о - оксихинолина
2 - три- N -оксид о - оксихинолинат диспрозия

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таблица I

Состав осадков, выделенных при различных значениях pH[x)]

pH	Найдено, %				Формула соединения	Вычислено, %			
	La	N	-оксидо-оксихинолин ион, %	H_2O %		La	N	-оксидо-оксихинолин ион, %	H_2O
5,10	21,28	6,70	73	5,29	$La(C_9H_6NO)_3 \cdot 2H_2O$	21,22	6,41	73,01	5,77
5,91	23,49	6,11	68	6,20	смесь	-	-	-	-
6,65	24,50	7,57	58,36	6,71	$La(C_9H_6NO)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	24,95	7,54	57,45	6,46
7,35	24,81	58,65	6,15						
7,54	24,85	57,81	6,90						

x) Данные только для соединений, выделенных из растворов нитрата лантана

Таблица 2

Результаты анализа

Соединения элемента	pH осаждения	Ln, %		N, %		H_2O, %	
		Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
	4,80	14,71	15,5	6,94	7,21	5,96	5,80
	4,91	21,22	21,28	6,41	6,84	5,77	5,34
	4,60	21,82	21,68	6,36	6,09	5,45	5,68
	4,75	23,37	22,89	6,24	6,69	5,35	5,41
	4,80	23,93	23,45	6,19	6,00	5,31	5,79
	5,75	24,48	24,11	6,15	6,48	5,27	4,97

Таблица 3

Свойства

Соединение элемента	Y	La	Nd	Gd	Dy	Er
Растворимость, моль/л $\cdot 10^3$	0,86	1,80	1,98	1,36	1,48	1,51
Относительная плотность	1,471	1,310	1,345	1,444	1,440	1,442
Показатель преломления	-	1,531	1,531	1,531	1,531	1,507

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Растворимость соединений в воде при температуре 20°С определяли по содержанию редкоземельного иона, относительную плотность определяли пикнометрически в толуоле при 20°С.

Показатели преломления измеряли с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и стандартного набора иммерсионных жидкостей по [5] .

Данные по растворимости, плотности и показатели преломления приведены в табл.3.

Обсуждение результатов

Настоящие исследования доказывают, что из горячих водных растворов N -оксид о-оксихинолина и растворимых солей редкоземельных элементов при значениях pH около 5 образуются соединения состава $Ln(C_9HNO_2)_3 \cdot 2H_2O$, тогда как при более высоких значениях pH - ранее описываемые соединения состава $Ln(C_9H_6NO_2)_2 NO_3 \cdot 2H_2O$[I] .

Комплексы содержат кристаллизационную воду, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах солей полосы поглощения I640 $см^{-I}$ (деформационные колебания О-Н) и 3600-3I00 (валентные колебания О-Н).

Частота валентных колебаний N - оксидной группы чувствительна к электронному взаимодействию и варьируется в пределах I350-I250 см 6 . При сравнении в этой области спектров о-оксихинолина, N -оксида о-оксихинолина [I] и N-оксида хинолина [7] полоса с частотой I3I5 $см^{-I}$ в спектре N - оксида о-оксихинолина может быть отнесена к валентным колебаниям N→O , частота деформационных колебаний N→O обнаруживается в области 920-- 880 $см^{-I}$. В солях N - оксида о-оксихинолина с редкоземельными ионами полоса валентных колебаний N→O смещена в низкочастотную область спектра. Это указывает на снижение кратности связи N→ за счет координирования через атом кислорода.

Частота валентных с колебаний связи С-О в области I200--II00 $см^{-1}$. В этой области в спектрах солей по сравнению с N-оксидом о-оксихинолина наблюдается смещение полос и перераспределение интенсивности, что свидетельствует о комплексообразовании. Растворимость соединений в воде ограничена, относительная плотность по ряду редкоземельных ионов изменяется незначительно, а

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

показатели преломления имеют высокие и близкие значения для всего ряда редкоземельных элементов (исключение составляет N-оксид оксихинолинат иттрия).

Выводы

1. Установлены условия выделения из водных растворов три-N-оксид о-оксихинолинатов редкоземельных ионов состава $Ln(C_9H_6NO_2)_3 \cdot 2H_2O$, где Ln – Y, La, Nd, Gd, Dy, Er

2. Определены их плотности, показатели преломления и растворимость в воде.

3. На основании ИК-спектров установлено, что связь редкоземельного иона с лигандами осуществляется через атом кислорода.

Литература

1. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. Химия и химическая технология. Сборник научных трудов КузПИ, стр.52, 1973г.

2. Ramaia H.K Sinivasan, Proc. Indian Acad. Sci, A55, 6, 360, 1962; РЖ.Химия, 11ж 238, 1963.

3. В.В.Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Изд. Томского университета, 1961.

4. Б.Бобранский. Количественный анализ органических соединений, Госхимиздат, М., 1961.

5. В.В.Татарский. Кристаллооптика и иммерсионный метод. Изд. "Недра", М., 1965.

6. К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд. "Мир", 1965.

7. V Krishnan, C.C Patel, canad. J. chem 44, 8, 972, 1966.

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЛАНТАНА

В.В.Козик, Г.М.Якунина, В.Г.Столярчук, В.В.Серебренников, С.Ш.Шерб, С.В.Лецев

В последние годы возрос интерес к соединениям редкоземельных элементов (РЗЭ), среди которых перспективными в качестве пленок, используемых в электронике, считаются оксиды РЗЭ. Плен-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Рис. 1 Блок-схема экспериментальной установки
1-система очистки, 2-испаритель,
3-термостат, 4- электрическая кварцевая печь, 5- кварцевая печь,
6-термопара, 7- масляный затвор

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ки оксидов редкоземельных элементов получают в основном методом вакуумного напыления (I-3), недостатками которого являются нестабильность состава пленок, возможность загрязнения их материалом испарителя и высокая стоимость оборудования.

Нами были получены пленки оксида лантана методом термического разложения алкоголята. Этот метод исключает все указанные недостатки метода вакуумного напыления и позволяет получать пленки стехиометрического состава при относительно низких температурах (до 800°С) на различных подложках. В качестве исходного соединения для получения пиролитических пленок оксида лантана La_2O_3 был использован изопропилат лантана $La(OC_3H_7)_3$ синтезированный по методике (4). Термическое разложение $La(OC_3H_7)_3$ предварительно растворенного в изопропиловом спирте или бензоле, проводилось в интервале температур 500 - 700°С в токе очищенного аргона на установке (рис.I), где в качестве нагревателя использовалась печь сопротивления.

Пленки La_2O_3 наносились на механически и химически обработанные кремниевые подложки марки КЭФ-0,07 с ориентацией III. Толщина полученных пленок (700 - 4000 Å) контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Электронографический анализ, проведенный на электронографе ЭГ-100А, показал, что пиролитические пленки La_2O_3 имеют аморфную структуру.

При изучении физических и электрофизических свойств пленок La_2O_3 было установлено, что они обладают хорошей адгезией и износоустойчивостью. Для измерения диэлектрических характеристик на кремниевую подложку наносился омический контакт, а на пленку методом вакуумного испарения контакт из алюминия (I мм^2). Измерения проводились на измерителе добротности Е9-4 и Е9-12. Найдено, что пленки, полученные при температуре 680°С, обладают лучшими диэлектрическими параметрами ε = 10-11, $tg\delta$ = = 0,01-0,012 и $E_{пр}$ = 1,5 $\cdot 10^6$ в/см.

У пленок La_2O_3, подвергнутых термообработке на воздухе при температуре 900°С в течение 3-х часов, диэлектрические свойства несколько улучшаются: ε = 11-12,4; $tg\delta$ = 0,007 - - 0,01, $E_{пр} = 2 \cdot 10^6$ в/см.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Литература

I. В.К.Чернобровкин, Ю.Г.Сахаров. Микроэлектроника, т.2, вып.I, 1973.

2. Уилсон, Гуттиереп. Зарубежная радиоэлектроника, № I,86, 1966.

3. А.И.Борисенко, В.В.Новиков и др. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. Изд-во "Наука". Л., 1972.

4. D.C. Bradley, M.M. Faktor, Chem. and Ind., 1332, 1958.

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,4 ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛА С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Г.Л.Рыжова, А.Г.Салина, Г.М.Булгаков

Изучение межмолекулярного взаимодействия галоиднитросоединений с ароматическими аминами и определение констант комплексообразования в этих системах имеет большое значение для выяснения роли промежуточных соединений в реакциях нуклеофильного замещения. В настоящее время известно, что в реакциях нуклеофильного замещения галоиднитросоединений с аминами ароматического ряда образуются донорно-акцепторные комплексы π - типа. Метод ПМР спектроскопии дает возможность высказать мнение как о строении образующихся комплексов между полинитросоединениями и аминами ароматического ряда, так и определить константы комплексообразования по изменению хим.сдвигов как эквивалентных, так и неэквивалентных протонов в полинитросоединениях при процессах комплексообразования [I-3] .

В ряде случаев константы комплексообразования, измеренные по изменению хим.сдвигов неэквивалентных протонов, имеют различные значения [4,5] . Это объясняется либо наличием изомерных комплексов состава I:I за счет взаимодействия между реагентами или реагентами и растворителем [6] , либо присутствием тримолекулярных комплексов [7] или определенной ориентацией донорной и акцепторной молекул в комплексе [8] .

В данном исследовании было изучено взаимодействие 2,4 динитрохлорбензола, имеющего три неэквивалентных протона, с галоидданилинами в CCl_4 , дихлорэтане и ацетоне, определены константы

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

комплексообразования в этих растворителях.

Эксперимент

Используемые вещества и растворители тщательно очищались и имели константы, соответствующие литературным данным. Для определения констант комплексообразования концентрация 2,4 динитрохлорбензола бралась постоянной, равная 0,4 моль/л, а концентрация галоиданилинов изменялась в пределах от 0,4 до 6 моль/л. Измерения ПМР спектров проводилось на приборе ЯМН - 4 100 с рабочей частотой 100 мгц при температуре 33±1°С. Точность измерения ±1 гц, внутренний эталон ГМДС.

Обсуждение результатов

При изменении концентрации галоиданилинов протоны H_3, H_5 и H_6 в 2,4 динитрохлорбензоле смещаются в сильное поле неравномерно относительно друг друга. Протон в положении шестом смещается сильнее, чем в положении третьем и пятом. Такое неравномерное смещение неэквивалентных протонов в 2,4 динитрохлорбензоле при взаимодействии с галоиданилинами имеет место во всех изученных нами растворителях: CCl_4, дихлорэтане и ацетоне. Следовательно, различное смещение протонов 2,4 динитрохлорбензола не обусловлено его взаимодействием с растворителем, а является результатом комплексообразования 2,4 динитрохлорбензола с галоиданилинами. Константы комплексообразования 2,4 динитрохлорбензола с галоиданилином рассчитывались по уравнению Фостера [1] по изменению хим. сдвигов неэквивалентных протонов H_3, H_5 и H_6. Линейная зависимость, полученная при изменении хим.сдвигов от концентрации галоиданилинов, означает, что в данном случае имеет место образование комплексов состава 1:1 во всех исследуемых растворителях. Результаты определения констант комплексообразования по всем трем неэквивалентным протонам представлены в табл.1. Эти данные свидетельствуют о том, что значения констант действительно немного различаются в зависимости от положения протона, по которому определена константа. Эти значения констант отличаются в пределах от 0.03 - 0.08 в изученном ряду. Наибольшие отличия констант наблюдаются на протонах H_6 и H_3. Эти различия в значениях констант, определенные на неэквивалентных протонах, и различные смещения хим.сдвигов этих протонов при комплексообразовании мы объясняем разным действием кольцевых токов донорной компоненты на протоны в положении H_6, H_3 и H_5, если строение комплекса представить, как

Константы ассоциации 2,4 динитрохлорбензола с галоиданилинами

Доноры		К асс. л/моль в CCl_4	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ гц	Касс в 1,2 дихлорэтане	Касс в ацетоне
м-, бром-анилин	(H_3)	0,62±0,01	68	0,31±0,01	0,19±0,01
	(H_5)	0,65±0,01	94	0,34±0,01	0,21±0,01
	(H_6)	0,69±0,01	100	0,35±0,01	0,23±0,01
	Кор	0,065±0,01		0,33±0,01	0,21±0,01
м-, хлор-анилин	(H_3)	0,55±0,01	59	0,28±0,01	0,18±0,01
	(H_5)	0,59±0,01	82	0,29±0,01	0,20±0,01
	(H_6)	0,61±0,01	88	0,32±0,01	0,21±0,01
	Кор	0,58±0,01		0,30±0,01	0,20±0,01
с-, хлор анилин	(H_3)	0,40±0,01	47	0,26±0,01	0,17±0,01
	(H_5)	0,44±0,01	70	0,28±0,01	0,19±0,01
	(H_6)	0,53±0,01	74	0,30±0,01	0,20±0,01
	Кор	0,45±0,01		0,23±0,01	0,19±0,01
о-, бром-анилин	(H_3)	0,35±0,02	44	0,23±0,01	0,14±0,01
	(H_5)	0,39±0,01	61	0,25±0,01	0,16±0,01
	(H_6)	0,43±0,01	66	0,026±0,01	0,018±0,01
	Кор	0,39±0,01		0,25±0,01	0,13±0,01

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

это показано на рис.I.

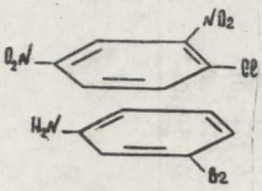


Рис.I. Структура комплекса

Данная структура комплексов с параллельной ориентацией бензольных колец акцепторной и донорных молекул для полинитросоединений ароматического ряда с ароматическими аминами доказана на основании рентгеноструктурных исследований и при изучении их в растворе [9] .

Данная структура комплексов подтверждается также и тем, что протоны NH_2 группы смещаются в сильное поле больше, чем протоны бензольного кольца галоидданилинов в избытке 2,4 динитрохлорбензола.

Незначительные расхождения в значениях констант комплексообразования свидетельствуют о том, что эти изменения хим.сдвигов можно использовать для расчета констант комплексообразования по неэквивалентным протонам. В исследованных нами системах имеет место комплексообразование 2,4 динитрохлорбензола с галоиданилинами по донорно-акцепторному типу с переносом заряда.

Литература

I. R Fostee, Advances in NMR spectroscopy 4, 1-90, (1969)
2. R. Foster, C.A. Fyfe, J. chem Soc, 926, 1966
3. K.K Deb T.C Cole, J. C Bloor. org Magn Reson 2,491 (1970)
4. K. Barnes, V.H.T. Wells, Tetrahedron letter 56, 4935 (1970)
5. M.J. Foreman, R. Foster, J. chem. Soc, B, 886, (1969)
6. M.J. Foreman, R. Foster, D.R Twiselton, chem. comm 1318 (1968)
7. R. Foster D.R Twiselton, Rec. trav chim 89, 325 (1970)
8. C. Shilton, C.H.T. Wells, J. chem Soc, B 1613 (1970)
9. C.C Castro, L.T. Andrews P.M. Keefer, J. Am. chem Soc, 80, 2522 (1958).

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

СЕЛЕНОФОСФАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.В.Ямпольская, В.В.Серебренников

Селенофосфаты лантана, празеодима и неодима были получены при сплавлении селенидов РЗЭ и селенида фосфора в кварцевых вакуумированных до 10^{-3} мм.рт.ст. ампулах. Селенофосфаты церия и самария получены из элементов .

Для выяснения условий синтеза был применен термический анализ. На термограммах нагревания смесей селенидов в соотношении $Ln_2Se_3 : P_2Se_5$ = I : I при температурах 670, 790, 680°С для лантана, празеодима и неодима соответственно наблюдались экзоэффекты, отсутствующие у исходных селенидов и не повторяющиеся при охлаждении и повторном нагреве смесей. Поэтому их можно отнести к взаимодействию между селенидами РЗЭ и селенидом фосфора.

Рентгенограммы продуктов, полученных при указанных температурах, отличны от рентгенограмм исходных селенидов. На рис.I приведены штрихдифрактограммы селенофосфатов РЗЭ и селенидов РЗЭ и фосфора.

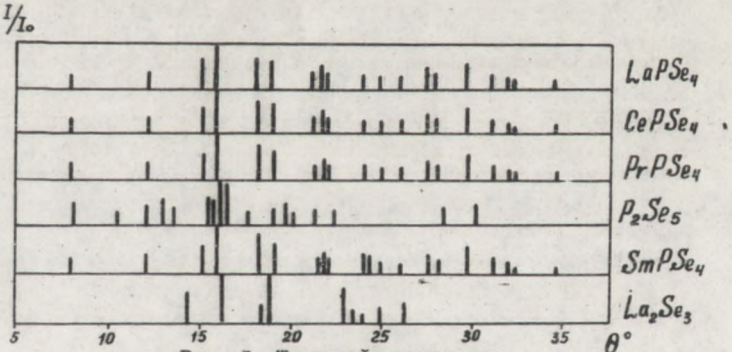


Рис. I. Штрихдифрактограммы.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Взаимодействие РЗЭ с селеном и фосфором протекает сложнее. Данные термического, рентгенофазового и химического анализов позволяют судить о протекании взаимодействия между элементами по стадиям. Так, для самария по данным термического анализа при образовании селенофосфатов происходят процессы: $2P + 5Se \xrightarrow{140-200^{\circ}C} P_2Se_5$;

$2Sm + 3Se \xrightarrow{500^{\circ}C} Sm_2Se_3$; $P_2Se_5 + Sm_2Se_3 \xrightarrow{780^{\circ}C} 2SmPSe_4$.

Полученные из элементов селенофосфаты самария и церия дают рентгенограммы сходные с селенофосфатами лантана, неодима и празеодима, т.е. полученные селенофосфаты изоморфны между собой.

Химический анализ подтверждает образование селенофосфатов состава $LnPSe_4$.

Изучены некоторые свойства селенофосфатов. При нагревании их в вакууме до 1150°С не наблюдаются каких-либо изменений. На воздухе селенофосфаты окисляются, начиная с 300°С. Окончательным продуктом окисления являются фосфаты РЗЭ.

Определена плотность селенофосфатов, измерено удельное сопротивление. Результаты измерений приведены в табл. I.

Таблица I.

Селенофосфаты	г/см^3	при 25°С, ом.см	Селенофосфаты	г/см^3	при 25°С, ом.см
лантана	5,41	10^{10} →	неодима	5,65	
церия	5,47		самария	5,81	→ 10^{11}
празеодима	5,52				

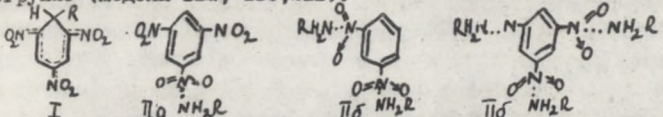
ВЫВОДЫ. I. Установлено, что при взаимодействии РЗЭ, фосфора и селена, а также при взаимодействии селенидов РЗЭ и селенида фосфора образуются соединения состава $LnPSe_4$ – селенофосфаты. 2. Получены селенофосфаты La, Ce, Pr, Nd, Sm. Показана изоструктурность их между собой. 3. Изучена термическая устойчивость соединений, определена плотность, измерено удельное сопротивление.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ I,3,5 - ТРИНИТРОБЕНЗОЛА С БУТИЛАМИНОМ

Л.Н.Котова, Г.Л.Рыжова, Р.Дурдыев

Взаимодействие ароматических нитросоединений с основаниями является объектом многочисленных исследований [1,2] . Предполагаемые структуры включают различные анионы [3] . Ранее нами было показано [4,5] что структура окрашенных комплексов не всегда может согласовываться со структурой мейзенгеймера I, как это принимают большинство исследователей [2,6] , а может быть описана донорно-акцепторной моделью с локальным взаимодействием по нитрогруппе (модели IIа, IIб,2Iв).



I IIа IIб IIб

Мы продолжили изучение донорно-акцепторного взаимодействия и в настоящей работе сообщаем результаты о комплексообразовании ТНБ с бутиламином.

Экспериментальная часть

Техника эксперимента описана нами ранее [7] . Используемые вещества были очищены, как указано в [7] и имели константы , соответствующие литературным данным [8] . Во всех опытах концентрация ТНБ была постоянной и равной 0,I86 $I0^{-3}_{-3}$, концентрация бутиламина менялась в интервале 0,I25 $I0^{-3}$- I,248 I0 м. Реакция изучалась в ацетоне при температуре 33 $\pm$I^{0}C.

Результаты и их обсуждение

Чистый ТНБ в ацетоне дает синглет в области 9,24 м.д. В $_{-3}$ спектре раствора, снятого сразу после прибавления 0,I25 I0 м бутиламина к 0,I86 $I0^{-3}$м. ТНБ в ацетоне, наряду с сигналом свободного ТНБ появляются одиночные сигналы в области 8,42 и 8,34 м.д. С течением времени наблюдается падение интенсивности сигнала 9,24 м.д. и рост для сигналов 8,42 и 8,34 м.д. Дополнительно к этим сигналам, через 29 минут от начала реакции, в спектре появляются одиночный сигнал 8,38 м.д. и триплет в области 5,60 м.д., интенсивности которых также увеличиваются во времени. Повышение концентрации амина (0,249 $I0^{-3}$м).не вызывает изменений в положе-

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

нии возникающих сигналов, как это было отмечено КРЭМПТОНОМ[2] для реакции ТНБ с метиламином в диметилсульфоксиде, а наблюдается изменение интенсивности этих сигналов. В первый момент возникают сигналы 9,24, 8,34 и 8,42 м.д. Со временем интенсивность сигнала 9,24 м.д. уменьшается и через 5 часов этот сигнал исчезает. Сигналы 8,42 и 8,34 м.д. по интенсивности растут, достигают максимального значения, затем медленно начинают падать и через 5 часов не наблюдается сигнал 8,42 м.д., а через 18 часов-сигнал 8,34 м.д. Также как и в предыдущем случае, только значительно быстрее (через 11 минут) появляются сигналы 8,38 и 5,60 м.д., интенсивности которых растут во времени. Через 7 часов от начала реакции возникают триплеты в области 6,05 и 5,02 м.д. При концентрации амина $0,5\ 10^{-3}$м в спектре раствора нет сигнала для свободного ТНБ, а интенсивности сигналов 8,42 и 8,34 м.д. быстро уменьшаются во времени и в ароматической части спектра остается один сигнал 8,38 м.д. В сильном поле остаются триплеты 6,05 и 5,60 м.д. Дальнейшее увеличение концентрации амина приводит к более быстрому перераспределению интенсивностей возникающих сигналов аналогично описанному выше.

Поведение наблюдаемых сигналов удобнее обсуждать в терминах образования комплексов разного стехиометрического состава. Если принять схему ступенчатого комплексообразования (I), тогда на основании этой схемы, имеющихся теоретических расчетов[5] и полученных кинетических кривых, считаем возможным возникающие сигналы отнести к комплексам разного стехиометрического состава с локальным взаимодействием по нитрогруппам следующим образом.

$$A + nA \rightleftharpoons AД_1 + Д \rightleftharpoons AД_2 + Д \rightleftharpoons AД_3 \qquad (I)$$

где: А – акцептор Д – донор, $AД_1$, $AД_2$, $AД_3$ – комплексы состава I:I, I:2 и I:3 соответственно.

Одиночные сигналы 8,42, 8,34 и триплет 5,02 м.д. относим к комплексу состава I:I, причем сигнал 5,02 м.д. к протону находящемуся в п-положении к закомплексованной нитрогруппе. Строение этого комплекса можно представить структурой IIа, где R = $= C_4H_9$.

В соответствии со структурой IIб для комплекса состава I:2 в спектре должны быть два сигнала в сильном поле (для протонов, находящихся в п-положении к закомплексованным нитрогруппам) и один сигнал в ароматической части спектре. Нами было показано

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

[5] , что комплексы состава I:I, I:2 имеют одинаковые химические сдвиги в спектрах ПМР, но разные интегральные интенсивности, поэтому вполне вероятно, что в изученных нами системах "ароматический" протон комплекса состава I:2 может попадать в область поглощения для "ароматического"протона комплекса состава I:I. Поэтому сигналы 8,34, 6,05 и 5,60 м.д. относим к комплексу состава I:2.

На основании наших исследований [5] , где показано, что комплекс состава I:3 имеет один сигнал в ароматической части спектра, сигнал 8,38 м.д. можно отнести к комплексу состава I:3 (структура IIв). Этот комплекс находится в равновесии с комплексом состава I:2, о чем свидетельствует присутствие в спектре сигналов в сильном поле, принадлежащих комплексу состава I:2, которые не исчезают во времени и при прибавлении большого избытка донора.

Литература

I. W. Liptay, N Tamberg. Z. Electrochim., 66,59, (I962)
2. G Briegleb, W Liptay, U.Cantner. Z. Phys. Chem 26,55, (I960)
3. M.C.Crampton, V.Ed, J. Chem Soc (B),23 (I967)
4. K.L. Servis. J. Amer. Chem. Soc 89,I508, (I967)
5. Г.Л.Рыжова, С.С.Кравцова, ЖФХ, 46, 2418, (I972).
6. Г.Л.Рыжова, С.С.Кравцова, Б.Ф.Минаев. Сб."Вопросы химии". вып.8. Труды Томского ун-та, сер.хим.стр.3,II, (I973).
7. R.Foster, R.K.Mackie, Tetrahedron I8,I6I, (I962)
8. Г.Л.Рыжова, Л.Н.Котова, Р.Дурднев. ЖФХ, 47, I577, (I973).
9. Справочник химика тт.I,2. Госхимиздат. I962.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

С О Д Е Р Ж А Н И Е

стр.

I. Л.Л.Кузнецова, В.Н.Петрик, Р.М.Лившиц. Химическая модификация минеральных субстратов полимерами. I-6

2. Г.Л.Рыкова, А.В.Братчиков. О влиянии специфического взаимодействия аминов алифатического ряда на удерживание в газожидкостной хроматографии. 7-I4

3. Г.Л.Рыкова, А.В.Братчиков, О.Н.Лебедева. Изучение специфического взаимодействия алифатических аминов с нитробензолом и нитроциклогексаном. I4-2I

4. С.В.Дозморов, Е.А.Круликовская. Строение и самоассоциация аминосернистых соединений алифатического ряда. 22-29

5. Е.А.Круликовская, Т.Т.Кузнецова, Е.И.Грицаев, Ю.Г.Сликов, С.В.Дозморов. Синтез некоторых аминосернистых соединений алифатического ряда. 29-3I.

6. Г.Л.Рыкова, А.Г.Салина, Г.М.Булгаков. Изучение взаимодействия полинитрофенолов с галоиданилинами методом ИК и ПМР спектроскопии. 3I-38

7. Н.Н.Судакова. Адсорбция кислорода на ванадиевых катализаторах с добавками сульфата цезия. 39-43.

8. И.А.Кировская, В.И.Баврин. Исследование адсорбции CO_2 на монокристаллах арсенида галлия методом ИКС. 44-49

9. И.А.Кировская, В.М.Филимонова, А.В.Юрьева, В.А.Приедитис. Адсорбция водорода, GaCl и их смесей на полярных гранях (3II) A и (3II) B GaCl 49-55

I0. И.А.Кировская, В.М.Филимонова. Исследование адсорбции водорода как компонента процесса эпитаксиального нарастания арсенида галлия. 55-6I

II. Л.П.Шиляева, Н.В.Беккер. Каталитические свойства некоторых кристаллических модификаций окиси галлия в реакции разложения изопропанола. 62-63

I2. Л.Н.Пименова, И.А.Кировская. Масс-спектрометрические исследования взаимодействия CO_2 и H_2 при совместной адсорбции на ZnSe 63-66

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

13. И.А.Кировская, Л.Н.Пименова, В.И.Леонтьева. Об адсорбции газов и их смесей на теллуриде цинка. 66–69
14. О.К.Тихонова, З.И.Отмахова, Л.Л.Егорова, Г.А.Катаев. Применение единых стандартных образцов при анализе галлия, индия, алюминия высокой чистоты. 69–74
15. Г.А.Катаев, Н.Л.Батурина, Н.С.Калачева. Исследование набухания и адгезии пленок на основе полиамидокислоты. 74–77
16. Г.А.Катаев, Н.Л.Батурина, Н.С.Калачева. Изучение физико-механических свойств пленок на основе полиамидокислоты. 77–81
17. Г.М.Мокроусов, Т.Л.Куракина, Я.И.Отман, Г.А.Катаев. Электрохимическое поведение в солянокислых электролитах 81–84
18. Г.А.Катаев, Г.М.Мокроусов, В.Н.Климов. Электрохимическое поведение $CdSnAs_2$ в азотнокислых электродах 84–91
19. Г.А.Катаев, Н.М.Ступина. Расчет скорости растворения арсенида галлия в неводных растворах брома и йода для условий диффузионного и кинетического контроля. 91–95
20. М.А.Киселева, О.В.Чащина, Г.Н.Гаврилова. Равновесие обмена ионов щелочных металлов на макропористом сорбенте КУ-2х 12П в концентрированных растворах хлоридов. 95–98
21. Л.Н.Сысоева, В.А.Батенков, Г.А.Катаев. Электроосаждение металлов на n – арсенид галлия. 99–103
22. Э.А.Захарова, Г.А.Катаев, Л.А.Игнатьева, В.Е.Морозова. Исследование процесса диффузии металлов в медной и медноцинковой амальгамах методом АПН. 103–109
23. Т.М.Школьникова, В.В.Серебренников, А.П.Баянов, В.И.Беккер. Взаимодействие металлического самария с его трихлоридом в расплаве эквимолярной смеси хлоридов калия и лития. 109–114
24. Р.А.Бескровная, В.В.Серебренников, М.И.Жданов. Получение селенида самария из карбоната. 114–115

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

25. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. Комплексные соединения редкоземельных элементов с *N* – окисью *О* – оксихинолина. II5–II9
26. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. Свойства соединений редкоземельных элементов с *N* – оксидом орто-оксихинолина. I20–I23
27. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. Соединения иодидов редкоземельных элементов с *N* – оксидом орто-оксихинолина. I24–I28
28. М.П.Степанец, В.В.Серебренников, И.Г.Камаева, Л.Л.Веденеева о тиогерманатах редкоземельных элементов иттриевой группы. I29–I33
29. М.П.Степанец, В.В.Серебренников, И.Г.Камаева, Л.Л. Веденеева. Синтез и рентгенографическое исследование тиогерманата эрбия. I33–I37
30. В.П.Гуськова, В.В.Серебренников. О синтезе тиогерманитов празеодима; неодима, самария, гадолиния. I37–I40
31. С.Е.Петрашкевич, В.А.Дегтярь, Л.А.Внучкова, В.В.Серебренников. Термодинамические свойства *Bi – Gd* сплавов. I40–I43
32. С.П.Вдовкина, В.А.Дегтярь, Л.А.Внучкова, В.В.Серебренников. Термодинамические свойства сплавов *Tm – Y* и *Tm – Gd* I43–I45
33. Д.М.Лаптев, Н.М.Кулагин, В.П.Подсевалов, В.В.Серебренников, А.И.Пошевнина, Термическая диссоциация трихлорида европия. I45–I49
34. Л.И.Боброва, Р.И.Славкина, В.В.Серебренников, Н.С.Ермолаева. О влиянии эфиров на электронные уровни редкоземельных ионов. I49–I63
35. Г.Л.Рыжова, А.Г.Салина, Г.М.Булгаков. Изучение межмолекулярного взаимодействия I,3,5 тринитробензола с галоиданилинами методом протонного магнитного резонанса. I63–I67
36. В.П.Гуськова, В.В.Серебренников. О синтезе тиостаннатов тербия и эрбия. I68–I69

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

37. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. Три - *N* - оксид *O* - оксихинолинаты редкоземельных ионов. 170-174

38. В.В.Козик, Г.М.Якунина, В.Г.Столярчук, В.В.Серебренников, С.Ш.Шерб, С.В.Лещев. О некоторых свойствах пиролитических пленок оксида лантана. 174-177

39. Г.Л.Рыжова, А.Г.Салина, Г.М.Булгаков. Изучение молекулярного взаимодействия 2,4 динитрохлорбензола с галоиданилинами методом протонного магнитного резонанса. 177-180

40. В.В.Ямпольская, В.В.Серебренников. Селенофосфаты редкоземельных элементов. 181-182

41. Л.Н.Котова, Г.Л.Рыжова, Р.Дурдыев. О взаимодействии 1,3,5 - тринитробензола с бутиламином. 183-185

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ВОПРОСЫ ХИМИИ
Выпуск 9

Редактор издательства Р.М.БОЖЕНКО

К 3 -08394. Подписано к печати 28 ДЕКАБРЯ 1973 г.
Формат 70x108 1/16; П.Л.11,25; уч.-изд. л.7,5; усл.п.15,75
Заказ 1092. Тираж 350 Цена 75 коп.

Издательство ТГУ. Томск-10, пр.Ленина,36.
Ротапринт ТГУ. Томск, ул.Никитина,17

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

ЗАМЕЧЕННЫЕ ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТ

Стр.	Строка	Напечатано
23	I-я снизу	Г.Н.Мищустина. Вопросы хими издательство ТГУ
34	I6-я сверху	НИ
55	3-я сверху	ЖФХ.XI; IУ; 5, I260, I970
55	5-я сверху	ЖФХ ХПУ, I, I59, I970
56	I2-я сверху	рекатора
II5	I5-я сверху	
II7	6-я сверху	
I70	6-я сверху	времяте
I70	I0-я сверху	оксилением
I73	4-я сверху	полиризационного

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

1-166193

Томский госуниверситет 1878
Научная библиотека 00766314