Труды, том 185

Серия химическая

ВОПРОСЫ ХИМИИ

издательство томского университета 1965

Электронная библиотека (репозиторий) Томского государственного университета

Труды, том 185

Серия химическая

ВОПРОСЫ ХИМИИ.

(сборник статей)

выпуск ии

В сборнике помещены статьи, содержащие результаты собственных эксперимен тальных и теоретических исследований авторов. Большая часть работ содержат материалы по химии редкоземельных элементов, химической кинетике и катализу и органическим комплексным соединениям.

Сборник рассчитан на научных работников, преподавателей вузов и техникумов, студентов старших курсов химических вузов и работников заводских исследовательских лабораторий.

Редактор проф. В. В. Серебренников

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ СОВЕТ

Проф. А. И. Данилов (председатель, ректор университета), профессор В. А. Пегель (зам. председателя), доц. Ю. В. Чистяков (зам. председателя), доц. Р. Н. Щербаков (ученый секретарь), директор издательства М. С. Змазнев, проф. Б. Г. Иогалзен, проф. В. Н. Кессених, проф. П. П. Куфарев, проф. И. М. Разгон, проф. К. В. Савицкий, проф. М. В. Тронов, проф. В. А. Хахлов, проф. А. Р. Ананьев, доц. З. Я. Бояршинова, доц. М. А. Кривов, доц. А. А. Любавин, доц. Г. И. Назаров, ст. научн. сотр. Н. В. Прикладов, проф. В. В. Серебренников, директор научной библиотеки М. Р. Филимонов, доц. В. С. Флеров, секретарь парткома университета Д. В. Коломин.

Труды, том 185

Серия химическая

Б. В. ТРОНОВ, Е. А. КРУЛИКОВСКАЯ, А. Г. СУХОМЛИНОВА, Н. Д. ТАЛАЙ

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛА, ДИФЕНИЛСУЛЬФИДА И ДИФЕНИЛОКСИДА

В продолжении наших исследований по изучению типа реакционной способности серы в ароматических сульфидах [1, 2] было проведено сравнение комплексообразующей способности аминогруппы в ароматических диаминопроизводных дифенила, дифенилсульфида и дифенилоксида. Был выбран такой ряд веществ, в котором бензольные кольца соединены непосредственно или разделены атомами серы и кислорода.

В молекуле бензидина донорные свойства аминогруппы будут выражены наиболее сильно благодаря контравлиянию аминогрупп [3], которое осуществляется через систему сопряженных связей двух бензольных колец дифенила. В молекулах 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилсульфида между бензольными кольцами стоят атомы, находящиеся в одной группе периодической системы. Они имеют одинаковое число неподеленных электронов, которые могут участвовать в сопряжении с л-электронами бензольных колец. Благодаря тому, что сера находится в третьем периоде, ее атом может увеличивать внешний электронный слой, что исключено для кислорода. Поэтому следует ожидать разного проявления влияния атомов серы и кислорода на аминогруппы, расположенные в пара-положении к ним, а также уменьшения донорного характера аминогруппы в 4,4'-диаминопроизводных дифенилсульфида и дифенилоксида вследствие частичного нарушения сопряжения между бензольными кольцами мостиковыми атомами.

Была изучена реакция комплексообразования бензидина, **4,4**'-диаминодифенилсульфида и **4,4**'-диаминодифенилоксида с **2,4**-динитрофенолом и определены константы устойчивости образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

Бензидин и 2,4-динитрофенол были взяты готовыми и очищены многократной перекристаллизацией из бензола, 4,4'-диаминопроизводные дифенилсульфида и дифенилоксида синтезированы.

Приготовление исходных веществ

4,4'-Диаминодифенилсульфид был получен по способу, примененному в [2], и очищен перекристаллизацией из водноспиртового раствора.

4,4°-Динитродифенилоксид получен конденсацией парахлорнитробензола с фенолятом калия при температуре 225—235° [4]. Очищен перекристаллизацией из бензола. 4,4'-Диаминодифенилоксид был получен восстановлением соответствующего динитропроизводного по методике, примененной нами для получения 4,4'-диаминодифенилсульфида.

15 г 4,4'-динитродифенилоксида смешивалось со 150 мл этилового спирта, и к нагретой до слабого кипения смеси прибавлялся раствор

хлористого олова в концентрированной соляной кислоте.

О конце реакции восстановления можно судить по исчезновению осадка динитросоединения (образующийся при реакции дихлоргидрат хорошо растворим). После этого реакционная смесь выдерживалась при слабом кипении еще 40 мин, охлаждалась и к холодному раствору прибавлялся 40% раствор едкого натра до щелочной реакции. Выпавший осадок, содержащий 4,4'-диаминодифенилоксид, перекристаллизовался из спирта. Получены прозрачные кристаллы в виде пластинок с температурой плавления 186—187°.

Изучение комплексообразования между компонентами

Были сняты электронные спектры поглощения растворов исходных компонентов в этиловом спирте (аддитивный спектр) и спектры эквимо-

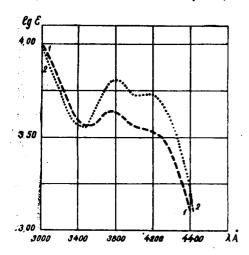


Рис. 1. Электронные спектры поглощения системы 4,4-диаминодифенилсульфид + .2,4-динитрофенол. 1 — аддитивный спектр; 2 — спектр реакционной смеси.

лярной смеси растворов этих веществ (спектр реакционной смеси).

На рис. 1 приведены кривые зависимости оптической плотности от длины волны в области опектра 3000-4500 Å для системы 4,4'-диаминодифенилсульфид +2,4-динитрофенол (кривые 1,2). Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4. Концентрация растворов составляла $5\cdot10^{-3}$ M.

Для комплексов 4,4'-диаминопроизводных дифенила, дифенилсульфида и дифенилоксида с 2,4-динитрофенолом были определены константы устойчивости по методу Ландауэра и Мак-Коинеля [5]. Для определения была составлена серия растворов таким образом, что концентрация одно-

го из компонентов, а именно 2,4-динитрофенола, осгавалась постоянной $(5.10^{-3}\ M)$ и была на порядок меньше, чем концентрация соответствующих аминов $(5.10^{-2}\ M)$. Концентрация аминов была переменной.

Получены следующие значения констант устойчивости комплексов.

Состав комплекса:	$K_{vc\tau}$.
1. Бензидин $+2,4$ -динитрофенол	К _{уст} . 95,96
2. 4,4'-Диаминодифенилоксид +	
2,4'-динитрофенол	67,80
3. 4,4'-Диаминодифенилсульфид —	•
2,4-динитрофенол	44,10

Обсуждение результатов

Образование комплексов бензидина, 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилсульфида с 2,4-динитрофенолом в спиртовом растворе сопровождается увеличением интенсивности поглощения длинно-

волновой полосы 3500—4000 Й, принадлежащей нитроидному компоненту. Происходит расщепление этой полосы на две, с хорошо обозначенными положениями максимумов: $\lambda_{\text{макс}} = 3600 \text{ Å}.$

Подобное явление было отмечено Г. Л. Рыжовой при изучении комплексообразования 2,4-динитрофенола с аминофенолами, принем 2,4-динитрофенол в спиртовом растворе находится в хиноидной ациформе [6]. Комплексам, которые мы изучали, можно приписать строение, аналогичное строению комплексов бензидина и 4,4'-диаминодифенилсульфида с дигалогенонитрофенолами [7], а именно:

Такое же строение будут иметь комплексы бензидина и 4,4'-диами-

нодифенилоксида с 2,4-динитрофенолом.

Из сравнения величин К уст. комплексов видно, что наиболее прочным является комплекс бензидина. Введение атома кислорода между бензольными кольцами снижается контравлияние аминогрупп, донорные свойства их уменьшаются и комплекс становится менее прочным. Еще менее прочным будет комплекс, образованный 4,4'-диаминодифенилсульфидом. В последнем случае проявляется акцепторная функция атома серы: взаимодействуя через систему сопряженных связей бензольного кольца с аминогруппой сульфидная сера снижает донорные свойства аминогруппы, поэтому комплекс 4,4'-диаминодифенилсульфида с 2,4-динитрофенолом будет менее устойчив, чем аналогичный комплекс Кроме того, 4,4'-диаминодифенилоксида. в молекуле 4,4'-диаминодифснилсульфида будет более значительное отклонение от линейного расположения бензольных колец, чем в молекуле 4,4'-диаминодифенилоксида, что способствует большему уменьшению сопряжения в молекуле 4,4'-диаминодифенилсульфида, а поэтому и уменьшению донорных свойств аминогруппы.

Выводы

- 1. С помощью электронных спектров поглощения изучено взаимодействие бензидина, 4,4'-диаминодифенилсульфида и 4,4'-диаминодифенилоксида с 2,4'-динитрофенолом.
- 2. Определены константы устойчивости трех комплексных соеди-
- 3. Наименьшая устойчивость комплекса, образованного 4,4'-днаминодифенилсульфидом, объяснена наличием акцепторной функции атома серы, а также большим отклонением от линейного расположения бензольных колец в молекуле 4,4'-диаминодифенилсульфида по сравнению с аналогичным кислородным производным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, Е. А. Круликовская, Уч. зап. ТГУ, 29, 98 (1959).
2. Б. В. Тронов и Е. А. Круликовская. «Изучение комплексообразования нитро- и аминопроизводных дифенила, дифенил-сульфида и дибензилсульфида», В сб.: «Органические комплексные соединения». Томск, 1965.
3. В. А. Изманльский, Хим. наука и пром. 3, 232, (1958).
4. S. Насиssermann, Н. Jeichman; Ber. 29, 1447 (1896).
5. L. Landauer. Н. Мс. Соппен; J. Amer. Chem. Soc. 74, 1221 (1952).
6. Г. Л. Рыжова. «О комплексообразовании динитрофенолов с др. орг. вещ.»

Диссертация, Томск, 1962.
7. Е. А. Круликовская. «Комплексообразование сернистых орг. соединений с различными органическими вещ.», Диссертация, Томск, 1962.

Труды, том 185

Серия химическая

Б. В. ТРОНОВ, И. М. БОРТОВОЙ, Ю. Н. ПЕРСИАНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА N-АЛКОКСИДИЭТИЛАМИНОВ

Занимаясь изысканием новых дезинфицирующих веществ, мы решили испытать в этом отношении некоторые органические производные гидроксиламина, именно N-алкоксидиэтиламины. Для синтеза соединений этого типа рекомендуют [1] алкилирование бензилгидроксамовой кислоты с последующим гидролизом полученных продуктов:

$$\begin{split} &C_6H_5CH_2CONH-OH \overset{+RI}{\underset{-HI}{\longrightarrow}} C_6H_5CH_2CONHOR \\ &C_6H_5CH_2CONHOR \overset{+H_2O}{\longrightarrow} C_6H_5CH_2COOH + NH_2OR. \end{split}$$

Однако этим мегодом можно приготовить только такие алкоксиамины, у которых при азоте есть один или два водородных атома.

О получении алкоксиамина без водорода при атоме азота мы нашли одно указание [2]. Додецилалкоксидиэтиламин был приготовлен взаимодействием йодистого додецила с диэтилгидроксиламином:

$$C_{12}H_{25}J + HON (C_2H_5)_2 \rightarrow C_{12}H_{25}ON (C_2H_5)_2 + HJ.$$

Мы использовали для этой цели реакцию алкоголятов с хлордиэтиламином:

$$R - ONa + CIN (C_2H_5)_2 \rightarrow RON (C_2H_5)_2 + NaCl.$$

Алкоголяты этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового и цетилового спиртов получали растворением металлического натрия в соответствующих спиртах. В случае октилового, нонилового, додецилового и тетрадецилового спиртов применялся металлический калий. Очистка алкоголятов проводилась путем растворения их в этиловом спирте и высаливания диэтиловым эфиром, который быстро испарялся от отфильтрованного осадка.

Спирты н-додециловый, н-тетрадециловый и н-цетиловый синтезировали по реакции Вюрца из бромоктана и этиловых эфиров н-4-бромбутанола-1, н-6-бромгексанола-1 и н-8-октанола-1, полученных по Адамсу [3]

 $C_8H_{17}Br_2 + 2Na + Br_2C_4H_8OC_2H_5 \rightarrow C_{12}H_{25}OC_2H_5 + 2NaBr_2$.

Гидролизом эфиров получали спирты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-хлордиэтиламин [4]

30 г хлористоводородной соли диэтиламина растворяли в 10 мл воды и пропускали струю хлора в течение 3 часов (до появления желтозеленой окраски). Температуру реакционной смеси поддерживали $0-5^{\circ}$ С. Образовавшаяся вязкая жидкость нейтрализовалась 56,5 г K_2 СО $_3$ [безводный] при температуре не выше $5-10^{\circ}$ С, затем продукт трижды экстрагировали сухим эфиром (порциями в 100 мл, 150 мл и 50 мл эфира). Эфирную вытяжку очищали добавлением 25 г безводного Na_2 SO $_3$ и определяли процентное содержание хлордиэтиламина йодометрически N-хлордиэтиламин получался и другим способом [5].

N-этоксидиэтиламин

К 7 г этилата натрия приливали 100 мл 26% эфирного раствора N-хлордиэтиламина. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение одного часа. Выпавший осадок NaCl отделяли, а светло-желтый эфирный раствор N-этоксидиэтиламина дважды пропускали через абсорбционную колонку (для очистки от следов спирта). Эфир отгоняли в токе воздуха, а оставшееся желтое масло фильтровали через бумажный фильтр (2 раза). Выход 3,5 г (34%), температура кипения 58—59°С, с разложением.

Найдено, %: С 60,71; 61,38. Н 12,80; 11,96. N 11,90; 11,32. С $_5$ Н $_5$ ОN. Вычислено, 0 / $_0$: С 61,51; Н 12,81; N 11,95. N-этоксидиэтиламин хорошо растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, бензоле, толуоле,

диоксане, ацетоне, хлороформе, лигроине.

Хлористоводородная соль, полученная с сухим газообразным HCl, имеет т. пл. 107—109°. Гидролизуется на воздухе.

N-пропоксидиэтиламин

Получен из 7,9 г пропилата калия и 110 мл 8,6%-ного эфирного раствора N-хлордиэтиламина. Реакция протекала в течение 1,5 часа. После отделения осадка КС1 эфир из раствора удаляли током воздуха, затем в вакууме при 1 мм рт. ст. и 25°С отгоняли чистый продукт, а в колбе оставался пропиловый спирт. Выход 4,8 г (84%). N-пропоксидиэтиламин—бесцветная жидкость, желтеющая при стоянии, т. кип. 81—82°С, с разложением.

Найдено, %: С 64,12; 63,97. Н 12,81; 12,98. N 10,12; 10,31 $C_7H_{17}ON$. Вычислено, %: С 64,18; Н 12,96. N 10,69. Растворим в тех же растворителях, что и N-этоксидиэтиламин. Хлористоводородная соль имеет

т. пл. 109—111°С. Гидролизуется на воздухе.

N-н-бутоксидиэтиламин

К 6,3 г бутилата натрия прибавили 146 мл $8,6^{\circ}/_{\circ}$ эфирного раствора N-хлордиэтиламина. Реакция протекает в течение 1 ч. 45 мин. Отделенный от осадка NaCl и растворителя N-H-бутоксидиэтиламин отгоняли в вакууме 2—4 мм рт. ст. и 34—36°C. Выход 5,2 г $(61^{\circ}/_{\circ})$. Желтоватая жидкость, приятного запаха, с т. кип. 88—90°C.

Найдено, $^{0}/_{0}$: С 66,31; 66,17. Н 13,01; 13,00. N 9,48; 9,62. Мол. вес 149,3 С $_{8}$ Н $_{19}$ ОN. Вычислено, $^{0}/_{0}$: С 66,32. Н 13,10. N 9,67. Мол. вес 145. Растворители те же. Хлористоводородная соль имеет т. пл. $109-111^{\circ}$ С.

Гидролизуется на воздухе.

N-втор.-бутоксидиэтиламин и N-трет.-бутоксидиэтиламин

Синтез, выделение и очистку проводили аналогично получению N-н-бутоксидиэтиламина.

N-втор-бутоксидиэтиламин — бесцветное масло со слабым запахом. Температура кипения 90—91°C с разложением. Выход 5,9 г (63%). Неустойчив на воздухе.

Найдено, %: N 9,34; 9,46. $C_8H_{19}ON$. Вычислено, %: N 9,67. Растворители те же. Хлористоводородная соль имеет т. пл. 124°C. Сильно гид-

ролизуется на воздухе.

N-трет.-бутоксидиэтиламин — желтое масло с т. кип. 82—83°C с разложением. Выход 6,2 г (80%). Плохо образует соль с НСІ. Растворители те же. Найдено ⁰/₀: N 9,48; 9,60. С₈H₁₉ON. Вычислено ⁰/₀: N 9,67

N-н-пентоксидиэтиламин

K 7,8 г амилата натрия прибавили 85 мл 13,5%-ного раствора N-хлордиэтиламина в эфире. Осадок NaCl отфильтровали, эфир наполовину отогнали, затем полностью — под вакуумом при 60-70 мм рт. ст. Оставшуюся светло-оранжевую жидкость очищали трехкратным фильтрованием. Выход 9 г (57°) . Т. кип. 112—114°С. Быстро темнест на свету.

Найдено, %: С 67,91; 67.69. Н 13,64; 13,89. N 8,32; 8,58, С, H₂₁ON. Вычислено, %: C 68,00; H 13,83; N 8,81. Хлористоводородная соль, полученная с сухим НС1 и перекристаллизованная из спирта, имеет т. пл.

165—166°C.

N-н-гексоксидиэтиламин

K 9,6 г алкоголята гексилового спирта приливают 70 мл 10,5% раствора N-хлордиэтиламина в эфире. Реакция закончилась за 3 часа. Выделившийся NaCl отфильтровывается, эфир отгоняется до остаточного объема 50 мл. Затем его трижды пропускают через колонку с аниснитом PHS — 18, где задерживается N-н-гексоксидиэтиламин. При пропускании сухого НС1 образуется хлористоводородная соль, которую растворяют промыванием содержимого трубки 25 мл этилового спирта, нагретым до 70°C. При упаривании спирта выпадает 3,4 г хлористоводородной соли с т. пл. 139—141°С. Постепенным добавлением 2 мл воды получают N-гексоксидиэтиламин. Выход 1,9 г (12,3%).

Желтая жидкость с т. кип. 116—118°С, с разложением. Найдено, %: С 69,31; 69,14. Н 13,11; 13,80; N 7,60; 7,95. С₁₀Н₂₃ОN. Вычислено, %: С 69,41; Н 13,85; N 8,09.

N-н-октоксидиэтиламин

Из 11,7 г октилата калия и 100 мл 10,2% раствора N-н-хлордиэтиламина получен N-н-октоксидиэтиламин с 11,6% выходом. Реакция длилась 4 часа. Выделение чистого пордукта проводилось по методу. описанному для N-гексоксидиэтиламина. Темно-оранжевая жидкость с т. кип. $117-118^{\circ}$ С с интенсивным разложением. Найдено, %: С 71.82; 70.96. Н 12.97; 13.24. N 6.86; 6.61. $C_{12}H_{27}ON$.

Вычислено, %: С 71,8; Н 13,40; N 6,98.

N-н-ноноксидиэтиламин

Исходя из 13,7 г алкоголята калия и 57 мл 27%-ного раствора N-хлордиэтиламина, получили 2,4 г чистой хлористоводородной соли N-ноноксидиэтиламина. Выход 14,3%. Перекристаллизованная из спирта соль имела т. пл. 118—120°С. Гидролизуется на воздухе за 2—3 часа.

Найдено, %: N 5,51, 5,20. $C_{13}H_{30}ON$. Вычислено. %: N 5,60. Выделить чистый N-ноноксидиэтиламии не удалось.

N-додецоксидиэтиламин

Из синтезированного нами додецилового спирта (т. кип. 255—256°C)

получен алкоголят калия.

К 9,5 г алкоголята прибавили 100 мл 5,1%-ного раствора N-хлордиэтиламина. Реакция закончилась за 3 часа. После отделения NaCl и отгонки эфира было получено масло, которое высаливалось из спиртового раствора 80%-ным водным ацетоном, высушивалось фильтрованием. Выход 7 г (61%).

N-додецоксидиэтиламин -- жидкость оранжевого цвета с резким за-

пахом. т. кип. 154---155°С.

Найдено, %: С 75,24; 75,81. Н 31,83; 13,36. N 5.49; 5,30. С₁₆H₃₅ON. Вычислено, %: С 75,95; Н 13,85; N 5.54. Хлористоводородная соль плавится при 71—72°С, быстро гидролизуется на воздухе.

N-тетрадецоксидиэтиламин

Калиевый алкоголят тетрадецилового спирта получен с 62%-ным выходом. Очищался перекристаллизацией из эфира. К 6,7 г алкоголята было прибавлено 51 мл 10,1%-ного раствора N-хлордиэтиламина в эфире. Реакция длилась 4 часа. Раствор принимал ярко-оранжевую окраску. После отгонки эфира под вакуумом (50—60 мм рт. ст. и 10°С) масло очищалось высаливанием из спиртового раствора 80%-ным водным ацетоном и высушивалось фильтрованием. Выход 3,5 г (21%). Плохо образует хлористоводородную соль.

Найдено, %: С 75.69, 74.93; Н 13.51, 12,94; N 4,40, 4,63. C₁₈H₃₉ON

Вычислено, %: С 75,85; Н 13,69; N 4,92.

N-цетоксидиэтиламин

Исходя из 13 г алкоголята натрия, н-цетилового спирта и 97 мл 1%-ного раствора N-хлордиэтиламина, получено 1,3 г N-цетокмидиэтиламина. Выход 12%. Выделение производилось высаливанием его из эфирного раствора 80%-ным водным ацетоном и многократным фильтрованием. Светло-желтая жидкость, кипит при 172°C с сильным разложением.

Найдено, %: С 82,11, 81,94. Н 13,64; 13,34. N 4,20, 4,33. С $_{20}$ Н $_{33}$ ОN. Вычислено, %: С 82,33; Н 13,82; N 4,51. Хлористоводородная соль, получение которой затруднительно, имеет т. пл. 36—38°С. Перекристаллизо-

вывается из спирта.

Выводы

1. Получено 11 алкоксидиэтиламинов реакцией натриевых или калиевых алкоголятов с N-хлордиэтиламином.

2. Синтезированные вещества представляют собой бесцветные или окрашенные жидкости характерного запаха, нестойкие к нагреванию.

3. При пропускании сухого хлористого водорода алкоксидиэтил-

3. При пропускании сухого хлористого водорода алкоксидиэтиламины дают кристаллические хлоргидраты, легко гидролизующиеся на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Holloway, F. B. Krass. Tnd. Eng. Chem. 25, 497 (1933). B. D. Hinkel, A. T. Oyling, D. J. Morgan. J. Chem. Soc. 1932, 2793. 2. W. Kirner. J. Am. Chem. Soc. 48, 1112 (1926). 3. R. Adams. Organic Syntheses. VI. 99, 118, 128 (1956). 4. B. M. Селиванов. ЖРФХО 23, 361, 599 (1891); N. A. Chaiway. J. Am. Chem. Soc. 87, 381, (1905). 5. G. Coleman. J. Am. Chem. Soc. 55, 3001 (1933).

Труды, том 185

Серия химическая

Б. В. ТРОНОВ, А. П. ИЗАКЕНАЙТЕ, В. Д. ГОЛЬЦЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИАМИДА МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НИТРОФЕНОЛАМИ

Реакции комплексообразования амидов карбоновых кислот сравнительно хорошо изучены [1]. Комплексообразование днамидов до сих пор почти не освещалось в литературе [2].

В настоящей работе методами физико-химического анализа — колориметрическим, термическим, а также спектральным мы исследовали взаимодействие диамида малоновой кислоты с нитрофенолами.

Экспериментальная часть

Диамид малоновой кислоты синтезировался из диэтилового эфира малоновой кислоты и 20% водного раствора аммиака. Учитывая обратимость реакции [3] и возможный алкоголиз получаемого диамида реакцию проводили при температуре, близкой к нулю.

Перекристаллизованные из воды блестящие иглы диамида имели температуру плавления 170°. Нитрофенолы, перекристаллизованные из воды, имели следующие температуры плавления: орто — 45°, мета — 97

н пара — 114°.

Методика проведения термического анализа была обычная. В опытах отмечалась температура, при которой появлялись первые кристаллы при застывании расплава. Она часто совпадала или незначительно, на 0,4—1,0°, отличалась от температуры, при которой исчезали при плавлении последние кристаллы.

Результаты термического анализа показаны на рис. 1, 2.

Колориметрирование проводилось методом изомолярных серий Остромысленского-Жоба. Оптическая плотность окрашенных компонентов вычиталась обычным методом. Оптическая плотность измерялась на ФЭК-М в кювете длиной 5 см с синим светофильтром. Опыты велись при 18°C. Растворитель — вода. Измерения, как правило, проводились

через 10 мол.%.

Для того, чтобы учесть возможное взаимодействие нитрофенолов с выбранным растворителем, были построены калибровочные кривые. Оказалось, что нитрофенолы взаимодействуют с растворителем с образованием комплексов различного состава. Поэтому мы рассматриваем наши системы не как двойные, а как тройные, или трактуем наши колориметрические кривые как кривые, отражающие взаимодействие какоголибо диамида с комплексом «нитрофенол-растворитель». Результаты представлены на рис. 3.

Спектры поглощения были измерены на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-5.

С помощью СФ-4A были измерены спектры поглощения диамида малоновой кислоты (С=0,1 моль/л) и м-нитрофенола (С=0,001 моль/л). Кювета сравнения заполнялась водой. Также было измерено поглоще-

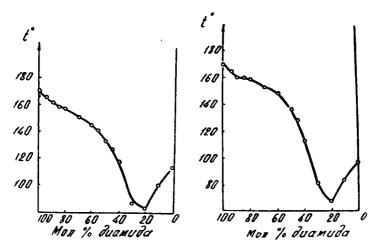


Рис. 1. Плавкость системы днамид малоновой кислоты — м-нитрофенол.

Рис. 2. Плавкость системы диамид малоновой кислоты п-нитрофенол.

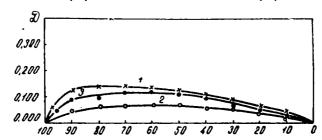


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от состава. 1 — о-нитрофенол; 2 — м-нитрофенол; 3 — п-нитрофенол. В кювете 1/4000 моля. Растворитель — вода. На оси абсцисс — мол. % диамида.

ние реакционной омеси нитрофенол-диамид с теми же концентрациями компонентов. При постановке опыта использовались одинаковые кюветы l=0,1006 см. Графики представлены на рис. 4.

Константы равновесия систем определялись спектральным методом [4], для чего исследовались по 10 растворов каждой системы, в которых концентрация нитрофенолов была одинакова (0,025 моль/л), а концентрация диамида малоновой кислоты менялась в широких пределах.

Оптическая плотность измерялась на приборе СФ-5. Значения подсчитанных констант равновесия K и коэффициентов погашения образующихся комплексов ϵ_1 приведены в табл. 1, 2. Графики зависимости D от λ даны на рис. 5, 6. На рис. 7, 8 представлена зависимость $\frac{D_0 - D}{b}$ от $D_0 - D$ (диамид малоновой кислоты-м-нитрофенол) и $\frac{D_0 - D}{b^2}$ от $D_0 - D$ (диамид малоновой кислоты—п-нитрофенол).

13

Таблица I Диамид малоновой кислоты — м-нитрофенол Растворитель — вода

Таблица 2 Диамид малоновой кислоты — п-нитрофенол Растворитель — вода

λ(Å)	К (л/моль)	(A/MO.1b. CM)	λ(Å)	K (л²/моль²²)	ε ₁ , (<i>Λ</i> <i>ΜΟΛ</i> b . cM)
4150	4,11	23,2	4450	50,8	8,6
4200	4,71	13,5	4500	56,7	4,0
4250	3,55	7,1	4550	57,3	2,5
4300	4,91	3,8	4600	63,6	1,0
4350	4,43	2,4	4650	53,8	0,93
4400	5,27	1,6	4700	64,0	0,33

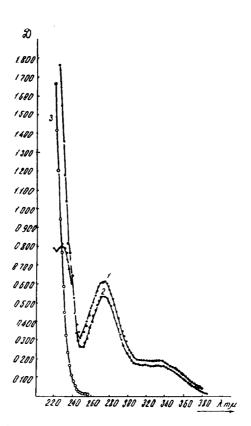


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от λ : I — м-нитрофенол; 2 —м-нитрофенол—диамид малоновой кислоты; 3 — диамид малоновой кислоты.

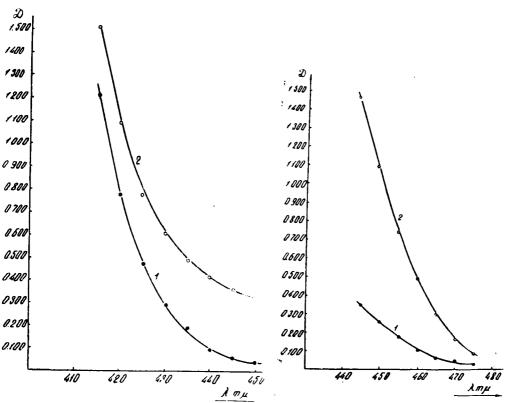


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от λ : I — днамид малоновой кислоты (C=0.5 моль/л) — м-нитрофенол (C=0.025 моль/л); 2 — м-нитрофенол (C=0.025 моль/л). Растворитель — вода. l=2.008 см.

Рис. 6. Зависимость оптической плотности от λ : l — диамид малоновой кислоты $(C=0,5\,$ моль/л) — π -нитрофенол $(C=0,025\,$ моль/л); 2 — π -нитрофенол $(C=0,025\,$ моль/л). Растворитель — вода, $l=2,008\,$ см.

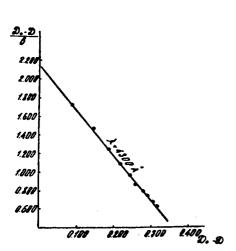


Рис. 7. Зависимость $\frac{D_0 - D}{b}$ от $D_0 - D$. Диамид малочовой кислоты — м-нитрофенол.

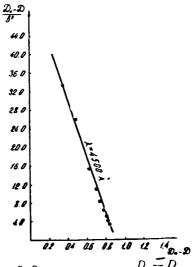


Рис. 8. Зависимость $\frac{D_{0}-D_{0}}{b^{2}}$ $D_{0}-D_{0}$ Диамид ма о товой кислоты — п-нитрофенол.

Среднее значение константы равновесия равно 4,5 л/моль, состав комплекса 1:1.

Среднее значение константы равновесия равно 57,7 $\pi^2/\text{моль}^2$ состав комплекса 2:1.

рН измерялись на ЛП-5. Результаты сведены в табл. 3.

Растворитель — вода (pH = 7,38)

Обсуждение результатов

При исследованни систем диамида малоновой кислоты с о-, м-, п-нитрофенолами мы обратили внимание на то, что в растворах с о-нитрофенолом происходит расслаивание. Склонность к взаимному растворению увеличивается у м- и п-нитрофенолов. То обстоятельство, что о-нитрофенол ведет себя в системе с диамидом малоновой

	рН	$t=25^{\circ}\text{C}$
Диамид малоно- вой кис- лоты 1 <i>моль</i> л	п-нитрофе- нол 0.025 <i>моль</i> /л	п-нитрофе- нол 0,025 моль л и диамид 0,5моль / л
4,90	4,96	4,66

кислоты аналогично нитробензолу, связано, по всей вероятности, с тем, что гидроксил, присутствие которого должно способствовать не только взаиморастворимости, но и химическому взаимодействию, уже связан в цикле за счет внутренней водородной связи. С м-, п-нитрофенолами получены простые диаграммы с эвтектическими точками и скрытый максимум, отвечающий составу 2:1. Получившиеся соединения мало устойчивы и при температурах выше 145—148° частично разлагаются. Возможно, что диамид малоновой кислоты ассоциирован [5].

Диамид с мета-нитрофенолом образует сплав кроваво-красного

цвета, а с п-нитрофенолом — желтого цвета.

Из. рис. 3 видно, что нитрофенолы взаимодействуют с диамидом малоновой кислоты и образуют комплексы состава с o-4:1, n-2:1, м-нитрофенолом 1:1.

Из сравнения спектра поглощения реакционной смеси со спектром аддитивного поглощения видно, что м-нитрофенол взаимодействует

с диамидом малоновой кислоты.

Исследование поглощения в видимой области спектра показывает уменьшение оптической плотности растворов в результате межмолекулярного взаимодействия диамида с нитрофенолами, в противоположность тому, что наблюдается при взаимодействии нитропроизводных с аминопроизводными бензола [6]. Видимо, нитрофенол взаимодействует с амидом за счет образования водородной связи [7, 8]. Отсюда вероятный механизм комплексообразования такой:

$$\begin{array}{c} O^{-} \\ H-O \dots + N - \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ + \\ NH_{2} \\ O \\ NH_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ -NO_{2} \\ O \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ -NO_{2} \\ -NO_{2} \\ -NO_{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ -NO_{2} \\ -NO_{2}$$

Значение рН раствора диамида малоновой кислоты показывает, что диамид обладает кислыми свойствами в отличие от аминов, несмотря на наличие в нем остатка аммиака. Это обусловлено влиянием карбонильной группы, которая, обладая электроноакцепторным характером, оттягивает неподеленную пару электронов атома азота, ослабляя способность присоединять протон.

Выводы

1. Методами термического, колориметрического и спектрофотометрического анализа доказано взаимодействие диамида малоновой кислоты

с нитрофенолами.

- 2. Результаты колориметрического исследования показали, в комплексах, которые образуются в изучаемых системах на 1 молекулу о- и п-нитрофенолов приходится соответственно 4 и 2 молекулы диамида, соединение с м-нитрофенолом имеет состав 1:1.
- 3. При спектрометрическом исследовании найдено молекулярное отношение 1:1 для м-нитрофенола и 2:1 — для п-нитрофенола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Стрельникова. Доклады Второй межвузовской конференции по хи-

мии органических комплексных соединений. Томск, 47, (1963). 2. Б. В. Тронов, Н. Д. Стрельникова, А. П. Изакенайте. Доклады Второй межвузовской конференции по химии органических комплексных соединений.

Томск, 80, (1963).

3. К. К. Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений. Изд. ИЛ, 627 (1959).

4. В. Д. Гольцев, Н. Д. Стрельникова, А. П. Изакенайтс. Сбор-4. В. Д. Гольцев, п. д. Стрельникова, А. П. Изакенаите. Соор-ник «Органические комплексные соединения». Томск, (1964) (в печати). 5. Л. А. Меерсон. ЖФХ. ХХХVII, вып. 3, 734 (1963). 6. В. Д. Гольцев. Диссертация. Томск, (1958). 7. P. Pfeiffer. Organishe Molekülverbindungen (1927). 8. Gramstad, W. J. Fuglewik. Asta chemica scandinavica. 16, 6, 1939

(1962).

Труды, том 185

Серия химическая

Б. В. ТРОНОВ, А. П. ИЗАКЕНАЙТЕ, В. Д. ГОЛЬЦЕВ

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ метилированных производных диамида щавелевой кислоты по отношению к нитрофенолам

Изучая закономерности взаимного влияния атомов в молекулах соединений с электронодонорной и электроноакцепторной активностью, мы решили сравнить реакционную способность диамида щавелевой кислоты и его метильных производных.

Для исследования были взяты: днамид щавелевой кислоты, диметилдиамид, имевший метильные группы при разных атомах азота, и тетраметилдиамид. Нас особенно интересовал вопрос, как влияет на реакционную способность диамидов наличие или отсутствие водородных атомов при амидных азотах. Эти водороды должны отличаться большой активностью и, кроме того, амиды с группами NH2 и NH могут переходить в таутомерные формы более кислого характера:

$$\begin{array}{c|c}
O & OH \\
C & C \\
NHCH_3 & \longrightarrow & N-CH_3 \\
O & C \\
N+CH_3 & \longrightarrow & N-CH_3
\end{array}$$

Экспериментальная часть

Диамид щавелевой кислоты синтезировали из диэтилового эфира щавелевой кислоты и 20% водного раствора аммиака. Реакция проводилась при температуре, близкой к пулю. Перекристаллизованный из воды белый кристаллический порошок желтел при температуре 280°С и разлагался при температуре 320°C.

N, N'-диметилдиамид щавелевой кислоты синтезировали из диэтилового эфира щавелевой кислоты и метиламина (в момент выделения). При перекристаллизации из спирта выпадали бесцветные кристаллы

в форме игл с температурой плавления 214°C.

N. N. N. N'-тетраметилдиамид щавелевой кислоты был получен из лиэтилового эфира и диметиламина. При перекристаллизации из спирта выпадали бесцветные иглы. Определение содержания азота по Дюма дало 19.68%, теоретически 19.44%.

Нитрофенолы были перекристаллизованы из воды.

Взятые системы изучались методом колориметрического анализа Остромысленского-Жоба.

I — диамид шавелевой кислоты; 2 —

става.

Рис. 4. Зависимость оптической плотности от со-

N.N.N. тетраметилдиамид цавелевой кислоты $\beta-N.$, диметилдиамид цавелевой кислоты.

кювете 1/40000 моля. Растворитель - води.

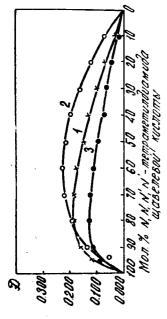


Рис. З. Зависимость оптической плотиости от состава. *I* — о-интрофенол; 2 — м-интрофенол; 3 п-интрофенол. В кювете 1/4000 моля. Растворитель — вода.

Рис 1 Зависимость оптической плотности эт состава, 7 — о-ичтрофенол; 2 — м-нитрофенсл: 3 п-иитрофенол, В кювете 1/40000 моля. Раствори-

тель — вода.

WADEREGOU KUCHOMEN

MOA. 16 duamuda

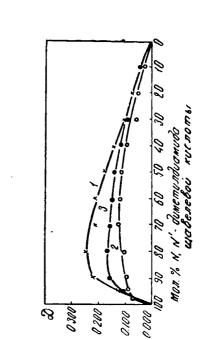
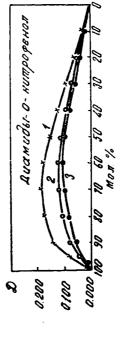


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от состава. 1— о-нитрофенол; 2— м-нитрофенол; 3— п-нитрофенол. В кювете 1/40000 моля. Растворитель — вода.



0300

0200

Оптическая плотность растворов измерялась фотоэлектрическим колориметром ФЭК-М в кювете длиной 50 мм с синим светофильтром. Растворителем во всех системах была вода. Результаты измерений представлены на рис. 1, 2, 3, 4. Полученные данные по составу (молекулярное соотношение диамида и нитрофенола) и максимальной оптической плотности D сведены в табл. 1, 2.

Таблица 1 Тройные системы: диамид — нитрофенол — вода. Суммарная концентрация = 0,01 моль/л

П	о - нитрофенол		м - нитрофенол		п-нитрофенол	
Диамид	состав	D	состав	D	состав	D
N,∿'-димегилдиамид щавелевой кислоты	4:1	0,245	2:1	0,125	4:1	0,169
N,N,N'N'-тетраметил- диамид щавелевой кислоты	4:1	0,189	2:1	0,240	4:1	0,125.

Таблица 2° Тройные системы; диамид — нитрофенол — вода. Суммарная концентрация = 0.001 моль/л

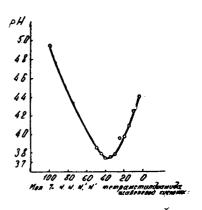
7	о - нитрофенол		м - нитрофенол		п -нитрофенол	
Диамид	Состав	Д	Состав	Д	Состав	Д
Оксамид	2:1	0,185	1:1	0,02	4:1	0,130
N,N' - диметилдиамид ща- велевой кислоты	2:1	0,110	_	_	_	
N,N,N,N' - тетраметилди- амид щавелевой кислоты	2:1	0,121	_			

Константу равновесия комплексных соединений определяли спектральным путем [1].

Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре СФ-5. Результаты сведены в табл. 3, 4. Графики зависимости $\frac{D_0-D}{b}$ от D_0 —D представлены на рис. 5, 6.

Среднее значение константы равновесия равно 89,6 л/моль, состав комплекса 1:1.

Среднее значение константы равновесия равно 13,7 л/моль, состав комплекса 1:1. pH растворов измерялся на $\Pi\Pi$ -5. Результаты сведены в табл. 5, рис. 7.



Рнс. 7 Зависимость pH от состава. Растворитель — вода.

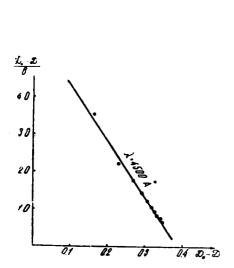


Рис. 5. Зависимость $\frac{D_0 - D}{b}$ от $D_0 - D$. N, N, N, N, тетрамегилдиамид щавелевой кислоты — м-нитрофенол.

Таблица 3 N,N'- диметилдиамид щавелевой кислоты м-нитрофенол

Растворитель -- вода

λ(A°)	К (Л/МОЛЬ)
4100	61,7
4150	108,0
4200	98,6
4250	117,0
4300	87,5
4350	79,7
4400	74,6

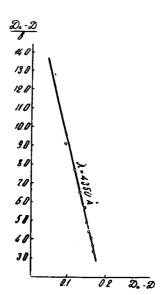


Рис. 6. Зависимость $\frac{D_0 - D}{b}$ от $D_0 - D$. N, N', диметилдиамид щавелевой кислоты —

м-нитрофенол. Таблица 4

N,N,N',N'- тетраметилдиамид щавелевой кислоты — м - нитро-

фенол Растворитель — вода

(λ A°)	К (л/моль)
4350	13,5
4400	13,4
4450	14,1
4500	13,6
4550	13,8

Таблица 5

	pН	t = 15°C
N,N'- диметил- диамид щавелевой кислоты	N,N,N',N' - тет- раметилдиамид ща- велевой кислоты	м - нитрофенол
4,34 (С= =0,1 моль/л) ,	4,95 (C == 1 моль/л)	5.34 (С = = 0,05 моль/л)

Растворитель — вода (pH = 7,23)

Обсуждение результатов

Из табл. 1, 2, рис. 1, 2, 3, 4 видно, что как сам диамид щавелевой кислоты, так и его метильные производные взаимодействуют с нитрофенолами, причем более активным является диамид щавелевой кислоты. Это хорошо видно, например, в опытах с о-нитрофенолом.

Из табл. 3, 4 видно, что константа равновесия системы м-нитрофенол — N, N'-диаметилдиамид щавелевой кислоты больше константы равновесия системы м-нитрофенол — N, N, N, N'-тетраметилдиамид щавелевой кислоты. Оказалось, что диамиды, лишенные водородов при азотном атоме, т. е. неспособные к таутомерии, по-видимому, являются более слабыми комплексообразователями.

В ряде работ указывается на способность амидов образовывать межмолекулярную водородную связь [2, 3, 4]. Т. Грамштдат, В. Фуглевич [5] сравнивают N, N-замещенные амиды с органическими фосфорными соединениями, которые, как известно, способны образовывать сильную межмолекулярную водородную связь. Эти авторы обнаружили водородную связь при взаимодействии фенола с производными формамида. Так как у нас в видимой области спектра идет понижение оптической плотности, то мы предполагаем, что реакция комплексообразования идет по схеме:

H-O....O=C N

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

Кислотные свойства N, N, N', N'-тетрамегилдиамида с водой могут быть объяснены присоединением последней, вероятно, к карбонильной группе:

OH

$$C - OH$$

 $C - N (CH_3)_2 + 2HOH - N (CH_3)_2 \rightarrow H_2^+$
OH
 $C - N (CH_3)_2$
 $C - OH$
 $C - OH$

Выводы

- 1. Изучено взаимодействие оксамида и двух его метилированных производных с нитрофенолами.
- 2. Результаты колориметрических и спектрофотометрических исследований показали, что в изучаемых системах возникают комплексы различного состава 4:1, 2:1, 1:1.

3. По способности к комплексообразованию с нитрофенолами исследованные диамиды располагаются так: оксамид>N, N'-диметилоксамид>N, N, N', N'-тетраметилоксамид.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. Д. Гольцев, Н. Д. Стрельникова, А. П. Изакенайте. Сборник «Органические комплексные соединения», Томск (1964) (в печати).
 2. Н. Р. Lundgren, С. Н. Вinkley. J. Polymer Sci 14, 139 (1954).
 3. S. Mizushima, M. Tsuboi, T. Shimanouchi, Y. Tsuda. Spectrochimica Acta. 7, 100 (1953).
 4. E. D. Becker. Spectrochimica Acta. 17, 436 (1961).
 5. T. Gramstad, W. J. Fuglewik. Acta chimica scandinavica, 16, 6, 1369 (1962).

Труды, том 185

Серия химическая

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, И. А. КИРОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ГЕРМАНИЯ И ЕГО ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ

Ввиду большого значения полупроводниковых катализаторов в промышленности установление характера связи между их электронными каталитическими свойствами представляет не только теоретический, но и практический интерес, особенно в связи с проблемой научного подбора катализаторов.

В данной работе исследовались параллельно электропроводность германия, арсенида галлия, бромистой меди и их каталитическая актив-

ность в реакции разложения изопропилового спирта.

Характеристика образцов и методика измерения электропроводности те же, что и в работе [1]. Используемый нами реактор подобен описанному в работе [2], только электроды и зонды молибденовые. Для работы использовался дважды перегнанный изопропиловый спирт с показателем преломления $n_d=1.3370$.

Разложение спирта осуществлялось в парах, в атмосфере азота по

обычной проточной схеме.

Газ-носитель (азот), предварительно очищенный от кислорода, бар-батировал через спирт в испаритель, откуда с парами спирта попадал в контактный аппарат. Необходимая температура испарителя (26°С) поддерживалась постоянной при помощи термостата. Аппарат обогревался электропечью, температура в которой регулировалась с точностью—1°С и измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары через стеклянный отросток.

Ацетон, образовавшийся в результате реакции, непрореагировавший спирт конденсировались в ловушках, погруженных в снег или лед. Газообразные продукты собирались над насыщенным раствором хлористого натрия в газосборнике. Продукты реакции определяли: ацетон йодометрическим методом, водород, окись углерода, углекислота, пропилен,

предельные углеводороды в приборе ВТИ-1.

Скорость газового потока регулировалась ротационным насосом, определялась реометром. Она изменялась в разных опытах от 0,28 до 0,76 л/мин (в течение каждого отдельного опыта скорость разложения спирта была постоянной). В опытах, сопровождающихся одновременным измерением электропроводности, спирт подавался со скоростью 0,28 л/мин. Давление в системе поддерживалось на одинаковом уровне — около 8 мм рт. ст. Поддерживая постоянную скорость подачи спирта, можно было получить в реакторе постоянную концентрацию исходных и конечных продуктов, вследствие чего устанавливалось некоторое стационарное состояние хемосорбции и постоянное значение электропроводности катализатора. Германий и арсенид галлия перед пометрационарное состояние хемосорбции и постоянное значение электропроводности катализатора.

щением в прибор обрабатывались соответствующим образом, как было описано в работе [3]. Перед каждым опытом образцы прогревались в вакууме ($P \approx 10^{-1}$ мм рт. ст.) при 260°С в случае бромистой меди, 350°С в случае германия и арсенида галлия. Этим прогревом удавалось приходить к примерно начальным значениям проводимости и получать сравнимые между собой результаты в течение всего времени работы.

Измерения электропроводности производились в таком порядке: при установившейся температуре, начиная от комнатной до 250—320°C, образцы исследовались в вакууме, затем в токе азота и, наконец, при пропускании паров изопропилового спирта. Измерения электропроводности в таком широком интервале температур проводились для того, чтобы определить ее изменение в условиях, когда имеет место только адсорбция спирта, и в условиях протекания реакции. Как показали исследования, влиянием азота на электропроводность катализаторов в указанных условиях можно было пренебречь. Адсорбция спирта на всех образцах сопровождалась некоторым возрастанием проводимости, что свидетельствовало о донорном характере последней. Днапазон изменения электропроводности при адсорбции спирта для данных образцов при 50°С составлял 1,2—1,4, т. е. электропроводность изменялась в пределах одного порядка. В условиях протекания реакции электропроводность катализаторов изменялась в том же направлении, хотя и несколько больше, но опять же в пределах одного порядка. После прекращения подачи паров реагента и возвращения к начальным условиям электропроводность образцов принимала начальные значения.

Зависимость проводимости всех образцов от температуры подчиняется закону: $\sigma = \int_{\mathbb{R}^n} e^{E(2RT)} (1)$. В таблице представлены величины энергии активации электропроводности E и удельные электропроводности (при 150°С), измеренные в вакууме и в зоне реакции для всех исследуемых образцов. Из таблицы видно, что возрастание электропроводности в условиях катализа сопровождается уменьшением ее энергии активации.

Таблица Электрические характеристики катализаторов и кажущиеся энергии активации Е реакции дегидрирования изо-С₃H₇OH на последних

Катализатор	электропр (<i>ккал</i>	активации оводности <i> моль</i>) - 275 °C)	0.u-1	оводность <i>см</i> -1 150°C)	Е, ккал/моль	
	вакуум (10-1 мм рт.ст.)	реакцион- ная среда	вакуум (10-1 мм от. ст	реакцион- ная среда		
Ge	5,5	4,5	9,38 1 -1	1,077	18,30 (150 – 250°C)	
GaAs	8,2	7,6	$1,34.10^{-1}$	$1,95.10^{-1}$	20,1 (100 - 250°C)	
CuBr	11,8	10,06	1,92.10 ⁵	2,951.10 ⁻⁵	28,80 (150200°C)	

Для объяснения наблюдаемого изменения электропроводности катализаторов в процессе реакции необходимо было выяснить характер влияния на электропроводность последних, кроме адсорбированного спирта, еще и продуктов реакций и главным образом водорода, ацетона, пропилена. Действием остальных продуктов (окись углерода, углекислота, предельные углеводороды) можно было пренебречь, поскольку они в данных условиях получались в ничтожно малых количествах. С этой целью нами была измерена электропроводность исследуемых объектов

в парах ацетона в условиях реакции. Контрольные эксперименты показали, что электропроводность образцов в присутствии ацетона возрастала, хотя и незначительно.

О характере влияния водорода и пропилена известно из сообщений [1, 3]: водород действует по отношению к данным катализаторам как донор, пропилен выше 100°С (т. е. в условиях катализатора) практически не влияет на их поверхностные свойства. Из сказанного следует, что возрастание электропроводности полупроводников в зоне реакции обусловлено хемосорбцией спирта, ацетона и водорода. К сожалению, нам

не удалось определить, который из этих реагентов играет решающую роль, так как, очевидно, после пуска спирта при температурах катализа хемосорбировался не только сам спирт, но и продукты реакции.

Полученные нами данные по активности катализаторов, которая оценивалась степенью разложения изопропилового спирта в отношении дегидрирования, находятся в хорошем согласии с данными работ [4—6].

На рис. 1 приведены кинетические кривые дегидрирования спирта для области температур 150—250°. Последние описываются уравнением

$$K = \frac{1}{\tau} \left(4.6 \operatorname{lg} \frac{1}{1 - x} - x \right), \tag{2}$$

полученном при интегрировании уравнения скогости реакции I порядка:

$$\frac{dq}{dv} = Kc_{\rm cn}. (3)$$

Кажущиеся энергин активацин этой реакции на изучаемых катализаторах даны в таблице, из которой

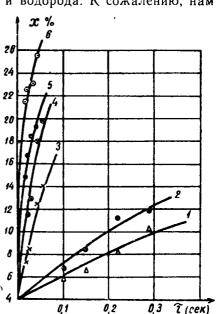


Рис. 1. Кинетические кривые, дегидрирования изопропилового спирта на: бромистой меди (I— при 150° С, 2— при 200° С), арсениде галлия (3— при 100° С, 4— при 250° С), германии (5— при 150° С, 6— при 250° С)

следует, что чем ниже энергия активации электропроводности полупроводника, тем ниже энергия активации реакции на нем.

При сопоставлении каталитической активности (по выходу ацетона в процентах) данных объектов с величиной изменения их электропроводности ($\Delta \lg \sigma$), т. е. разностью логарифма начальной и логарифма конечной электропроводности в условиях реакции замечено соответствие между этими величинами для германия и арсенида галлия:

$$x\%_{Ge} > x\%_{GaAs}$$
 и $(\Delta \lg \sigma)_{Ge} > (\Delta \lg \sigma)_{GaAs}$.

Что касается бромистой меди, то электропроводность ее в зоне реакции изменяется значительно больше, чем таковая у Ge и GaAs, хотя по активности бромистая медь им уступает. Это несоответствие, вероятно, связано с тем, что, как показали исследования О. В. Крылова, С. З. Рогинского, Е. А. Фокиной [4], а также снятые нами рентгенограммы катализатора до и после опыта, бромистая медь восстанавливается в зоне реакции с частичным образованием меди, которая, в свою очередь, может катализировать процесс.

При построении зависимостей ($\Delta \lg \sigma$) и $\varkappa \%$ от температуры для всех образцов замечен параллелизм в изменении этих величин. Об этом, в частности, свидетельствует рис. 2. Зависимость ($\Delta \lg \sigma$) от $\varkappa \%$ для всех упомянутых катализаторов имеет вид прямой (рис. 3).

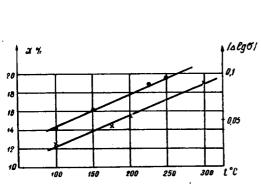


Рис. 2. Температурная зависимость (Δlgσ) (прямая нижняя) и выхода реакции (прямая верхняя) для арсенида галлия.

Рис. 3. Зависимость (Δ Ід σ) от выхода реакции для: 1 — арсенида галлия, 2 — германия, 3 — бромистой меди.

Для исследуемой области температур эту зависымость можно выразить формулой (7)

$$x \% = A (\Delta \lg \sigma) + B$$

в которой A и B постоянные коэффициенты, характеризующие как катализатор, так и участвующие в реакции вещества.

Тот факт, что точки, полученные при разных температурах при одном и том же составе и давлении газовой фазы, расположены на одной прямой, свидетельствует о том, что выход каталитической реакции и изменение электропроводности определяются одними и теми же факторами, а, следовательно, количество хемосорбированных частиц связано с количеством свободных электронов в поверхностном слое катализатора-полупроводника. В большинстве случаев с увеличением ($\Delta \lg \sigma$) возрастает выход реакции (коэффициент A в уравнении (4) принимал положительные значения), однако в некоторых случаях наблюдалось и отклонение от такого соответствия, когда, несмотря на увеличение ($\Delta \lg \sigma$), т. е. увеличение количества хемосорбированных частиц, выход реакции уменьшался (коэффициент A принимал отрицательные значения). Данная зависимость является приближенной, но она подчеркивает тесную связь между изменениями электропроводности и выходом каталитической реакции.

Таким образом, проведенные нами исследования позволяют говорить о существовании зависимости между электронным состоянием полупроводникового катализатора и его активностью, зависимости, которая постулируется электронной теорией катализа и хемосорбции.

Выводы

1. Изучены электропроводность и каталитическая активность германия, арсенида галлия, бромистой меди в реакции разложения изопропилового спирта.

2. Выявлена симбатность изменення каталитической активности и электропроводности исследуемых полупроводников в данной реакции.

3. Дано объяснение наблюдаемого характера изменения проводимости образцов в зоне реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Л. Г. Майдановская, И. А. Кировская. Труды ТГУ, 157, стр. 298

- (1963). 2. И. А. Мясников, С. Л. Пшежсцкий. Проблемы кинетики и катализа. Изд. АН СССР, 8, 175 (1955). 3. И. А. Кировская, И. С. Сазонова, Л. Г. Майдановская. стр. 380.
 - 4. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина. Проблемы кине-

тики и катализа, 10, 117 (1960). 5. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, В. М. Фролов. ДАН СССР, 111. № 3, 623 (1956). 6. В. М. Фролов. Автореферат диссерт. И. Х. Ф., М., 1961. 7. A. Bielanski, J. Deren, J. Haber. Nature, 179, 668 (1957).

Труды, том 185

Серия химическая

А. В. ЕРМОЛАЕВ, Г. А. КУСОВА

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКИСЛОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДВУОКИСИ СВИНЦА ВОДОРОДОМ

Изучение восстановления окислов с высокой валентностью представляет значительный теоретический интерес, так как в этом случае реакция почти всегда идет через стадию образования промежуточных продуктов. Однако работ в этом направлении проведено еще очень мало [1—3]. И совершенно неизученной остается область влияния примесей и добавок на кинетику восстановления таких окислов; здесь можно назвать лишь работы Шмитц-Димонта и Войтаса [2], но влияние добавок ими изучалось лишь между прочим.

Экспериментальная часть

Установка и методика эксперимента. Опыты проводились в вакуумной установке, описанной ранее [4]. Точность регулировки температуры в интервале 300—400°С равнялась ± 0.5 °. Чувствительность опиральных кварцевых весов $0.8 \cdot 10^{-5}$ г/мм. Навеска окисла (23.9 мг) насыпалась в чашечку из молибденового стекла и помещалась в реакционный сосуд, нагретый до температуры опыта. После откачки до 3.10^{-2} мм рт. ст. в реакционный сосуд впускался водород до давления 300 мм рт. ст. Момент пуска водорода принимался за начало опыта.

Исходные препараты. Синтез двуокиси свинца, чистой и с добавками, проводился по методике, описанной у Карякина [5]. Добавки ВеО и Li₂O в виде окислов были введены в исходный раствор перед пропусканием в него хлора. Количественный анализ показал содержание в полученных препаратах 0,88 атемных % Ве и 0,83 атомных процентов лития. Препараты имели темно-коричневый цвет и кристаллическое строение. Для опытов отбирались фракции кристаллов с размерами 100—200 меш. Все препараты были состарены на воздухе при 100° в течение 4 часов. Анализ препаратов на содержание свинца показал, что для всех характерен примерно одинаковый избыток свинца. В связи с тем, что ион свинца, обладающий довольно большим радиусом, не может находиться в междоузлиях, дефектность структуры возникает, очевидно, так же как и для SnO₂ [1], за счет дефектов в подрешетке кислорода.

Восстановление препаратов. Восстановление проводилось при температурах 340, 360 и 382°С; давление водорода во всех опытах было равно 300 мм рт. ст. При этих условиях восстановление проходило до образования окиси свинца, о чем можно судить по убыли веса навески и по линиям окиси свинца на рентгенограммах восстановленных образцов (в работе не приведены). Кинетический анализ эксперимен-

тальных данных проводился по уравнению Ерофеева [6]. Константа скорости вычислялась по уравнению Саковича [7]. Качественное суждение о ходе восстановления проводилось по графикам в координатах λ (доля прореагировавшего вещества) — t (время); графики представлены на рис. 1—3. Кинетические данные сведены в табл. 1. Как видно из гра-

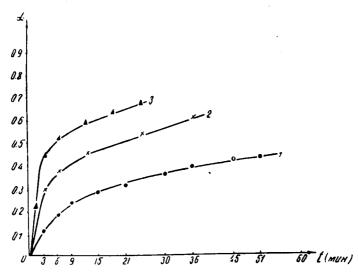


Рис. 1. Зависимость доли прореагировавшего вещества от времени при $340^{\circ}\mathrm{C}$; I — для чистой двуокиси смица, 2 — для PbO_2 с добавкой BeO, 3 — для PbO_2 с добавкой окиси лития.

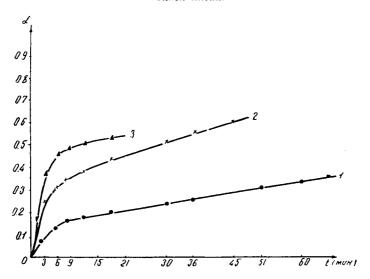


Рис. 2. Зависимость доли прореагировавшего вещества от времени при $360^{\circ}\mathrm{C}$; I— для чистой двуокиси свинца, 2— для $\mathrm{PbO_2}$ с добавкой BeO , 3— для $\mathrm{PbO_2}$ с добавкой окиси лития.

фиков, обе добавки при всех изученных температурах вызывают ускорение реакции; добавка окиси лития— в большей мере, окиси бериллия— в меньшей мере. Из сравнения констант скоростей следует, что с ростом

температуры восстановления у всех препаратов наблюдается увеличение скорости восстановления; препарат без добавки и препарат с добавкой окиси лития меняют скорость восстановления примерно в одинаковой пропорции, в то время как препарат с добавкой окиси бериллия теряет свое ускоряющее действие. Показатель n из уравнения Ерофеева при увеличении температуры почти не меняет своего значения для пре-

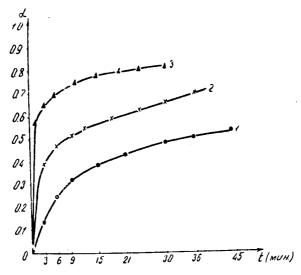


Рис. 3. Зависимость доли прореагировавшего вещества от времени 382°C ; I— для чистой PbO_2 , 2— для PbO_2 с добавкой BeO, 3— для PbO_2 с добавкой окиси лития.

парата без добавок, уменьшается для препарата с добавкой окиси бериллия и возрастает, хотя и нелинейно, для препарата с добавкой окиси лития.

Таблица 1 Кинетические данные восстановления двуокиси свинца (чистой и с добавками лития и бериллия)

Пописов	38	.20	30	0°	340°	
Препарат	K	n	K	n	K	n
PbO_2	0,0089	0,51	0,0031	0,47	0,0002	0,45
PbO ₂ + Li ₂ O	0,0872	0,23	0,0259	0,36	0,0018	0,14
PbO ₂ +BeO	0,0141	0,35	0,0094	0,41	0,0016	0,46
			1			

Обсуждение результатов

Восстановление в изученном интервале температур идет до промежуточного соединения РьО. Двуокись и окись свинца имеют различные параметры решетки (РьО: a=5,48, b=4,74, c=5,88, d=2,20-2,18; РьО₂: a=4,96, c=3,39, d=2,16), поэтому процесс перестройки решетки должен оказывать существенное влияние на кинетику восстановления. Так как расстояния металл — кислород в обоих окислах близки (2,20 и 2,16), перестройка решетки идет в основном в одном направлении (c). Появление механических нарушений решетки на грани-

цах должно облегчать этот процесс. Введенные нами добавки не могли войти в решетку PbO₂ при нашей методике получения. Наиболее вероятным является их механическое внедрение или внутрь блоков кристаллитов, или их адсорбция на поверхности блоков. И в том, и в другом случае это вызовет появление макродефектов, что приводит к увеличению скорости восстановления двуокиси свинца. Дсйствие добавок должно наиболее сильно сказываться в начальном периоде реакции, что мы и наблюдали во время наших опытов. Различие в ускоряющем действиии добавок можно объяснить их различной химической природой.

Выводы

- 1. Изучено восстановление двуокиси свинца с добавками окислов лития и бериллия в интервале температур 340—380°C.
- 2. Высказано предположение о причинах ускоряющего действия добавок.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. В. Васильев. Уч. зап. Ленинградск. ун-та, 150, «Химия», 10, 9—14 (1951). 2. А. Schmitz-Dymont, G. Woitas, Z. f. Elektrochemie, 63, 1, 122 (1959). 3. В. Д. Соловьева, И. Р. Полывянный. Изв. АН Қаз. ССР, сер. металлург., обогащ. и огнеуп., 2, 43 (1958). 4. А. В. Ермолаев. Вопросы химии (сб. статей), Труды Томского ун-та 157,
- 205 (1963).
- 5. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые хим. реактивы, ГХИ, 472 (1955). 6. Б. В. Ерофеев. ДАН СССР, 52, 515 (1946). 7. Г. В. Сакович. Уч. зап. Томск. гос. ун-та, 26, 103, (1955).

Труды, том 185

Серия химическая

М. М. БЕЛЬКОВА, Л. А. АЛЕКСЕЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Сообщение 1. Перхлораты лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния

Изучение термического разложения перхлоратов представляет несомненный интерес. Большое содержание активного кислорода при нагревании перхлоратов делает их ценными реагентами в процессах, гребующих высокой концентрации активного окислителя [1]. Высокая реакционная способность и химическая активность перхлоратов дают возможность использовать их в качестве исходных веществ для синтеза новых соединений, обладающих ценными и интересными свойствами.

Литературные данные, относящиеся к перхлоратам редкоземельных элементов (р. з э.), очень ограничены. Есть указания относительно существования гидратов перхлората трехвалентного церия состава $Ce(ClO_4)_3.8H_2O$ и $Ce(ClO_4)_3.9H_2O$ [2, 3], которые были получены обменной реакцией между сульфатом церия и перхлоратом бария с последующей кристаллизацией в эксикаторе над концентрированной сериой кислотой. В работе Щировой и Зиновьева [4] подтверждено существование восьми- и девятиводных гидратов перхлората трехвалентного церия и показана возможность получения $Ce(ClO_1)_3$. $12H_2O$ и Ce(ClO₄)₃. 4H₂O нагреванием хлорида церия CeCl₃. 7H₂O с 50%-ной хлорной кислотой до исчезновения хлор-иона в реакционной среде. Эти же авторы получили перхлорат четырехвалентного церия по реакции $Ce(OH)_4 + 4HClO_4 = Ce(ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ 11 исследовали термическую устойчивость выделенного соединения [5].

Получены перхлораты церия, лантана, неодима, празеодима, самария, содержащие — 2,5—4,5 молекул воды на одну молекулу перхлората, и изучено их термическое разложение [6].

Славкина и Серебренников [7, 8] синтезировали гидраты перхлоратов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния и безводные перхлораты празеодима и неодима, а также исследовали термическое разложение некоторых водных перхлоратов с целью возможности их обезвоживания. Ими установлено, что обезвоживание водных перхлоратов в атмосфере воздуха затруднено, так как потеря воды при нагревании у большинства из них сопровождается термическим разложением. В работах [4, 7] описана методика обезвоживания в вакууме перхлоратов трехвалентного церия при 110—120°С и перхлоратов празеодима и неодима при 110—150°С при давлении 10—15 мм рт. ст.

Из имеющихся в литературе данных известно, что термическая устойчивость твердых веществ в значительной степени зависит от мно-

гих факторов, в том числе от поляризующего действия катионов соли [9, 10, 11], от продолжительности хранения препарата [12] и др.

В настоящей работе была поставлена цель определить температуры дегидратации и термического разложения кристаллогидратов перхлоратов, получить безводные перхлораты р. з. элементов, выявить зависимость термической устойчивости этих перхлоратов от поляризующего действия катионов и старения препаратов.

Экспериментальная часть

Получение и характеристика перхлоратов

Перхлораты лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния и гольмия были нами приготовлены как в виде кристаллогидратов, так и в безводном состоянии.

Гидраты перхлоратов получали взаимодействием химически чистых окислов или карбонатов соответствующих р. з. элементов с 57%-ной хлорной кислотой. Очистка их производилась трехкратной перекристаллизацией из горячих водных растворов, слабо подкисленных хлорной кислотой. Кристаллы, выпадающие при охлаждении, хранили в бюксах в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Полученные кристаллы перхлоратов лантана, церия, гадолиния — белые, самария и гольмия — желтые, празеодима — зеленые, неодима — сиреневые.

Анализ водных перхлоратов на содержание р. з. элементов был выполнен осаждением гидроокисей р. з. элементов водным раствором аммиака [13] и последующим прокаливанием осадка при 800—900°С до постоянного веса окиси. Определение перхлорат-иона проводилось осаждением в виде нитронперхлората [14]. Количество кристаллизационной воды определялось по разности. Состав полученных кристаллогидратов приведен в табл. 1.

Таблица l
Результаты анализа кристаллогидратов перхлоратов
р. з. элементов

Ка тион	Содержание р. з. иона, вес, % рассч. найд.		Содержание нона СЮ ₄ , вес. %		Найдено воды,	Состав соединения
			рассч.	найд.	вес. %	
La	23,89	23,57	51,34	51,49	24,94	La (C1O ₄) ₃ · 8H ₂ O
Ce	24,82	24,61	52,85	53,01	22,38	Ce (CIO ₁) ₃ ·7 H ₂ O
Pr	24,16	24,07	51,15	51,32	24,61	Pr (CIO ₄) ₃ ·8 H ₂ O
Nd	24,59	24,41	50,85	51,01	24,58	Nd (ClO ₄) ₃ ·8 H ₂ O
Sm	25,37	25,23	50,33	50,56	24,21	Sm (ClO ₄) ₃ ·8 H ₂ O
Gd	26,18	25,97	49,78	49,91	24,12	Gd (ClO ₄) ₅ ·8 H ₂ O
Но	27, 16	27,01	49,14	49,27	23,72	Ho (ClO ₁) ₃ -8 H ₂ O

Для получения безводных перхлоратов была использована методика обезвоживания, предложенная Шировой и Зиновьевым для перхлората церия [4], и Славкиной и Серебренниковым [7] — для перхлоратов празеодима и неодима.

Нами получены безводные перхлораты состава $Me(ClO_4)_3$, где Me-La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd и Ho при постепенном нагревании их кри-

3. В. В. Серебренников.

сталлогидратов до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу над P_2O_5 при давлении 10-15 мм рт. ст. от комнатной температуры до $120-150^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких дней. При этом исходные кристаллыстановились сильно пористыми, эатем превращались в мелкокристаллические порошки, причем окраска становилась менее интенсивной. Полученные безводные перхлораты сильно гигроскопичны, поэтому мы хранили их в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 или $Mg(\text{ClO}_4)_2$. Результаты анализа безводных перхлоратов приведены в табл. 2. Из этих результать

Таблица 2 Результаты анализа безводных перхлоратов р. з. элементов

Ка- тион	Содержание р. з. иона, вес. %		Содержание иона СІО ₄ , вес. %		Состав соединений
	рассч.	найд.	рассч.	найд.	
La	31,75	3 0 ,90	68,25	68,95	La (ClO ₁) ₃
Ce	31,94	31,10	68,06	67,87	Ce (CIO ₄] ₃
Pr	32,06	31,89	67,94	67,01	Pr (ClO ₁) ₃
Nd	32,58	32,50	67,42	67,48	Nd (ClO ₄) ₃
Sm	33,49	33, 0 9	66,51	66,13	Sm (ClO ₁) ₃
Gd	34,46	34,13	65,54	65,17	Gd (ClO ₄)3
Но	35,59	35,29	64,41	64,03	Ho (ClO ₁) ₃

татов следует, что соотношение между количеством р. з. элемента и ионов ClO_4 — не изменяется при обезвоживании. Следовательно, при пониженном давлении возможно обезвоживание без разложения самого перхлората.

Изучение термического разложения перхлоратов р. з. элементов

В работе были применены термографический и термогравиметрический методы. Термограммы снимались на ФПК-55 с платино-платинородиевой дифференциальной термопарой при использовании окиси магния в качестве эталона и скорости нагревания 4° в минуту, которая поддерживалась постоянной с помощью потенциал-регулятора [15]. Термогравиграммы снимались с использованием спиральных кварцевых весов при тех же условиях, в каких проводилось термографирование, а именно — при темпе нагрева около 4° в минуту на воздухе. Навеска исследуемого вещества помещалась в чашечку стандартных размеров и формы, которая подвешивалась к кварцевой спирали и погружалась в печь, нагретую до 30—40°С. Изменение растяжения спирали фиксировали с помощью проекционного фонаря на экране через каждые 1—2 минуты.

На рис. 1—6 представлены термограммы (кривые 1) и термогравиграммы (кривые 2) перхлоратов лантана, церия, празеодима, неодима, самария и гадолиния. Сопоставление их для каждого вещества, а также анализ твердого остатка разложения дает возможность выяснить природу отдельных стадий процесса. На всех термограммах зафиксированы сначала эндотермические эффекты, связанные с потерей кристаллиза-

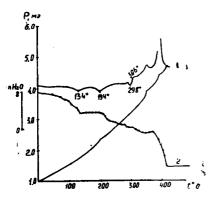


Рис. 1. Кривые нагревания октагидрата перхлората лантана на воздухе: 1 — термограмма, 2 — термогравиграмма.

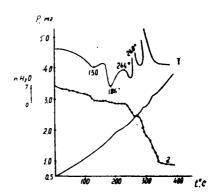


Рис. 2. Кривые нагревания гептагидрата перхлората церия на воздухе: I—термограмма, 2—термогравиграмма.

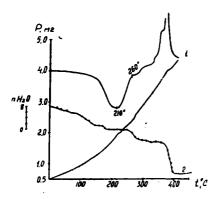


Рис. 3. Кривые нагревания октагидрата перхлората празеодима на воздухе: I— термограмма, 2— термогравиграмма.

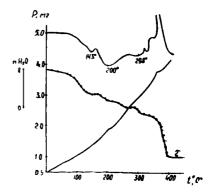


Рис. 4. Кривые нагревания октагидрата перхлората неодима на воздухе: 1— термограмма, 2— термогравиграмма.

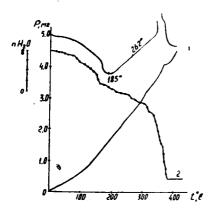


Рис. 5. Кривые нагревання октагидрата перхлората самария на воздухе: 1 — термограмма, 2 — термогравиграмма.

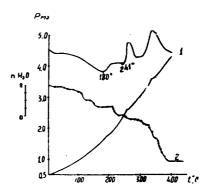


Рис. 6. Кривые нагревания октагидрата перхлората гадолиния на воздухе: I — термограмма, 2 — термограмма.

ционной воды, а затем — экзотермические эффекты процессов разложения собственно перхлоратов. По убыли веса на термогравиграммах в каждом отдельном случае можно судить о количестве выделившейся воды. Для октагидратов перхлоратов лантана, неодима и гадолиния наблюдается некоторая стадийность дегидратации: вначале удаляются пять молекул воды, затем в течение некоторого времени потери в весе не происходит (на термогравиграммах рис. 1, 4, 6 — горизонтальные площадки при $3H_2O$), и лишь после значительного нагревания тригидраты разлагаются до безводных солей. Остальные изученные нами перхлораты отдают воду постепенно при нагревании до температуры $180-200^{\circ}$ С. Разложение собственно перхлоратов начинается лишь при более высоких температурах (см. табл. 3).

Сравнительные данные по термической устойчивости кристаллогидратов и безводных перхлоратов некоторых р. з. элементов

Атомный Катион номер	Ионный радиус в А ^с по Гольд-	Температу разложения хлорато	Температура начала раз- ложения			
элемента		шмидту	свежепри- готовленных	один месяц после полу- чения	пять меся- цев после получения	безводных перхлора- тов, С°
La	57	1,22	270	305—316	306	330-338
Ce	58	1,18	233	233	244	218
Pr	59	1,16	254	257	260	320
Nd	60	1,15	244	270	296	318
Sm	62	1,13	240	251	262	294
Gd	64	1,11	228	240	241	272
Но	67	1,05	226	240	_	272

Данные табл. 3 отражают также влияние поляризующего действия катиона на температуры начала разложения перхлоратов (при этом нужно сопоставлять или свежеприготовленные, или состаренные образцы, чтобы не накладывался эффект старения). Как известно [9, 10, 11], поляризационные явления, усиливающиеся при нагревании, играют значительную роль в процессах термического разложения. Термический распад должен происходить тем легче, чем сильнее поляризующее действие катиона. Для однотипных трехзарядных р. з. ионов уменьшение радиуса с увеличением атомного номера вызывает усиление поляризующего действия катиона, а это, в свою очередь, приводит, как показывают данные табл. 3, к закономерному понижению температур начала разложения перхлоратов в ряду La—Но. Лишь температуры начала разложения перхлората церия и отчасти перхлората празеодима несколько занижены, что, по-видимому, связано с окислением этих элементов до четырехвалентного состояния и вследствие этого с усилением их полячением действия.

Из табл. З следует также, что температуры начала разложения свежеприготовленных кристаллогидратов перхлоратов лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния и гольмия ниже температур разложения препаратов, хранившихся в течение 1—5 месяцев после, получения. Следовательно, старение кристаллов изученных перхлоратов р. з. элементов (за исключением перхлората церия) вызывает повышение температур начала разложения, что может быть объяснено упорядочиванием кри-

сталлической решетки. По-видимому, процесс старения завершается довольно быстро, менее чем за месяц. Удлинение срока хранения с одного до пяти месяцев после получения не оказывает существенного влияния на термическую устойчивость.

Интересно отметить, что температуры начала разложения перхлоратов, предварительно обезвоженных нагреванием в вакууме, как правило, несколько выше, чем состаренных при обычной температуре, и значительно выше, чем свежеприготовленных. По-видимому, нагревание при обезвоживании приводит к большему упорядочиванию решетки, и действие этого фактора преобладает над возможным разрыхлением решетки за счет удаления воды при разложении. Лишь у обезвоженного перхлората церия температура разложения ниже, чем температура собственно разложения перхлората при нагревании как свежеприготовленных, так и состаренных препаратов. Это можно объяснить как разрыхлением кристаллической решетки, так и усилением поляризующего действия за счет окисления Ce^{3+} в Ce^{4+} .

Выводы

1. Нагреванием кристаллогидратов перхлоратов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния и гольмия до 110—150°C при давлении 10-15 мм рт. ст. получены безводные перхлораты.

2. Термографическим и термогравиметрическим методами установлены температуры дегидратации и термического разложения перхлора-

тов ряда р. з. элементов.

3. Установлено понижение температур начала разложения перхлоратов в ряду La, Pr, Nd, Sm, Gd и Но, что объясняется усилением поляризующего действия катиона в связи с уменьшением его радиуса.

4. Установлено, что старение кристаллов изученных перхлоратов (за исключением перхлората церия) вызывает повышение температур начала разложения, что может быть объяснено упорядочиванием кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. Под редакцией М. Саммерфилда. Издат. ин. лит., М., 1963. 2. S. Joliu Bull. Soc. chim. (2), **21**, 533 (1874). 3. G. J. Morgan, E. Cahen. J. Amer Chem. Soc. **91**, 473 (1907).

- 4. Н. А. Щирова, А. А. Зиновьев. Ж. неорг. химии, **6**, вып. 5 (1961). 5. А. А. Зиновьев, Н. А. Щирова. Ж. неорг. химии, **5**, № 3, 540, (1960). 6. Steinberg M., Shidlovsky I. Bull. Res. Council Isral, **All**, № **3**, 234—235
- (1962).
- 7. Р. И. Славкина, Г. Е. Сорокина, В. В. Серебренников. Труды

Томского ун-та, 157. Серия химическая. Томск, 135 (1963).

8. Р. И. Славкина, Дж. Усубалиев, В. В. Серебренников. Труды Томского ун-та, 157, Томск, 304 (1963).

9. Л. А. Алексеенко. Ин-т химин АН БССР. Сборник научных работ, № 5

- (1956).10. Б. В. Некрасов. Курс общей химин. Гос. изд. хим. лит. М., 713 (1962).
- 11. Л. И. Чудинова. Известия вузов. «Химия и хим. технология», 5, № 3, (1962).
- 12. В. Волдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Изд. ТГУ, 15 (1958).
- 13. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Изд. ТГУ, т. 2, 504 (1961). 14. О. Loeb

Loebich. Z. analyt. Chem., 68, 34 (1962).

Л. Г. Берг. Введение в термографию. Изд. АН СССР, М., 73 (1961).

Труды, том 185

Серия химическая

М. М. БЕЛЬКОВА, Л. А. АЛЕКСЕЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Сообщение 2. Перхлораты диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция

В предыдущем сообщении [1] даны результаты изучения термического разложения кристаллогидратов перхлоратов лантана, церия, празеодима, неодима, самария и гадолиния.

В настоящей работе приводятся данные относительно термического разложения перхлоратов следующих р. з. э.: диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция.

Экспериментальная часть

Получение и анализ исходных препаратов. Перхлораты диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция были нами приготовлены в виде кристаллогидратов путем взаимодействия химически чистых окислов или карбонатов соответствующих р. з. э. с 57%-ной хлорной кислотой и выпаривания раствора на водяной бане. Очистку производили трех-, четырехкратной перекристаллизацией. Соли выделялись в виде мелких сильно гигроскопических кристаллов. Хранение производили над концентрированной серной кислотой. Перхлораты диспрозия, иттербия и лютеция имеют белый цвет, гольмия — желтый, эрбия — розовый.

Анализ кристаллогидратов перхлоратов на содержание р. з. нона был выполнен осаждением гидроокисей р. з. э. водным раствором аммиака [2], на содержание перхлорат-иона — осаждением в виде интронперхлората [3]. Воду определяли по разности. Состав полученных кристаллогидратов приведен в табл. 1.

Изучение термического разложения полученных перхлоратов. Как и в предыдущей работе [1], нами были применены термографический и термогравиметрический методы. Дифференциальные кривые нагревания кристаллогидратов перхлоратов диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция приведены на рис. 1, а термогравиграммы их — на рис. 2. На кривых нагревания изученных перхлоратов (рис. 1) имеются эндотермические эффекты, соответствующие плавлению кристаллогидратов и, как это следует из термогравиграмм (рис. 2), отдаче кристаллизационной воды. При более высокой температуре происходит экзотермический процесс разложения собственно перхлоратов. Анализом установлено, что продуктами разложения изученных перхлоратов являются оксихлориды состава МОС1, где М — Dy, Но, Ег, Yb, Lu (см. табл. 2).

Для перхлоратов диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция определено по термогравиметрическим данным относительно убыли веса в каждом отдельном случае количество молекул выделившейся воды.

		жание , вес. %		жание 7, вес. %	Найдено кри- сталлизацион- ной воды,	Состав соединения	
	рассч. на		рассч.	найд.	вес. %	СОЕДИПЕНИЯ	
Dy	28,56	28,28	52,40	51,52	20,20	Dy (ClO₄) ₃ ·6H ₂ O	
Но	26,37	26,29	47,72	47,40	26,31	Ho (ClO₁)₃ · 9H₃O	
Er	29, 15	28,79	52,01	51,30	19,91	Er (ClO ₄) ₃ ·6H ₂ O	
Yb	28,11	28,00	48,48	48,36	23,64	Yb (ClO ₄) ₃ ·8H ₂ O	
Lu	28,33	28,47	48,34	47,91	23,62	Lu (CIO ₁) ₃ ·8H ₂ O	

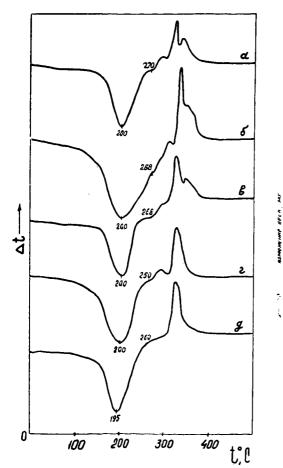
Таблица і Результаты анализа кристаллогидратов перхлоратов р. з. э.

 $T \ a \ б \ л \ и \ ц \ a \ 2$ Результаты анализа твердых остатков разложения перхлоратов р. з. э. (500°C)

Катион	Содержа иона,	ние р. з. вес. %		жание вес. %		жание орода	Состав соединения	
	рассч.	найд.	рассч.	найд.	рассч.	найд.	COCAMICIAN	
Dy	75,95	75,71	16,56	17,10	7,49	7,19	DyOCI	
Ho	76,22	76,64	16,38	16,24	7,40	7,12	HoOCI	
Er	76,47	76,30	16,20	16,66	7,33	7,04	ErOCI	
Yb	77,08	77,44	15,79	15,53	7,13	7,03	YbOCI	
Lu	77,28	77,37	15,65	15,69	7,07	6,94	LuOCI	

Дегидратация полученных перхлоратов начинается от $40-45^{\circ}$ С до начала разложения собственно перхлоратов. Установлена стадийность дегидратации для перхлоратов диспрозия, иттербия и лютеция. На их термогравиграммах отчетливо намечается горизонтальная площадка, соответствующая довольно устойчивому существованию промежуточного гидрата, образовавшегося в результате потери примерно пяти молекул воды. Эта стадийность воепроизводится при многократном дублировании опытов. Потеря пяти молекул воды перхлоратом диспрозия происходит при 200° , перхлоратом иттербия— при 160° , перхлоратом лютеция— при 155° С. Промежуточные гидраты— тригидраты перхлоратов иттербия и лютеция и моногидрат перхлората диспрозия теряют оставшуюся воду лишь после значительного нагревания, причем конец обезвоживания переходит в собственно разложение перхлоратов. Для гольмия и эрбия такой стадийности не обнаружено.

В работе [1] было установлено понижение температур начала разложения в ряду La. Pr. Nd, Sm, Gd. Это было объяснено усилением поляризующего действия катиона в связи с уменьшением его радиуса. Из данных табл. З следует, что дальнейшее уменьшение радиуса р. з. иона не отражается существенно на температурах начала разложения. Перхлораты диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция начинают разлагаться в интервале температур 260--270°С. Отметим, что эти данные получены при использовании состаренных препаратов (хранившихся в течение месяна).



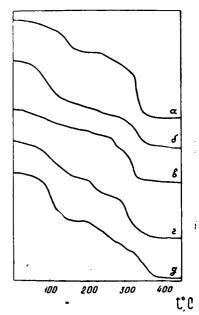


Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания кристаллогидратов перхлоратов на воздухе.

 $a - Dy(ClO_4)_3$. $6H_2O$; $6 - Ho(ClO_4)_3$. $9H_2O$; $B - Er(ClO_4)_3$. $6H_2O$; $r - Yb(ClO_4)_3$. $6H_2O$; $д - Lu(ClO_4)_3$. $8H_2O$.

Рис. 2. Термогравиметрические кринагревания кристаллогидратов вые перхлоратов на воздухе.

a — Dy (ClO₄)₃ · 6H₂O; 6 — Ho (ClO₄)₃ · 9H₂O; B — Er (ClO₄)₃ · 6H₂O; r — Yb (ClO₄)₃ · 6H₂O;

 $A = Lu(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

Таблица 3 Температуры начала разложения перхлоратов тяжелых р. з. э

Катион	Ионный радиус в А°по Гольдшмид- ту	Температуры начало разложе- ния, С°
Dy	1,07	270
Но	1,05	268
Er	1,04	268
Yъ	1,00	260
Lu	0,99	260

Выводы

- 1. В порядке взаимодействия химически чистых окислов или карбонатов р. з. э. с 57%-ной хлорной кислотой получены кристаллогидраты перхлоратов состава $M(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (где M—Dy и Er), $M(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (где M—Yb и Lu), $Ho(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$.
- 2. Термографическим и термогравиметрическим методами установлены температуры дегидратации и термического разложения собственно перхлоратов диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция, а также однотипность их ловедения при нагревании.

3. Отмечена стадийность дегидратации для кристаллогидратов дис-

прозия, иттербия и лютеция.

4. Установлено, что твердым остатком разложения (500°C) изученных перхлоратов являются оксихлориды.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Белькова, Л. А. Алексеенко. Этот же сборник, стр. 32. 2. В. В. Серебренинков. Химия редкоземельных элементов. Изд. ТГУ, т. 2, 504 (1961). 3. О. Loebich, Z. analyt. Chem., 68, 34, (1926).

Труды, том 185

Серия химическая

А. П. БАЯНОВ, С. Ф. ГУРСКАЯ, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИТТРИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКА ИЗ РАСПЛАВА СВИНЦА

Система Zn—Pb характеризуется ограниченной взаимной растворимостью компонентов в расплавленном состоянии [1]. В этой системе нами изучено распределение иттрия и некоторых редкоземельных (р. з.) металлов по ряду от лантана до лютеция. Распределение изучалось при кристаллизации цинка из расплава свинца с р. з. металлами.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В работе использовали цинк гранулированный, без мышьяка, свинец марки С—О, хлориды р. з. элементов—«ч». и хлориды калия и натрия—«х. ч.».

Приготовление сплава свинца с р. з. металлами. Сплав свинца с каждым из р. з. металлов получали электролизом расплава соответствующего хлорида в эвтектической смеси КСІ—NaCl с жидким свинцовым катодом. Полученные сплавы расплавляли в атмосфере аргона и перемешивали. Для освобождения от окислов расплав втягивали в кварцевые трубки диаметром 4 мм.

Методика эксперимента. 20 г сплава свинца с р. з. металлами смешали при 550°С с 645 мг цинка в атмосфере аргона. После 20-минутного перемешивания и выдержки в течение 15 минут при заданной температуре расплав охладили до 370°С и профильтровали через тигль Гуча. В непрошедшей через фильтр «цинковой пенке» и свинце после фильтрации определяли содержание суммы р. з. металлов и их соотношение.

Анализ сплавов. Сумму р. з. элементов из исходного сплава, «цинковой пенки» и свинца после фильтрации выделяли по [2]. Соотношение индивидуальных р. з. элементов в их сумме определяли дуговым спектральным методом на ДФС-13 [3]. Анализ сплавов на цинк проводили комплексометрическим методом [4].

Результаты. Полученные данные сведены в таблицу. Хотя содержание цинка в «цинковой пенке» невелико, характер распределения р. з. металлов между цинком и свинцом ясно выражен. В цинк преимущественно переходят р. з. элементы иттриевой группы и иттрий. В свинце концентрируются р. з. металлы цериевой группы. Наибольшая разница в распределении приходится на крайние элементы семейства р. з. элементов. Перевертывание ряда происходит на самарии. Аномально в ряду р. з. металлов распределяется европий, который по сравнению с его ближайшими соседями — самарием и гадолиним концентрируется в свинце, а не в цинке. Концентрация суммы р. з. элементов в «цинковой пенке» больше таковой в свинце.

Таблица Данные по распределению р. з. элементов при кристаллизации цинка из расплава свинца

	Соде ние в ве,	спла-		Соотношение р. з. элементов в сплаве, %									
Образец	Σ р. з. эле. ментов	Zn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Но	Lu	Y
Исходный сплав	1,36	_	16,4	34,0	3,43	3,27	1,80	6,44	11,5	10,8	1,64	1,64	9,17
"Цинковая пенка"	3,40	8,49	10,9	24,9	3,98	2,41	1,99	6,96	15,5	14,6	2,49	2,08	14,3
Свинец пос- ле фильт- рации	0,825	0,89	16,3	39,3	4,57	3,13	1,49	7,48	10,1	10,2	1,39	0,30	5,72

Выводы

1. Установлено, что при кристаллизации цинка из расплава свинца

р. з. элементы переходят в твердую фазу («цинковую пенку»).

2. Обнаружено различие в поведении цериевых и итриевых р. з. элементов при кристаллизации «цинковой пенки»: цериевые р. з. элементы (до самария) концентрируются в расплавленном свинце, иттриевые — в «цинковой пенке».

JHTEPATYPA

1. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, 2, Металлургиздат, 1962.

М., 1962. 2. А. П. Баянов, В. В. Серебренников. Сб. «Вопросы химии», вып. 2, изд. Томского ун-та, (1964). 3. Ш. Г. Меламед, М. Г. Земскова. Атлас спектральных линий редкоземельных элементов для спектрографов ДФС-3 и ДФС-13, М., 1961. 4. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе, ИЛ., М., 1960.

Тоуды, том 185

Серия химическая

Г. Е. ПАШНЕВА, Т. П. СЛАВНИНА и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

Р. З. Э.*), ИТТРИЙ И ТОРИЙ В БИОСФЕРЕ И ПОЧВАХ

Для повышения урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животноводства, как установлено работами советских и зарубежных исследователей, большое значение имеют микроэлементы. По выяснению роли и определению содержания редкоземельных элементов (в дальнейшем р. з. э.) и тория в почвах, растениях, животных организмах и организме человека в последнее время накопилось много данных [13].

По А. П. Виноградову [1] среднее содержание в почвах р. з. э. составляет $1,3.10^{-2}$ — $2,0.10^{-2}$. В почвах США содержание суммы р. з. э. колеблется $1,0.10^{-2}$ — $1,0.10^{-1}$ % [2]. Как и в минералах, в почвах преобладают р. з. э. четных порядковых номеров.

Появление р. з. э. в почвах связано, вероятно, с разрушением осадочных фосфоритов, апатита, монацита и других минералов с постепенным переходом их в почвенные растворы. Это подтверждается колебанием содержания р. з. э. в почвах в зависимости от материнских почвообразующих пород. Так, по данным И. Д. Борнеман-Старынкевич, А. С. Боровик и И. Б. Боровского [3, 4], хибинские почвы, находящиеся вблизи апатитовых месторождений, в два раза богаче р. з. э., чем ленинградские почвы, причем как в тех, так и в других почвах преобладают главным образом р. з. э. цериевые. Содержание некоторых р. з. э. в почвообразующих породах и почвах Казахстана и распределение их по профилю изучено В. В. Добровольским [5]. Как правило, подвижная часть р. з. э. в почвах не превышает 10% от их валового содержания в почве [2]. Содержание в почвах р. з. э. обнаружено многими зарубежными исследователями [6—9].

При использовании радиоактивных Y^{91} , Ce^{144} , Pm^{147} и Sm^{151} показано, что эти изотопы задерживаются высокощелочными почвами [10].

Очень интересен факт, констатируемый исследователями, о концентрации р. з. э. в золе цельных растений и золе зеленых органов растений — от 0 до 5.10^{-3} %. Однако до настоящего времени не исследовано распределение р. з. э. по отдельным органам растений. Это не позволяет сделать заключения о роли их в жизненном процессе растений.

А. А. Дробков [11, 12] установил, что р. з. э. благоприятно влияют на рост растений. Выяснилось, что р. з. э. оказывают положительное

^{*} Р. З. Э.— редкоземельные элементы.

влияние на урожай гороха. Увеличение концентрации р. з. э. приводит к возрастанию веса вегетативной массы и семян гороха. При дозе 10^{-2} г р. з. э. на сосуд с 10 кг промытого песка увеличение сухой массы достигает 65-69%, а семян — 45-66%. В первый период роста до момента цветения и образования плодов положительное действие р. з. э. выражено слабо. Затем в довольно короткий срок за счет поступления р. з. э. в виде нитратов растения начинают быстро расти и резко выделяются по сравнению с растениями, не получившими р. з. э. Это говорит о том, что р. з. э. необходимы во второй период роста растений, в период цветения и образования семян. По-видимому, в растениях р. з. э. играют важную роль в образовании семян.

Одним из нас [13] определено содержание р. з. э. в золе целого ряда растений: мякоти кедровых шишек (без орех), скорлупы кедровых орех, кедровых орех (без скорлупы) и кедровой хвои. Далее р. з. э. были определены в золе плодов помидоров и листвы, стеблей и корней помидоров, выращенных на почве с подкормкой р. з. э., и в золе помидоров, выращенных без подкормки р. з. э. Во всех анализируемых образцах золы обнаружены р. з. э., причем содержание их резко увеличивалось при подкормке ими растений. Многими исследователями р. з. э. были обнаружены в золе древесной коры, в ячмене, ржи, табаке, виноградных лозах [14], смородине, березе, сое, пшенице и других растениях [15, 16].

Найдены р. з. э. также в костных тканях животных [17], в микроорганизмах [18] и даже в золе мочи человека [14]. При изучении распределения радиоактивного изотопа Y⁹¹ в теле кролика при внутреннем введении установлено, что он быстро попадает в кости и выделяется из организма с мочой и калом значительно медленнее, чем стронций и фосфор, причем он отлагается в костях быстрого роста. Накопление в костях продолжается до 9-го дия и затем устанавливается постоянный уровень в течение продолжительного времени [19]. Следует отметить, что при подкормке карбонатами р. з. э. курицы [13] одним из нас были найдены р. з. э. в золе ее костей и скорлупе яиц.

Таким образом, р. з. э. накапливаются в тех органах растений и животных, где отлагается больше кальция. Поэтому необходимо иметь в виду, что их поведение в организме аналогично поведению кальция. Хотя и роль р. з. э. в биохимических процессах еще не ясна, однако накопление в плодах растений подтверждает их влияние на развитие этих частей растений. Возрастание веса вегетативной массы и семян растений в присутствии р. з. э. требует выяснения не только их физиологической роли, но и содержания их в почвах.

В настоящем сообщении излагаются результаты определения р. з. э. и тория в главных типах почв Томской области.

Для выяснения содержания р. з. э. и тория нами проанализированы образцы наиболее распространенных типов почв Томской области: подзолистой, дерново-подзолистой, светло-серой лесной оподзоленной, темно-серой лесной оподзоленной, чернозема выщелоченного, пойменной аллювиальной и луговой ожелезненной почвы. Определение содержания р. з. э. выполнялось по методике Корчемной [20], торий был определен по методике Саввина и Багреевой [21]. Для общей характеристики исследуемых почв были сделаны следующие определения: гумус валовой по Тюрину [22], гидролитическая кислотность, сумма поглощенных оснований по Каппену [22] и рН солевой вытяжки.

Почвенные образцы были взяты по генетическим горизонтам из разрезов глубиной до 2 метров.

Разрез 1, заложенный на плоском ровном участке опушки леса, характеризует собой дерново-среднеподзолистую среднесуглинистую почву.

Разрез 2 расположен южнее разреза 1 в смешанном хвойно-лиственном лесу, представляет собой подзолистую среднесуглинистую почву.

Почвы обоих разрезов взяты в Парабельском районе.

Разрезы 3 и 4 расположены на территории Кожевниковского района. Разрез 3 представлен черноземом выщелоченным средне-гумусным среднемощным суглинистым. Разрез 4 заложен в пойме р. Оби на пониженной равнине и характеризует собой пойменную аллювиальную тяжелосуглинистую почву. Разрез 5 представлен темно-серой лесной оподзоленной почвой, взятой на территории Томского района. Глубина разреза 168 см. Разрез 6, расположенный на территории Туганского района, характеризует собой светло-серую лесную оподзоленную почву. Разрез 8 заложен на ровном участке вблизи села Хромовка около г. Томска. Он представлен луговой ожелезненной почвой.

Из всех упомянутых выше почв наибольшее распространение на территории Томской области имеют темно-серые и светло-серые лесные почвы. На них и серых лесных почвах и размещены, главным образом, посевы сельскохозяйственных растений. Значительная площадь (в северных районах области) занята также дерново-подзолистыми и подзолистыми почвами, которые с каждым тодом все больше и больше осваиваются. Выщелоченные черноземы, луговые ожелезненные и пойменные аллювиальные почвы занимают подчиненное положение в почвенном покрове области.

Таким образом, для аналитической обработки было взято 44 образ-

ца почв из 7 разрезов. Почвы все — целинные.

Как видно из табл. 1, выщелоченный чернозем и луговая ожелезненная почва содержит наибольшие количества гумуса 8,43, 10,31%, а в подзолистой почве содержится гумуса всего лишь 1,32%. Выщелоченный чернозем, луговая ожелезненная, темно-серая и светло-серая почвы характеризуются довольно плавным понижением содержания гумуса по профилю, а для дерново-подзолистой и особенно подзолистой почвы характерно очень резкое падение его вниз по профилю. Пойменная аллювиальная почва в силу своеобразия своего формирования отличается большим содержанием гумуса — 5,04%. Распределение его по профилю сравнительно равномерное.

Данные анализов, приведенные в табл. 1, показывают, что чем сильнее развит подзолистый процесс, тем выше гидролитическая кислотность, ниже рН солевой вытяжки и меньше сумма поглощенных оснований в почве. Особенно это хорошо видно, если сравнить подзолистую почву

и **чернозем выще**лоченный.

В табл. 2, 4 приведены данные по содержанию тория, суммы р. з. э. и иттрия в различных типах почв Томской области, а в табл. 3 содержание тория в них и распределение его по горизонтам. Содержание р. з. э. в исследованных почвах, как видно из табл. 2, увеличивается с возрастанием содержания гумуса в них, содержание тория также больше в почвах с повышенным содержанием гумуса; исключение составляют луговая ожелезненная и пойменная аллювиальные почвы. Это довольно заметно подчеркивает выраженную биогенную аккумуляцию р. з. э. Для многих микроэлементов явная биогенная аккумуляция отмечалась целым рядом авторов [23, 24].

Связь р. з. э. с гумусом ясна и потому, что гумус является важным фактором поглотительной способности почв.

Особенно хорошо прослеживается связь тория с гумусом при рас-

смотрении распределения тория по профилю почв (табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что в тех почвах, где наиболее развит дерновой процесс, где велика роль биогенеза (выщелоченный чернозем, темно-серая лесная, луговая ожелезненная), заметно повышенное

Таблица 1 Некоторые данные физико-химических и химических свойств почв Томской области

HICKU	горые данные	физи.	MO-XNMN.	ICCRMA	н хи	MNGC	RIA	CBUNCIB	arvii	1 OMCRU	1 UUNA	. J M
Почва	Горизонт, глубина образца в см	Гумус по Тю- рину, ⁰ / ₀	погло-	пену в. на	рН солевой вытяжки	Почва	глубі	ризонт ина об- ца в см	Гумус по Тю- рину, º/o		ность	рН солевой вытяжки
Подзолистая	A ₁ 0—8 A ₂ 15—25 A ₂ B ₁ 40—50 B ₁ 75—85 B ₁ 95—105 B ₂ 115—125 C 145—155	0,33	5,67 0,81 6,00 10,18 14,58 14,69 17,99	17,56 6,73 4,81 3,36 3,17 2,88 2,69	5.8 6.0 6.2 6.4 6.6 6.6 6.6	2	A_1	0-10 10-20 26-36 50-60 80-90 00-110 135-145	8,43 7,34 5,44 3,17 1,17 0,42 0,21	31,08 30,32 27,12 20,52 — —	2,88 2,11 1,63 0,96 — —	6,8 6,8 6,8 6,9 7,0 7,0 7,0
Дерново-под- золистая	$ \begin{vmatrix} A_1 & 0 - 10 \\ A_1 A_2 & 16 - 26 \\ A_2 & 33 - 43 \\ A_2 B_1 & 50 - 60 \\ A_2 B_1 & 70 - 80 \\ B_1 & 100 - 110 \end{vmatrix} $	0,97	20, 19 20, 19 4,57 11,83 8,77 14,47	9,62 6,73 8,85 4,46 3,36 2,69	6,7 6,8 6,4 6,9 6,9 6,9	Луговая оже- лезпеппая	A ₁ AB B 7 C 1	0—10 20—35 55—65 5—85 00—110 40—150	10,31 8,13 5,37 1,49 0,38 0,40	41,20 39,66 30,86 16,78 10,62	5,00 1,63 0,76 0,33 0,33 0,14	6,8 6,8 6,7 6,8 6,8
Светло-серая лес- ная оподзоленная	$\begin{array}{c} A_1 \ 0 - 15 \\ A_2 A_1 \ 23 - 33 \\ A_2 B_2 \ 45 - 55 \\ B_1 \ 80 - 90 \\ B_2 \ 110 - 120 \\ B_1 \ 135 - 145 \\ C \ 165 - 175 \\ \end{array}$	4,18 1,44 0,93 0,58 0,29 0,11 3,27		3,84 3,55 2,21 — — 3,84	6,4 6,5 6,7 6,7 6,7 6,4	Пойменная аллю- виальная	A_1 AB_1	0 -10 10 - 20 23 - 33 37 - 47 65 - 75	3,41 2,12 1,94	46,26 22,72 24,92 23,60 39,88	3,84 1,45 1,15 1,15 7,12	6,6 6,8 6,8 6,7
Темно-серая лесная оподзо- ленная	A ₁ 0-10 A ₁ 20-30 A ₂ B ₁ 40-50 B ₁ 60-70 B ₂ 95-105 C 140-150		7,76 8,42 13,70	8,36 8,56 8,46 5,00 3,07 2,30	6+6 5,5 6,5 6,6 6,8 6,8							

<u> </u>		Процент	
Почва	гумус %	окислы р. з. э.	ThO_2
Подзолистая	1,32	$1,4.10^{-4}$	$7,2.10^{-5} \\ 1,6.10^{-4}$
Дерново-подзолистая	4,05	$2,0.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$
Светло-серая лесная оподзоленная	4,13	$1,8.10^{-3}$	1,6.10-4
Пойменная аллювиальная	5,04	$8,3.10^{-4}$	5,0,10 ⁻⁶
Темно-серая лесная оподзоленная	8,11	1,2.10 ⁻³	1,8.10-4
Чернозем выщело- ченный	8,43	1,1.10-3	$2,1.10^{-4}$
Луговая ожелезнен- ная	10,31	$[1,4.10^{-3}]$	1,7.10-4

. Таблица 3 Содержание ThO $_2$ в почвах Томской области

Почва	Горизонт, глу- бина образца в см	ThO ₂ , %	Почва	Горизонт, глу- бина образца в см	ThO ₂ , %
Подзолистая	A ₁ 0-8 A ₂ 15-25 A ₂ B ₁ 40-50 B ₁ 75-85 B ₁ 95-105 B ₂ 115-125 C 145-155	$7,25.10^{-5}$ $1,08.10^{-4}$ $2,29.10^{-4}$ $1,55.10^{-4}$ $1,66.10^{-4}$ $2,00.10^{-4}$ $2,00.10^{-4}$	чернозем выщелоченный	A ₁ 0—10 A ₁ 10—20 A ₁ 26—36 B ₁ 50—60 B _{1κ} 80—90 B _{2κ} 100—110 C _κ 135—145	2,08.10 ⁻⁴ 2,00.10 ⁻⁴ 1,82.10 ⁻⁴ 2,08.10 ⁻⁴ 1,57.10 ⁻⁴ 7,50.10 ⁻⁵ 1,87.10 ⁻⁵
Дерново-подзолистая	A ₁ 0-10 A ₁ A ₂ 16-26 A ₂ 33-43 A ₂ B ₁ 50-60 A ₂ B ₁ 70-80 B ₁ 100-110	1,56.10 ⁻⁴ 1,58.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴ 2,12.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴ 2,08.10 ⁻⁴	луговая ожелезнен- ная	A ₁ 0—10 A ₁ 25—35 A ₁ B 55—65 B 75—85 C 100—110 C 140—150	1,66.10 ⁻⁴ 1,63.10 ⁻⁴ 1,38.10 ⁻⁴ 1,03.10 ⁻⁴ 1,00.10 ⁻⁴
Светло-серая лесная оподзоленная	A ₁ 0=15 A ₂ A ₁ 23=33 A ₂ B ₁ 45=55 B ₁ 80=90 B ₂ 110=120 B ₂ 135=145 C 165= 175	1,61.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴ 1,73.10 ⁻⁴ 2,00.10 ⁻⁴ 2,00.10 ⁻⁴ 2,02.10 ⁻⁴ 2,00.10 ⁻⁴	• темно-серая лесная оподзоленная	A ₁ 0—10 A ₁ 20—30 A ₂ B ₁ 40—50 B ₁ 60—70 B ₂ 95—105 C 140—150	1,76.10 ⁻⁴ 1,70.10 ⁻⁴ 1,43.10 ⁻⁴ 1,57.10 ⁻⁴ 1,60.10 ⁻⁴ 1,70.10 ⁻⁴
Пойменная аллю- виальная	A 010 A 10-20 AB 2333 B ₁ 37-47 B ₂ 6575	5,08.10 ⁻⁶ 2,00.10 ⁻⁴ 1,26.10 ⁻⁴ 1,66.10 ⁻⁴ 1,45.10 ⁻⁴			

содержание тория в верхних горизонтах и довольно плавное изменение,

в основном уменьшение его вниз по профилю.

Элювиальные горизонты (A_2 в подзолистой почве, A_1A_2 , A_2 и A_2A_1 —в дерново-подзолистой и светло-серой лесной почвах), характеризующиеся выносом продуктов почвообразования, отличаются и пониженным содержанием тория.

Напротив, в иллювиальных горизонтах B_1 , B_2 и в материнской породе этих почв заметна явная аккумуляция тория. Это дает право пред-

полагать, что торий является спутником подвижного гумуса.

В табл. 4 приведены результаты определения отдельных р. з. э. и иттрия в их сумме. Они показывают, что основную массу р. з. э. почв Томской области составляют церневые р. з. э. и только в некоторых почвах (дерново-подзолистая из Парабельского производственного управления и светло-серая лесная Томского производственного управления) имеют повышенное содержание эрбия (10—11%). Содержание

Таблица 4 Содержание отдельных редкоземельных элементов в почвах Томской области (горизонт A₁ 0—10 см)

Почва		Процент от суммы р. з. э. и иттрия													окислов % (а. 10 4)	
	La	Ce	l'r	Nd	Sm	Eu	Gd	Тb	Y	Dy	Ho	Er	Tu	Υb	Lu	Сумма с р. з. э. 9
Подзолистая	22, 2	34,3	6,8	8,5	15,3	0,2	2,5	0,2	6,1	1,7	0,1	1,7	0,1	0,1	0,1	1,4
Дерново- подзолис- тая	12,1	21,8	21,8	24,8	2,0	1,0	2,0	0,1	2,0	1,0	0,1	11,8	0,1	0,1	0,1	2,0
Светло-серая лесная оподзоленная	7,3	0,9	10,1	49,3	11,1	0,9	2,7	0,1	2,9	2,3	0,1	10,2	0,1	0,9	0,1	18,0
Пойменная аллювиаль- ная	15,2	55,0	1,8	17,1	2,2	0,2	1,8	0,2	4,2	1,8	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	8,3
Темно-серая лесная оподзолен- ная		30,6	7,2	20,0	30,4	0,6	1,1	0,1	4,0	1,0	0,6	0,8	0,1	0,7	0,1	12,0
Чернозем выщело- ченный	3,3	3,0	36,5	41,0	3,0	0,2	3,6	0,1	5,8	0,1	0,1	3,3	0,1	0,1	0,1	11,0
Луговая ожелезнен- ная	2,5	5 23,8	10,3	3,23,2	23,2	0,6	2,3	$ _{0,2}$	8,3	1,2	0,6	0,9	0,1	0,8	0,1	14,0

иттрия во всех почвах довольно близкое и колеблется в пределах 2—8% от общего количества р. з. э. Сравнительно высокое содержание самария наблюдается в луговой ожелезненной почве (23,2%) и темносерой лесной почве (30,4%), причем процентное содержание самария в этих почвах почти одинаково с процентным содержанием неодима и церия. В пойменной аллювиальной почве высоко содержание церия (55%) и одинаково содержание лантана и неодима (соответственно

^{4.} В. В. Серебренников.

15,2 и 17,1%), выщелоченный чернозем обогащен празеодимом и неодимом (соответственно 36,5 и 41%), в подзолистой и дерново-подзолистой почвах цериевые р. з. э. распределены довольно равномерно.

Р. з. э. с четными номерами, как правило, преобладают по содер-

жанию над элементами с нечетными номерами, стоящими рядом.

Сравнивая данные по содержанию р. з. э. в различных исследуемых почвах Томской области, можно полагать, что материнские породы различных районов области значительно отличаются по составу. Так, например, на территории Парабельского и Томского производственных управлений материнские почвообразующие породы, по-видимому, содержат минералы, богатые эрбием, или эти почвы поглощают ионы из грунтовых вод, которые обогащены эрбием.

Выводы

- 1. Определено содержание р. з. э. иттрия и тория в подзолистой, дерново-подзолистой, светло-серой, лесной, темно-серой лесной, выщелоченном черноземе, луговой ожелезненной и пойменной аллювиальной почвах Томской области.
- 2. Выяснено, что содержание тория и р. з. э. в почвах зависит от количества гумуса, а именно оно возрастает с увеличением содержания гумуса в почве.
- 3. Распределение тория вниз по профилю в этих почвах зависит ог развития дернового и подзолистого процессов. Содержание тория увеличивается в верхних перегнойно-аккумулятивных горизонтах за счет биогенеза, а в иллювиальном горизонте - за счет выноса его из элювиального горизонта, где содержание его ниже, чем в гор. A_1 , B_1 и B_2 .
- 4. Процентное соотношение р. з. э. показывает, что в исследуемых почвах преобладают р. з. э. цериевой группы, за исключением дерновоподзолистой и светло-серой лесной почв, которые имеют повышенное содержание эрбия.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Виноградов. Геохимия редких и рассеянных элементов. Изд. АН СССР, 1957.
2. W. O. Robinson, J. Soil sci. 56, 1, 1, (1943).
3. И. Д. Бориеман-Старынкевич, А. С. Боровик, И. Б. Боров-

- ский. ДАН СССР, 30, № 3, 227. 4. А. С. Боровик. Изв. АН, СССР, сер. физ., 1940, 4, 117. 5. В. В. Добровольский. Почвоведение, 1960, № 2, 15.

- 5. В. В. ДООРОВОЛЬСКИИ. ПОЧВОВЕДСИИЕ, 1960, № 2, 15.
 6. J. Pelisek. Casop. mineral. a. geol., 1956, 1, № 1, 31.
 7. J. R. Butler, J. Soil sci., 1954, 5, № 1.
 8. E. W. Claffy, Am. J. Adi., 1947, 245, № 1, 35.
 9. D. J. Swaine, R. L. Mitchell, J. Soil sci., 1960, II, 347.
 10. С. В. Атрһlett, World., 1957, 9, № 3, 112.
 11. А. А. Дробков. ДАН СССР, 1941, 32, № 5, 261.
 12. А. А. Дробков. ДАН СССР, 1941, 32, № 9, 666.
 13. В. В. Серебренников. Химия репурательных элемен.
- 13. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. 1961, 2, 86. 14. Соssa, Ber. deutsch. chem. ges., 1878, 1879, 183. 15. W. O. Robinson, Am. Fertilizer., 1938, 89, № 8, 5 и 27. 16. Pohl, Z. anal. chem., 1953, 139, № 6, 423.

- 17. H. Lux, Anorg. chem., 1938, **240**, 21. 18. R. E. Grim, J. Machin, W. F. Bradley, Am. J. Sci., 1946, **244**, 215. 19. B. Rayner, M. Futt, J. Waughan, Brit. J. Exptl. Phatol., 1953, **34**,
- - 20. Методы определения и анализа редких элементов. Изд. АН СССР, 1961, 141. 21. Методы определения и анализа редких элементов. Изд. АН СССР, 1961, 391. 22. Е. П. Троицкий. Методы химическию анализа почв. 1949, 22, 34, 35. 23. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. Избр. соч., т. 1, Изд. АН СССР, 1954.
- 24. Я. В. Пейве. Микроэлементы в сельском хозяйстве. «Природа», 1953, № 11.

Труды, том 185

Серия химическая

Е. Г. АКСЕНЕНКО и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ. СООБЩЕНИЕ 3. О ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ЛАНТАНА, НЕОДИМА И ИТТРИЯ В СМЕШАННОМ ГЛИКОЛЕВОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Неводные растворители нашли широкое применение в аналитической практике [1—3]. Они стали использоваться при кислотно-основном титровании, при титровании по методу осаждения и при полярографическом анализе [4]. Особенно большое применение они приобрели в случаях, когда невозможно определение методами объемного анализа в водной среде из-за плохой растворимости вещества в воде или при проявлении веществом в водных растворах слабых основных или кислотных свойств. Несмотря на усиливающиеся возможности, использования неводных растворителей в аналитической практике поведение редкоземельных (р. з.) нонов в неводных растворах начинают тольковыясняться [5, 6].

Известно, что окислы р. з. элементов нерастворимы в воде и относятся к слабым основаниям. Основываясь на взглядах Конанта и Холла [7], Палита [3], нами в предыдущих работах [5, 6] показано, что в неводных средах (в уксусной кислоте, гликолевых и других аналогичных неводных растворителях) р. з. ионы ведут себя подобно сильным основаниям. В настояшей работе сделана попытка выяснения возможности фотоколориметрического титрования некоторых р. з. ионов и иттрия в смешанном гликолевом растворителе.

Экспериментальная часть

Растворы и реактивы. В качестве титранта был использован ~ 0.1 н. раствор хлорной кислоты, который готовили растворением 8,5 мл 72% $HClO_4$ (марки «х. ч.») в 1 л смешанного гликолевого растворителя. Смешанный гликолевый растворитель (среда для титрования) был приготовлен смешением этиленгликоля марки «х. ч.» и изопропилового спирта марки «о.ч.» в объемном соотношении 1:1. Индикаторы — метилоранж и β -динитрофенол в виде 0.05%-ного раствора в смешанном гликолевом растворителе. Титр раствора хлорной кислоты был определен по прокаленному карбонату натрия. Методика титрования карбоната натрия аналогична методике титрования р. з. ионов, которая описана ниже.

Окислы лантана, неодима и иттрия содержали 99,8—99,9% основного вещества.

Аппаратура и методика определения. Титрование проводили на фотоколориметре ФЭК-М. Исследуемый раствор наливали в кюветы с рабочей длиной 50 мм. Отсчет оптической плотности производился на левом барабане с зеленым светофильтром (при применении метилоранжа) и с синим светофильтром (при применении β-динитрофенола). Перед титрованием к раствору добавляли 6—10 капель (оптимальное количество, найденное опытным путем). Титрант приливали из микробюретки.

Исследуемый раствор был приготовлен так, чтобы титр его был равен примерно 0,001. Для приготовления навеску окисла р. з. элемента или иттрия, взятую с точностью до 0,0001 г, растворяли в небольшом количестве ледяной уксусной кислоты, раствор осторожно выпаривали досуха на водяной бане. Полученный ацетат р. з. элементов затем растворяли в смешанном растворителе при слабом нагревании и раствор переносили в мерную колбу на 100 мл, которую заполняли до метки смешанным растворителем и тщательно перемешивали.

Для титрования нужный объем раствора отбирали пипеткой в кювету, приливали 6—10 капель индикатора, доливали до метки смешанный растворитель и титровали раствором хлорной кислоты. После приливания каждой порции хлорной кислоты раствор в кювете осторожно и тщательно перемешивали стеклянной палочкой и замеряли оптическую плотность.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены для примера кривые титрования иона лантана, которые для титрования ионов неодима и иттрия аналогичны. В табл. 1

содержатся результаты фотоколориметрического титрования ионов лантана, неодима и иттрия в смешанном гликолевом растворителе в присугствии β-динитрофенола и метилоранжа в качестве индикаторов.

Кривые рис. 1 показывают, что при приливании хлорной кислоты к исследуемому раствору происходит кислотно-основное взаимодействие, при котором р. з. ионы и ион иттрия играют роль оснований. При титровании как с метилоранжем, так и с в-динитрофенолом конец титрования острый. Данные табл. 1 свидетельствуют, что фотоколориметрическое титрование может быть применено для количественного определения. Однако размеры кювет ограничивают количество титруемого вещества, которое не должно превышать 0,02 г окисла р. з. элемента или иттрия. При титровании малых количеств в растворе, естественно, относительная ошибка становится боль-

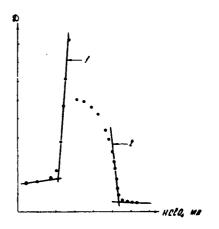


Рис. 1. Кривые титрования в смешанном гликолевом растворителе ($N_{\rm ICIO}$ 4 + 0,1087): кривая I — титрование 0,0051 г La₂O₃ в присутствии метилоранжа; кривая 2 — титрование 0,0055 г La₂O₃ в присутствии β -динитрофенола.

шой и при наличии в растворе около миллиграмма вещества достигает 7% и более для иона лантана и неодима и 11,5% для иона иттрия.

Конец титрования более отчетлив при использовании в качестве индикатора метилоранжа и несколько хуже при индикаторе β -динитрофеноле.

Таблица 1 Результаты фотоколориметрического определения окислов лантана, неодима и иттрия в смешанном гликолевом растворителе

·	β-	динитроф е н	олом	Метилоранжем					
Окисел	взято, г	найдено, г	абсолюти. ошибка	взято, г	найдено, г	абсолютн. ошибка			
La ₂ O ₃	0,0125	0,0125	0,0000	0,0129	0,0127	0,0002			
,	0,0100	0,0098	-0,0002	0,0090	0,0087	-0,0003			
"	0,0056	0,0055	0,0001	0,0051	0,0050	-0,0001			
*	0,0013	0,0014	+0,0001	0,0013	0,0014	+0,0001			
Nd_2O_3	0,0130	0,0134	+0,0004	0,0130	0,0128	-0,0002			
v	0,0091	0,0094	+0,0003	0,0090	0,0088	-0,0002			
*	0,0052	0,0055	+0,0003	0,0051	0,0050	-0,0002			
,	0,0014	0,0015	+0,0001	0,0013	0,0014	+0,0001			
Y_2O_3	0,0129	0,0132	+0,0003	_					
,	0,0103	0,0104			_				
	0,0077	0,0081	- -0,0004	_					
	0,0026	0,0029	+0,0003	_	_	_			

Выводы

- .1. Показано, что ионы лантана, неодима и иттрия в растворе смешанного гликолевого растворителя (смесь этиленгликоля и изопропилового спирта с объемным отношением 1:1) титруются хлорной кислотой как основания.
- 2. Ионы лантана, неодима и иттрия в растворе смешанного гликолевого растворителя могут быть определены фотоколориметрическим титрованием 0,1 н. раствором хлорной кислоты в присутствии индикатора метилоранжа или в-динитрофенола.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд-во Харьковского ун-та. Харьков, 1959. 2. А. П. Крешков. Практическое руководство по кислотноосновному титрова-

- нию в неводных средах. М., 1958. 3. Р. Шанти, Палит, Мехр Натх Дас, Г. Р. Самояджулу. Неводное титрование. Изд. ИЛ, М., 1958. 4. И. А. Коршунов, А. И. Калинин. Завод. лаборат. 27, 1323 (1960).
- 5. Е. Г. Аксененко, В. В. Серебренников. Вопросы химин (сб. работ). Изд-во Томск. ун-та, Томск, 1963, 25. 6. Е. Г. Аксененко, В. В. Серебренников. Вопросы химин (сб. работ). Изд-во Томск. ун-та, Томск, 1963, 181. 7. Сопапt, Hall. I. Am. Chem. Soc., 49, 3047, 3062 (1927).

Труды, том 185

Серия химическая

Г. И. ВАСИЛЬЕВ, Б. Л. РУБЛЕВ, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДОВ И ФОСФАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ И КИСЛОТАХ

О растворимости в воде и кислотах фторидов и фосфатов редкоземельных элементов (р. з. э.) в научной литературе имеются отдельные отрывочные сведения, хотя оба этих типа соединений давно известны и широко используются при работе с р. з. э.

В настоящем сообщении приведены результаты определения растворимости фторидов и фосфатов р. з. э. в воде, соляной, азотной и серной

кислотах.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Для получения фторидов и средних фосфатов р. з. э. были использованы дважды перекристаллизованные фторид натрия и однозамещенный фосфат натрия «х. ч.» и хлориды р. з. э, которые были получены растворением соответствующих окислов марки «ч. д. а.» в соляной кислоте «х. ч.».

Растворимость фосфатов. Фосфаты р. з. э. были получены сливанием эквимолярных растворов хлоридов р. з. э. и однозамёщенного фосфата натрия, нагретых до кипения, с последующим выстаиванием на водяной бане в течение нескольких часов. Затем осадок отделяли центрифугированием и для удаления ионов натрия и хлора несколько раз промывали водой. Полученые таким образом фосфаты после высушивания на воздухе при комнатной температуре были использованы для определения растворимости. Они имели состав LnPO₄.хH₂O.

Растворимость в воде, соляной, азотной и серной кислотах (рН растворов кислот была равна 2 и 4) определяли в термостате Вобзера при 25°С. Навески фосфатов помещали в пикнометры на 15 мл и взбалтывали в течение 10 часов (время достижения равновесия). Избыток фосфатов отделяли от раствора фильтрованием через воронку со стеклянным фильтром, из фильтрата отбирали 10 мл маточного раствора и определяли содержание фосфора колориметрически по молибденовой синн [7]. По количеству фосфора в растворе рассчитывали растворимость фосфатов.

Результаты определения растворимости фосфатов (при расчете на безводные) в воде (с рН 6) представлены в табл. 1, в соляной кислоте — в табл. 2, в азотной кислоте — в табл. 3 и в серной кислоте — в табл. 4.

Растворимость фторидов. Фториды состава $2 Ln F_3.H_2O$ подтвержденного анализом, малорастворимые в воде и минеральных кислотах соединения. Растворимость их в воде соответствует предельному количеству вещества, которое едва доступно химическому опреде-

лению. Поэтому определение растворимости было выполнено с использованием радиоизотопов широко применяемыми методами [1—3].

Методика получения фторидов, меченных радиоактивными изотопами, состояла в следующем.

Таблица 1 Растворимость фосфатов в воде

Fannaruus taataa	Гастворимость					
Безводный фосфат	а.102, г/л	$a.10^5$, MONIN				
Лантана	1,7	7,3				
Церия	1,5	6,4				
Празеодима	1,4	5,9				
Неодима	1,2	5,0				
Самария	1,05	4,3				
Гадолиния	0,92	4,65				
Европия	0,98	4,0				
Диспрозия	0,97	3,8				
Эрбия	1,03	3,9				
Иттербия	1,2	4,5				
Лютеция	1,35	5,0				

Таблица 2 Растворимость фосфатов в соляной кислоте

	Растворимость									
Безводный фосфат	при	r pH-2	при	pH-4						
	а.102, гл	а.10 ⁴ , мол/л	$a.10^2$, z/Λ	а.104, мол/л						
Лантана	9,6	4,1	5,9	2,5						
Церия	9,0	3,83	5,0	2,1						
Празеодима	8,8	3,73	4,7	2,0						
Неодима	8,3	3,47	4,1	1,7						
Самария	8,0	3,26	3,8	1,55						
Европия	7,8	3,16	3,6	1,45						
Гадолиния	7,5	3,0	3,5	1,4						
Диспрозия	7,9	3,1	3,8	1,47						
Эрбия	8,2	3,13	4,0	1,53						
Иттербия	8,9	3,32	4,4	1,64						
Лютеция	9,5	3,52	4,9	1,81						

В мерную колбу на 50 мл вливали 25 мл раствора известного количества хлорида р. з. э. и добавляли туда же раствора хлорида радиоактивного р. з. э. без носителя. В нашем распоряжении были хлорид иттрия-91 (Y^{91}) и хлорид церия-144 (Ce^{144}). Хлориды радиоактивного изотопа неодима (Nd^{147}), европия (Eu^{150}) и эрбия (Er^{169}) были приготовлены растворением определенных количеств окислов в соляной кислоте «х. ч.». После прибавления хлорида радиоактивного изотопа раствор в колбе доводили дистиллированной водой до метки и тщатель-

но перемешивали. Один миллилитр этого раствора переносили в мерную колбу на 100 мл, после чего объем раствора доводили до метки; от 100 мл раствора, наконец, отбирали снова 1 мл раствора, который помещали в пластмассовую плошку и выпаривали под лампой «солюкс»

Таблица 3 Растворимость фосфатов в азотной кислоте

	Растворимость					
Безводный фосфат	при	pH-2	при рН-4			
φοσφα.	$a.10^2$, z/Λ	а.104, мол/л	$a.10^2$, z/Λ	а.104, мол/л		
Лантана	9,3	3,98	5,6	2,40		
Церия	8,8	3,74	5,1	2,17		
Празеодима	8,6	3,64	4,9	2,08		
Неодима	8,1	3,39	4,4	1,84		
Самария	7,8	3,18	4,0	1,63		
Европия	7,5	3,04	3,7	1,50		
Гадолиния	7,3	2,90	3,5	1,39		
Диспрозия	7,8	3,03	3,8	1,48		
Эрбия	8,4 .	3,21	4,2	1,60		
Иттербия	8,8	3,28	4,7	1,75		
Лютеция	9,2	3,41	5,1	1,89		

Таблица 4 Растворимость фосфатов в серной кислоте

Ì	Растворимость					
Безводный фосфат	при	pH-2	при рП-4			
	$a.10^2$, r/Λ	$a.10^4$, MOA/A	$a.10^2$, c	a.104, MOJIA		
Лантана	9,3	3,98	5,6	2,40		
Церия	8,8	3,74	5,1	2,17		
Празеодима	8,6	3,64	4,9	2,08		
Неодима	8,1	3,39	4,4	1,84		
Самария	7,8	3,18	4,0	1,63		
Европия	7,5	3,04	3,7	1,50		
Гадолиния	7,3	2,90	3,5	1,39		
Диспрозия	7,8	3,03	3,8	1,48		
Эрбия	8,4	3,21	4,2	1,60		
Иттербия	8,8	3,28	4,7	1,75		
Лютеция	9,2	3,41	5,1	1,89		

досуха. С помощью радиометра типа «Б-2» и торцового счетчика Т-25-БФЛ определяли активность исследуемых образцов.

Растворы хлоридов, содержащие радиоактивный изотоп р. з. э., были применены для выделения радиоактивных фторидов. Радиоактивные осадки фторидов были получены сливанием горячих растворов р. з. э. с горячим 0,1 н. раствором фторида натрия. Осадки фторидов были от-

фильтрованы через плотный бумажный фильтр и тщательно промыты дистиллированной водой до полного удаления ионов натрия и хлора. Затем они были высушены в сушильном шкафу при 60°С. После высушивания фториды иттрия и европия были белого цвета, фторид церия — почти бесцветен и фториды неодима и эрбия — розового цвета.

Высушенные фториды помещали в пропарафиненные пикнометры на 25 мл (параллельно в двух пикнометрах для каждого фторида р. з. э.) и встряхивали в термостате Вобзера при 25 ∓ 0.01 °C с помощью специального приспособления в течение суток (время насыщения).

Чтобы избежать потери активности раствора за счет адсорбции стенками центрифужных пробирок [4—6], с помощью которых при центрифугировании в течение часа со скоростью 4000 об/мин отделяли раствор от нерастворившегося избытка фторида р. з. э., маточный раствор сливали и в пробирку снова вливали содержимое из параллельных пикнометров. Затем вновь центрифугировали в течение часа, после чего 1 мл насыщенного раствора переносили в пластмассовую плошку, выпаривали под лампой «солюкс» и замеряли активность на том же радиометре типа Б-2 с торцовым счетчиком Т-25-БФЛ в течение 10 мин.

Растворимость фторидов рассчитывали по уравнению

$$LnF_{3}(Mr/\pi) = \frac{Z_{nc} \cdot LnF_{3nc} \cdot 1000}{Z_{nn}},$$

где $Z_{\rm nc}$ — активность препарата сравнения, $Z_{\rm nn}$ — активность исследуемого препарата и ${\rm LnF_{3nc}}$ — фторида лантанида (мг) в препарате сравнения.

Данные по растворимости фторидов Y, Ce, Nd, Eu и Er в воде приведены в табл. 5.

Таблица 5 Растворимость фторидов в воде (рН 6,75 при 25°C)

	Препарат	равнения	Исследуемый препарат			
Безводный фторид		активность.	активность,	растворимость		
фторид	количество, мг	имп.ј.мин	имп. мин	a 104, z/A	$a.10^{6}$, MON/N	
Пттрия	0,03538	35700	3060	30,3	20,7	
Церия	0,04060	42710	1720	16,3	8,29	
Неодима	0,04628	33810	590	8,09	4,02	
Европия	0,0076	31280	1310	3,10	1,54	
Эрбия	0,04316	65150	6980	46,2	20,6	

Таблица 6 Растворимость фторидов в соляной кислоте (рН-4, при 25°C),

	Препарат	сравнения	Исследуемый препарат			
Безводный				растворимость		
фторид	количество,	активность, имп./мин	активность, имп./мин	a.10³, z' _i A	а.10°, мол/л	
	0,03538	35700	4520	4,46	30,5	
Неодима	0,04628	33810	1290	1,76	8,74	
Европия	0,0076	31280	2230	5,41	2,61	

Аналогично была определена растворимость фторидов указанных р. з. э. в растворе соляной кислоты с рН-4. Данные по растворимости в соляной кислоте приведены в табл. 6.

Обсуждение результатов

Растворимость фосфатов и фторидов (сравни табл. 1—5) по ряду лантанидов проходит через минимум в середине ряда. Для фосфатов, как и для многих других труднорастворимых соединений р. з. э. [8-20], минимум растворимости приходится на гадолиний. Можно полагать, что и для фторидов он также лежит при гадолинии. Растворимость фторидов на порядок ниже растворимости фосфатов, что указывает на значительную ассоциацию фторид-иона, можно полагать, что ассоциированный фторид-ион имеет состав F_2^{2-} или даже еще более ассоциирован. Поэтому фториды, по-видимому, имеют состав $Ln_2(F_2)_3.H_2O$ в соответствии с данными анализа, полученными в табл. 7.

Данные анализа фторидов

Таблица 7

Состор	Ln, %		F, %		H ₂ O, %	
Состав фторида	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано
2YF₃·H₂O	57,30	57,39	36,70	36,80	6,00	5,81
$2CeF_3 \cdot H_2O$	67,70	67,98	27,80	27,65	4,50	4,37
$2NdF_3 \cdot H_2O$	68,50	68,61	27,10	27,10	4,40	4,29
$2EuF_3 \cdot H_2O$	69,60	69,72	26,20	26, 15	4,20	4,13
$2ErF_3 \cdot H_2O$	71,60	71,70	24,40	24,44	4,00	3,86

Растворимость фторидов р. з. э. иттриевой группы больше, чем растворимость фторидов цериевых р. з. э. Это положение сохраняется для них, вероятно, и в кислой области (см. табл. 6). Обратное явление можно наблюдать для фосфатов р. з. э.; растворимость фосфатов итгриевых р. з. э. немного меньше или равна растворимости фосфатов цериевых р. з. э. и по ряду изменяется очень мало, тогда как у фторидов по ряду лантанидов растворимость, выраженная в мол./л, изменяется в пределах одного порядка.

Выводы

- 1. Определена растворимость фосфатов р. з. э. в воде, соляной, азотной и серной кислотах при 25°C.
- 2. Определена растворимость некоторых фторидов р. з. э. в воде и соляной кислоте.
- 3. Растворимость фосфатов и фторидов р. з. э. по ряду проходит через минимум в середине ряда (у гадолиния).
- 4. Растворимость фторида иттрия (30,5.106 мол/л) в несколько раз больше, чем растворимость фторидов р. з. э. цериевой $(9.10^6-2.10^6 \text{ мол./л}).$

ЛИТЕРАТУРА

- R. Ruka, J. E. Willard, J. Phys. Coll. Chem., 53, 351 (1949).
 B. N. Cacciapuoti. Ann. chim. appl., 29, 166 (1939).
 R. A. Cooley, H. O. Banks, J. Amer. chem. Soc., 73, 4022 (1951).
 B. Nickitin, O. Erbacher, Z. Phys. chem. A. 158, 231 (1932).

5. S. C. Lind, J. E. Unterwood, G. F. Whittemore, J. Amer. Chem. 40, 465 (1918).

6. B. Nickitin, O. Erbacher, Z. Phus. Chem., A 158, 216, (1932).

7. Анализ минерального сырья, под редакцией Ю. Н. Книпович и М. Морачевского, Изд. 2-е, Л., 1956. 246. 8. Г. И. Васильев, В. В. Серебренников. Ж. неорган. химии, 4, вып. 12,

(1961).

9. Л. А. Алексеенко, В. В. Серебренников. Труды Томского ун-та,

154, серия хим., 99 (1962). 10. Г. И. Васильев, С. П. Қазанцева, В. В. Серебренников. Химическая кинетика и реакционная способность веществ. Труды Томского ун-та, 154, сер. хим., 110 (1962).

11. Г. И. Васильев, В. В. Серебренников. Хим. кинетика и реакцион-

ная способность веществ. Труды Томского ун-та, 54, сер. хим., 103 (1962). 12. Г. И. Васильев, В. В. Серебренников. Хим. кинетика и реакцион-

ная способность веществ. Труды Томского ун-та, 154, сер. хим., 115 (1962).

13. А. М. Александрович, В. В. Серебренников. Хим. кинетика и реакционная способность веществ. Труды Томскоо ун-та, 154, сер. хим., 105 (1962).

14. Б. С. Азиков, В. В. Серебренников. Вопросы химин (сб. статей). Труды Томского ун-та, 157, 8 (1963).
15. Р. А. Чупахина, В. В. Серебренников. Вопросы химин (сб. статей). Труды Томского ун-та, 157, 22 (1963).

тей). Труды Томского ун-та, 157, 22 (1963).

16. Г. И. Васильев, В. В. Серебреннков. Вопросы химии (сб. статей). Труды Томского ун-та, 157, 29 (1963).

17. Р. А. Чупахина, В. В. Серебренников. Жури. неорган. жимии, 8, вып. 5, 1284 (1963).

18: Г. И. Васильев, В. В. Серебренников. Жури. неорг. химии 9, вып. 10, 2493 (1964).

19. Г. И. Васильев, В. В. Серебренников. Жури. неорг. химии 9, вып. 7, 1613 (1964).

20. Е. А. Арбит, В. В. Серебренников. Вопросы химии (сб. статей). Труды Томского ун-та, 157, 311 (1963). 20. Е. А. Арбит, В. В. Серебренников. Вопросы химии (сб. статей). Труды Томского ун-та, 157, 311 (1963).

Труды, том 185

Серия химическая

В. А. ХОХЛОВ, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О РАЗДЕЛЕНИИ ИОНОВ ЦЕРИЯ (3) И ИТТРИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ ЧЕРЕЗ ЦЕОЛИТОВЫЕ МЕМБРАНЫ

Электродиализ широко используется для удаления ионов-примесей из труднорастворимых веществ и коллоидных систем. В последнее время его стали использовать для разделения на ионообменных мембранах щелочных и щелочно-земельных металлов [1—4]. Возможность приготовления мембран с различными ионообменными свойствами и отличающихся размером пор создает предпосылки к разделению на них разных по свойствам и величине ионов.

В настоящем сообщении описана сделанная попытка к выяснению принциппальной возможности разделения ионов церия (3) и иттрия при

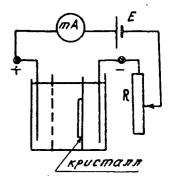
электроднализе через цеолитовые мембраны.

Приготовление мембран. Цеолитовые мембраны были приготовлены из природных минералов натролита и вермикулита. Натролитовые мембраны вытачивали на шлифовальном круге, мембраны из вермикулита изготовляли расщеплением образца вермикулита по слоям. Готовую мембрану приклеивали дихлорэтаном к плексигласовой рамке,

которую вкленвали в плексигласовую коробку электродиализатора размером $35 \times 40 \times 30$ мм и тем самым разделяли анодную и катодную части.

Полученную мембрану оставляли в дистиллированной воде в течение двух суток, чтобы она набухла. Затем испытывали ее на протекание, для чего воду заливали в анодное или катодное пространство и наблюдали переход воды в другую половину диализатора. Годной считалась такая мембрана, которая в течение длительного времени совершенно не протекала.

Методика проведения эксперимента. Для проведения опыта в анодную часть электродиализатора, включенного в схе-



Рйс. 1.

му (рис. 1), заливали раствор хлоридов церия (3) и иттрия, в катодную— 0,02 н. раствор хлористого аммония. По истечении 1—2 суток электродиализа растворы анодной и катодной части анализировали на содержание церия (3) и иттрия. Содержание их определяли путем комплексометрического титрования 0,009 М раствором трилона Б в присутствии ксиленолового оранжевого по [5] в одной аликвотной части суммы церия и иттрия, а в другой аликвотной части — содержание церия фотоколори-

a
Ħ
Z
5
o
æ
\vdash

		Примечание		В опыте	1 и 2 ис- пользова-	н та же мембрана Мембра- на слабо протекала				
		Коэффици- ент разде- ления, $\alpha = \left(\frac{Y/Ce_{kat.}}{Y/Ce_{ah.}}\right)$		1,2	1,5	1,17	1,30	1,27	1,44	
W.	нство	отношение иттрия к <i>ц</i> ерию	`	1,0	0.57	0,7	1,04	0,97	1,02	
Условия и результаты разделения церия (3) и иттрия электродиализом	е пространство	количество иттрия,		1,3	1,55	3,3	3,6	3,2	1,55	
in sack	Катодное	жоличество церия,		1,3	2.7	8,4	3,4	3,3	1,45	
и иттри		сумма р. з. э., мг		2,6	4,25	8,1	7,0	6,5	3,0	
(S) RI	нство	видтти эинэшонтО к иерию	·	0,83	0.37	9,0	0,8	0,71	0,71	
ия церь	Анодное пространство	количество иттрия, <i>м</i> г	Мембраны из натролита	з натролита	48,0 40,0	16,0	25,8	кулита 23,8	20	10,2
зделен	дное п	количество церия, мг				43,5	42,9	вермин 37,2	28	14,3
гаты ра	Ано	сумма р. з. э, жг	раны и	98,0	56,0	68,7	Мембраны из вермикулита 30 67 37,2 23,8	48	24,5	
резуль	,68	время электродивлик в дс.	Мембр	24	48	24	Мемб _] 30	25,5	44	
и кна	สา	Мембранная плотнос тока, ж а/с ж ²		0,08	0,08	0,18	0,12	0,11	0,08	
Vcnc	HPI'	Поверхность мембра		4,0	4,0	3,5	ທ	2	ಬ	
		Сила тока, ма		0,3	0,3	9,0	9,0	0,56	0,4	
		Исходное отношение итгрия к церию		I	1	l		0,80	0,80	
		Сумма р. з. э. в анод- ном пространстве до электродиализа, мг		1		i		55,0	27,5	
	-он	Концентрация исход го раствора, жг/жл		4	2	4.	2	2,5	1,1	
	ж ж	Толщина мембраны,		-,	1,1	0,5	0,8	2,0	2,0	
	l	M° O⊓ЫТА		-	64	က	4	3	9	

метрически по [6] в виде комплексного соединения четырехвалентного

церия с трилоном Б. Результаты. Данные по разделению ионов церия (3) и иттрия при использовании натролитовой и вермикулитовой мембран приведены в таблице, в которой указаны и условия выполнения опытов. Мембраны из натролита оказались менее устойчивыми, чем мембраны из вермикулита, разделяющее же действие их, как видно из таблицы, одинаково. При использовании обоих типов мембран имеет место обогащение католита иттрием. Коэффициент разделения церия (3) и иттрия при этом колеблется с натролитовой мембраной в пределах (по трем опытам) 1,17—1,5 и с вермикулитовой мембраной в пределах 1,27—1,44. Это указывает на достаточную эффективность разделяющего действия мембран и на возможность использования их при разделении редкоземельных элементов. Естественно, что для обоснования этого заключения необходимо проведение исследований по выяснению влияния различных факторов на процесс разделения и подбор мембран из более устойчивого материала, чем естественные цеолиты.

Вывод

Установлена принципиальная возможность разделения церия и иттрия электропродавливанием (электродиализом) через натролитовые и вермикулитовые мембраны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Мейсон, Е. Д. Перси. Доклады на Женевской конференции по использованию атомной энергии в мирных целях. М., Атомиздат, 1959, 7, 457.

2. Дж. Шуберт. Сб. «Ионообменная технология», под редакцией Ф. Находа

2. Дж. Шуберта. М., Металлургиздат, 1959, 117.
3. Г. Е. Каплан, С. Д. Моисеев, А. К. Малапичев. Сб. «Ионообменные сорбенты в промышленности», М., Изд. АН СССР, 1963, 183.
4. Е. Glukauf. J. Appl. chem., 6, 511 (1956).
5. Г. С. Терешин, И. В. Тананаев. Журн. аналит. химин. 17, 4, 526 (1962).

6. А. К. Бабко, О. М. Еременко. Журн. аналит. химин. 13, вып. 2, 206 7. B. B. Серебренников, Химия р. з. э., т. 2, 571 (1961).

Труды, том 185

Серия химическая

Р. И. СЛАВКИНА, В. И. ДАНИЛОВА, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О СИЛАХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ И ПЕРХЛОРАТОВ ПРАЗЕОДИМА, НЕОДИМА, САМАРИЯ И ЭРБИЯ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Все полосы, возможные в электронных спектрах поглощения редкоземельных элементов (в дальнейшем тексте р. з. э.), можно разделить на две группы: сильные узкие и диффузные [1—3]. Последние обычно встречаются в ультрафиолетовой части спектра. Исследованием природы различных полос р. з. э. занимались многие исследователи.

Ван-Флек [4] первым пришел к выводу, что вид, форма полосы зависят от типа электронных переходов и, оценив вероятности электронных переходов, можно определить тип электронных переходов. Для полос, обусловленных переходами 4f - 4f, они должны быть порядка $10^{-5} - 10^{-8}$, а для полос, вызванных переходами с 4f на более внешние орбиты, порядка $1-10^{-3}$. Но переходы 4f-4f запрещены правилом отбора Лапорта [5], согласно которому l для электрического дипольного излучения допускается 1. Однако к настоящему времени уже рядом исследователей показано, что узкие полосы в спектрах поглощения р. з. нонов обусловлены переходами внутри 4 f-оболочки, а размытые диффузные полосы — переходам 4f - 5d [6—9]. Узкие полосы получаются в спектрах кристаллов и растворов соединений р. з. э. Здесь правило Лапорта нарушается. Разрешение запрещенных переходов между уровнями одной четности в кристаллах и растворах соединєний р. з. э. становится возможным благодаря наложению электрических полей, окружающих ионов или молекул, которые деформируют р. з. ион. Его ядро перестает быть центром симметрии, возникают вынужденные электронные переходы между уровнями одной четности.

Важным доказательством возникновения узких полос при переходах между уровнями 4 f-оболочки является малая их интенсивность. Вероятности вынужденных переходов оказываются примерно в 10^5 раз меньше, чем для разрешенных переходов [10]. У. Козман [11] отмечает, что величины сил осцилляторов узких полос р. з. ионов должны иметь порядок 10^{-6} и меньше.

Таким образом, расчет вероятностей электронных переходов или пропорциональных им величин сил осцилляторов (f) подтверждает гипотезу о происхождении полос в спектрах поглощения р. з. ионов.

В литературе имеются данные по расчетам сил осцилляторов для многих полос р. з. ионов в кристаллах и водных растворах. Робертс, Усллес и Пирс в результате расчета величин сил осцилляторов диффузных полос в спектрах поглощения растворов солей церия подтвердили принадлежность их к переходам $4\int -5 d$ [12].

Зайдель и Ларионов [13] рассчитали силы осцилляторов для трех пслос поглощения празеодима, соответствующих переходам 3H_4 — ${}_3P_{0\cdot1,2}$ с максимумами поглощения для длин волн 444, 469 и 482 ммк в спектрах водных растворов сульфата. Силы осцилляторов равны соответственно 2.10^{-5} , 6.10^{-6} и 4.10^{-6} . Они же рассчитали величины f полос поглощения неодима по данным Мукерджи [14], которые оказались не более 10^{-5} .

Францен, Вуденберг и Гортер [15] нашли силы осцилляторов для полос нитрата самария в водных растворах, а Хоксаген, Сноек и Гортер [16—18] — для многих полос спектров поглощения водных растворов хлоридов и нитратов различных р. з. э. Получены значения величин сил осцилляторов в пределах от $0,4.10^{-8}$ до 3.10^{-5} . В зависимости от аниона взятой соли имеют место колебания значений сил осцилляторов. Мерц [19] показал, что в спектрах кристаллов колебания сил осцилляторов для одной и той же полосы в разных солях значительно резче, так как здесь сильнее поля.

Рост сил осцилляторов происходит при увеличении вероятности переходов между уровнями, а расширение полос — при увеличении взаимодействия р. з. иона с окружающей средой. Как вероятности переходов, так и расширение полос зависят от структуры и массы среды растворителя. Вследствие этого на величинах сил осцилляторов и полуширинах полос должно обязательно сказываться влияние растворителя. Поэтому интересно было проследить, как изменяются величины сил осцилляторов, а следовательно, и соответствующие им вероятности переходов при замене воды как среды на органические растворители.

Литературные данные по определению величин сил осцилляторов в неводных растворах весьма скудны. Зайдель и Липис [20] нашли, что значения подынтегральных площадей полос поглощения, которые пропорциональны величинам сил осцилляторов и вероятностям переходов для спиртовых растворов нитрата неодима, отличаются друг от друга для различных спиртов на 30%, но никакой закономерности между изменением интенсивностей полос и молекулярным весом спирта обнаружить им не удалось. Антипова-Каратаева и Куценко [21] получили $f=2,3.10^{-6}$ для полосы $Er^{3}+c$ максимумом при $\lambda=522.5$ ммк в водном растворе $f=3.10^{-6}$ для этой же полосы в метиловом спирте.

В настоящей работе на основе экспериментальных данных рассчитаны силы осцилляторов для кристаллогидратов и обезвоженных хлоридов и перхлоратов празеодима, неодима, самария и эрбия в водных растворах и 9 органических растворителях. Постановка данной работы по определению сил осцилляторов в неводных растворах вызвана рядом причин: а. Сравнение величин сил осцилляторов одной и той же полосы в разных растворителях может служить количественной характеристикой специфического взаимодействия растворителя с р. з. ионом, отражением того, насколько проявляется участие 4 f-электронов при этом взаимодействии. Поскольку узкие полосы в спектрах р. з. ионов обусловлены электронными переходами между уровнями 4 f-оболочки, то деформация 4 f-оболочки при взаимодействии с окружающей средой должна отразиться на спектрах этих ионов, а следовательно, и на величинах сил осцилляторов полос; б. Измерение сил осцилляторов в парах для исследуемых веществ затруднительно в методическом отношении; в. Силы осцилляторов исследуемых веществ в неводных растворах неизвестны, знание же их важно для правильной интерпретации полос поглощения, выяснения электронных переходов, которым обязано возникновение этих полос в неводных растворах; г. Изучение влияния аниона на величину f.

Силы осцилляторов были рассчитаны по формуле Кравца [22]:

$$f=\frac{3mc}{\pi e^2} \varphi(n) \int K_{\gamma} d\gamma,$$

где m и e соответственно масса и заряд электрона, c — скорость света, $\int K_7 d\nu$ — интеграл абсорбции, $\varphi(n) = \frac{9n}{(n^2+2)^2}$, где n — показатель преломления растворителя для данной длины волны. Множитель $\varphi(n)$ учитывает влияние растворителя в случае дипольного излучения.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Кристаллогидраты перхлоратов р. з. э. были получены растворением соответствующих окислов 99,5—99,8%-ной чистоты в хлорной кислоте «х. ч.» (методика получения описана в работе [23]). Безводные перхлораты \Pr и Nd получены нагреванием при постепенном повышении температуры $\Pr(ClO_4)_3$. $8H_2O$ и $Nd(ClO_4)_3$. $8H_2O$ в вакуумном сушильном шкафу над $\Pr(ClO_4)_3$. $Regional Property (Lambda)_3$. $Regional Property (Lambda)_4$ при остаточном давлении 1000 мм рт. ст. [24]. Кристаллогидраты хлоридов р. з. э. были получены из тех же окислов растворением в соляной кислоте «х. ч.», перед употреблением они были перекристаллизованы. Безводные хлориды были получены нагреванием кристаллогидратов до 1600°C в токе сухого хлористого водорода.

В качестве растворителей были взяты вода, ацетон, метилэтилкетон, пропиловый и бутиловый спирты, этиленгликоль, глицерин, пиридин, уксусная кислота и уксусный ангидрид. Обезвоживание и очистка растворителей производились по методикам, описанным в [25—27]. Чистоту растворителей контролировали по температурам кипения, коэффициентам преломления и спектрофотометрически.

Результаты. Все спектры поглощения сияты на спектрофотометре СФ-4. Концентрация растворов во всех случаях была равна 0,1 мол/л. Наиболее подходящими для измерения подынтегральных площадей оказались полосы 560—605 и 420—455 ммк трехвалентного иона празеодима, 550—560 ммк — иона неодима, 390—410 ммк — иона самария, 370—392 и 498—530 ммк — иона эрбия. Площади подынтегральных кривых измеряли с площадью планиметра, по ним рассчитывались силы осцилляторов, которые приведены в табл. 1.

Полученные значения сил осцилляторов для водных растворов хорошо совпадают с литературными данными (см. табл. 2). Для значений сил осцилляторов в неводных растворах характерно, что они больше, чем для тех же полос в водных растворах примерно на 30-70%, но по величине они по-прежнему соответствуют 4f-4f-электронным переходам.

В табл. З приведены ряды органических растворителей и значения сил осцилляторов, полученных для различных полос поглощения растворов кристаллогидратов и безводных перхлоратов и хлоридов празеодима, неодима, самария и эрбия в разных растворителях. Как видно из этой таблицы, ряды растворителей по силам осцилляторов изменяются для разных полос р. з. ионов и для кристаллогидратов, по сравнению с безводными солями, по-разному. Такое изменение рядов растворителей связано, как нам кажется, с разным воздействием молекул растворителя на электронные переходы для различных полос поглощения.

Таблица 1

Силы осцилляторов полос поглощения растворов кристаллогидратов и безводных хлоридов и перхлоратов празеодима, неодима, самария и эрбия в различных растворителях

Веществ	Растворитель	Положение по-	S·10 ^{−8} см²·сек ^{−1}	n	$f^{B}(n)$	$f \cdot 10^{-5}$
		ммк	CMCER	1		
1	2	3	4	5	6	7
Pr (CiO ₄) ₃ •8H ₂ O	Вода	560—605	3,66	1,331	0,841	0,348
	Уксусная кислота	,	4,18	1,372	0,819	0,388
, ,	Уксусный ангидрид	, '	4,45	1,390	0.811	0,409
у 7	Ацетон		4,64	1,359	0,827	0,434
, 7	Пиридин	,	4,04	1,530	0,742	0,349
PrCi ₃	Пропиловый спирт	,	3,58	1,332	0,842	0,341
	Бутиловый спирт	,	8,09	1,399	0,804	0,736
PrCl ₃ ·6H ₂ O	Бутиловый спирт		5,31	1,399	0,804	0,486
» »	Пропиловый спирт	, ,	5,96	1,332	0,842	0,568
, ,	Вода		3,46	1,333	0,841	0,328
Pr (C1O ₄) ₃	Уксусный ангидрид	,	8,66	1,390	0,811	0,796
,	Метилэтилкетон	,	7,46	1,381	0,814	0,687
77	Ацетон	,	7,96	1,359	0,827	0,745
n	Уксусный ангидрид	420-455	21,29	1,396	0,807	1,943
»	Метилэтилкетон	, ,	19,96	1,391	0,808	1,826
	Ацетон	,	22,06	1,367	0,822	2,053
Pr (C1O ₄) ₃	Пропиловый спирт	420—455	22,31	1,389	0,809	2,045
	Бутиловый спирт	,	19,39	1,406	0,800	1,756
,,	Этиленгликоль	,,	13,66	1,439	0,781	1,208
	Глицерин		19,00	1,479	0,759	1,634
Pr (ClO ₄) ₃ ·8H ₂ O	Вода	,	15,96	1,339	0,837	1,512
,	Уксусная кислота	, ,,	20,26	1,378	0,815	1,869
,	Уксусный ангидрид	,,	17,63	1,396	0,807	1,609
×	Ацетон	,	19,20	1,367	0,822	1,787
,	Пиридин	,	18,08	1,517	0,739	1,515
NdCl ₃	Бутиловый спирт	550—600	13,08	1,399	0,804	1,990
,	Пропиловый спирт	,	21,20	1,332	0,842	2,021
,	Глицерин	,	26,01	1,474	0,762	2,243
	Этиленгликоль	,	13,74	1,431	0,786	1,222
NdCl ₃ ·6H ₂ O	Пропиловый спирт	,	24,92	1,332	0,842	2,375
. , ,	Вода		15,25	1,333	0,841	1,452
, ,	Глицерин	,	20,05	1,474	0,762	1,729
, ,	Этиленгликоль	,	12,93	1,430	0,786	1,150
	Пиридин	,	27,96	1,510	0,743	2,352
Nd(ClO ₄) ₃ ·8H ₂ O		,	11,76	1,333	0,841	1,019
	Глицерин	,	17,00	1,474	0,762	1,466
!	Этиленгликоль	,	15,26	1,430	0,786	1,357
4	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	<u> </u>	· 1	' 1		•

٠.	_	_
1	н	7

Продолжение	табл.	Ì
-------------	-------	---

1	2	3	4	5	6	7
Nd (ClO ₄) ₃ .	Manual	550—600	13,56	1,382	0,814	1.040
•8H ₂ O′	Метилэтилкетон	350600	13,36	1,332	0,814	1,249
, ,	Пропиловый спирт.	•		1,399	0,842	1,313
• "	Бутиловый спирт	•	14,50	1,511	0,804	1,319
n 2	Пиридин	•	15,70	1,359	·	1,274
* *	Ацетон	,	16,53		0,826 0,743	1,711
Nd (ClO₄)₃	Пиридин	•	22,03	1,511 1,381	•	1,847
,	Метилэтилкетон	"	22,63		0,814	2,085
•	Ацетон		22,11	1,359	0,826	2,067
•	Уксусный ангидрид	,	33,77	1,391	0,816	3,086
•	Пропиловый спирт		14,15	1,332	0,842	1,348
"	Бутиловый спирт	,	22,50	1,399	0,804	2,047
*	Этиленгликоль	•	18,48	1,430	0,786	1,644
•	Глицерин		27,79	1,474	0,762	2,397.
PrCl ₃	Пропиловый спирт	420—452	12,69	1,389	0,809	1,663
,	Бутиловый спирт	,	18,89	1,406	0,810	1,709
PrCl ₃ ·6H ₂ O	,		15,41	1,406	0,800	1.,395
* *	Пропиловый спирт		17,26	1 389	0,809	1,582
, "	Вода		16,57	1,339	0,837	1,570
Er (CIO ₄) ₃ · 9H ₂ O	Вода	370—392	1	1,345	0,834	0,567
n "	Ацетон		7,06	1,372	0,819	0,655
	Уксусная кислота		6,735	1,382	0,813	0,620
Er (CIO ₄) $_3 \cdot 9H_2O$	Пвридин	370—392	11,19	1,592	0,770	0,975
	Вода	498—530	3,59	1,335	0,839	0,341
3 9	Ацетон	,	5,14	1,362	0,825	0,480
75 P	Уксусная кислота		5,20	1,375	0,817	0,481
	Пиридин		4,98	1,512	0,740	0,417
Sm (CIO ₄) ₃ · 9H ₂ O	Вода	390—410	4,905	1,343	0,835	: 0,463:
"	Ацетон	,	6,69	1,370	0,82	0,621
* *	Пиридин	,	5,18	1,520	0,736	0,432
	Уксусная кислота	,	6,76	1,880	0,815	0,624
	Уксусный ангидрид	,	7,666	1,399	0,804	0,697
SmCl₃·6H₂O	Вода	ļ ,	5,385	1,343	0,835	0,509
, ,	Пропиловый спирт		10,79	1,393	0,801	0,986
SmCl ₃	7		8,21	1,393	0,807	0,750
SmCl₃·6H₂O	Бутиловый спирт		13,51	1,410	0,797	1,23
SmCl ₃	•		11,16	1,410	0,797	1,018
SmCl ₃ ·6H ₂ O	Этиленгликоль		4,559	1,442	0,780	0,402
SmCl ₃		<u>"</u>	4,625	1,442	0,780	0,408
SmCl ₃ ·6H ₂ O	Глицерин		12,57	1,481	0,755	0,786
SmCl ₃		"	11,41	1,481	0,758	0,979
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*	"	,	-,	,,,,,,,	5,5,5

йй	Максимум полос Сила осциллятора, f						
Трехвалентный ион	та,	вол-	по Зай- делью и Ла- рионову [2]	по Хоксаген ру	ıу и Горте- [18]	Данные	авторов
Трехь ион	частота, сж-1	длина ны, А	Ln ₂ (SO ₄) ₃	LnCl ₃	Ln(NO ₃) ₃	LnCl ₃	Ln(C1O ₄) ₃
Pr	22515	4440	2.10-5	14,6.10-6	_	15,7.10 ⁻⁶	15,1.10 ⁻⁶
	16975	5890	-	3,12.10-6	$3,12.10^{-6}$		$3,4.10^{-6}$
Nd	17380	5752	_	$10,5.10^{-6}$	11,7.106	$14,5.10^{-6}$	$10, 2.10^{-6}$
Sm	24895	4016	_	_	$4,9.10^{-6}$	$5,1.10^{-6}$	$4,6.10^{-6}$
Er	19115	5230	_	$2,9.10^{-6}$	$3,14.10^{-6}$		$3,4.10^{-6}$

Таблица 2 Данные различных авторов по силам осцилляторов некоторых р. з. ионов

Для коротковолновых полос воздействие растворителя, вероятно, иное, чем для длинноволновых полос.

Наличие воды в системе также в какой-то мере сказывается на изменении воздействия основного растворителя на полосы поглощения р. з. ионов. Это ярко проявляется на примере изменения силы осцилляторов для полосы поглощения 442 ммк растворов хлорида празеодима в пропиловом и бутиловом спиртах. Тогда как сила осциллятора той же полосы поглощения раствора безводного хлорида празеодима в пропиловом спирте меньше, чем в бутиловом спирте, в растворе гексагидрата хлорида празеодима в бутиловом спирте она имеет силу осциллятора больше, чем ее сила осциллятора для раствора в бутиловом спирте. Для кристаллогидрата перхлората неодима ряд спиртов по силам осцилляторов несколько нарушается, так как в этиленгликоле сила осциллятора полосы поглощения 575 ммк получается несколько большей, чем в пропиловом и бутиловом спиртах.

Вхождение аниона в ближнее поле р. з. иона, естественно, должно оказывать какое-то возмущение электронных уровней. Поэтому некоторое влияние должен оказывать анион соли на изменение ряда растворителей по силам осцилляторов. Так, при сравнении величин силы осцилляторов для полосы поглощения 575 ммк безводных хлорида и перхлората неодима в пропиловом и бутиловом спиртах можно наблюдать обратный порядок изменения их величин. Если для раствора хлорида неодима в пропиловом спирте величина силы осциллятора полосы поглощения 575 ммк равна 20,2.10 — 6, а для раствора в бутиловом спирте — 11,9.10 — 6, то для раствора перхлората неодима в пропиловом спирте она равна 13,5.10 — 6, а для раствора в бутиловом спирте — 20,5.10—6.

Аналогичная картина наблюдается при сравнении силы осциллятора для полосы поглощения 442 ммк перхлората и хлорида неодима в тех же растворителях. Только спирты меняются местами. Если у хлорида празеодима величина силы осциллятора для полосы поглощения 442 ммк в растворе пропилового спирта меньше, чем в растворе бутилового спирта, то для перхлората празеодима она в пропиловом спирте больше, чем в бутиловом спирте. Во всех случаях наблюдается увсличение силы осциллятора при переходе от этиленгликоля к глицерину.

Как правило, силы осцилляторов кристаллогидратов в соответствующих спиртах меньше, чем таковые для безводных солей в тех же

Таблица 3 Ряды растворителей по увеличению силы осциллятора

Соединение	Положение максимума полосы, <i>ммк</i>	Ряды растворителей			
NdCl ₃	575	Бутиловый спирт < этиленгликоль < пропиловый спирт < глицерин			
NdCl ₃ ·6H ₂ O	575	Этиленгликоль < вода < глицерин < пиридин			
Nd (ClO ₄) ₃	575	Пропиловый спирт < этиленгликоль < пиридин < бутиловый спирт < ацетон < мстилэтилкетон < глицерин < уксусный ангидрид			
Nd(ClO₄)₃· ·8H₂O	575	Вода < метилэтилкетон < пиридин < пропиловый спирт < бутиловый спирт < этиленгликоль < глицерин < ацетон			
PrCl ₃	442	Пропиловый спирт < бутиловый спирт			
PrCl ₃ ·6H ₂ O	442	Бутиловый спирт < пропиловый спирт			
Pr (ClO ₄) ₈	442	Этиленгликоль < глицерин < бутиловый спирт < метилэтилкетон < уксусный ангидрид < пропиловый спирт < ацетон			
Pr (CIO ₄) ₃ · ·8H ₂ O	442	Вода < пиридин < уксусный ангидрид < ацетон < уксусная кислота			
PrCl ₃	584	Пропиловый спирт < бутиловый спирт			
PrCl ₃ ·6H ₂ O	≈ 584 🐔	Вода < бутиловый спирт < пропиловый спирт			
Pr (C1O ₄) ₃	584	Этиленгликоль < бутиловый спирт < метилэтилкетон < глицерин < ацетон			
Pr (C1O ₄) ₃ · ·8H ₂ O	584	Пиридин < вода < уксусная кислота < уксусный ангидрид < ацетон			
Er (ClO ₄) ₃ · ·9H ₂ O	376	Вода < уксусная кислота < ацетон < пиридин			
Er (ClO ₄) ₃ · ·9H ₂ O	519	Вода < пиридин < ацетон - уксусная кислота			
SmCl ₃	401	Этиленгликоль < пропиловый спирт < глицерин < бутиловый спирт			
SmCl ₃ ·6H ₂ O	401	Этиленгликоль < вода < пропиловый спирт < глицерин < бутиловый спирт			
Sm (C1O ₄) ₃ · ·9H ₂ O	401	Пиридин < вода < ацетон < уксусная кислота < уксусный ангидрид			

растворителях за исключением силы осциллятора полосы поглощения 401 ммк иона самария. Сила осциллятора этой полосы иона самария для раствора в бутиловом спирте имеет наибольшую величину и ряды растворителей по силам осцилляторов одинаковы как для безводного хлорида, так и для кристаллогидрата.

Изменение рядов растворителей по силам осцилляторов для коротко- и длинноволновых полос поглощения можно проследить на примере растворов перхлората эрбия в уксусной кислоте, ацетоне и пиридине. В этом случае, как видно из табл. 3, при сравнении силы осцилляторов полос поглощения 376 и 519 ммк иона эрбия ряды оборачиваются.

Величины силы осцилляторов полос поглощения растворов в растворителях типа кетонов (ацетон, метилэтилкетон) уменьшаются с увеличением молекулярного веса кетона. Силы осцилляторов полос поглощения растворов соединений р. з. э. в пиридине близки к их величинам в водных растворах. Они для растворов в уксусной кислоте, уксусном ангидриде и ацетоне для большинства полос поглощения близки, что указывает на близость степени возмущения электронных оболочек р. з. нонов в полях молекул этих растворителей.

В предыдущей нашей работе [28] было указано о наличии расщепления полосы поглощения 560—605 ммк перхлората празеодима для раствора в глицерине, поэтому в табл. 4 для нее отдельно приведены данные по силам осцилляторов. Для этой полосы поглощения раствора в бутиловом спирте и более ярко в глицериновом растворе, чем в этиленгликоле наблюдается расшепление. Однако провести ее разложение на две полосы трудно, поэтому в табл. 4 приведены суммарные значения величин силы осцилляторов. Полоса поглощения 560—605 ммк

Таблица 4 Данные по силам осцилляторов полосы поглощения 560—605 ммк перхлората празеодима в спиртовых растворах

Растворитель		S·10 ⁸ см²·сек ¹	п	φ (n)	f-10-6
Пропиловый спирт		9,676	1,332	0,842	9,22
Бутиловый спирт		6,428	1,399	0,804	5,85
Этиленгликоль		5,228	1,431	0,786	4,65
Глицерин	для полосы 576 ммк, для полосы	4,412	1,474	0,762	3,81
	589 ммк	6,976	1,474	0,762	6,02
	для обеих по- лос	5,228	1,474	0,762	7,00

в глицериновых растворах расщепляется отчетливо на две полосы с максимумами 576 и 589 ммк. В табл. 4 приведены величины силы осцилляторов как для обеих полос, так и для суммарной кривой. Для измерения площадей подынтегральных кривых этой расщепляющейся полосы был применен метод экстраполирования пересекающихся сторон.

Сила осциллятора полосы поглощения 560—605 ммк спиртовых растворов уменьшается от пропилового спирта через бутиловый спирт к этиленгликолю и возрастает к глицерину. Сумма величин силы

осцилдятора полос, на которые расщепляется полоса поглощения 560---605 ммк иона празеодима в глицериновом растворе, больше величины силы осциллятора в пропиловом спирте, тогда как общая сила осциллятора ее меньше этой величины в пропиловом спирте.

Выводы

- 1. Рассчитаны силы осцилляторов полос поглощения растворов безводных и кристаллогидратов хлоридов и перхлоратов празеодима, неодима, самария и эрбия в воде, спиртах (пропиловом, бутиловом, этиленгликоле, глицерине), кетонах (ацетоне, метилэтилкетоне), уксусном ангидриде, уксусной кислоте и пиридине, которые имеют одинаковый порядок с силами осцилляторов полос поглощения в водных растворах.
- 2. Установлены ряды органических растворителей по увеличению силы осцилляторов.
- 3. Место органического растворителя в ряду по увеличению силы осцилляторов зависит от положения в спектре полосы поглощения, аниона соли и наличия кристаллизационной воды.
- 4. Рассчитаны силы осцилляторов полос поглощения иона празеодима (3) в глицериновых растворах с максимумами 576 и 589 ммк. на которые расщепляется его полоса поглощения 560—605 ммк с максимумом 584 ммк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Иост, Г. Рэссель, К. Гарнер. Редкоземельные элементы и их соединения. М., ИЛ., 1949. 2. М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. М., ГИТТА, 1953.

3. В. В. Серебренинков. Химия редкоземельных элементов. Томск, т. 1, 1959.

3. В. В. Сереоренинков. Анмии редиоземенных элеменов. Томек, т. т. 1905.
4. Л. Н. V an V leck. J. Phys. Chem., 41, № 1, 1937, 67.
5. О. Laporte. Phys. Rev., 35, 1930, 130.
6. А. Зайдель, Я. Ларионов. УФН. 21, вып. 2, 1939, 211.
7. А. Зайдель, Я. Ларионов, О. В. Новикова-Маниш. Докл. АН СССР. 21, № 7, 1938, 330.
8. S. Freed. Phys. Rev., 35, 1930, 130.
9. Datta, Debb. Ind. J. Phys., 10, 1936, 111.
10. 1. J. F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschagen, Physica, 11, № 4.

L. J. F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschagen, Physica, 11, No. 4, 1945, 231. 11. У. Козман. Введение в квантовую химию. М., И.Л., 1960, 509.

12. K. W. Roberts, L. A. Wallace, I. T. Pierce. Phil. Mag., 17, № 114, 1934, 955.
13. А. Зайдель, Я. Ларионов. Докл. АН СССР, 19, № 9, 1938, 683.
14. Р. С. Микhryi. Ind. J. Phys., 11, 1937, 123.
15. Р. Franzen, J. P. M. Woudenberg. C. J. Gorter, Physica, 10, № 5,

- 16. J. Hoogschagen, A. P. Snoesk, C. J. Gorter. Physica, 10, 1943, 693. 17. J. Hoogschagen. Physica, 11, № 6, 1946, 513. 18. J. Hoogschagen, C. J. Gorter, Physica, 14, № 4, 1948, 197. 19. A. Merz. Ann. Phys., 28, Ні. 7, 1937, 569. 20. А. Н. Зайдель, Л. В. Липис. Научный бюллетень ЛГУ, 1946, 13. 21. И. А. Антипова-Коротаева, Ю. И. Куценко, Ж. анал. химии. 15, вып. 5, 1960, 58.

- 22. Г. П. Кравец. Изв. Имп. Моск. ниж. училища. ч. П., вып. 6, 1912. 23. Р. И. Славкина, Г. Е. Сорокина, В. В. Серебренников. Вопросы химии (сб. работ). Тр. Том. ун-та, изд. Том. ун-та, Томск, 157, 1963, 135. 24. Р. И. Славкина, Дж. Усубалиев, В. В. Серебренников. Вопросы химии (сб. работ). Тр. Том. уң-та, изд. Том. ун-та, Томск, 157, 1963, 304. 25. Ю. К. Юрьев. Практические работы по органической химии. Изд. МГУ, вып. 1 и 2 1961
- вып. 1 и 2, 1961. 26. Д. И. Менделсев. Основы химии. 2, Изд. 13, 1947, 265. 27. К. Вейганд. Методы эксперимента в органической химии. ч. 1, изд.

- ИЛ, М., 1950.
- 28. Р. И. Славкина, В. В. Серебренников. Вопросы химии (сб. работ). Тр. Том. ун-та, изд. Том. ун-та, Томск, 157, 1963, 318.

Труды, том 185

Серия химическая

Б. С. АЗИКОВ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИКАРБОНОВОКИСЛЫХ СОЛЕЙ НЕОДИМА

Процессы термического разложения дикарбоновокислых солей неодима не изучены. Исключением является только оксалат неодима, термическое разложение которого было предметом исследования многих авторов [1—7].

В настоящем сообщении приведены результаты термогравиметрического исследования разложения солей неодима щавелевой (для сопоставления с литературными данными), малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, азелаиновой, себациновой кислот в области температур 20—900°С.

Экспериментальная часть

Получение исходных веществ. В качестве исходного соединения неодима была использована окись 99,8%-ной чистоты, котерую растворением в азотной кислоте («х. ч.») переводили в нитрат. Щавелевая, адипиновая кислоты были марки «х. ч.», пимелиновая и азелаиновая кислоты — марки «чда», малоновая, глутаровая и себациповая кислоты — марки «ч» дважды перекристаллизовывали. Янтарная кислота была взята в виде фиксанала с квалификацией «ос. ч.». Для получения дикарбоновокислых солей неодима брали нитрат неодима и стехиометрические количества дикарбоновых кислот с небольшим избытком. Растворы дикарбоновых кислот нагревали до кипения и сливали с раствором нитрата неодима. Затем, чтобы более полно выделить дикарбоновокислые соли неодима, доводили рН раствора аммиаком, свободным от углекислоты, до 4.5-5,5. После 12 часов стояния осадки отфильтровывали на воронке Бюхнера через фильтр с белой лентой и промывали горячей водой, подкисленной соответствующей дикарбоновой кислотой. Полученные соли сушили на воздухе до постоянного веса.

Оксалат неодима был получен осаждением щавелевой кислотой по методике, которая принята при количественном определении р. з. элементов в виде оксалатов.

M е т о д и к а р а б о т ы. Разложение дикарбоновокислых солей неодима было выполнено на термогравиметрической установке с термовесами, чувствительность которых была $1,1.10^{-5}$ г/мм. Температуру в установке около чашечки с веществом замеряли хромель-алюмелевой термопарой на приборе типа $\Pi\Pi$ -1 класса 0,2; точность отсчета составляла $\pm 0,5$ — 1° , так как прибор $\Pi\Pi$ был прокалиброван по Π ТН и по-

грешность измерения составляла 0,025—0,05 мв. Темп нагрева печи был 1/3 град./мин; в начале опыта до 300°С он составлял + 2 град./мин и далее до 900°С — не более 3 град./мин.

Термогравиметрическое изучение дикарбоновокислых солей неоди-

ма проводили в воздушной атмосфере.

Термическое разложение оксалата неодима. Для исследования был взят оксалат неодима состава $Nd_2(C_2O_4)_3.10H_2O$, полученный из окиси неодима 99,8%-ной чистоты. При нагревании от 20 до 90°С (см. рис. 1, кривая 1) декагидрат оксалата неодима теряет 20,06% веса от первоначальной навески, что соответствует потере $8H_2O$, и при нагревании до 201°С потеря в весе составляет 24,54%, т. е. удаляется $10H_2O$, и при этой температуре оксалат находится в безводном состоянии. При дальнейшем нагревании до 219°С вес вещества не из-

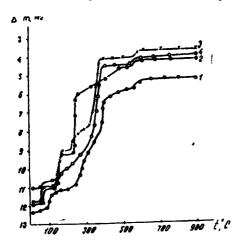


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения оксалата, малоната, сукцината и глутарата неодима: 1 — оксалат неодима; 2 — малонат неодима; 3 — сукцинат неодима; 4 — глутарат неодима.

меняется. Это указывает, что в области температуры 200—220°С существует безводный оксалат. Последующее повышение температуры до 335° приводит к медленной потере в весе (28,08%). Быстрое и значительное изменение веса имеет место в интервале температур 335—348°С, потеря в весе при этом составляет 39,7%.

При температуре 348° С на термогравиметрической кривой (рис. 1, кривая 1) разложения оксалата неодима наблюдается точка перегиба. Этому перегибу соответствует резкое изменение скорости разложения за счет превращения оксалата в карбонат Nd₂O₃.3CO₂. Однако при температуре 348°C образующийся карбонат, вероятно, частично разлагается, так как по потере веса

(39,7%) остаток имеет состав Nd₂O₃.2,5CO₂.

Повышение температуры до 454°С сопровождается равномерным уменьшением веса (49,6%) и карбонат разлагается до основного карбоната состава Nd₂O₃.CO₂. В области температур 454—520°С наблюдается незначительное изменение веса (от 49,6 до 50,28%) за счет частичного разложения Nd₂O₃.CO₂. Дальнейшее повышение температуры (520—594°) приводит к быстрой потере веса (59,66%) за счет потери углекислоты и образования окиси неодима. Однако окончательное удаление углекислоты имеет место при 900°С, когда образуется свободная от углекислоты окись неодима; причем потеря веса при этом составляет 53,83%.

Таким образом, процесс разложения кристаллического оксалата неодима до окиси сопровождается следующими переходами $Nd_2(C_2O_4)_3$. $10H_2O \xrightarrow{2^{01}} Nd_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{440} Nd_2O_3$. $CO_2 \xrightarrow{594} Nd_2O_3$ (небольшое количество CO_2) $\xrightarrow{900} Nd_2O_3$.

Термическое разложение малоната неодима $Nd_2(C_3H_2O_4)_3.6H_2O$. При нагревании $Nd_2(C_3H_2O_4)_3.6H_2O$ до 115°C (см. рис. 1, кривая 2) потеря веса составляет 10,61%, что соответст-

вует удалению 4H₂O, начало потери воды приходится на 72°. Последние две молекулы воды теряются в интервале 115—178° (потеря веса составляет при этом 15,42%). Безводный малонат неодима остается без изменения до 198°. В области 198-242°C происходит медленная потеря веса, которая к 242°C достигает 17%. При температурах 242—287°C наблюдается скачок в изменении веса, потеря которого составляет 34,97%. Этот скачок на термогравиметрической кривой связан с разложением малоната и образованием карбоната. Температура 287°С является точкой перегиба термогравиметрической кривой разложения и соответствует переходу малоната в карбонат, который частично разложился, так как остаток от разложения имеет состав Nd₂O₃. 2,7CO₂.

Дальнейшее нагревание Nd₂O₃. 2,7CO₂ до 416° сопровождается постепенным изменением веса, потеря которого при этом составляет 38,8%. Скорость разложения значительно уменьшается в интервале температур 416—445°С, когда общая потеря веса малонатом составляет 39,39%. При температуре 445°С образуется Nd₂O₃. 2CO₂. Между 445 н $525^{\circ}\mathrm{C}$ происходит быстрое разложение $\mathrm{Nd_{2}O_{3}}$. $\mathrm{2CO_{2}}$ с образованием $Nd_2O_3.CO_2$, причем потеря веса при этом составляет 45.9%. Затем изменение температуры от 525 до 553° сопровождается незначительной потерей веса (47,06%), напротив в интервале температур 553-604°С общая потеря веса малонатом составляет 50,79%, что соответствует почти полному переходу основного карбоната в окись неодима, которая полностью свободна от углекислоты только при 900°С (потеря в веce 52,06%).

Термическое разложение сукцината неодима $Nd_2C_4H_4O_4)_3.4H_2O$. При нагревании сукцината неодима (см. рис. 1, кривая 3) между 25 и 87°C происходит потеря в весе 4,77%, что соответствует отдаче $2H_2O$. Дальнейшее нагревание до 130° сопровождается постоянством веса. Потеря в весе 8,52% до 173°C соответствует $3.5~{
m H}_{
m 2}O.$ При температурах $173-197^{\circ}$ потеря веса составляет 8.87% и к 245° она равна $10,14\frac{60}{10}$, что соответствует отдаче $4H_2O$. Отдача 0,5 H₂O, надо полагать, сопровождается частичным разложением сукцината, так как на термогравиметрической кривой горизонтальная площадка отсутствует. В области температур 250-330°С происходит равномерное уменьшение веса (потеря веса равна 17,39%), тогда как при температурах 330—343° термогравиметрическая кривая имеет крутой подъем, вес уменьшается на 34,53%. В точке перегиба на кривон при температуре 346° имеет место образование карбоната, который при этой температуре частично разложился и имеег состав Nd₂O₃.2,75CO₂. Равномерное изменение веса при 346-485°C с потерей веса 46,55% и затем последующее медленное изменение веса до 48,82% в области температур 485—561°С показывает, что при температуре 485°С образуется основной карбонат Nd_2O_3 . CO_2 , разложение которого происходит при 561—600°C. Изменение веса в этой области температур достигает 52%, что указывает на неполное разложение монокарбоната, которое заканчивается до окиси неодима при 900°C (потеря веса равна 52,51%).

Термическое разложение глутарата неодима $Nd_2(C_5H_6O_4)_3$. $14H_2O$. При нагревании глутарата до 52° (см. рис. 1. кривая 4) теряется 12H₂O (потеря в весе составляет 22,85%) и до 130° происходит медленное изменение веса, потеря веса составляет 26,69%, что соответствует удалению 14H₂O. До 256° вес глутарата остается почти постоянным и потеря веса достигает 27,06%. Далее до 323°C происходит сначала медленное разложение глутарата (потеря в весе составляет 29,25%), а затем в области температур 329—373° происходит бурное разложение, которое сопровождается потерей веса, достигающей 56,49%. Исходя из этих данных, можно полагать, что при 373° глутарат разлагается до основного карбоната состава Nd_2O_3 . $1,5CO_2$. Вслед за перегибом на термогравиметрической кривой при 373° С темп разложения резко изменяется и образующееся вещество разлагается медленно. При 503° С потеря в весе составляет 59,32%; возможно, что в интервале температур $457-470^\circ$ С образуется медленно разлагающийся монокарбонат Nd_2O_3 . CO_2 . В области температур $503-553^\circ$ С вес остатка меняется незначительно и к 553° С потеря в весе составляет 59,78%. Повышение температуры до 619° С приводит к быстрому изменению веса и потеря веса достигает 62,61%. Свободная от углекислоты окись неодима получается при нагревании до 900° С, когда потеря веса составляет 63,44%.

Термическое разложение адипината неодима $Nd_2(C_6H_8O_4)_3$ $5H_2O$. Нагревание адипината неодима до 67° приводит к потере веса 1.37% (см. рис. 2, кривая 1), т. е. удаляется одна моле-

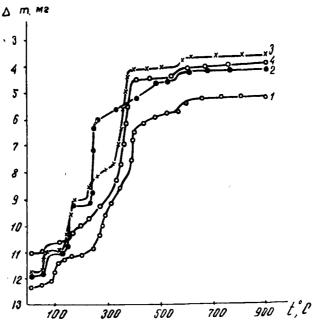


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения адипината, азеланната, пимелината и себацината неодима: 1— адипинат неодима; 2— пимелинат неодима; 3— азеланнат неодима; 4— себацинат неодима.

кула воды. Далее до 83°С вес адипината изменяется незначительно (потеря в весе равна 1,88%), а повышение температуры до 110° сопровождается потерей 7,02% веса, что соответствует отдаче 3,5H₂O. Затем до 123° вес адипината меняется мало (потеря веса 7,18%), дальнейшее же нагревание до 169°С сопровождается полным обезвоживанием (потеря в весе составляет 9,85%), причем вес безводного адипината остается постоянным до 197°С. Эта температура является началом постепенного разложения адипината до 258°, после чего последующее нагревание до 300° приводит к быстрому изменению веса (потеря веса при этом достигает 24,7%). Основное разложение адипината происходит

в интервале температур $300-410^{\circ}\text{C}$, когда потеря в весе достигает 49.48%. В точке перегиба кривой при 410° возможно образуется соединсние Nd_2O_3 . $1,5CO_2$, карбонаты же состава Nd_2O_3 . $3CO_2$ и Nd_2O_3 . $2CO_2$ разлагаются до этой температуры. В области температур $410-498^{\circ}\text{C}$ происходит дальнейшее разложение Nd_2O_3 . $1,5CO_2$ с образованием монокарбоната Nd_2O_3 . CO_2 (потеря в весе 52,78), нагревание которого до 553° сопровождается незначительным изменением веса (потеря веса составляет 53,59%). Начиная с 553 до 619°C , монокарбонат быстро теряет вес (потеря веса 57,38%), после чего окись неодима становится полностью свободной от CO_2 только при 900°C (потеря веса 58,27%).

Термическое разложение пимелината неодима от начального веса (см. рис. 2, кривая 2), что соответствует удалению 4H₂O. До 112°C образующийся октагидрат пимелината не изменяется, а затем до 173°C наблюдается потеря в весе 21,98%. Образующееся при 173° вещество устойчиво до 199° и далее вес его от 208 до 239 изменяется незначительно (потеря в весе достигает 22,9%). Однако при $259-250^{\circ}\mathrm{C}$ вес значительно изменяется (потеря в весе $-48.4\,\%$) за счет образования карбоната неодима, причем часть пимелиновой кислоты при этом крекируется до углерода, наличие которого в остатке нарушает картину действительной потери в весе при разложении пимелината. Поэтому точка на термогравиметрической кривой при 250° благодаря содержанию угля в остатке по расчету соответствует Nd₂O₃ .3,7CO₂. Равномерное уменьшение веса от 250 до 486° связано, по-видимому, с образованием Nd_2O_3 . $3CO_2$ (300°) и Nd_2O_3 . $2CO_2$ (при 400°), которые разлагаются, и это разложение сопровождается уменьшением в весе 62,33%. При 486° образуется монокарбонат, который уже при этой температуре частично разлагается. Основное разложение его происходит при 557—624°C (потеря в весе 64,93%) и при 900°C окись неодима свободна от CO_2 (потеря в весе равна 65,35%).

Термическое разложение азелаината неодима $Nd_2(C_9H_{14}O_4)_3$. $14H_2O$. При нагревании до 74° азеланнат теряет $6{,}53\%$ свсего веса (см. рис. 2, кривая 3), что соответствует 4Н2О. Декагидрат азелаината неодима остается без изменения до 120° С. При повышении температуры до 183° происходит потеря в весе 22,99%, что соответствует удалению 14H₂O. Безводный азелаинат устойчив до 191°. При дальнейшем нагревании до 315° вес разлагаемого азелаината изменяется неравномерно: в интервале 230—280°C происходит более быстрое уменьшение веса, чем при 280-315°C. При 315°C термогравиметрическая кривая имеет перегиб, так как дальнейший нагрев до 377°C приводит к быстрому и значительному изменению в весе (потеря равна 64,38%). Начиная с 377°С скорость потери веса резко снижается и до 564°C вес изменяется медленно, потеря в весе составляет 66,07 %. Можно полагать, что при температуре 377° образуется Nd₂O₃. CO₂, основное разложение которого происходит при 564—621°C (потеря веса — 68,62%). Удаление углекислоты заканчивается, однако, при 900°C (потеря в весе 69,38%).

Термическое разложение себацината неодима $Nd_2(C_{10}H_{16}O_4)_3$. $4H_2O$. При нагревании себацината (см. рис. 2, кривая 4) до $67^{\circ}C$ происходит уменьшение веса на 2,08%, т. е. теряется $1H_2O$, причем тригидрат остается до $72^{\circ}C$. Потеря остальных $3H_2O$ наблюдается до температуры $162^{\circ}C$ (потеря в весе 6,41%), при которой наступает, по-видимому, разложение себацината (от 162 до 168° наблюдалось очень малое изменение в весе). В интервале температур $168-314^{\circ}C$ происходит равномерное уменьшение веса (потеря веса

19,24%), а при 314—391° быстро уменьшается вес остатка (потеря веса 58,36%). Точка перегиба на гравиметрической кривой при температуре 391°С, вероятно, соответствует переходу других карбонатов в монокарбонат Nd_2O_3 . CO_2 , который устойчив до 561°C (в интервале температур 510-561°C вес почти не меняется). Разложение монокарбоната происходит в области температур 561-635° (потеря веса 63,25%) и свободная от углекислоты окись неодима получается при 900°C (потеря в весе 64,68%).

Обсуждение результатов

Термогравиметрическое исследование разложения дикарбоновокислых солей неодима позволяет отметить некоторые особенности их термического поведения.

Как видно из данных приведенной ниже таблицы, содержание кристаллизационной воды солей неодима гомологического ряда дикарбоновых кислот различно и, как правило, у солей кислот с четным числом метильных групп оно меньше, чем у солей кислот с нечетным числом их: например, сукцинат неодима содержит четыре молекулы кристаллизационной воды, тогда как малонат — 6 и глутарат — 14 молекул; адипинат и себацинат содержат 5 и $4H_2O$, а пимелинат и азелаинат — 12 и $14H_2O$.

Все исследованные дикарбоновокислые соли неодима по виду термогравиметрических кривых отдачи кристаллизационной воды можно разделить на две группы. У первой группы соединений процесс отдачи воды не проявляется в виде остановки на термогравиметрической кривой. К этой группе относятся оксалат, малонат и глутарат. Для второй группы соединений, к которой можно отнести сукцинат, адипинат, пимелинат, азелаинат и себацинат, отдача кристаллизационной воды сопровождается платом на термогравиметрической кривой и проходит в две стадии.

Таблица Некоторые характеристики разложения дикарбоновых солей церия по термогравиметрическим данным

Наименова- ние соли	Число метиль- ных групп в соеди- непии	Число мо- лекул кри- стал. воды	Температура полного удаления кристаллиз. воды, °С	Температу- ра начала превраще- ния в кар- бопат, °С	Температу- ра начала разложения монокарбо- ната, °C
Оксалат	0	10	210	~348	~520
Малонат	1	6	178	~ 242	~553
Сукцинат	2	4	245	~346	~561
Глутарат	3	14	130	~ 253	~553
Адипинат	4	5	169	~258	~553
Пимелинат	5	12	239	~239	~557
Азелаинат	7	14	315	~315	~564
Себацинат	8	4	162	~314	~561

Соли дикарбоновых кислот с четным числом метильных групп имеют температуру полной отдачи кристаллизационной воды несколько ниже, чем соли дикарбоновых кислот с нечетным числом метильных групп. Исключением являются сукцинат, температура полного удале-

ння кристаллизационной воды которого высока (245°C), и глутарат, для которого она, напротив, низка (130°C).

Процесс разложения дикарбоновокислых солей неодима можно

выразить схемой:

$$Nd_2Ac_3$$
: $x H_2O \rightarrow Nd_2Ac_3 \rightarrow Nd_2(CO_3)_3 \rightarrow Nd_2O_3$. $CO_2 \rightarrow Nd_2O_3$.

Температура начала превращения дикарбоновых солей в карбонат колеблется от 239 для пимелината до 348 для оксалата; причем она для сукцината неодима значительно выше, чем для большинства остальных солей и одинакова с температурой начала превращения карбоната в окисел. Для солей дикарбоновых кислот с нечетным числом метильных групп эта температура обычно ниже, чем для солей карбоновых кислот с четным числом метильных групп. Температура начала разложения сукцината так же относительно высока (346°C).

Как и следовало ожидать, температуры разложения монокарбоната очень близки и различаются в пределах 10°C (550—560°) и только для монокарбоната, получаемого из оксалата, она равна 520°, т. е. от-

личается от других солей на 30°C.

Таким образом, наличие различного числа метильных групп в дикарбоновых кислотах оказывает влияние на содержание кристаллизационной воды, на температуру ее удаления и, естественно, на температуру превращения при термолизе, который сопровождается превращением исходных солей в карбонат и далее через монокарбонат в окисел. Температурная область существований безводных солей колеблется (сравни данные таблицы) от 100 до 150°C.

Выводы

- 1. Методом термогравиметрии изучено термическое разложение оксалата, малоната, сукцината, глутарата, адипината, пимелината, азеланната и себацината неодима.
- 2. Установлено, что у оксалата, малоната и глутарата потеря кристаллизационной воды сопровождается непрерывным изменением веса, тогда как у сукцината, адипината, пимелината, азеланната и себацината она протекает в две стадин и сопровождается образованием плато на термогравимегрической кривой.

3. Установлены температурные области существования безводных

дикарбоновокислых солей неодима.

4. Термолиз дикарбоновокислых солей неодима сопровождается образованием сначала карбоната, который далее разлагается через монокарбонат до окиси по следующей схеме:

$$Nd_2Ac_3$$
. $x H_2O \rightarrow Nd_2Ac_3 \rightarrow Nd_2(CO_3)_3 \rightarrow Nd_2O_3$. $CO_2 \rightarrow Nd_2O_3$,

где Ас — кислотный остаток дикарбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

Mategnon, Ann. Chim. Phys. (8), 386 (1906.)
 Somjya, Hirono, J. Soc. Chem Ind. Japan., 34, 459 (1931).

3. Chase, J. Amer. Chem. Soc., 39, 1576 (1917).
4. Gunter, Rehahg, Ber., 71, 1771 (1938).
5. B. B. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Т. 1, 454, 1959.
6. W. W. Wendlandt, T. D. George, G. R. Horton, J. Inorg, Nucl. Chem.

17, 273, (1961). 7. М. Н. Амброжий, Е. Ф. Лучникова, Л. А. Павлова, Ю. А. Оснпова. Второе совещание по термографии. Тезисы докладов. Изд. Казанск. филиала AH CCCP, 1955, 34.

Труды, том 185

Серия химическая

К. Э. СМОЛЯКОВА, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ La_2O_3 , Nd_2O_3 . Sm_2O_3 , Gd_2O_3 В СЕРНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТАХ

В настоящее время имеется ряд работ, в которых описан калориметрический метод обнаружения комплексных соединений редкоземельных элементов в водных растворах. Указанный метод исследования применен К. Б. Яцимирским и Г. А. Прикс [1] для обнаружения комплекса лантана с этилендиаминтетраацетатом, Ф. Я. Кульба и Ю. А. Манашева [2, 3] пользовались калориметрическим методом для изучения комплексообразования таллия с 2,2-дипиридином и 1,10-фенатролином в водных растворах. Однако термохимия образования комплексов редкоземельных элементов с кислородосодержащими аддендами изучена недостаточно. Продолжая начатые ранее исследования [5], интересно было измерить теплоты растворения окислов лантана, неодима, самария и гадолиния в водных растворах серной и уксусной кислот, комплексообразование редкоземельных элементов с которыми было изучено другими методами [4].

Целью нашей работы было измерение интегральных теплот растворения некоторых окислов редкоземельных элементов при различных

концентрациях серной и уксусной кислот.

Экспериментальная часть

Измерения теплот растворения проводились в калориметре с адиабатической оболочкой. Калориметр представляет собой сосуд из плексигласа, который закрывался крышкой с отверстнем для мешалки, состоящей из платиновой чашечки с тремя ярусами лопастей. Калориметр помещен в водяной термостат, температура в котором поддерживалась 25+0,05°С. Вся установка была помещена в термостатируемую комнату. Температура комнаты поддерживалась $25+0.5^{\circ}$ С. Изменение температуры в ходе опытов фиксировалось с помощью полупроводникового микротермосопротивления МТ-54 конструкции В. Т. Карманова, включенного в мостовую схему Уитстона. Точность измерений температуры достигала 2.10 - 4 град/мм. В измерительную диагональ моста включался дифференциальный зеркальный гальванометр типа М-21/6. Источником питания моста был применен аккумулятор напряжением в 1,5 в. Тепловое значение калориметра было определено по Мищенко [6]. В работе были измерены интегральные теплоты растворения La₂O₃,Nd₂O₃,Sm₂O₃ и Gd₂O₃ в водных растворах CH₃COOH и H₂SO₄. Окислы марки «ч.» дополнительной очистке не подвергались. Во всех

опытах были взяты 3.10^{-5} моля окислов, т. е. их количества оыли достаточно малыми. Уксусную и серную кислоту брали для опытов марки «хч». В платиновую чашечку помещали навеску окисла редкоземельного элемента, а в калориметрический сосуд наливали 40 мл различной концентрации раствора уксусной или серной кислоты. По окончании каждого термохимического опыта с помощью прибора ЛП-5 производилось измерение рН реакционной смеси. Тепловой эффект

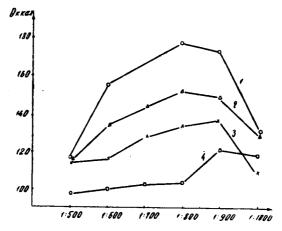


Рис. 1. Изменение интегральных теплот растворения окислов лантана, неодима, самария и гадолиния в серной кислоте: кривая 1 — окиси лантана; кривая 2 — окиси неодима; кривая 3 — окиси самария; кривая 4 — окиси гадолиния.

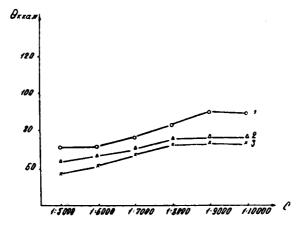


Рис. 2. Изменение интегральных теплот растворения окислов лантана, неодима, самария в уксусной кислоте: кривая 1—окиси лантана; кривая 2—окиси неодима; кривая 3—окиси самария.

реакции вычисляли с учетом поправки на теплообмен по формуле Ранью — Пфаундлера.

Полученные результаты дублированных опытов сведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2. Для сравнения были измерены интегральные теплоты растворения окислов в растворах хлорной кислоты.

Растворение La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 и Gd_2O_3 в водных растворах H_2SO_4 и CH_3COOH происходит с выделением тепла.

Приведенные данные (табл. 1 и 2) показывают, что при растворении окислов лантана, неодима и самария в водных растворах серной и уксусной кислот с возрастанием концентрации кислоты происходит увеличение интегральной теплоты растворения. Так, для окиси лантана

Таблица 1 Интегральные теплоты растворения окислов лантана, неодима и самария в водном растворе уксусной кислоты

Соотноше- ние молей окисел: кис-	Теплота	Теплота растворения в ккал на моль					
лота	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃				
1	1	3	4				
1:5000	72,30	64,02	58,52				
1:6000	72,14	67,31	62,76				
1:7000	77,24	71,30	69,74				
1:8000	83,08	76,15	74,25				
1:9000	90,192	77,11	75,32				
1:10000	90,194	77,38	74,69				

и неодима имеется наибольший перегиб кривой при молярном отношении окиси к кислоте 1:800 (рН=1,10), для самария и гадолиния 1:900 (рН=1,02). С уксусной кислотой кривая зависимости интегральной теплоты растворения имеет перегиб кривой при молярном соотношении окиси к кислоте 1:9000.

Интегральные теплоты растворения при возрастании концентрации кислоты изменяются аналогично теплотам гидратации, увеличение концентрации кислоты до известного предела создает как бы «шубу» вокруг

иона, и наличие этого процесса сопровождается изменением теплового эффекта.

Процесс растворения $La_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3$ и Gd_2O_3 в водном растворе H_2SO_4 сопровождается почти в 2 раза большим выделением тепла, чем в CH_3COOH , что может быть объяснено различием наложений на

Таблица 2 Интегральные теплоты растворения окислов лантана, неодима, самария и гадолиния в водном растворе серной кислоты

Соотноше-	Тепло	та растворен	ия в ккал н	а моль
окисел: кис-	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sın ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
1	2	3	4	5
1:5000	117,62	115,09	114,72	97,51
1:6000	156,71	134,28	115,84	100,18
1:7000	165,48	143,01	127,97	112,02
1:8000	178,79	152,49	134,60	113,98
1:10000	127,18	127,12	108,14	118,54

тепловой эффект комплексообразования тепловых эффектов ряда других процессов (нейтрализации, гидратации редкоземельного иона и т. д.), имеющих место в растворе.

Сопоставление интегральных теплот растворения окислов в серной, хлорной (La_2O_3 в $HClO_4$ (1:700) равна 162,13 ккал и Nd_2O_3 в $HClO_4$

6. В. В. Серебренников.

(1:700) равна 136,85 ккал) и уксусной кислотах (табл. 1 и 2) указывает, что серная кислота как среда создает большую экзотермичность процесса растворения, чем хлорная кислота, и растворение в уксусной кислоте сопровождается эндотермическим тепловым эффектом комплексообразования, что вполне согласуется с полученными нами ранее данными [5].

Ацетаты редкоземельных элементов, по-видимому, в растворах существуют в виде сложных ацидоацетатов ацетатокатионных комплексов редкоземельных элементов, причем процесс образования ацетатокатионной части этих комплексов сопровождается эндотермическим тепловым эффектом.

Выводы

1. Измерены интегральные теплоты растворения La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm₂O₃ и Gd₂O₃ в водных растворах H₂SO₄ и CH₃COOH при 25°C.

2. Интегральные теплоты растворения окислов La, Nd, Sm и Gd в водных растворах серной и уксусной кислот увеличиваются с возрастанием концентрации кислот.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. К. Б. Яцимирский, Г. А. Прик. ЖНХ, 7, 1 (1962). 2. Ф. Я. Кульба, Ю. А. Манашев. ЖПХ, 35, 3 (1962).
- 3. Ф. Я. Кульба, Ю. А. Манашев. ЖНХ, 7, 6, (1962). 4. Е. А. Терентьева. УХ, 26, 9, (1957). 5. Б. С. Азиков, В. Ф. Бегунова, С. Н. Загребельный, В. В. Серебренников. Вопросы химии (сб. ст.). Труды Томского ун-та, 157, 81 (1963). 6. К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович. ЖОХ, 21, 28 (1951).

Труды, том 185

Серия химическая

Р. М. КУЛИКОВА, В. Д. РЫЖОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ ФЕНОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ. Сообщение I.

В работах [1, 2] было установлено, что фенолы с альдегидами и кетонами образуют соединения различного состава.

В данной работе измерена электропроводность систем α- и β-нафтола с некоторыми альдегидами и кетонами.

Результаты экспериментальных данных сведены в таблицу

и изображены на графиках.

Характерными для данной группы систем являются изменения знака отклонения величины проводимости от аддитивности в зависимости как от суммарной концентрации смеси, так и от соотношения компонентов в системе для одной изоконцентраты, при этом в последнем случае образуются S-образные кривые. Для системы α-нафтол — 2,4-динитробензальдегид максимальная величина отрицательного отклонения от аддитивности лежит в области избытка α-нафтола с бензофеноном, бензилметилкетоном и изовалериановым альдегидом, а также для системы β-нафтол — ацетальдегид максимум величин отрицательных отклонений от аддитивности лежит в области избытка альдегидов и кетонов.

Максимумы положительных отклонений от аддитивности для изученных систем лежат в области избытка нафтолов. В системе α-нафтол — 2,4-динитробензальдегид имеет место обратное соотношение.

Для систем β-нафтол — ацетофенол, 2,4-динитробензальдегид наблюдается изменение знака отклонения от аддитивности при переходе от одной изоконцентраты к другой. С увеличением суммарной концентрации смеси наблюдается общая тенденция к уменьшению величины отрицательного отклонения от аддитивности, сопровождающемуся в большинстве исследованных систем переходом в положительные отклонения.

В большинстве исследованных систем максимум величин отрицательного отклонения проводимости сдвинут в область избытка альдегидов и кетонов.

Все найденные закономерности, по-видимому, обусловлены образованием двух типов соединений: более проводящего и менее проводящего, чем суммарная проводимость компонентов в смеси. С ростом суммарной концентрации смеси величина отрицательного отклонения уменьшается не только за счет изменения состава соединения, но и за счет явления ассоциации.

Очевидно, все соединения образуются за счет водородной связи.



Рис. 1. Отклонение от аддитивности величины электропроводности 2,4-динитробензальдегида с α -нафтолом. 1. — $\Sigma m=1;\ 2.$ — $\Sigma m=0.5.$

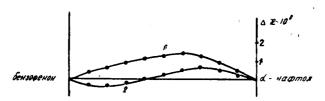


Рис. 2. Отклонение от аддитивности величины электропроводности $1.-\Sigma m=0,5;\ 2.-\Sigma m=1.$

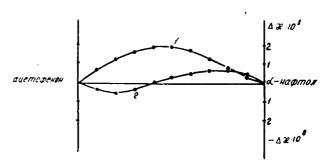


Рис. 3. Отклонение от аддитивности величины электропроводности ацетофенона с α -нафтолом. $1.-\Sigma m=0.5;\ 2.-\Sigma m=1.$

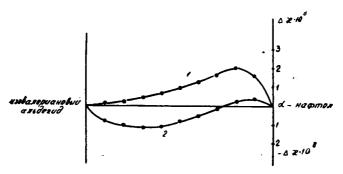


Рис. 4. Отклонение от аддитивности величины электропроводности изовалерианового альдегида с α -нафтолом. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.$ — $\Sigma m=1.$

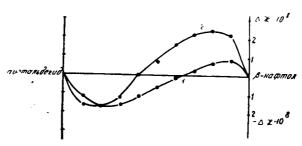


Рис. 5. Отклонение от аддитивности величины электропроводности ацетальдегида с β -нафтолом. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.$ — $\Sigma m=1.$



Рис. 6. Отклонение от аддитивности величины электропроводности бензофенона с β -нафтолом. $1.-\Sigma m=1;\ 2.-\Sigma m=0.5.$

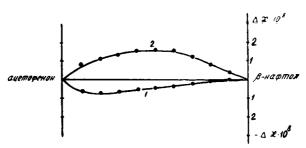


Рис. 7. Отклонение от аддитивности величины электропроводности ацетофенона с β -нафтолом. $1.-\Sigma m=0.5;~2.-\Sigma m=1.$



Рис. 8. Отклонение от аддитивности величины электропроводности бензальдегида с β -нафтолом. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.$ — $\Sigma m=1.$

Таблица

Отклонение электропроводности от аддитивности, вызванное реакцией в максимуме кривой на днаграмме

	Σm	= 0.515	$\Sigma m = 1,063$		
Система	±Δx·10s	состав ∆≈ _{max}	± Δα·108	состав Ди _{тах}	
∞ -нафтол-бензальдегид	0,60	4:1	0,40	2:1	
нафтол-2,4-динитробенза льдегид	0,20	1:9	0,25	1:4	
	-0,65	3:1	0,50	4:1	
∝-нафтол-ацетальдегид 	0,65	2:1	0,60	2:1	
х-нафтол-изовалериановы й альдегид	1,00	4:1	0,10	9:1	
-			0,60	1:2	
х -нафтол-бензофенон	0,70	2:1			
z-нафтол-ацетофенон	0,95	1:1	0,30	4:1	
	_		-0,30	1:4	
3-нафтол-бензофенон	-0,35	1:2	-1,00	1:2	
3-нафтол-ацетофенон	-0,40	1:4	0,60	1:1	
В-нафтол-ацетон	0,80	2:1	2,90	1:1	
β-нафтол-метилэтилкетон	0,85	2:1	2, 15	1:1	
3-нафтол-бензальдегид	-0,55	1:3	0,35	1:3	
3-нафтол-2,4-динитробензальдегид	-1,30	1:1	0,40	1:1	
3-нафтол-ацетальдегид	0,35	9:1	1,20	4:1	
	-0,80	1:9	0,80	1:4	
8-н афтол-изовалериа новый альдегид	-1,25	1:2	-0,95	1:4	

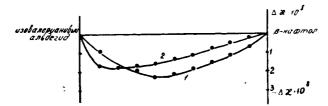


Рис. 9. Отклонение от аддитивности величины электропроводности изовалерианового альдегида с β -нафтолом. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.$ — $\Sigma m=1.$

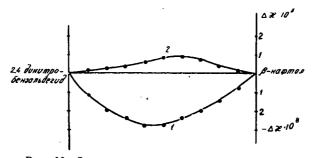


Рис. 10. Отклонение от аддитивности величины электропроводности 2,4-динитробензальдегида с β -нафтолом. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.$ — $\Sigma m=1.$

Выводы

- 1. Измерена электропроводность 14 систем фенолов с альдегидами и кетонами.
- 2. Установлено влияние общей концентрации смеси и соотношения компонентов в смеси на состав образующихся соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. R. Sechadry, L. N. Murty, Pros. Ind., Acd. Sci, A. 16, 50 (1942). Цитируется по Н. А. Измайлову «Электрохимия растворов», стр. 493.
2. Р. М. Куликова, В. Д. Рыжов, Б. В. Тронов, Этот же сборник, стр. 88.

Труды, том 185

Серия химическая

Р. М. КУЛИКОВА, В. Д. РЫЖОВ и Б. В. ТРОНОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ ФЕНОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ. Сообщение II.

Изучение взаимодействия альдегидов и кетонов с карбоновыми кислотами и фенолами изучалось рядом авторов [1-4] различными методами.

Исследования показали, что как карбоновые кислоты, так и фенолы с альдегидами и кетонами образуют соединения состава главным образом AB, а в некоторых случаях A_2B и AB_2 .

Найдено также, что прочность соединений возрастает с увеличением силы кислот. Прочность соединений фенолов со многими альдегидами и кетонами в 50—100 раз меньше, чем с карбоновыми кислотами.

Взаимодействие фенолов с кетонами происходит за счет водородной связи, и соединения имеют следующее строение

$$R > C = O...H - O - R.$$

Изучение взаимодействия фенолов с альдегидами и кетонами проводилось в бензоле, хлороформе или без растворителя.

В данной работе проведено исследование фенолов с некоторыми альдегидами и кетонами в уксусной кислоте как растворителе методом электропроводности.

Исходные вещества тщательно подвергались очистке, уксусная кислота имела проводимость, равную $3 \cdot 10^{-8}$ ом⁻¹. см⁻¹.

В измерениях использовалась схема [5]. Экспериментальные данные сведены в табл. 1, 2, 3 и изображены на графиках 1, 2, 3, 4.

Оценка взаимодействия проводилась на основании определения величины отклонения проводимости (Ди) от аддитивности, вызванного реакцией. Чем больше величина отклонения, тем сильнее взаимодействие.

Исследование тройных систем проводилось для двух изоконцентрат ($\Sigma m=0.515$ и $\Sigma m=1.063$), а для некоторых систем еще для $\Sigma m=2.068$. Концентрации выражены в моляльностях. Положительные отклонения от аддитивности обозначают увеличение проводимости по сравнению с рассчитанной, а отрицательные отклонения — уменьшение проводимости по сравнению с рассчитанной из двойных систем.

В табл. 1 вещества расположены по классам: фенолы, альдегиды, кетоны.

Как видно из таблицы, проводимость фенолов зависит от числа гидроксильных групп, от расстояния между ними и от природы радикала. Так, в ряду одноатомных фенолов наибольшей проводимостью обладает β-нафтол.

Из исследованных нами двухатомных фенолов большей проводимостью в уксусной кислоте обладает пирокатехин.

Проводимость альдегидов и кетонов в уксусной кислоте зависит от природы радикала и функциональной группы.

Табли^сца 1 Электропроводность веществ в уксусной кислоте

Ca	x · 10 ⁺⁸					
Соединение	m = 0.515	m = 1,063	m=2,058			
Фенол	4,00	6,46	10,50			
Пирокатехин	7,63	13,77				
Резорцин	6,46	12,00				
Гидрохинон	5,55	_	- .			
α-нафтол	4,42	6,00	<u> </u>			
β-нафтол	6,31	8,56	_			
Пирогаллол	8,88	16,62				
Ацетальдегид	2,85	4,94	8,48			
Изовалериановый альдегид	1,64 1,86	2,10 2,50	3,11 3,65			
2,4-Динитробензальде- тид	6,00	12,72	_			
Ацетон	2,50	4,00	6,46			
Метилэтилкетон	2,30	3,50	5,25			
Бензофенон	2,21	3,23	4,20			
Ацетофенон	2,33	3,65	6,00			

Для кетонов в общем она больше, чем для альдегидов. Очевидно, это связано с тем, что уксусная кислота сильнее взаимодействует с более электроотрицательным кислородом карбонильной группы кетона с образованием соединений с большей степенью диссоциации.

 \dot{B} табл. 2 приведены значения проводимости систем фенолов с альдегидами и кетонами в уксусной кислоте для трех изоконцентрат ($\Sigma m = 0.515; \ 1.063; \ 2.058$).

Системы	$\Sigma m =$	= 0,515	$\sum m =$	1,063	$\Sigma m = 2,058$	
Фенол-кетоны, альдегиды	± хΔ·10* в макс	состав соедине- ния	± Δх·10* в макс	состав соединен.	± Δх·108 в макс	состав соединен.
2,4-Динитробензальдегид	-0,20	4:1	1,20	1:1		
Ацетофенон	0,40	1:1	0,35	4:1	1,70	1:1
Бензофенон	0,40	1:1	0,85	2:1	1,20	1:1
Ацетон	1,10	1:1	2,30	1:2	2,10	2:1
Метилэтилкетон	1,30	1:1	1,15	1:1	5,20	1:1
Ацетальдегид	0,40	1:1	0,45	2:1	2,30	1:1
Бензальдегид	0,60	1:2	1,30	1:2	1,80	1:

Таблица 3 Отклонение электропроводности от аддитивности, вызванное реакцией в максимуме кривой на диаграмме состав — $\Delta \varkappa$

	m=(),516	m = 1,063		
Система	±Δx·10s B max	состав	±Δx·105 Β max	состав	
Пирокатехин-ацетальдегид	0,00		0,65	2:1	
Резорцин бензофенон	— 0,55	1:1	-0,60	1:1	
Резорцин-ацетофенон	0,00		0,45	2:1	
Резорцин-ацетальдегид	-0,40	1:1	0,20	1:3	
Резорцин—2,4—динитробензаль- дегид	-0,30	1:1	1,75	1:1	
Резорцин—изовалериановый аль- дегид	1,50	1:1	2,90	1:1	
Резорцин-метилэтилкетон	0,80	1:1	3,10	1:1	
Резорцин-ацетон	1,10	1:1	2,65	1:1	
Гидрохенон—2,4—динитробен- зальдегид	0,50	1:2	<u> </u>		
Пирогаллол — изолированный альдегид	0,00	0,00	0,50	1:2	
Пирогаллол—2,4—динитробен- зальдегид	1,15	1:1	2,85	2:1	
Пирогаллол—ацетофенон	0,00		1,45	2:1	
Пирогаллол—бензофенон	1,05	2:1	2,00	2:1	
Пирогаллол-метилэтилкетон	0,00		2,40	2:1	
Пирогаллол-ацетон	1,45	1:1	3,80	1:1	

Со всеми изученными альдегидами и кетонами (исключая 2,4-динитробензальдегид) фенол дает положительные величины $\Delta \varkappa$, т. е. электропроводность смеси больше, чем суммарная электропроводность отдельных компонентов в уксусной кислоте. Значения $\Delta \varkappa$ увеличиваются с ростом общей концентрации раствора.

На величину $\Delta \varkappa$ оказывает влияние природа радикала. В общем, кетоны являются более реакционноспособными, чем альдегиды, а алифатические альдегиды и кетоны активнее ароматических.

Двухатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон) и пирогаллол при взаимодействии с альдегидами и кетонами ведут себя подобно фенолу, т. е. наблюдается, главным образом, положительное значение $\Delta \kappa$, увеличивающееся с концентрацией. Наиболее активным из трех изомеров является резорцин (как менее ассоциированный). Пирокатехин проявляет малую активность (влияние ортоэффекта).

С двухатомными фенолами сильнее взаимодействуют кетоны, чем альдегиды, алифатические альдегиды и кетоны активнее ароматических.

Объясняется это тем, что кислород карбонильной группы кетона является более электроотрицательным, чем в альдегиде; в комплексе с кетонами водородная связь короче по сравнению с таковой в альдегидах. В результате с кетонами получаются более ионизированные соединения.

Необходимо отметить влияние общей концентрации раствора на величину отклонения от аддитивности. Общая концентрация раствора

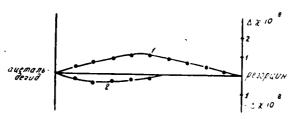


Рис. 1. Отклонение от аддитивности величины электропроводности ацетальдегида с резорцином. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.$ — $\Sigma m=1.$

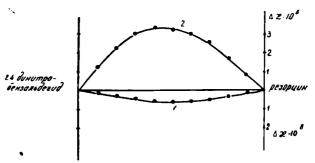


Рис. 2. Отклонение от аддитивности величины электропроводности 2,4-динитробензальдегида с резорцином. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.-\Sigma m=1.$

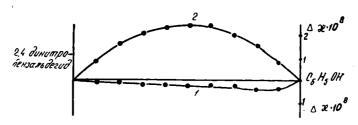


Рис. 3. Отклонение от аддитивности величины электропроводности 2,4-динитробензальдегида с фенолом. 1. — $\Sigma m=0.5;\ 2.-\Sigma m=1.$



Рис. 4. Отклонение от аддитивности величины электропроводности бензофенона с резорцином. 1. — $\Sigma m = 0.5$; 2. — $\Sigma m = 1$.

сказывается на величине $\Delta \varkappa$ и на положении максимума кривой на диаграмме состав — $\Delta \varkappa$. Для фенола с увеличением концентрации на-блюдается смещение максимума кривой $\Delta \varkappa$ в область, главным образом более простых составов (1:1) и только для ацетофенона максимум кривой с ростом концентрации смещается в область менее определенных составов.

При сильном изменении положения максимума кривой закономерности смещения кривых $\Delta \varkappa$ с концентрацией объясняются, по-видимому, образованием соединений различного состава, например, для систем фенол — ацетон, ацетофенон — фенол, фенол — бензальдегид, 2,4-динитробензальдегид --- пирогаллол и другие.

Наибольшие смещения максимума кривых обусловлены, вероятно, ассоциацией образующихся комплексов. Экспериментально показано, что характер кривой на диаграмме состав — свойства может совершенно измениться в зависимости от условий опыта, в частности, в условиях исследования без растворителя и с растворителем. К таким можно отнести системы фенол — метилэтилкетон, фенол — ацетальдегид, резорцин — изовалерьяновый альдегид, резорцин — метилэтилкетон и другие.

Изменение положения максимума с ростом общей концентрации раствора, возможно, связано и с тем, что в системе образуется несколько соединений, находящихся в равновесии друг с другом, и положение максимума характеризует только преобладающее соединение при данном составе.

Необходимо также отметить, что с изменением общей концентрации раствора наблюдается, для некоторых систем, изменение знака отклонения от аддитивности, именно, с ростом концентрации отрицательные отклонения переходят в положительные. Такие явления наблюдаются для систем резорцин — ацетальдегид (рис. 1), 2,4-динитробензальдегид — резорцин (рис. 2) и фенол — 2,4-динитробензальдегид (рис. 3), т. е. система из менее проводящих при $\Sigma m = 0.515$ переходит в более проводящую при $\Sigma m = 1,063$, чем суммарная проводимость компонентов в растворе.

В системе резорцин — бензофенон обнаруживается только отрицательное значение $\Delta \varkappa$ (рис. 4).

Выводы

- 1. Измерена электропроводность некоторых систем фенолов с альдегидами и кетонами.
- 2. Все изученные нами системы дают отклонения величины проводимости от аддитивности. Состав максимума кривой на диаграмме состав — $\Delta \varkappa$ зависит от природы компонентов смеси и от общей ее концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. В. Удовенко с сотрудниками ЖОХ, 10, 11 (1940); 11, 276 (1941); 17, 655 (1947); 18, 572 (1948); Изв. сент. физ. хим. анализа, 17, 101, 113 (1949).
 2. Т. R. Sechadry, L. N. Murty, Pros. Ind. Acd. Sci: A, 16, 50 (1942) (Цитируется по Н. А. Измайлову «Электрохимия растворов, 1959 г.).
 3. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак и В. Левченкова. Труды н. и. ин-та химии ХГУ, 7, 123, 135 (1950).

- Н. А. Измайлов и Л. Л. Спивак, Там же, 7, 153 (1950). 4. Н. А. Измайлов, К. П. Парцханадзе, Укр. хим. Журн. 22, 156, 167 (1956).
 - 5, А. М. Шкодин и Л. П. Садовничая. ж. фх. 36, 1826 (1962).

Труды, том 185

Серия химическая

Р. М. КУЛИКОВА, Т. Ф. КНЯЗЬКОВА

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ НИТРОБЕНЗОЛА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Установлено [1, 2], что карбоновые кислоты с нитросоединениями образуют химические соединения.

В данной работе определена электропроводность систем нитробензола с н-масляной, мета-нитробензойной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами.

Исходные вещества подвергались тщательной очистке и хранились в запаянных ампулах. Очистка нитробензола указана в [2], масляная кислота перегонялась трижды. Трихлоруксусная и монохлоруксусная кислоты марки «ч. д. а.» очищались перегонкой. Очистка уксусной кислоты велась по [3].

Концентрации выражены в моляльностях (т).

В табл. 1. даны значения проводимости для индивидуальных веществ в уксусной кислоте. Для масляной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот проводимость изменяется в соответствии с константой диссоциации этих кислот в воде. Мета-нитробензойная кислота выпада-

Таблица 1 Электропроводность карбоновых кислот и нитробензола в уксусной кислоте

Вещество	$\Sigma m = 0,5$	$\Sigma m = 2$	$\sum_{k=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} m = 2$	$\Sigma m = 5$	<i>рК</i> в воде
Нитробензол	4,08	_	20,8	65,8	
Масляная кислота	2,30	_	0,94	0,33	4,8
Мета-нитробензойная кислота	6,90	12,33	_		3,5
Монохлоруксусная кислота	4,06	_	_	_	2,9
Трихлоруксусная кислота	29,71	-	90,46	-	0,7
Уксусная кислота	2,30	_	_	_	4,7

ет из этого ряда, что, по-видимому, связано с возможностью образования соединения между уксусной кислотой и нитрогруппой мета-нитробензойной кислоты, за счет которого и возрастает ее электропроводность.

В табл. 2 сведены экспериментальные данные, характеризующие величину и знак отклонения проводимости от аддитивности для нитро-

					Таблица	2
Изменение электропроводности	И	составы	образующихся	химических	соединений	

		$\Sigma m = 0.5$	5		$\Sigma m = 2$	
Система		± Δх·108 в макс.	состав соедин. А:В	Δx·108 A—B	± Δх·108 в макс.	состав соедин, А:В
Нитробензол — масляная кислота	65,55	_15,13 ^{*)}	2:1	19,96	_2,53	2:1
Нитробензол — монохлорук- сусная кислота	0,06	0,26	4:1			
Нитробензол— мета-нитро- бензойная кислота	2,89	3,07	1:1	2,73	2,2*)	3:2
Нитробензол — трихлорук- сусная кислота	18,00	<u>-1,75</u>	2:1	62,00	26,74	1 : 1

^{*)} $\Sigma m = 5$ **) $\Sigma m = 1.5$

бензола с кислотами, а также состав соединений при разных суммарных концентрациях смесей.

Масляная кислота с нитробензолом дает отрицательное отклонение величин проводимости от аддитивности, возрастающее с увеличением концентрации (рис. 1).

Интересно ведет себя трихлоруксусная кислота, которая с нитробензолом при концентрации $\Sigma m = 0.5$ дает отрицательное отклонение проводимости от аддитивности с образованием соединения состава 2:1,

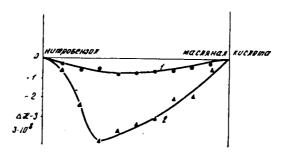


Рис. 1. Диаграмма отклонения от аддитивности величин электропроводности для системы нитробензол — масляная кислота: кривая $1-\Sigma m=2$, кривая $2-\Sigma m=5$.

менее проводящего, чем исходные вещества при той же концентрации. При $\Sigma m=2$ она дает положительное отклонение проводимости от аддитивности с образованием более проводящего соединения состава 1 ± 1 (рис. 2).

Для системы монохлоруксусная кислота— нитробензол (рис. 3) отклонения величин электропроводности от аддитивности очень малы, но, вероятно, это связано не со слабым взаимодействием, а с природой образующегося соединения (состав 4:1). Возможно, при еще меньшей

концентрации могут получиться отрицательные отклонения от аддитивности.

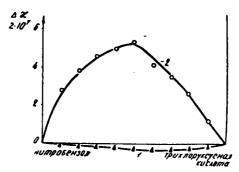


Рис. 2. Диаграмма отклонения от аддитивности величин электропроводности для системы трихлоруксусная кислота — нитробензол кривая $1-\Sigma m=0.5$, кривая $2-\Sigma m=2$.

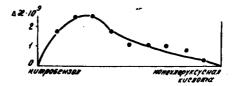


Рис. 3. Диаграмма отклонения от аддитивности величин электропроводности для системы нитробензол— монохлоруксусная кислота $\Sigma m = 0.5$.

Мета-нитробензойная кислота (рис. 4) с нитробензолом при концентрациях $\Sigma m=0.5$ и $\Sigma m=1.5$ образуют соединения, более проводящие, чем исходные вещества при данных копцентрациях.

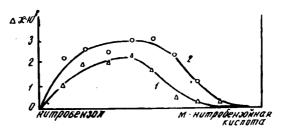


Рис. 4. Диаграмма отклонения от аддитивности величин электропроводности для системы нитробензол — мета-нитробензойная кислота кривая $I - \Sigma m = 0.5$, кривая $2 - \Sigma m = 2$.

Таким образом, природа образующегося соединения и его состав определяются как природой исходных компонентов, так и общей концентрацией смеси.

Выводы

1. Измерена электропроводность систем нитробензола с масляной, монохлоруксуной, трихлоруксусной, мета-нитробензойной кислотами.

2. Состав и природа образующихся соединений в изученных системах определяется природой компонентов системы и общей концентрацией их.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, К. П. Парцхаладзе. Укр. Хим. журнал, 22, 167 (1956). 2. Р. М. Куликова, Т. Ф. Князькова. Труды ТГУ, т. 157. Вопросы химии, 1963. 3. Органические растворители, сборник под ред. А. Байсбергера, Дж. Риддика, Э. Проскауэра, Э. Тупса, 1959.

Труды, том 185

Серия химическая

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ и И. Н. ЕФИМОВ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОЧЕК У ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В последние годы окислы редкоземельных элементов стали изучать и применять как катализаторы и как промоторы некоторых гетерогенных каталитических реакций.

Для гетерогенно-кислотного катализа важное место имеет знание закономерностей протекания химических реакций в зависимости кислотных или основных свойств окислов металлов — катализаторов, исходя из их природы, расположения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, а также от способов приготовления и степени чистоты окислов. По Г. К. Борескову [1] решающим фактором, определяющим каталитическую активность, является химический состав катализатора. С. З. Рогинский [2, 3] особое значение придает связи каталитической активности контактов с химией и микрохимией твердого тела и его поверхности. Известно также, что в зависимости от условий и среды окисел-катализатор может участвовать как в окислительных, так и в восстановительных процессах. Следовательно, такие катализаторы могут действовать по кислотно-основному механизму и проявлять амфотерные свойства. Определение водородного показателя изоэлектрического состояния окислов методом гидролитической адсорбции электролита [4-11] даст возможность заранее предсказывать каталитические и селективные действия катализаторов. В частности, окислы металлов являются катализаторами направляющих реакцию разложения спиртов либо в сторону дегидрадации, либо — дегидрирования. Определение рН изоэлектрического состояния таких окислов даст ответ о селективности их в данной реакции.

Целью нашей работы послужило определение водородного показателя изоэлектрического состояния окислов редкоземельных элементов: лантана, церия, празеодима, неодима, самария и гадолиния. Эти окислы как катализаторы распада различных спиртов изучены Е. Кремером [12], А. А. Баландиным с сотрудниками [13, 14].

Экспериментальная часть

Продажные азотнокислые соли редкоземельных элементов растворялись в бидистиллированной воде до образования 30% раствора азотнокислой соли, затем гидроокиси осаждались аммнаком при 60°С. Промытые декантацией гидроокиси высушивались при 120°С, затем при 600°С (для лантана — 900°С) прокаливались в течение 10 часов до полного удаления окислов азота и паров воды.

7. В. В. Серебренников.

Определение водородного показателя изоэлектрического состояния производилось путем гидролитической адсорбции хлористого калия. Растворы электролитов были приготовлены из фиксаналов соляной кислоты и едкого калия со значением рН от 1,0 до 11,0 путем разбавления этих же растворов 0,1 н. раствором хлористого калия в бидистиллированной воде с электропроводностью, равной $2 \cdot 10^{-6}$ ом $^{-1}$ см². Навеска окисла заливалась таким раствором, который затем взбалтывался на механической мешалке в течение 2-х часов. Концентрация водородных ионов в растворах определялась рН-метром ЛП-5 со стеклянным и каломельным электродами. Результаты по измерению рН раствора до и после адсорбции представлены на рис. 1, где на оси абсцисс даны зна-

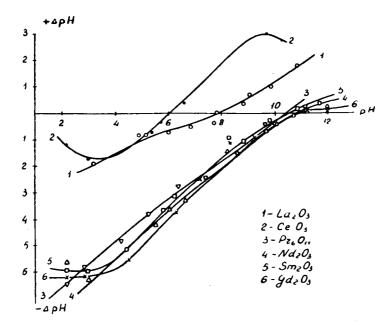


Рис. 1. Зависимость изменения (ДрН) кислотности среды при гидролитической адсорбции хлористого калия окислами: 1—лантана, 2—церия, 3—празеодима, 4—неодима, 5—самария, 6—гадолиния от кислотности первоначального раствора.

чения рН раствора до адсорбции, а на оси ординат — разность между рН раствора до и после адсорбции. Кроме того, нами были определены изменения концентрации ионов хлора меркурометрическим титрованием [15], а также ионов калия на пламеннюм фотометре ППФ-УНЩ-3. Результаты измерения концентрации ионов хлора и ионов калия при адсорбции хлористого калия некоторыми окислами редкоземельных элементов представлены на рис. 2 и 3, где по оси ординат дано уменьшение концентрации этих ионов в растворе, выражено в мг-экв/г, а на оси абсцисс — водородный показатель первоначального раствора. Нами была определена также растворимость окислов редкоземельных элементов при различных значениях рН раствора на спектрофотометре СФ-5 [17]. Результаты этих определений для некоторых окислов редкоземельных элементов представлены на рис. 4, где на оси ординат дана концентрация окиси редкоземельных элементов, выраженная в γ /мл, а на оси абсцисс — рН начального раствора.

j

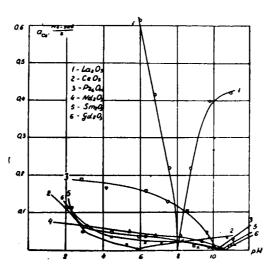


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции ионов калия на окислах: I — лантана, 2 — церия, 3 — празеодима, 4 — неодима, 5 — самария, 6 — гадолиния при различных значениях кислотности раствора

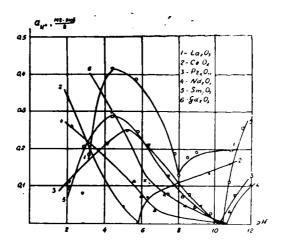


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции ионов хлора на окислах: 1 — лантана, 2 — церия, 3 — празеодима, 4 — неодима, 5 — самария, 6 — гадолиния при различных значениях кислотности раствора.

Обсуждение результатов

Как показали наши исследования, водородные показатели изоэлектрического состояния изученных редкоземельных элементов имеют зна-

чения от 6 до 11 (см. табл. 1). Значения рН изоэлектрического состояния изученных нами окислов редкоземельных элементов в основном растут по мере увеличения атомных весов элементов. Для окисла $Pr_2O_3+4PrO_2$ величины рН изоэлектрического состояния, по-видимому, зависят от соотношения концентраций ионов $Me^{3+}:M^{4+}$.

По минимальному значению растворимости окисла редкоземельного элемента в растворе с определенным значением рН также можно судить о рН изоэлектрического состояния, что видно из рис. 4.

Процессы, идущие в растворе на поверхности окислов редкоземельных элементов, по-видимому, можно представить так:

Таблица 1
Значение водородных показателей изоэлектрического
состояния окислов редкоземельных элементов

Окисел	рН изоэлектри- ческого состояния
La_2O_3	8,1
CeO_2	5,9
$(Pr_2 O_3 + 4PrO_2)$	10,2
$Nd_2 O_3$	10,7
Sm_2O_3	10,5
$\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$	10,7

$$R_{2}O_{3} + 3H_{2}O \rightleftharpoons 2R (OH)_{3} \rightarrow 2R^{3+} + 3 (OH)^{-}$$

$$RO_{2} + 2H_{2}O \rightleftharpoons R (OH)_{4} \rightarrow R^{4+} + 4 (OH)^{-}$$
(1)

$$\left. \begin{array}{l}
R_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2R (OH)_3 \to R_2O_3 (OH)_3^{3-} + 3H^{+} \\
RO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons R (OH)_4 \to RO_2 (OH)_2^{4-} + 4H^{+}
\end{array} \right\}.$$
(2)

При значениях рН меньших, чем рН в изоэлектрической точке, распад гидроокиси будет проходить по реакциям (1), при этом они поведут себя как основания, а при рН больших — по реакции (2), гидро-

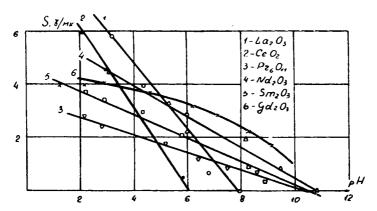


Рис. 4. Растворимости окислов: 1 — лантана, 2 — церия, 3 — празеодима, 4 — пеодима, 5 — самария, 6 — гадолиния при различных значениях кислотности первоначального раствора.

окиси поведут себя как кислоты. В кислых растворах будут, по-видимому, протекать реакции (1), а реакции (2) подавляются, а в щелочных растворах будут идти обратные реакции. Аналогичные схемы пред-

101

ложены Б. П. Никольским [18] для объяснения сорбции на гидроокиси алюминия, Г. М. Жабровой и др. — на окиси цинка [19] и Л. Г. Майдановской с сотрудниками для ряда окислов [7—10]. Далее, окислы, имеющие значение рН изосостояния меньше 7, наиболее способны, по-видимому, к дегидратированию, а при значениях рН изосостояния, больших 7, к дегидрированию спиртов. Это положение находит подтверждение в работах А. А. Баландина с сотрудниками [13, 14] на этих же окислах, а также показано в одной из наших работ для случая окиси бериллия [9].

В ряду лантанидов слева направо согласно периодической системе элементов Д. И. Менделеева с увеличением атомного веса и уменьшением атомного радиуса наблюдается уменьшение основных свойств. Далее, уменьшение объема атома ведет к возрастанию заряда ядра элемента, и чем меньше радиус иона, тем, очевидно, более прочно он удерживает отрицательно заряженные гидроксильные ионы [20]. Явление, наблюдаемое нами, т. е. увеличение основности слева направо в периодической системе элементов Д. И. Менделеева для окислов некоторых редкоземельных элементов, по-видимому, можно объяснить наличием у окислов неодима, самария и гадолиния водородного эффекта, появляющегося в результате адсорбции кислорода из воздуха на этих окислах [16]. Затем этот поверхностно-адсорбированный кислород при введении окисла в раствор может отнимать ноны водорода исследуемого раствора, и за счет такого водородного эффекта раствор становится более основным. Вероятно, наличием водородного эффекта можно объяснить меньшую адсорбируемость ионов хлора на этих же окислах в более кислых растворах.

Выводы

1. Определены методом гидролитической адсорбции хлористого калия рН изоэлектрического состояния некоторых окислов редкоземельных элементов: La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 и Gd_2O_3 .

2. Исследована адсорбция ионов хлора и калия, а также раствори-

мость данных окислов в зависимости от рН раствора.

3. Примененные методы исследования дали однозначный результат о водородном показателе изоэлектрического состояния изученных окислов редкоземельных элементов.

4. Определение водородного показателя изоэлектрического состояния окислов редкоземельных элементов поможет подбору их для целей

катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков. Гетерогенный катализ в химической промышленности, 5, (1955). 2. С. З. Рогинский. Проблемы кинетики и катализатора. 9, 9, (1949).

3. С. 3. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях.

Изд. АН СССР, (1948).

- 4. Л. Г. Майдановская, В. В. Соколов, Ф. К. Волынец. Труды ТГУ им. В. В. Куйбышева. 29, 37, (1959).
 5. Л. Г. Майдановская, Р. М. Куликова, Г. Ф. Рябченко Е. А. Колесова. Уч. зап. ТГУ им. В. В. Куйбышева. 26, 87 (1955).
 6. Л. Г. Майдановская, Е. Ф. Филатова, М. В. Калинова. Уч. зап. ТГУ им. В. В. Куйбышева. 29, 37, (1959).

7. Л. Г. Майдановская. Каталитические реакции в жидкой фазе. (Тр. Всесоюз. конф.) изуч. АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1963, 212.

8. Л. Г. Майдановская, В. С. Мурашкина. Труды ТГУ им. В. В. Куйбышева. 157, 289 (1963).

9. Л. Г. Майдановская, В. С. Мурашкина, Г. Н. Чиркова. Вопросы химии. Изд. ТГУ, т. 170, в. 2, 78 (1964).

10. Л. Г. Майдановская, И. Н. Ефимов. Вопросы химии. Изд. ТГУ, т. 170, в. 2, 176 (1964).

11. Л. Г. Майдановская. ДАН СССР. т. 3, № 3, 634 (1956).

12. Е. Стемет, Z. Phys. Chem., A., 144, 231 (1929).
13. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова. ДАН СССР. 138, 6, 1365 (1961).
14. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова. Сб. РЗЭ. М., 1959, 307, ЖФХ, 32, 8, 1831 (1958).
15. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. Количественный анализ. 1962, 425.
16. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Т. 1, изд. ТГУ,

- 1959, 253.
- 17. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Т. 2, изд. ТГУ,

- 1961, 576. 18. Б. П. Никольский. ЖФХ. 5, 266 (1934). 19. Г. М. Жаброва, В. И. Владимиров, Е. В. Егоров. ХФХ.
 - 20. Б. В. Некрасов. Курс общей химии, Госхимиздат, 1962.

Труды, том 185

Серия химическая

Л. Н. КУРИНА, Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, Л. С. БУШНЕВ и Г. А. ХРАМОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕНТГЕНОВСКИМ И ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

При исследовании катализаторов, содержащих в своем составе пятнокись ванадия и сульфат калия и используемых в реакции окисления метилового спирта в формальдегид, была обнаружена их высокая каталитическая активность и избирательность по формальдегиду [1]. В результате реакции происходили изменения фазового состава ката-

лизаторов, вызванные восстановлением пятиокиси ванадия.

В работо [9] б

В работе [2] было показано, что при проведении на пятиокиси ванадия реакции окисления этилового спирта происходит искажение структуры окисла.

Данная работа проведена с целью более детального исследования состава работающих ванадиевых катализаторов.

Рентгенографическое исследование проводилось на установке УРС-50 СтКа — излучении. Были взяты катализаторы, состоящие из пятиокиси ванадия и сульфата калия в мольном соотношении: 1:05 и 1:1, приготовленные сплавлением соответствующих количеств веществ. Полученные результаты в виде итрихдиаграммы пред- . ставлены на рис. 1. Для сравнения на штрихдиаграмме изображены рентгеновские данные для пятиокиси ванадия и сульфата калия, а также разца 50%-ной пятиокиси ванадия +50% сульфата калия, взятые из работы Г. К. Борескова с сотрудниками [3]. Наличие сильной вуали, обусловленное присутствием стеклообразной

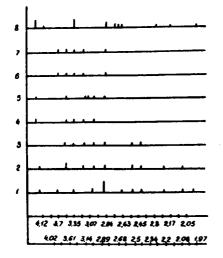


Рис. 1: Результаты рентгенографических исследований. 1. K_2SO_4 , 2. 50% $V_2O_5 + K_2SO_4$. 3. 1M V_2O_5 1M K_2SO_4 , прокаленный при 400° C. 4. 1M V_2O_5 1M K_2SO_4 после реакции при 300° C. 5. 1M V_2O_5 1M K_2SO_4 после реакции. 6. 1M V_2O_5 0.5M K_2SO_4 после реакции при 325° C. 7. 1M V_2O_5 0.5M K_2SO_4 после реакции при 325° C. 7. 1M V_2O_5 0.5M 0

фазы, сильно уменьшает интенсивность линий рентгенограмм.

Электрономикроскопические исследования катализаторов проведены на электронном микроскопе УЭМБ-100. Электронограммы исследуемых катализаторов сняты методом микродифракций. Нами были вы-

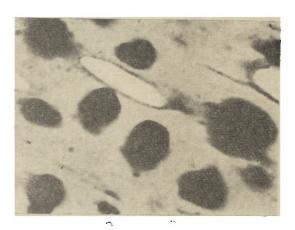


Рис. 2. Микрофотография образца $V_2O_5 \times 40300$.

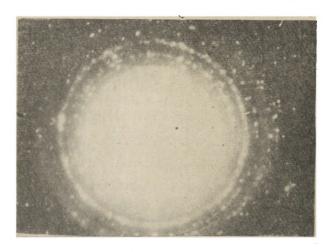


Рис. 3. Электронограмма образца, изображенного на рис. 2.

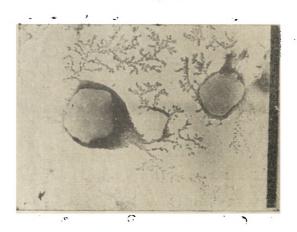


Рис. 4. Микрофотография образца K₂SO₄.

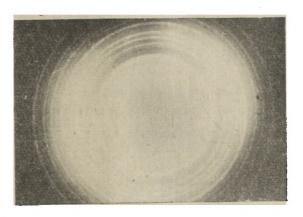


Рис. 5. Электронограмма образца, изображенного на рис. 4.

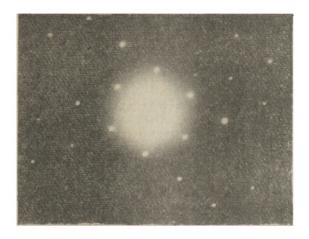


Рис. 6. Электронограмма образца, $1MV_2O_5$. 0,5M K₂SO₄, побывавшего в реакции до 300 С.



Рис. 7. Микрофотография образца $1M\ V_2O_5$, $0.5M\ K_2SO_2$, побывавшего в реакции до $300^\circ C$.

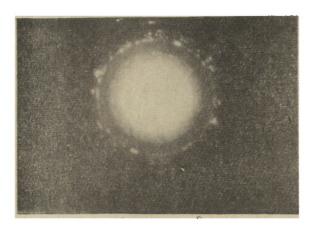
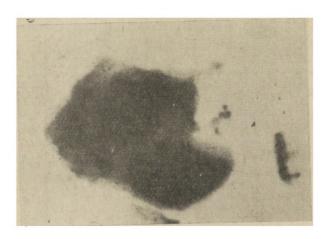


Рис. 8. Электронограмма образца, изображенного на рис. 7.



Pнс. 9. Микрофотография образца $1M/V_2O_5$.0,5 M/V_2O_5 .0,5

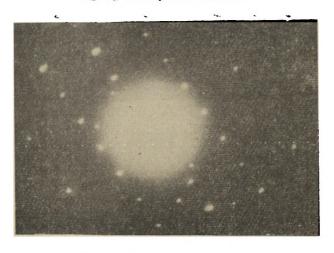


Рис. 10. Электронограмма образца, изображениого на рис. 9.

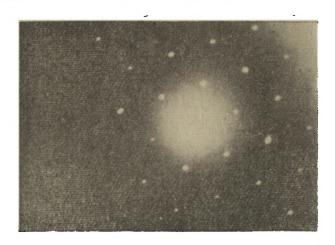


Рис. 11. Электронограмма образца, $2MV_2O_5 \cdot 0,5MK_2SO_4.$

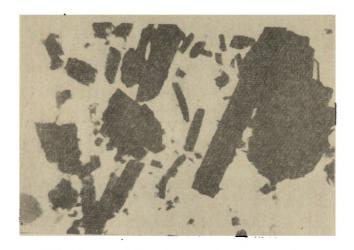


Рис. 12. Микрофотография образца $1MV_2{
m O}_5$: 0,5M K $_2{
m SO}_4$, после реакции imes 2800.

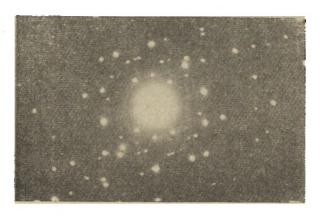


Рис. 13. Электронограмма образца, $1MV_2O_5$: $1MK_2SO_4$, побывавшего в реакции до $300^{\circ}C$.

браны следующие образцы: пятиокись ванадия, полученная разложением метаванадата аммония марки «чда», сульфат калия продажный марки «хч», а также катализаторы, состояние из пятиокиси ванадия и сульфата калия в мольных соотношениях 1:0,5 и 1:1 после пребывания их в реакции окисления метилового спирта в формальдегид. Был исследован также катализатор состава 1:1, сплавленный при температуре 400°

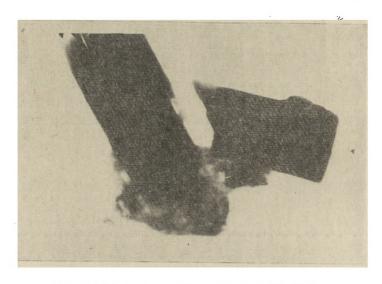


Рис. 14. Микрофотография образца $1M \ V_2O_5 : 1M \ K_2SO_4$, прокаленного при $400^{\circ}C \times 16800$.

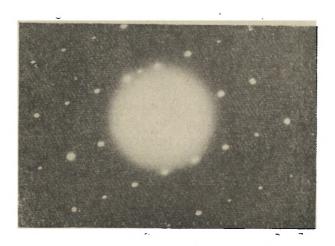


Рис. 15. Электронограмма образца, изображенного на рис. 14.

без обработки реакционной смесью. Образцы тщательно растирались в агатовой ступке, готовилась водная взвесь, после отстаивания которой в течение 2—3 суток капля взвеси наносилась на коллодиевую пленку-подложку. Микрофотографии и электронограммы исследованных образцов представлены на рис. 2—15.

Обсуждение результатов

Ранее в работах Γ . К. Борескова с сотрудниками при проведении рентгенографического и термографического исследований системы пятиокись ванадия — сульфат калия было показано образование сульфованадата калия состава V_2O_5 . K_2SO_4 [3].

Существование сульфованадатов калия и других щелочных металлов показано также в работах Павла Йиру [4]. В работе [5] высказано предположение, что сульфованадат калия обусловливает высокую каталитическую активность ванадиевых катализаторов в реакции окисления сернистого газа.

Рентгенограммы исследованных нами ванадиевых катализаторов после их пребывания в реакции окисления метанола содержат сильно ослабленные дифракционные линии, которые могут быть отнесены либо к исходным компонентам, либо к соединению V_2O_5 . K_2SO_4 . Следовательно, можно предположить, что сульфованадат калия содержится также и в ванадиевых катализаторах реакции окисления метанола.

При электрономикроскопическом исследовании в образцах работавших катализаторов обнаружено два типа кристаллов. Первые из них имеют гексагональную структуру (рис. 9), вторые представляют собой характерные палочкообразные кристаллы (рис. 12). Расшифровка микродифракционных картин первых кристаллов показала, что это кристаллы сульфата калия, появление которых может быть объяснено распадом сульфованадата калия при приготовлении образцов. Вторые кристаллы не могут быть отнесены ни к одному из исходных веществ — пятиокиси ванадия или сульфату калия (рис. 2,4).

Нами был приготовлен образец состава 1 моль пятиокиси ванадия на 1 моль сульфата калия, прокаленный при температуре 400°С, то есть в условиях образования сульфованадата калия. На микрофотографиях этого образца содержатся те же палочкообразные кристаллы (рис. 14). Расшифровка микродифракционных картин показала, что кристаллы, представленные на рис. 7, 12, 14, принадлежат одному соединению. Следовательно, электрономикроскопические исследования подтвердили предположение о наличии сульфованадата калия в ванадиевых катализаторах реакции окисления метанола, которые мы сделали, исходя из рентгенографических данных.

Наличие сульфованадата калия в ванадиевых катализаторах связано, по-видимому, с термической обработкой катализаторов. Фактически работающей активной массой катализатора является сложная комбинация сульфованадата калия и соединений ванадия низших степеней валентности, то есть работающий катализатор является многофазной системой.

Выводы

1. Проведено рентгенографическое и электрономикроскопическое исследование ванадиевых катализаторов реакции окисления метилового спирта в формальдегид.

2. Показано, что в образцах катализаторов содержится сульфованадат калия V_2O_5 . K_2SO_4 , кристаллы которого имеют характерную па-

лочкообразную форму.

3. Установлено, что работающие вападневые катализаторы реакции окисления метанола являются многофазными системами, содержащими сульфованадат калия и соединения вападия низших степеней валентности.

- 1. Л. Г. Майдановская, Л. Н. Курина, Тр. Томского госуниверситета им. В. В. Куйбышева. «Вопросы химии», 157, 241 (1963).
 2. Б. В. Спицын и Л. Г. Майдановская. ЖФХ. 33, 180, (1959).
 3. Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, Р. П. Озеров, Е. В. Кильдишева. ЖОХ, 24, 23 (1954).
 4. Павел Ииру. Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной килсоты. Сб. статей под редакцией В. В. Илларионова, Е. В. Гербурт, Госхимиздат, М., 1963, 21.
 5. В. В. Илларионов. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». Госхимиздат 1955
- ности». Госхимиздат, 1955.

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

Б. С. АЗИКОВ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИКАРБОНОВОКИСЛЫХ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ

Процессы термического разложения дикарбоновых солей церия не изучены. Исключением является термическое разложение оксалата церия, исследованием которого занимались многие [1, 3—5]. В предыдущем сообщении [2] нами описаны результаты термогравиметрического исследования разложения солей неодима дикарбоновых кислот (щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, азелаиновой, себациновой).

В настоящем сообщении приведены результаты термогравиметрического исследования разложения малоната, сукцината, глутарата, адипината, пимелината, азелаината, себацината церия в области 20—900°С.

Экспериментальная часть

Получение исходных веществ. Исходный хлорид церия был 99,9%-ной чистоты. Щавелевая, адипиновая кислоты были марки «х. ч.», пимелиновая и азелаиновая кислоты — марки «чда», малоновая, глутаровая и себациновая кислоты — марки «ч», дважды перекристаллизованные. Янтарная кислота была квалификации «ос. ч.». Соли церия дикарбоновых кислот были получены из перечисленных соединений аналогично дикарбоновокислым солям неодима, описание выделения которых приведено в работе [2].

Методика работы. Разложение дикарбоновокислых солей церия выполнено на термогравиметрической установке, которая описана в [2]. Разложение проводилось на воздухе и в атмосфере азота, тщательно очищенного от кислорода.

Термическое разложение оксалата церия $Ce_2(C_2O_4)_3$. $10H_2O$. Нагревание декагидрата оксалата церия на воздухе до 70° сопровождается постепенным изменением веса за счет потери воды (см. рис. 1, кривая 1). Между 70 и 90° С оксалат теряет $8H_2O$ и затем остальную воду с одновременным окислением кислородом воздуха трехвалентного церия до четырехвалентного состояния. Последний процесс энергично протекает между 250 и 290° С. К 290° С практически весь оксалат превращается сразу в двуокись церия, вес которой при дальнейшем нагревании почти не изменяется.

Термическое разложение малоната церия. $Ce_2(C_3H_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. а. На воздухе. Нагревание до 90° при рассмотрении рис. 1, кривая 2, можно видегь, что малонат церия не приводит к изменению веса. Дальнейшее нагревание до 180° С приводит

к отдаче солей воды (вес изменяется на 15, 18%). В интервале температур 180—197°С существует безводный малонат и вес разлагаемого вещества остается постоянным. При дальнейшем нагревании до 217° вес вещества уменьшается наступает разложение малоната, которое протекает скачкообразно при температурах 217—228° с потерей веса 50, 19%.

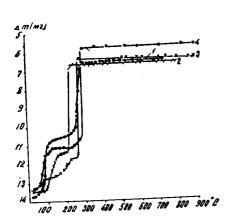


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения оксалата, малоната, сукцината и глутарата церия на возлухе. Кривая *1* — оксалат; кривая 2 — малонат; кривая 3 — сукцинат; кривая 4 — глутарат.

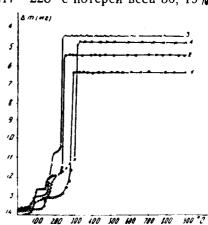


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения адипината, пимелината, азеланната и себацината церия на воздухе. Кривая 1— адипинат; кривая 2— пимелинат; кривая 3— азеланнат; кривая 4— себацинат.

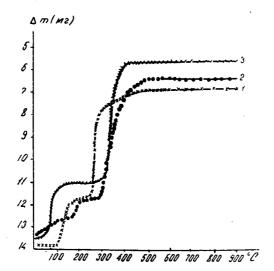


Рис. 3. Термогравиметрические кривые разложения малоната, сукцината и глутарата церия в атмосфере азота. Кривая I — малонат; кривая 2 — сукцинат; кривая 3 — глутарат.

Последующее нагревание до 409° сопровождается незначительным изменением веса до $50,\,41\,\%$, что соответствует составу остатка CeO_2 . Нагревание этого остатка до $900^{\circ}C$ сопровождается постоянством веса.

б. В атмосфере азота. Малонат церия в атмосфере азота сохраняет вес при нагревании до 103°C (см. рис. 3, кривая 1). При после-

дующем повышении температуры до 209° потеря в весе составляет 15, 17%, что отвечает отдаче шести молекул воды; вплоть до 243° вес изменяется незначительно (до 15, 68%), т. е. в области температур $209-243^\circ$ возможно наличие безводной соли. Повышение температуры в интервале $243-301^\circ$ сопровождается значительным уменьшением в весе до 43, 50%, выше же 301° скорость разложения снижается, термогравиметрическая кривая имеет при этом большой наклон. Надо полагать, что при температуре 301° образуется монокарбонат состава $Ce_2O_4:CO_2$, который разлагается постепенно и при 478° потеря в весе составляет 49,5%. Дальнейшее нагревание до 900° протекает с незначительным уменьшением в весе за счет постепенного выделения углекислого газа из двуокиси церия.

Термическое разложение сукцината церия. Се $_2(C_4H_4O_4)_3$ $_3$ $_5H_2O$. а. На воздухе. Термогравиметрическая кривая разложения сукцината церия приведена на рис. 1 (кривая 3). Она показывает, что до 151° происходит потеря в весе $_562\%$, что соответствует удалению двух молекул воды и трехводный гидрат устойчив до 161°. Выше $_616$ ° тригидрат отдает кристаллизованную воду и к $_626$ ° наблюдается потеря веса в $_626$ °, что соответствует отдаче $_626$ ° мол. воды (теорет. $_626$ °). В интервале температур $_626$ °— $_626$ ° происходит бысгрое разложение с потерей $_626$ ° $_626$ °. Таким образом, к $_626$ ° весь сукцинат превращается в двуокись церия и при дальнейшем нагревании до $_626$ ° не изменяется.

б. В атмосфере азота. Сукцинат церия при нагревании в атмосфере азота до 144° (рис. 3, кривая 2) теряет две молекулы воды, потеря веса при этом составляет 5,12% и при дальнейшем нагревании до 158° сохраняется тригидрат, вес вещества при этом не изменяется. Остальные три молекулы воды удаляются при нагревании до 301°, причем потеря веса при этом составляет 12,65%. Безводный сукцинат сразу начинает разлагаться и в интервале температур 300—399° вес уменьшается на 44,58%. При 399° наклон кривой разложения изменяется, что, вероятно, связано с переменой скорости разложения образующегося монокарбоната церия $Ce_2O_4 \cdot CO_2$, который при 511° превращается полностью в двуокись.

Термическое разложение глутарата церия. Се $_2$ (С $_5$ Н $_6$ О $_4$) $_3$ · 8Н $_2$ О. а. На воздухе. Всю воду при нагревании на воздухе (рис. 1, кривая 4) теряет до 156° (потеря веса составляет 17,73%) и остается почти без изменения (потеря веса 17,96%) до 236°С. При этой температуре безводная соль начинает разлагаться сначала медленно, а в интервале температур 285—289° скачкообразно, причем потеря в весе составляет 57,45%. Дальнейшее нагревание сопровождается очень незначительным изменением веса (57,82%), который не изменяется до 900°. При 289° безводный глутарат переходит сразу в двуокись.

б. В атмосфере азота. Восемь молекул воды глутарат церия при нагревании в атмосфере азота (кривая 3, рис. 3) теряет до 152° потеря в весе при этом составляет 17,89%. Безводный глутарат почти не изменяется до 274°. Повышение температуры до 300° приводит к незначительной потере веса (~ 19%) и эту температуру можно считать началом разложения безводного глутарата. Основное разложение глутарата до двуокиси протекает в интервале температур 300—417° с потерей веса 57,31%. При нагревании при 900° вес остатка от исходной навески составляет 57,61%.

Термическое разложение адипината церия. $Ce_2(C_6H_8O_4)_3\cdot 2H_2O$. а. На воздухе. При нагревании адипината до

8. В. В. Серебренников.

168° потеря веса составляет 4,95%, т. е. происходит потеря двух молекул воды (см. рис. 2, кривую 1). Безводный адипинат устойчив до 243°, когда наступает медленное уменьшение веса (6,35%), далее скорость разложения постепенно возрастает, причем при 279° потеря веса достигает 11,02%. Скачкообразное разложение адипината до двуокиси (потеря веса 53,65) протекает в интервале температур 279—306°. При нагревании до 900° далее потеря веса достигает лишь 54,01%.

б. В атмосфере азота. В соответствии с кривой 1, рис. 4 в атмосфере азота нагревание адипината до 144°С сопровождается уменьшением веса только на 0,37%, т. е. почти не изменяется. Кристаллизационная вода (потеря в весе равна 4,94%) теряется в интервале температур 144—171°. Безводный адипинат не изменяется до 231°. При дальнейшем его нагревании до 303° происходит постепенное уменьше-

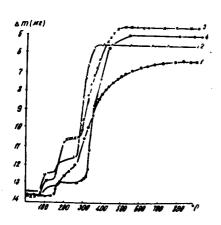


Рис. 4. Термогравиметрические кривые разложения адипината, пимелината, азелаината и себацината церия в атмосфере азота. Кривая 1—адипинат; кривая 2—пимелинат; кривая 3—азелаинат; кривая 4—себацинат.

ние веса (потеря веса равна 6,46%). В интервале температур $303-366^\circ$ адипинат теряет в весе 36,02% и точка перегиба при 366° соответствует, по-видимому, образованию оксикарбоната $Ce_2O_4 \cdot 3CO_2$. Дальнейшее нагревание до 783° приводит к разложению карбоната церия до двуокиси (потеря в весе равна 53,56%).

Термическое разложепимелината церия. $Ce_2(C_7H_{10}O_4)_3 \cdot 6H_2O$. a. Ha воздухе. Пимелинат церия при нагревании на воздухе теряет воду в две стадии (рис. 2, кривая 2): первые три молекулы воды (потеря веса теряются В 65—115°, образующийся тригидрат сохраняется до 150° (потеря веса 7,92%), при дальнейшем нагревании до 192° имеет место отдача последних трех молекул воды (потеря веса 12,74%) и затем до 202° безводный пимелинат не изменяется.

Между 202—240°С наблюдается незначительное изменение веса (до 14,89% потери), и в интервале 240—245° протекает быстрое разложение до двуокиси церия (потеря в весе 60,31%), которая до 900° изменяется очень мало (потеря веса 60,53%).

б. В атмосфере азота. Как видно на рис. 4, кривая 2, нагревание в атмосфере азота пимелината церия приводиг к потере воды до 7,08% между 78—107°, которая затем до 154° увеличивается до 7,6°/о. Такая потеря веса соответствует удалению трех молекул воды, последние три молекулы воды отдаются пимелинатом в интервале 185—261°. В области температур 154—185° процент потери веса достигает 11,7. При температуре 261° потеря веса равна 13,44%, т. е. уже при этой температуре наблюдается разложение безводного пимелината. Таким образом, образование безводной соли сразу сопровождается разложением. Интенсивное разложение до двуокиси протекает при 261—373°, когда потеря в весе достигает 59,24% и далее вес почти не изменяется до 900°.

Термическое разложение азелаината. $Ce_2(C_9H_{14}O_4)_3 \cdot 14H_2O$. а. На воздухе. Нагревание азелаината на воздухе

115

Электронная библиотека (репозиторий)

(кривая 3, рис. 2) сопровождается потерей 4-х молекул воды при 65—91° (потеря веса 6,66%) и при 126° устойчивым является декагидрат. До 148° вес уменьшается на 7,23% и до 200°— на 23,41°/0, т. е. азелаинат теряет к 200° остальные 10 молекул воды. В интервале температур 204—228° происходит разложение соли и потеря веса составляет 26,06°/0. Скачкообразное разложение до двуокиси (потеря в весе 69,22°/0) происходит при 228—231°.

б. В атмосфере азота. Отдача четырех молекул воды (см. рис. 4, кривая 3), наблюдается при 69—93°, потеря веса при этом равна 6,43°/о. Додекагидрат остается постоянным до 139°; при 139° начинает терять оставшиеся десять молекул воды (22,79%) до 209°. Безводная соль устойчива до 255°, разложение которой протекает при 255—511°С, когда процент потери веса достигает 67,42%, после чего вес уменьшается до 900° только на 1,71% (возможно эта потеря веса

соответствует удерживаемой окислом церия углекислоты).

Термическое разложение себацината церия. $Ce_2(C_{10}H_{16}O_4)_3 \cdot 6H_2O$. а. На воздухе. Термогравиметрическая кривая разложения себацината приведена на рис. 2, кривая 4. Она показывает, что потеря двух молекул воды (потеря веса 3,75%) происходит при температуре 67—145° и до 161° вещество почти не изменяется. В интервале температур 161—190° отдаются еще четыре молекулы воды (потеря веса 11,09%). Отдача воды себацинатом сопровождается одновременным разложением соли вплоть до 311°, когда происходит скачкообразное разложение и образуется двуокись; к 315° при этом потеря в весе достигает 65,06% и она увеличивается к 900° только до 65,17°/о.

В атмосфере азота. Нагревание в атмосфере азота сопровождается потерей воды при $80-127^\circ$, и остальная вода довольно быстротеряется при $168-198^\circ$. Между $198-255^\circ$ термогравиметрическая кривая (см. рис. 4, кривая 4), имеет перегиб и при температуре 255° существует, по-видимому, безводная соль (процент потери веса 11,4). Разложение безводного себацината довольно быстро протекает между $255-443^\circ$ (потеря веса 60,26%) и сопровождается образованием Ce_2O_4 CO_2 , который медленно разлагается до 560° .

Обсуждение результатов

Рассмотрение сводных данных, характеризующих дикарбоновые соли церия (см. таблицу), позволяет видеть, что малонат, глутарат, адипинат теряют всю гидратную воду постепенно, без задержки в изменении веса, тогда как из сукцината, пимелината, азелаината, себацината при изменении температуры вода удаляется в две стадии с ясновыраженными остановками потери веса. Как правило, содержание кристаллизационной воды у солей дикарбоновых кислот с четным числом метильных групп меньше, чем у солей карбоновых кислот с нечетным числом метильных групп. Это явление нами уже отмечено ранее для дикарбоновых солей неодима [2].

Температура разложения солей и потери кристаллизационной водыв атмосфере азота выше таковых на воздухе на несколько градусов, но не превышают 10—30°С. Соли церия разлагаются при несколько низкой температуре, чем соответствующие соли неодима [2], так как ион трехвалентного церия выполняет роль передатчика кислорода призокислении органической части соли. Температуры окончательного разложения солей церия дикарбоновых кислот с четным числом метильных групп, как правило, выше, чем солей дикарбоновых кислот с нечетным числом метильных групп. Так, малонат с одной метильной группой ил

глутарат с тремя метильными группами разлагаются при более низких температурах, чем сукцинат с двумя метильными группами и адипинат с четырьмя метильными группами. Наконец, разложение на воздухе наступает при более низкой температуре с увеличением углеродной цепи карбоновой кислоты.

Некоторые характеристики разложения дикарбоновых солей церия по термогравиметрическим данным

Наименование соли	Число метиль- ных групп в соеди- нении	Число молекул кристал- лизаци- онной воды	Ста- дий уда- ления воды	полно: ления	ратура го уда- воды С	начал лож безв	ратура а раз- ения одной и, °С	ложен	ратура го раз- ния до ла, °С
				в возду- хе	В ат- мос- фере азота	в воз- духе	в ат- мос- фере азота	в воз- духе	в ат- мос- фере
Оксалат	0	10	2			200		290	_
Малонат	1	6	1	170	209	197	233	230	460
Сукцинат	2	5	2	245	301	255	290	278	490
Глутарат	3	7	1	123	138	236	274	290	403
Адипинат	4	6	1	168	171	208	231	250	760
Пимелинат	5	3	2	192	261	202	228	305	373
Азелаинат	7	5	2	200	209	204	255	235	480
Себацинат	8	4	2	190	198	190	255	325	540

Для всех термогравиметрических кривых разложения дикарбоновокислых солей церия на воздухе (рис. 1 и 2) характерна скачкообразная потеря веса между 220—310°С. Надо полагать, что это скачкообразное изменение веса связано с быстрым образованием продуктов разложения дикарбоновых кислот: янтарной и глутаровой — внутренних ангидридов, а остальных высокомолекулярных — циклических кетонов (циклопентанона, циклогексанона, циклооктанона и других) и их испарением. Термогравиметрические кривые разложения солей в атмосфере азота показывают, что изменение органической массы в этом случае протекает значительно иначе, так как ход кривых в области температур термолиза органической части имеет вид постепенного изменения зачастую с замедлением в конце разложения (сукцинат, адипинат, себацинат). Продуктами термолиза здесь являются, хотя бы частично, другие вещества, чем те, которые образуются при термолизе на воздухе.

Выводы

- 1. Методом термогравиметрии изучено термическое разложение на воздухе и в атмосфере азота малоната, сукцината, глутарата, адипината, пимелината, азелаината и себацината церия.
- 2. Устновлена двухстадийная отдача воды сукцинатом, пимелинатом, азелаинатом и себацинатом и одностадийная малопатом, глугаратом и адипинатом церия.
- 3. Установлены температурные области существования безводных дикарбоновокислых солей церия.

4. Термолиз дикарбоновокислых солей церия начинается при более низких температурах, чем солей неодима. Конечным продуктом разложения является двуокись церия как при нагревании на воздухе, так и в атмосфере азота.

- 1. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Изд. Томского университета, Томск, 1959, 1, 454.
 2. Б. С. Азиков, В. В. Серебренников. Этот же сборник, стр. 72.
 3. М. Н. Амброжий, Е. Ф. Лучникова, М. И. Сидорова. Ж. неорганич, химии. 7, вып. 9, 2029 (1962).
 5. W. Wendlandt. Analyt. Chem., 31, 408 (1959).

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. ҚУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

Б. С. АЗИКОВ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИКАРБОНОВОКИСЛЫХ СОЛЕЙ ЕВРОПИЯ

Процессы термического разложения дикарбоновых солей европия совершенно не изучены. В предыдущих сообщениях [1, 2] нами описаны результаты исследования термолиза солей церия и неодима с дикарбоновыми кислотами.

В настоящем сообщении излагаются данные по термолизу малоната, сукцината, глутарата, адипината, пимелината, азелаината, себацината европия в области 20—900°С.

Экспериментальная часть

Получение исходных веществ и методика работы. В качестве исходного соединения европня была использована окись 99,6%-ной чистоты, которая растворением в азотной кислоте («х. ч.») была переведена в нитрат. Остальные исходные вещества и методика получения солей дикарбоновых солей европия аналогичны описанным в работе [2], где подробно рассмотрены методика эксперимента и устройство применяемой установки.

Термогравиметрическое изучение разложения дикарбоновокислых

солей европия проведено на воздухе и в атмосфере азота.

Термическое разложение малоната европия. $Eu_2(C_3H_2O_4)_3$ $6H_2O$. а. Навоздухе. До 100° С при нагревании малонат европия (см. рис. 1, кривая 1) не изменяется. При температурах $100-155^{\circ}$ происходит уменьшение веса на $12,91\,\%$, что соответствует 5 молекулам воды и до 240° малонат теряет последнюю молекулу воды (уменьшение веса на $14,94\,\%$). Карбонат европия образуется, видимо, в интервале температур $240-326^{\circ}$. Состав остатка при 326° соответствует Eu_2O_3 . $3CO_2$ (потеря веса $33,28\,\%$). Разложение карбоната до Eu_2O_3 · $2CO_2$ протекает постепенно и точка перегиба на кривой при 363° соответствует Eu_2O_3 · $2CO_2$ (потеря веса $38,94\,\%$). При температуре 453° процесс разложения замедляется и имест

При температуре 453° процесс разложения замедляется и имест место, по-видимому, соединение состава $Eu_2O_3 \cdot 1^1/_2CO_2$. В области температур 453—600° скорость разложения возрастает и при температуре 489° возможно существование соединения $Eu_2O_3 \cdot CO_2$ (потеря в весе 44,38%), которое при 600° разлагается до окиси европия, содержащей немного углекислоты. Окись европия полностью свободна от углеки-

слеты при 900°C.

б. \dot{B} атмосфере азота. Из кривой $\it 3$ рис. 1 видно, что до 100° малонат европия не изменяется и только дальнейшее нагревание

до 218° приводит к потере веса 15,07%, т. е. при этом образуется безводный малонат, так как удаляются шесть молекул воды. В интервале 253—318° происходит разложение малоната с образованием карбоната европия (при 289°), который при 318° превращается в Eu₂O₃·2CO₂. Это соединение до 451° разлагается медленно и далее до 600° разложение

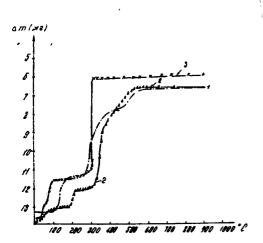


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения малоната, сукцината и глутарата европия на воздухе: кривая 1— малонат, кривая 2— сукцинат, кривая 3— глутарат.

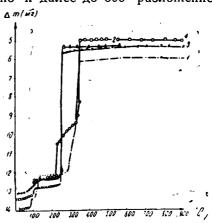


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения адипината, пимелината, азелаината и себацината европия на воздухе: кривая 1— адипинат, кривая 2— пимелинат, кривая 3— азелаинат, кривая 4— себацинат.

его ускоряется, причем образуется окись европия, содержащая немного углекислоты.

Термическое разложение сукцината европия. $Eu_2(C_4H_4O_4)_3 \cdot 5H_2O$. а. На воздухе. При нагревании на воздухе до

128° (см. рис. 1, кривая 2) соль отдает две молекулы воды (потеря веса 5,36%). Между 128 и 183° вес изменяется незначительно, и в интервале 183-228° удаляются остальные три молекулы воды (потеря в весе 12,60%). Образующийся безсукцинат водный устойчив 228-255°. В интервале температур 255—313° медленно уменьшается вес за счет разложения янтарной кислоты, которая интенсивно разлагается между 313 и 352°, когда значительно изменяется вес нагреваемого вещества и потеря веса достигает 35,19%. В точке перегиба кривой 2, относящейся к температуре 352°, повидимому, образуется карбонат европия, который постепенно разлагается до 606° с образованием окиси европия.

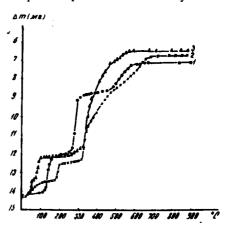


Рис. 3. Термогравиметрические кривые разложения малоната, сукцината и глутарата европия в атмосфере азота: кривая 1— малонат, кривая 2— сукцинат, кривая 3— глутарат.

б. В атмосфере азота. Две молекулы воды при нагревании в атмосфере азота солью теряются до 100°, когда потеря веса достигает 5,31% (см. рис. 3, кривая 2). Образующийся тригидрат сохраняется

до 166° и теряет гидратную воду до 218° (потери веса 12,72%). Безводный сукцинат далее медленно разлагается при повышении температуры до 327°. Далее в интервале температур 327—349° разложение протекает быстро (потеря веса 24,46%). Температура 349° является точкой перегиба на кривой, за которой следует постепенная потеря веса до 695°, которая при этой температуре составляет 52,34%.

Термическое разложение глутарата европия. $Eu_2(C_5H_6O_4)_3 \cdot 7H_2O$. а. На воздухе. Нагревание соли до 66° (см. рис. 1, кривая 3) сопровождается потерей двух молекул воды (потеря веса 4,66%). Дальнейшее нагревание до 163° приводит к удалению остальных пяти молекул воды (потеря веса 15,05%). Безводный глутарат остается без изменения до 240° и затем до 253° теряет вес постепенно, далее до 302° быстрее и, наконец, между 322 и 313° почти мгновенно, потеря веса при этом составляет 54,68%. Дальнейшее повышение температуры до 900° приводит к незначительному удалению остатка углекислоты, и потеря веса составляет 56,13%.

б. В атмосфере азота. Две молекулы воды при нагревании в атмосфере азота (см. рис. 3, кривая 3) теряют до 61° (потеря веса 5,51%), остальные пять молекул воды удаляются до 118° (потеря веса 15,10%). Дальнейшее нагревание до 260° протекает почти без изменения веса (15,73%) и лишь в интервале температур 270—334° скорость разложения возрастает и кривая приобретает большой наклон. Быстрое разложение соли наступает при 337—354° и дальнейшее разложение протекает медленно до 600°, когда завершается превращение соли в окись.

Термическое разложение адипината еврошия. $Eu_2(C_6H_8O_4)_3 \cdot 6H_2O$. а. На воздухе. Как видио из рис. 2, кривая 1, нагревание соли до 100° приводит к потере двух молекул воды (потеря веса 4.24%) и остальные четыре молекулы воды удаляются в интервале $100-129^\circ C$ (потеря веса $12.79^\circ/_0$). До 256° безводная соль почти не изменяется. При температурах $256-280^\circ$ начинается разложение адипината, скорость которого нарастает при $280-326^\circ$ и переходит в скачкообразное разложение в интервале $326-339^\circ$, причем к 339° потеря веса достигает 57.18%. Термолиз до окисла заканчивается, по-видимому, при 565° , когда потеря веса составляет $58.330^\circ/_0$.

б. В атмосфере азота. Термогравиметрическая кривая разложения адипината в атмосфере азота (рис. 4, кривая I) показывает, что соль до 100° теряет две молекулы воды (потеря веса 4.96%) и остальные четыре молекулы воды до 138° (потеря веса 13.29%). Безводный адипинат европия существует в интервале температур $138-268^\circ$. Выше 268 до 324° имеет место постепенное разложение соли, которое протекает главным образом при $324-363^\circ$ (потеря веса 43.24%). При температуре 363° существует, вероятно, карбонат европия, разложение которого протекает постепенно через $Eu_2O_3 \cdot 2CO_2$ (при 532°) и $Eu_2O_3 \cdot CO_2$ (601°). Последнее соединение медленно изменяется в весе вплоть до 900° С (потеря веса 57.17 теоретически должна составлять 58.33%).

Термическое разложение пимелината европия. $Eu_2(C_7H_{10}O_4)_3 \cdot 3H_2O$. а. На воздухе. Нагревание пимелината европия (см. рис. 2, кривая 2) до 129° сопровождается потерей 2,5 молекул воды (потеря в весе 5,34%) и оставшаяся вода (0,5 H_2O) с частичным разложением соли удаляется при повышении температуры до 223° (потеря веса 6,12%). В интервале температур 223—250° термогравиметрическая кривая загибается вверх и, наконец, при 250 до 254° происходит скачкообразное превращение соли до окисла, настолько

бурное, что сопровождается выносом его с удаляющимися газами до 555°. Образующийся окисел еще содержит углекислоту.

б. В атмосфере азота. Пимелинат европия теряег две молекулы воды (см. рис. 4, кривая 2) до 134° (потеря веса 4,75%) и остальную воду с частичным разложением соли до 254° (потеря веса $5,94^{\circ}/_{0}$).

В интервале температур 254—289° происходит скачкообразное разложение (потеря в весе 25,76%). В точке перегиба на кривой при 289° соответствует остаток с мол. весом 610. Выше 289 до 390° термолиз протекает более медленно. В точке перегиба кривой (390°) остаток имеет мол. вес 540, потеря веса составляет 34,30%. В интервале температур 390—491° скорость разложения возрастает и кривая более

крутая. Здесь, по-видимому, образуется карбонат европия, который сразу же разлагается. Точка перегиба кривой при температуре 491° соответствует $Eu_2O_3 \cdot 1^1/_2$ CO_2 , (потеря веса 49,15%), который превращается в окисел при 536—575°. Однако окись европия не свободна от углекислоты даже при 900°C.

Термическое разложеазелаината европия. $Eu_2(C_9H_{14}O_4)_3 \cdot 5H_2O$. a. H a B o 3духе. Нагревание азелаината европия (см. рис. 2, кривая 3) на воздухе приводит к потере 0,5 молекул воды (потеря в весе 1%), к 99° потеря веса составляет 8,36% и только к 214° соль теряет пять молекул воды (потеря в весе 9,36%). До 240° устойчива безводная соль, которая $240-245^{\circ}$ в интервале отличается скачкообразным изменением (потеря в весе 60,43%), приводящим

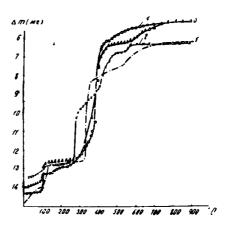


Рис. 4. Термогравиметрические крибые разложения адипината, пимелината, азелаината и себацината европия в атмосфере азота: кривая I адипинат, кривая 2— пимелинат, кривая 3— азелаинат, кривая 4— себацинат.

к образованию окиси европия, которая освобождается от углекислоты до $900^{\circ}C$.

б. В атмосфере азота. Первая молекула воды при нагревании в атмосфере азота (см. рис. 4, кривая 3) происходит до 81° (потеря веса 1,87%). В интервале $81-121^\circ$ соль теряет скачкообразно воду (потеря в весе $9,27^\circ/_0$), однако азелаинат становится безводным, оченидно, при 142° (потеря воды 9,42%) и затем медленно разлагается до 277° , после чего наблюдается более быстрое разложение до 445° (потеря в весе 53,70%). При температуре 445° имеется дикарбонат $Eu_2O_3 \cdot 2CO_2$. Возможно, что карбонат $Eu_2O_3 \cdot 3CO_2$ существует в интервале температур $400-415^\circ$, так как при 415° наклон кривой изменяется. При температуре 445-817 карбонат медленно разлагается до окиси и при 900° потеря в весе составляет 62,98%.

Термическое разложение себацината европия. $Eu_2(C_{10}H_{16}O_4)_3\cdot 4H_2O$. а. На воздухе. Нагревание себацината до 103° (см. рис. 2, кривая 4) приводит к потере всей гидратной воды (потеря веса 7,18%) и безводная соль устойчива до 146° . Дальнейшее повышение температуры приводит к потере веса к 219° до 8,77%. В интервале температур $219-228^\circ$ протекает скачкообразное изменение с потерей веса 21,75%. Далее оно несколько замедляется до 327° (потеря в весе $29,780/_0$) и при $327-354^\circ$ идет скачкообразное основное

разложение себацината (потеря в весе 63,67%) до окиси европия. Последующее уменьшение веса до 900°С незначительно (64,05%).

б. В атмосфере азота. Четыре молекулы воды соль теряет при нагревании до 111° (потеря веса 7,62%), что видно при рассмотрении термогравиметрической кривой (рис. 4, кривая 4). Безводная соль существует в интервале температур 111—134°. Затем до 253° вес соли постепенно уменьшается (потеря в весе 10,55) и при повышении температуры до 385° уменьшение веса более резкое (потеря веса 26,21%). Основное разложение соли происходит в интервале температур 385—424°, когда потеря веса достигает 55,07%. При температуре 424°, возможо, имеет место образование карбоната состава Eu₂O₃·2CO₂, который устойчив до 500°. Так как в интервале температур 424—500° разложение более интенсивное, чем при 500—540°, то можно полагать, что при 517° образуется Eu₂O₃: CO₂ (потеря веса 59,47%). Дальнейшее нагревание до 900° сопровождается медленным изменением веса (потеря веса равна 63,87%).

Обсуждение результатов

Термогравиметрическое исследование разложения дикарбоновых солей европия дает возможность сделать некоторые замечания об особенностях их термического поведения.

Как правило, соли дикарбоновых кислот европия содержат меньшее количество воды, чем соли неодима (см. работу [2]), однако для солей европия в отличие от солей неодима нельзя наблюдать закономерности в содержании молекул воды от четности и нечетности числа метильных групп углеводородной цепи дикарбоновой кислоты. Все соли европия дикарбоновых кислот по виду термогравиметрических кривых отдачи кристаллизационной воды разделяются на две группы. У первой группы соединений процесс отдачи воды протекает непрерывно или с одной остановкой изменения веса на термогравиметрической кривой. Вторая группа солей теряет кристаллизационную воду в две стадии и потеря ее сопровождается остановкой в изменении веса. К первой группе относятся малонат, пимелинат, азелаинат, себацинат, ко второй же группе — сукцинат, глутарат и адипинат (см. таблицу). В пределах

Таблица

Некоторые характеристики разложения дикарбоновокислых солей европия по термогравиметрическим данным

Наименование соли	Число метильных групп	Число моле- кул кри- сталлиза- ционнной	стадий	Температура полного удаления кристаллиза-	чала раз безводно	тура на- вложения ой соли,
COM	в соедине- нии	воды воды на воздухе, °С		ционной воды на воздухе, °С	на воздухе	в атмос- фере азота
Малонат	1	6	1	240	240	253
Сукцинат	2	5	2	228	255	327
Глутарат	3	7	2	163	240	260
Адипинат	4	6	2	129	256	268
Пимелинат	5	3	1	223	223	254
Азеланнат	7	5	1	214	240	277
Себацинат	8	4	1	103	219	253

каждой группы солей температура полного удаления кристаллизационной воды уменьшается с увеличением молекулярного веса соли, т. е. с увеличением метильных групп в дикарбоновой кислоте. Это говорит о том, что, как правило, утяжеление дикарбоновой кислоты ведет к усилению ионного притяжения карбоксильной группы и иона европия, которое с повышением температуры возрастает на столько, что гидратная вода удаляется более легко.

Процесс разложения малоната и сукцината европия (аналогично таковому для солей неодима) можно выразить следующей схемой:

$$Eu_2Ac_3 \cdot xH_2O \rightarrow Eu_2Ac_3 \rightarrow Eu_2(CO_3)_3 \rightarrow Eu_2O_3 \cdot 2CO_2 \rightarrow Eu_2O_3 \cdot CO_2 \rightarrow Eu_2O_3$$
.

Температура начала разложения дикарбоновокислых солей на воздухе немного ниже, чем в атмосфере азота. Если же их сравнить, то можно отметить, что они несколько выше у солей дикарбоновых кислот с четным числом метильных групп по сравнению с солями дикарбоновых кислот с нечетным числом метильных групп.

Температурная область существования безводных солей колеблет-

ся от 50 до 150°C.

Вид термогравиметрических кривых разложения малоната и сукцината европия на воздухе сходен с термогравиметрическими кривыми разложения для одноименных солей неодима [2]. Напротив, для глутарата, адипината, пимелината, азелаината и себацината европия термогравиметрические кривые разложения совершенно одинаковы с термогравиметрическими кривыми солей церия [1]. Эти соединения европия разлагаются, как и соединения церия, до окисла, минуя стадию образования среднего карбоната.

Выводы

1. Методом термогравиметрии изучено термическое разложение малоната, сукцината, глутарата, адипината, пимелината, азелаината

и себацината европия.

2. Установлено, что у малоната, пимелината, азелаината, себацината европия потеря кристаллизационной воды сопровождается непрерывным изменением веса, тогда как у сукцината, глутарата и адипината европия она протекает в две стадии и сопровождается образованием плато на термогравиметрической кривой.

3. Установлены температурные области существования безводных

дикарбоновых солей европия.

4. Температуры начала разложения безводных солей европия дикарбоновых кислот с четным числом метильных групп выше, чем у соседних безводных солей дикарбоновых кислот с нечетным числом метильных групп.

5. Термолиз малоната и сукцината европия сопровождается образованием сначала карбоната, который далее разлагается через проме-

жуточные оксикарбонаты до окисла по следующей схеме:

$$\operatorname{Eu_2Ac_3 \cdot xH_2O} \to \operatorname{Eu_2Ac_3} \to \operatorname{Eu_2}(\operatorname{CO_3})_3 \to \operatorname{Eu_2O_3} \cdot 2\operatorname{CO_2} \to \operatorname{Eu_2O_3} \cdot \operatorname{CO_2} \to \operatorname{Eu_2O_3},$$

где Ас — кислотный остаток дикарбоновой кислоты.

6. Термолиз глутарата, адипината, пимелината, азелаината и себацината европия протекает до образования окиси европия при отщеплении органической части (по-видимому, ангидридов кислот или циклических кетонов).

^{1.} Б. С. Азиков и В. В. Серебренников. Этот же сборник, стр. 72. 2. Б. С. Азиков и Серебренников. Этот же сборник, стр. 111.

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, И. А. КИРОВСКАЯ, В. П. БАЛАГАНСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

С. З. Рогинским, О. В. Крыловым, Е. А. Фокиной [1—2] при изучении разложения изопропилового спирта и гидразина на полупроводниках изоэлектронного ряда германия (германий, арсенид галлия, селенид цинка, бромистая медь) было обнаружено, что при переходе от германия к бромистой меди, т. е. с увеличением ширины запрещенной зоны у этих полупроводников соответственно уменьшается каталитическая активность. К такому же выводу пришли мы при одновременном исследовании электропроводности и каталитической активности указанных веществ в реакции разложения изопропилового спирта [3].

Представляло интерес с целью проверки обнаруженной закономерности и дальнейшего исследования каталитических свойств данных объектов изучить их каталитическую активность в новой реакции.

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности германия, арсенида галлия, бромистой меди по отношению к наиболее простой модельной реакции — разложению муравынной кислоты.

Методика эксперимента

Разложение муравьиной кислоты ($85^{0}/_{0}$ -ный водный раствор, d=1,22) осуществлялось в паровой фазе в струе азота по проточной схеме (рис. 1).

Газ-носитель, предварительно очищенный от кислорода, барботировал через кислоту с испарителем, откуда, проходя дозатор, с парами кислоты попадал в реактор. Скорость подачи кислоты регулировалась редуктором и маностатом, замерялась реометром. Точность дозировки поддерживалась за счет регулирования температуры термостатов. Реактором служила помещенная в блочную электропечь пирексовая трубка. Температура в ней усганавливалась с точностью до одного градуса и измерялась термопарой хромель — алюмель через карман. Конденсат отделялся в приемнике, снабженном обратным холо-

Конденсат отделялся в приемнике, снабженном обратным холодильником, ловушке с водой и анализировался на содержание непрореагировавшей кислоты перманганатометрически [4]. Газовая фракция забиралась в газосборник и в ней определялись CO_2 , CO, H_2 (C_n H_{2n} , O_2 практически отсутствовали) на приборе KУ-1.

Продолжительность опыта составляла 60 минут. Скорость газового потока изменялась от 0,125 до 0,340 л/мин. Давление в реакционной смеси поддерживалось на уровне 40—50 мм рт. ст. В течение каждого опыта скорость разложения кислоты и давления в системе были

постоянными. Количество кислоты, пропущенной через реактор за один опыт, в зависимости от скорости подачи исходного вещества колебалось в пределах 0,500—1,500 г. Навеска катализаторов составляла 1 г (в некоторых случаях меньше из-за недостачи материала). Насыпной объем — 0,5 мл при размере зерен 0,1 мм [5]. Поверхность исследуемых порошков определялась объемным методом по адсорбции азота и рассчитывалась по уравнению БЭТ.

Перед реакцией для удаления адсорбированных веществ и приведения катализаторов к стационарному состоянию последние продувались азотом в течение 1—1,5 часов при температурах 250°C в случае бромистой меди и 380—400°C в случае германия и арсенида галлия.

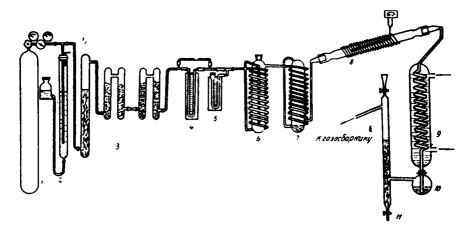


Рис. 1. Схема проточной установки для каталитического разложения муравыной кислоты. 1 — баллон с азотом, 2 — маностат, 3 — очистительная система (последовательно соединенные колонки с пирагаллолом, силикагелем, активированным углем, хлористым кальцием), 4 — реометр, 5 — манометр. 6 — испаритель, 7 — дозатор, 8 — электропечь с реактором, 9 — холодильник, 10 — приемник, 11 — ловушка с водой.

Такая тренировка обеспечила полную воспроизводимость результатов в течение всего времени работы. Активность катализаторов оценивалась по степени разложения муравьиной кислоты на катализаторе в 1 г в течение одного часа.

Результаты исследования и их обсуждение

Все опыты по разложению муравьиной кислоты были проведены в пределах температур: 20—300°С. Оказалось, что заметную активность германий показал при 50°С, арсенид галлия— при 75°С, бромистая медь— при 100°С. Как видно из рис. 2, максимум каталитической активности для всех контактов приходится на 150°С. Анализ продуктов реакции вымораживанием указывает, что данные контакты сдвигают реакцию разложения муравьиной кислоты в сторону дегидрирования.

На рис. 3 представлены кинетические кривые этой реакции. Обработка этих кривых выявила, что они подчиняются закону первого порядка (рис. 4).

Вычисленные значения констант скорости по уравнению для реакции первого порядка:

$$k = 2.31g \frac{100}{100 - x}$$

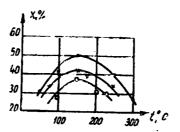


Рис. 2. Влияние температуры на разложение муравьиной кислоты (при скорости потока 0,205 л/мин) на: верхняя— германий, средняя— арсенид галлия, нижняя— бромистую медь.

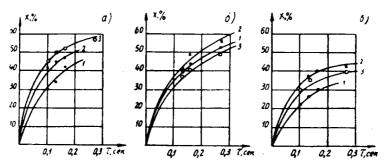


Рис. 3. Скорость разложения муравьиной кислоты: a — на германии при: $1-50^{\circ}\mathrm{C}$, $2-100^{\circ}\mathrm{C}$, $3-150^{\circ}\mathrm{C}$; 6 — на арсениде галлия при $1-75^{\circ}\mathrm{C}$, $2-150^{\circ}\mathrm{C}$, $3-175^{\circ}\mathrm{C}$, 8 — на бромистой меди при $1-100^{\circ}\mathrm{C}$, $2-150^{\circ}\mathrm{C}$, $3-175^{\circ}\mathrm{C}$.

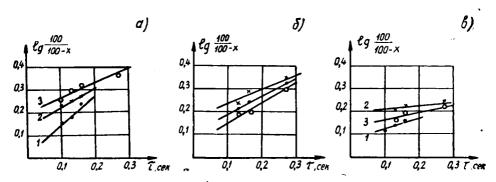


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{100}{100-x}$ от времени контакта реакции разложения муравьиной кислоты: a— на германии при: I— 50° С, 2— 100° С, 3— 150° С, 6— на арсениде галлия при средней — 75° С, верхней — 150° С, нижней — 175° С; 8— на бромистой меди при 1— 100° С, 2— 150° С, 3— 175° С.

при различных температурах удовлетворительно согласуются с законом Аррениуса (рис. 5), на основании которого были определены величины энергий активации процесса (см. табл.). Последние указывают на про-

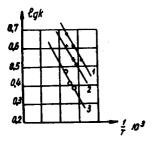


Рис. 5. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ для 1— германия, 2— арсенида галлия, 3— бромистой меди.

текание изучаемой реакции в кинетической области.

Анализ данных таблицы, рис. 6, 7 устанавливает определенную корреляцию между каталитической активностью и шириной запрещенной зоны в рассматриваемом нами ряду полупроводников: германий, арсенид галлия, бромистая медь. Так, от германия к бромистой меди растет температура начала реакции, падает степень превращения кислоты, уменьшается способность направлять процесс в сторону дегидрирования (образование CO₂H₂), снижаются константа скорости и логарифм предэкспоненциальной постоянной уравнения Аррениуса, растет энергия активации реакции.

Таким образом, результаты данного ис-

следования вносят некоторый вклад в пользу однозначности вывода о корреляции каталитической активности с шириной запрещенной зоны (с характером химической связи) полупроводников, о тесной связи между каталитическими и электронными свойствами последних.

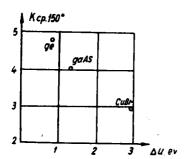


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции от ширины запрещенной зоны катализатора.

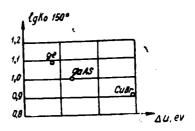


Рис. 7. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса от ширины запрещенной зоны катализатора.

Таблица I цинковой обманки

Каталитическая активность полупроводников типа цинковой обманки в отношении реакции разложения муравьиной кислоты

ная ре-	Ширина запре- щенной зоны, эв		темпера- тур раз- ложения	разложе- ния му- равьиной	Относи- тельная степень дегидри- рования при 150°C	Е разло- жения НСООН <i>Кал моль</i>
5,65	0,78	0,6	50—300	52,2	1	16,49
5,64	,	0,3	75—250	49,0	0,76	18,64
5,68	2,94	0,5	100—250	40,0	0,60	25,38
	стоян- ная ре- шетки А° 5,65 5,64	стоян- ная ре- шетки A° зоны, эв 5,65 0,78 5,64 1,53	По- стоян- ная ре- шетки A° Запре- щенной зоны, эв Удельная поверх- ность, м²/г	По- стоян- ная ре- шетки A°	тур разложения муравьиной кислоты при 150°С град 75—250 49,0	По- стоян- ная ре- шенной зоны, до веть ная ре- шенки A°

Выводы

- 1. Изучено разложение муравьиной кислоты на германии, арсениде галлия, бромистой меди; установлено, что реакция на указанных катализаторах протекает при температурах 50-300°C по первому порядку в основном в сторону дегидрирования.
- 2. Обнаружена качественная закономерность уменьшения каталитической активности с ростом ширины запрещенной зоны в ряду исследуемых полупроводников: Ge,GaAs,CuBr.

- 1. О. В. Крылов, Е. А. Фокина. ЖФХ. 35, 651, 1961. 2. О. В. Крылов. С. З. Рогинский, Е. А. Фокина. Сб. Проблемы кинетики катализа. 10, 120, изд-во АН СССР, 1960. 3. Л. Г. Майдановская, И. А. Кировская. Этот сборник, стр. 23.
- 4. Бауэр. Анализ органических соединений. М., Госхимиздат, 1953, 530. 5. Л. Г. Майдановская, И. А. Кировская. Кинетика и катализ. Т. 5, в. 6, 1049 (1964).

томский государственный университет имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

В. Н. КУМОК, Н. А. СКОРИК, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИТРАТНЫХ И ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ

В связи с произведенными нами исследованиями устойчивости цитратных комплексов редкоземельных элементов и иттрия [1, 2] казалось желательным получить также отсутствующие в литературе данные для скандия. С этой целью нами была разработана конкурентная спектрофотометрическая методика определения устойчивости комплек- $\cos Sc^{3+}$

Было показано [3], что при $\mu=0.2$ (NaClO₄) и 20°C скандий образует с ксиленоловым оранжевым H_6X ряд окрашенных комплексов. При избытке скандив в интервале pH 1,5—5,0 доминируют комплексы $[ScH_2X]^-$ и $[ScHX]^{2-}$, причем константа кислотной диссоциации (K) первого из них равна $2,3\cdot 10^{-4}$, а константа образования $\beta=1,0\cdot 10^{+12}$. Спектры этих комплексов совпадают в довольно широком интервале длин волн; в качестве изобестической точки ($\epsilon_{\text{ScH}_2X} = \epsilon_{\text{ScHX}} = \epsilon$) можно выбрать 580 нм. Ксиленоловый оранжевый при рН 1,5-4,0 при этой длине волны не поглощает.

Методика состояла в приготовлении растворов, $3,3\cdot 10^{-5}$ М по скандию, $1,65\cdot 10^{-3}$ М по Na₂H₄X, 0,2 М по NaClO₄, содержащих переменные количества цитрата натрия $(4:10^{-5}-14\cdot 10^{-5}$ М) и измерении их рН и оптической плотности. Измерения рН проводили на рН-метре ЛП-58, стандартизованном по 0,05 М раствору бифталата калия; рH пересчитывали в $p[H] = -\lg[H^+]$ вычитая 0,12. Оптическую плотность замеряли на спектрофотометре СФ-5 при 580 им и щели 0,8 в кювете от колориметра ФЭК-М с рабочей толщиной l = 30,075 MM.

Расчет производили по схеме:

$$y = [ScH_2X] + [ScHX] = \frac{D_{580}}{l\epsilon_{580}};$$
 (1)

$$[H_2X] = \frac{(c_x - y)\beta_{2x}[H]^2}{f_x};$$
 (2)

$$[Sc] = \frac{[ScH_2X]}{\beta [H_2X]} = \frac{y[H]}{\beta [H_2X] (K + [H])};$$
(3)

$$\Phi = \frac{c_{Sc} - y}{[Sc]} = 1 + \beta_1 [Cit] + \beta_2 [Cit]^2;$$
 (4)

$$[\operatorname{Cit}]_{0} = \frac{c_{\operatorname{cit}} - (c_{\operatorname{Sc}} - y - |\operatorname{Sc}|)}{f_{\operatorname{cit}}}.$$
 (5)

Здесь через f_x и $f_{\rm cit}$ обозначены функции протонизации анионов ${\rm X}^{-6}$ и ${\rm Cit}^{3-}$ соответственно:

$$f_{y} = \sum_{i} \beta_{iy} [H]^{i} ; \qquad (6)$$

$$\beta_{iy} = \frac{[H_i Y]}{[H]^i [Y]} \quad . \tag{7}$$

Логарифмы β_{1x} , β_{2x} , β_{3x} , β_{4x} , β_{5x} , β_{6x} и β_{7x} приняты равными 12,28; 22,74; 29,14; 32,37; 34,95; 36,10 и 36,86 согласно работе [4]; логарифмы β_{1Cit} , β_{2Cit} и β_{3Cit} , — 5,069; 10,078 и 13,006, — пересчитаны на $\mu=0,2$ по данным [5].

При расчете [Cit]₀ (в нулевом приближении) предполагали, что образуется только комплекс ScCit; в дальнейшем по найденному в этом приближении значению β_2 рассчитывали [ScCit $\frac{3}{2}$] и, внеся поправку в (5), получали [Cit]₁. После нескольких приближений (в лоследних двух значения констант находили методом наименьших квадратов) получили изменения в β_1 и β_2 меньшие, чем случайные ошибки опыта. Исходные данные и значения [Cit] и $\psi_1 = \frac{\Phi - 1}{\text{[Cit]}}$ приведены в таблице. Результатом является $\beta_1 = (2,3\pm0,2)\cdot 10^{11}$ и $\beta_2 = (6,5\pm0,2)\cdot 10^{19}$ (доверительные интервалы, рассчитанные с надежностью $95^{0}/_{0}$, округлены в большую сторону).

С помощью этой же методики были определены константы устойчивости оксалатных комплексов скандия. Исходные данные и результаты их обработки, которая проведена с учетом образования $[ScOx]^+$, $[Sc(Ox)_2]^-$ и $[Sc(Ox)_3]^3$ и с помощью величин $lg\beta_{10x}$ и $lg\beta_{.0x}$, равных 3,85 и 4,99 (по данным [6]), приведены в таблице.

Таблица

Данные для определения констант образования комплексных соединений скандия

$C_{\text{cit}} \cdot 10^5$, $MOAb/A$	p [H]	[Cit] · 10 ¹⁰ моль/л	ψ ₁ ·10 ⁻¹¹	С _{Ох} 105 моль/л	p [H]	[Ox]·10 ⁶ моль/л	10 ⁻⁸ با
4	2,97	7,3	2,6	3	2,97	0,69	1,27
6	3,07	21,4	3,5	4	2,95	1,21	1,72
8	3,05	29,9	4,4	6	2,94	2,35	2,79
10	3,07	43,6	5,1	8	2,93	3,56	4,32
12	3,07	55,6	6,3	10	2,92	4,88	6,37
14	3,11	80,9	7,5	12	2,92	6,35	8,99
				14	2,91	7,70	11,48
'	$\beta_1 = 2$ $\beta_2 = 6$,3 · 10 ¹¹ ,5 · 10 ¹⁹	$\beta_1 = 6, 4 \cdot 10^7$ $\beta_2 = 7, 1 \cdot 10^{13}$ $\beta_3 = 9, 0 \cdot 10^{18}$				

Найденное для монооксалатного комплекса значение $\beta_1=7.0\cdot 10^7$ сопоставимо с определенным Л. И. Дубовенко [7] при той же ионной силе значением $\beta_1=10,3\cdot 10^7$. Величины β_2 и β_3 в работе [7] не измерялись; однако даны «теоретически предсказанные» на основе представлений А. К. Бабко [8] значения $\beta_2/\beta_1=2,5\cdot 10^5$ и $\beta_3/\beta_2=3,0\cdot 10^1$. У нас

значение $\beta_2/\beta_1 \approx 1.0 : 10^6$ сопоставимо с ожидаемым; что касается β_3/β_2 , то оно ($\approx 1.3 \cdot 10^5$) слишком велико. По-видимому, на нем начинают сказываться систематические ошибки избранной методики: неучет образования комплексов скандия состава 1:2 с ксиленоловым оранжевым и смешанных комплексов с оксалатом и ксиленоловым оранжевым.

Гидролиз скандия не учтен, однако это не приводит к ошибкам, поскольку при рН 3,0—3,3, при которых велись измерения, отношение $[ScOH^{2+}]/[Sc^{3+}]$ составляет менее 0,1 (ср. [9], а уже $[Sc^{3+}]$ много меньше Sc.

Выводы

Разработана конкурентная спектрофотометрическая методика определения констант устойчивости комплексов скандия и определены значения констант для цигратных и оксалатных комплексов.

- 1. Н. А. Скорпк, В. Н. Кумок, Э. И. Перов, К. П. Августан, В. В. Серебренников. Ж. неорган. химии. 10, 655 (1965).
 2. Н. А. Скорик, В. В. Серебренников. Ж. неорган. химии. В печати. 3. В. Н. Кумок, В. В. Серебренников. Ж. неорган. химии. В печати. 4. В. Rehák, J. Körbl. Coll. Czechoslovak Chem. Communs, 25, 797 (1960). 5. R. C. Warner, I. Weber. J. Amer. Chem. Soc., 75, 5086 (1953). 6. R. K. Саппап, А. Kibrick. J. Amer. Chem. Soc. 60, 2314 (1938). 7. Л. И. Дубовенко. Укр. хим. журнал. 29, 698 (1963). 8. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изл. АН УССР, Киев, 1955, 38. 9. Кilpatrick, L. Рокгаs. J. Electrochem. Soc., 101, 39 (1954).
- - 9. Kilpatrick, L. Pokras. J. Electrochem. Soc., 101, 39 (1954).

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

Р. М. КУЛИКОВА и Г. И. ЖЕЛЕЗНЯК

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ФЕНОЛОМ

В [1] нами было исследовано взаимодействие некоторых простых эфиров с фенолом криоскопическим методом. Установлено, что энергия взаимодействия и выход химической реакции зависят от природы радикала. В данной работе так же криоскопическим методом в бензольном растворе исследовано взаимодействие 10 сложных эфиров с фенолом (метилбензоат, изоамиловый эфир бензойной кислоты, этилбензоат, бензилацетат, этилацетат, н.-амиловый эфир уксусной кислоты, ацетоуксусный эфир, этиловый эфир валериановой и масляной кислот, бутиловый эфир муравьиной кислоты).

Тщательно очищенные вещества хранились в запаянных ампулах. Оценку отклонений от аддитивности проводили по [2]. Понижение температуры замерзания раствора определяли по температуре плавления смеси [3].

В табл. 1 представлены величины понижения температур замерзания бензольных растворов сложных эфиров.

Таблица 1

Понижение температуры замерзания бензойных растворов сложных эфиров

. Соединение	Количество г/мол. вещества на 1000 г бензола						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5		
Ацетоуксусный эфир	0,504	1,005	1,482	1,970	2,450		
Бензилацетат	0,511	1,016	1,517	2,015	2,513		
Этиловый эфир валериановой кислоты	0,515	1,025	1,520	2,030	2,515		
Бутиловый эфир муравьиной кислоты	0,515	1,026	1,530	2,030	2,530		
Метиловый эфир бензойной кислоты	0,502	1,012	1,512	2,000	2,535		
НАмилый эфир уксусной кислоты	.0,515	1,026	1,535	2,065	2,555		
Этиловый эфир масляной кислоты	0,515	1,025	1,530	2,050	2,557		
Этиловый эфир бензойной кислоты	0,515	1,026	1,535	2,065	2,557		
Этилацетат	0,515	1,026	1,535	2,065	2,565		
Изоамиловый эфир бензойной кислоты	0,515	1,026	1,535	2,065	2,565		

Из изученных нами эфиров ацетоуксусный эфир является наиболее ассоциированным, так как вызывает меньшую депрессию Θ . Менее

Таблица 2

Пониж	кение темп	ературы з	замерзани	я систем (жение температуры замерзания систем сложных эфиров с фенолом	фировс	фенолом		,	!	-
1			Сод	ержание э	Содержание эфира в смеси 2-х веществ (мол. 0/0)	еси 2-х в	еществ (д	(0/0 .vo)			
Дифе—понад	0	10	20	30	40	50	09	70	80	. 06	100
Метилбензоат	1,295	1,387	1,470	1,555	1,645	1,775	1,917	2,070	2,225	2,380	2,535
Изоамиловый эфир бензойной кислоты	1,295	1,327	1,392	1,495	1,626	1,768	1,928	2,087	2,246	2,407	2,565
Этилбензоат	1,295	1,373	1,435	1,510	1,609	1,740	1,888	2,045	2,212	2,373	2,557
Бензилацетат	1,295	1,341	1,397	1,467	1,567	1,694	1,850	2,009	2,179	2,340	2,513
Этилацетат	1,295	1,373	1,459	1,540	2,634	1,768	1,942	2,099	2,257	2,412	2,565
н-Амиловый эфир уксусной кислоты	1,295	1,347	1,416	1,487	1.584	1,732	1,888	2,055	2,222	2,387	2,555
Ацетоуксусный эфир	1,295	1,337	1,356	1,423	1,530	1,653	1,801	1,963	2,125	2,288	2,450
Этиловый эфир валериановой кислоты	1,295	1,355	1,408	1,462	1,553	1,697	1,865	2,029	2,186	2,356	2,515
Этиловый эфир масляной кислоты	1,295	1,368	1,434	1,480	1,562	1,694	1,854	2,030	2,204	2,383	2,557
Бутиловый эфир муравьиной кислоты.	1,295	1,295	1,290	1,329	1,457	1,622	1,805	1,890	2,170	2,355	2,570

ассоциированными являются этилбензоат, этилацетат и изоамиловый эфир бензойной кислоты, показавшие наибольшую Θ .

Из табл. 2, в которой даны понижения температур замерзания смесей фенола с эфирами, видно, что величина депрессии Θ зависит ог природы радикала эфира. Эфиры с алифатическими радикалами дают меньшую Θ , чем эфиры с ароматическими радикалами.

Во всех изученных нами системах наблюдается положительное отклонение температуры замерзания от аддитивности (рис. 1), а максимум отклонения приходится на состав 1:2 (2 молекулы фенола).

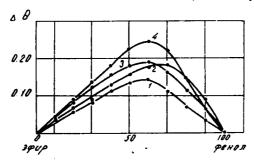


Рис. 1. Диаграмма состав — отклонение температуры замерзания, вызываемого реакцией для систем фенол-эфир: 1 — метиловый эфир бензойной кислоты, 2 — изоамиловый эфир бензойной кислоты, 3 — этиловый эфир бензойной кислоты. 4 — этиловый эфир валериановой кислоты.

Энергия взаимодействия эфиров с фенолом изменяется в направлении изменения выходов химических реакций (рис. 2, 3 и табл. 3) и

Таблица 3 Энергия взаимодействия и выход реакции сложных эфиров с фенолом

Фенолэфир	Макси- мальное отклоне- ние на днаграм- ме	Вы- ход "70	K _{He ctr.} · 105	рК _{нест}	Энергия взанмо- дейст., ккал/ моль	Состав
Изоамиловый эфир бензойной кислоты	0,180	6,95	2,747	4,56	5,829	1:2
Метилбензоат	0,140	5,46	4,267	4,37	5,573	1:2
Этилбензоат ,	0,187	7,211	2,513	4,60	5,866	1:2
Бензилацетат . ,	0,213	8,29	1,889	4,72	6,029	1:2
Этилацетат	0,173	6,67	3,291	4,48	5,718	1:2
н-Амиловый эфир уксусной кислоты	0,212	8,17	2,018	2,69	5,989	1:2
Этилвалериат	0,242	9,35	1,545	4,81	6,145	1:2
Ацетоуксусный эфир	0,226	8,90	1,580	4,80	6,074	1:2
Этиловый эфир масляной кислоты	0,268	9,63	1,443	4,84	6,177	1:2
Этиловый эфир муравьиной кислоты	0,339	13,10	0,740	5,13	6,680	1 :2

может быть представлена в виде ряда: бутиловый эфир муравьиной кислоты > этиловый эфир масляной кислоты > этиловый эфир валефиановой кислоты > ацетоуксусный эфир > бензилацетат > амиловый

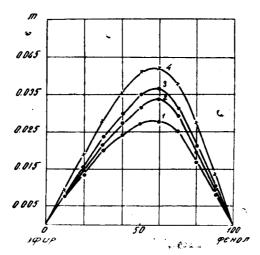


Рис. 2. Днаграмма выход $(m_{AB}\ _2)$ — состав при взаимодействии фенола с эфирами: I — метилбензоат, 2 — изоамиловый эфир бензойной кислоты, 3 — этилбензоат, 4 — бензилацетат.

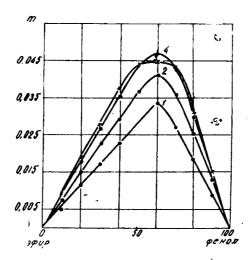


Рис. 3. Днаграмма выход (т ва 2)— состав при взаимодействии фенола с эфирами: 1— этилацетат, 2— амиловый эфир уксусной кислоты, 3— ацетоуксусный эфир, 4— этиловый эфир валериановой кислоты.

эфир > уксусной кислоты > этил бензоат > изоамиловый эфир бензойной кислоты > метилбензоат.

С точки зрения природы радикала эфиров такая закономерность соответствует теоретическим представлениям.

Действительно, в сложных эфирах с алифатическими радикалами электронная плотность на кислороде карбонильной группы будет боль-

шей по сравнению с таковой в эфирах с ароматическими радикалами, поэтому и энергия водородной связи в общем случае будет больше в алифатических эфирах с фенолом. Некоторое несоответствие ряда величин энергии взаимодействия эфиров и электроотрицательности их карбонильного кислорода (бензилацстат и этиловый эфир масляной кислоты показали большую энергию взаимодействия, чем соответственно этилацетат и этиловый эфир валериановой кислоты) можно объяснить следующими образом.

Возможно, что истинная величина энергии взаимодействия этилацетата выше таковой для бензилацетата. Но тогда образующийся комплекс

CH₃COOC₂H₅ · C₆H₅OH

является более полярным, чем C_6H_5 — $CH_2COOC_2H_5$, следовательно, более диссоциирован на ионы, что приводит к увеличению концептрации частиц, т. е. к снижению величины отклонения от аддитивности, а отсюда и к снижению вычисленной из него энергии взаимодействия. Это, по-видимому, подтверждается совпадением порядка изменения энергии взаимодействия этилацетата, этилбензоата и бензилацетата с фенолом из наших данных и констант ионизации карбоновых кислог и фенолов в указанных растворителях из работ В. И. Дуловой [4].

Энергия взаимодействия изученных нами эфиров с фенолом хотя и имеет закономерность изменения с изменением природы радикалов, но

изменяется в довольно малом интервале значений.

Возможно близость значения энергии взаимодействия является причиной малой разницы в дифференцирующем действии сложных эфиров на силу карбоновых кислот и фенолов.

- 1. Р. М. Куликова, Г. И. Железняк. Этот же сборник, стр. 137. 2. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак, Н. Левченкова. Труды Н. И. химии ХГУ, 7, 123, 135 (1950).
 - 3. Т. Н. Сумарокова, Г. И. Арсенов. ЖФХ, 32, 1153 (1958). 4. В. И. Дулова, Л. П. Ивлева. ДАН Уз. ССР, № 12 (1960).

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

Р. М. КУЛИКОВА и И. ЖЕЛЕЗНЯК

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С ФЕНОЛОМ

В работах [1—6] установлено, что сложные и простые эфиры являются дифференцирующими растворителями для карбоновых кислот и фенолов, причем величина этого дифференцирующего действия зависит от состава и строения радикалов, входящих в эфир.

Н. А. Измайлов объясняет дифференцирующее действие эфиров на силу карбоновых кислог и фенолов образованием химических соедине-

ний различного состава.

В. И. Дулова [6, 7], изучая силу карбоновых кислот и фенолов в простых и сложных эфирах индикаторным методом, приходит к выводу, что причиной дифференцирующего действия эфиров на кислоты является различная сольватирующая способность эфиров, что, в свою очередь, обусловлено различной природой их радикалов. В. И. Дулова высказала также предположение, что на дифференциацию кислот оказывает влияние различие в энергиях взаимодействия молекул кислот с молекулами эфиров, имеющих разные радикалы.

В данной работе криоскопическим методом в бензоле исследовано взаимодействие фенола с некоторыми простыми эфирами: с бензиловым, диизоамиловым, диэтиловым, бензилэтиловым и дибутиловым

эфирами.

Все исходные вещества и растворитель подвергались тщательной очистке и храпились в запаянных ампулах. Понижение температуры замерзания раствора Θ определялось по температуре плавления [8] смеси с помощью термометра Бэкмана с точностью + 0,003°C. Оценку отклонения от аддитивности проводили по [9], т. е. по зависимости отклонений, вызванных реакцией от состава на диаграмме состав — свойство. Растворы готовились весовым методом 0,5 мол. концентрации.

В табл. 1 представлены понижения температуры замерзания эфиров в бензольном растворе. Как видно, почти все изученные эфиры дают одинаковые понижения температуры замерзания во всем интервале изменения концентраций. По-видимому, это связано с малой ассоциа-

иней этих эфиров ввиду сложности их радикалов.

Несколько выше температура замерзания дибутилового эфира. Вероятно, отсутствие разветвления в цепи и значительная ее длина способствуют некоторой ассоциации этого эфира и приводят к меньшему понижению температуры замерзания раствора.

Фенол дает наименьшее понижение температуры замерзания, вследствие значительной ассоциации его в бензоле за счет образования водо-

родной связи.

Таблица 1 Понижение температуры бензольных растворов простых эфиров

Соединение	Ко	Количество г/мол. вещества на 1000 г бензола								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5					
Фенол	0,260	0,522	0,778	1,040	1,295					
Дибутиловый эфир	0,505	1,008	1,505	2,010	2,500					
Бензиловый эфир	0,515	1,026	1,535	2,065	2,565					
Бензилэтило- вый эфир	0,515	1,026	1,535	2,065	2,565					
Диизоамиловый эфир	0,515	1,026	1,535	2,065	2,563					
Диэтиловый эфир	0,515	1,026	1,535	2,065	2,565					

В табл. 2 даны величины понижения температуры замерзания Θ смесей эфиров с фенолом в бензольном растворе. С увеличением концентрации менее ассоциированного компонента — эфира Θ возрастает. Замена радикала бензила на радикал этил (в бензиловом эфире) приводит к уменьшению Θ , т. е. к уменьшению числа частиц в системе как за счет взаимодействия эфиров с фенолом, так и за счет большей величины собственной ассоциации.

Таблица 2 Понижение температуры замерзания систем фенола с простыми эфирами

			Содер	жание	эфира	в смес	и 2-х в	вещест	в в мол	1. %	
Фенол-эфир	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Бензиловый эфир	1,295	1,384	1,482	1,586	1,700	1,836	1,975	2,125	2,277	2,481	2,565
Бензилэти- ловый эфир	1,295	1,364	1,436	1508	1,607	1,751	1,913	2,073	2,236	2,402	2,565
Динзоами- ловый эфир	1,295	1,368	1,455	1,553	1,670	1,8 03	1,929	2,095	2,250	2,417	2,563
Диэтиловый эфир	1,295	1,347	1,420	1,1500	1,615	1,743	1,902	2,067	2,237	2,402	2,565
Дибутило- вый эфир	1,295	1,339	1,340	1,467	1,574	1,707	1,855	2,009	2,130	2,335	2,500

В смесях, содержащих эфиры с алифатическими радикалами, Θ ниже такового для ароматических эфиров.

В табл. 3 представлены термодинамические характеристики изученных систем, рассчитанных из криоскопических данных.

Во всех случаях получаются положительные отклонения, свидетельствующие об уменьшении числа частиц в системе благодаря взаимодействию компонентов. По величине отклонения от аддитивности про-

					Ta	блица	3
Энергия	взаимодействия і				для	систем	
	про	стых эфі	кров с фенол	OM			

Фенол-эфир	Вы- ход, %	К _{нест.} - 10 ⁵	РК _{нест.}	Энергия взаимо- действия, в ккал/ моль	Макси- мальное отклоне- ние в си- стемах, °C	Со-
Бензиловый эфир	4,25	7,94	4,16	5,305	0,110	2:1.
Бензилэтиловый эфир	7,81	2,16	4,67	5,942	0,200	2:1
Динзоамиловый эфир	5,41	4,09	4,39	5,632	0,114	2:1
Диэтиловый эфир	7,40	2,29	4,64	5,923	0,192	2:1
Дибутиловый эфир	7,81	2,16	4,67	5,942	0,199	2:1

стые эфиры располагаются в ряд: бензиловый < диизоамиловый <диэтиловый < дибутиловый < бензилэтиловый эфиры.
</p>

Порядок реакционной способности простых эфиров, изученных нами, в общем соответствует природе их радикалов. Известно, что радикал фенил оттягивает электроны от атомов, связанных с ним. В связи с этим электронная плотность на кислороде будет меньше, а следовательно, будет слабее и взаимодействие с протоном фенола.

Более реакционными должны быть эфиры с алифатическими радикалами, так как последние являются электроноотталкивающими и тем в большей степени, чем длинее цепь радикала, повышая электронную плотность на кислороде и усиливая реакционную способность эфира. Однако диизоамиловый эфир менее активен, чем диэтиловый. Очевидно, это связано с пространственными затруднениями, что известно из литературы.

Дибутиловый и бензилэтиловый эфиры имеют одинаковую энергию

взаимодействия с фенолом.

Дибутиловый эфир должен быть активнее бензилового, но, очевидно, здесь также проявляются пространственные затруднения при взаимодействии дибутилового эфира с фенолом.

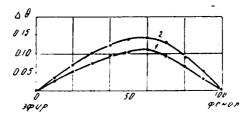


Рис. 1. Днаграмма состав - отклонение температуры замерзания, вызываемого реакцией для системы фенол — эфир. 1 — бензиловый эфир, 2 — диизоамиловый эфир.

На рис. 2 приведены диаграммы состав — выход.

Из сопоставления диаграмм состав — отклонение от аддитивности и состав — выход реакции следует, что в изученных нами системах максимум на диаграммах состав — выход, указывающий на истинный состав образующихся соединений, совпадает с максимумом на днаграммах состав — отклонение (см. рис. 1). Составы образующих соеди-

пений 1:2 (2 молекулы фенола).

В работах В. И. Дуловой [4, 6] установлено, что диэтиловый эфир оказывает заметное дифференцирующее действие на силу карбоновых кислот и фенолов, бензиловый же эфир этой способностью в заметной

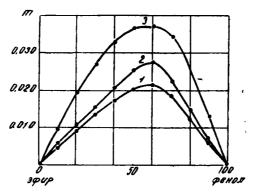


Рис. 2. Диаграмма выход (m $_{AB}$ 2) — состав при взанмодействии фенола с эфира-1 — бензиловый, 2 — диизоамиловый, 3 — диэтиловый.

степени не обладает. В нашей работе бензиловый эфир взаимодействует с фенолом с меньшей энергией, чем диэтиловый эфир. Поэтому энергия взаимодействия, по-видимому, имеет значение в диффренцирующем действии простых эфиров на силу карбоновых кислот и фенолов.

Выволы

- 1. Исследовано криоскопическим методом в бензоле 5 систем фенола с простыми эфирами (бензиловый, динзоамиловый, диэтиловый, дибутиловый, бензилэтиловый эфиры).
 - 2. Во всех исследованных системах образуются соединения соста-

ва 1:2 (2 молекулы фенола).

3. Рассчитана энергия взаимодействия в системах.

- 1. Н. А. Измайлов. ЖФХ. 24, 321 (1950).
 2. В. И. Дулова. Труды САГУ. 31 (1957), Труды САГУ. 69 (1958).
 3. В. И. Дулова, Н. Г. Мурыгина. ДАН УЗССР. 7, 31 (1960).
 4. В. И. Дулова, Т. А. Масленцова. ДАН УЗССР. 10, 39 (1959).
 5. В. И. Дулова, Д. Р. Галиева. ДАН УЗССР, 9, 42 (1960).
 6. В. И. Дулова, Т. А. Масленцова. ДАН УЗССР. 2, 27 (1960).
 7. В. И. Дулова, Т. А. Масленцова. ДАН УЗССР. 2, 27 (1960).
 8. Т. Н. Сумарокова, Г. И. Арсенов. ЖФХ. 32, 1153 (1958), М. И. Бакеев. Изв. АН КазССР. Серия химическая, в. 2, 20, (1961).
 9. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак, Н. Левченкова. Труды НИИ химии ХГУ. 7. 123. 135 (1950). ХГУ, 7, 123, 135 (1950).
 - 10. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. Труды НИИ химии ХГУ, 7, 153 (1950).

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

В. А. КАЛЕЕВА, В. Н. КУМОК, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ С АЦЕТАТ-, ЛАКТАТ- И МАЛЕИНАТ-ИОНАМИ

Скандий образует многочисленные «электростатические» комплексные ионы, устойчивость которых выше устойчивости соответствующих комплексов иттрия и р. з. э. из-за малого раднуса иона Sc^3+ . Нами было показано [1], что величины $lg\ \beta_1=lg\ \frac{[MA]}{[M][A]}$ для Sc^{3+} ($lg\beta_{Sc}$) и для La^3+ ($lg\beta_{La}$) связаны корреляционным соотношением.

$$\lg \beta_{Sc} = 1,440 \lg \beta_{La} + 1,136. \tag{1}$$

Однако из-за немногочисленности литературных данных для Sc (прямая проведена по восьми точкам) коэффициенты корреляции мало надежны. Настоящая работа, как и предыдущие [2, 3], имеет целью увеличение числа данных о комплексах скандия состава 1:1.

Изучение комплексообразования скандия методом Бьеррума [4] осложнено далеко идущим гидролизом Sc^{3+} в водных растворах. Равновесия

$$Sc^{3+} + H_2O \stackrel{\Rightarrow}{\rightleftharpoons} ScOH^{2+} + H^+;$$

 $2Sc^{3+} + 2H_2O \stackrel{\Rightarrow}{\rightleftharpoons} Sc_2 (OH)_2^{4+} + 2H^+;$

изучены [5] при ионной силе 0,1 (NaClO₄). Соответствующие им константы гидролиза

К_h =
$$\frac{[ScOH][H]}{[Sc]} = 10^{-4.74};$$
 $\beta_{22} = \frac{[Sc_2(OH)_2][H]^2}{[Sc]^2} = 10^{-5.67}.$

Учет этих равновесий наряду с учетом всех ступенчатых равновесий комплексообразования оказывается затруднительным; ввиду этого мы избрали такие условия работы, когда образуется практически только комплекс MA.

Тогда уравнения материального баланса прнобретают вид:

$$C_M = [M] + [MOH] + 2[M_2(OH)_2] + [MA];$$
 (2)

$$C_A = [A]f + [MA]; \tag{3}$$

$$C_H = [H] + [A] f_1 - [MOH] - 2 [M_2 (OH)_2].$$
 (4)

В уравнениях (3) и (4) $f=1+\beta_{1A}\,[H]+\beta_{2A}\,[H]^2;$ $f_1=\beta_{1A}\,[H]+2\beta_{2A}\,[H]^2,$ если $\beta_{1A}=\frac{[HA]}{[H][A]},$ а $\beta_{2A}\frac{[H_2A]}{[H]^2[A]}$ ($\beta_{2A}=0$ для одноосновных кислот). Если обозначить $K_h/[H]=m,$ а $\beta_{22}/[H]^2=n$ и ($C_M=1$

— C_A) + C_H - [H] = k, система разрешается относительно [A] следующим образом:

 $[M] = k + [A](f - f_1);$ (5)

$$2n (f - f_1)^2 [A]^2 + [A] \{4nk (f - f_1) + m (f - f_1) - f_1\} + + 2nk^2 + mk + (C_H - H) = 0.$$
(6)

Найденное отсюда значение [A] позволяет вычислить $[MA] = C_A -$ — [A] f и β_1 .

Экспериментальная часть

Стандартный раствор Sc3 + был приготовлен растворением переосажденной гидроокиси Sc3+, полученной из нитрата скандия «ч. д. а.», в избытке HClO₄. Концентрацию Sc в нем определяли весовым методом (гидроокись прокаливали до Sc₂O₃), кислотность — потенциометрическим титрованием щелочью в присутствии К2С2О4. Уксусную кислоту марки «х. ч.» использовали без дополнительной очистки; молочную трижды перегоняли под вакуумом; малеиновую очищали перекристаллизацией. Готовили 0,01—0,02 M растворы кислот с добавкой NaClO4, создающей ионную силу $\mu = 0,1$. Концентрацию кислоты и константы её диссоциации устанавливали потенциометрическим титрованием щелочью; той же щелочью титровали смесь растворов кислоты и Sc3имеющую $\mu = 0,1$.

Раствор щелочи (0,1064 М NaOH) был приготовлен из насыщенного раствора NaOH и хранился в парафинированной склянке с за-

Измерение рН проводили на рН-метре ЛП-58 стеклянным электродом. Вынесенный каломельный полуэлемент, заполненный 0,1 M NaCl, был соединен с титруемым раствором сифоном с ј-образными концами, заполненным 0,1 M NaClO₄. Настройку pH-метра проводили в шкале p[H] = -lg[H] по раствору, 0,002 M по HNO₃ и 0,098 M по NaClO₄; поправки на диффузионный потенциал вносили по уравнению Дюрссна [6]:

 $\Delta \text{pH} = \frac{440}{59.16} [\text{H}] - 0.015.$

Все растворы готовили на бидистиллате. Титрование вели в стакане с термостатируемым кожухом при 25°C. Во время титрования раствор щелочи не соприкасался с воздухом; титруемый раствор перемешивали пропусканием воздуха, освобожденного от СО2. Для каждой точки кри-

вой титрования рассчитывали $c_A = \frac{c_A^0 v^0}{v^0 + v_m}; \quad c_M = \frac{c_M^0 v^0}{v^0 + v_m}; \quad c_H = \frac{c_H^0 v^0 - c_m^0 v_m}{v^0 + v_m}$ и полученные данные

вводили в расчет β_1 .

Использованные значения констант диссоциации кислот уксусной $\lg \beta_{1A}=4,60$; для молочной $\lg \beta_{1A}=3,66$; для малеиновой $\lg \beta_{1A}=5,75$; $\lg \beta_{2A}=7,65$) удовлетворительно совпадают со значениями, пересчитываемыми по уравнению Дэвиса [7] с $\mu=0$.

При расчете в уравнение (6) вносили следующие упрощения: для малеиновой и молочной кислот полагали n=0, то есть пренебрегали двуядерным гидролизом. Для малеиновой кислоты использованы точки с p[H]2,48; при этом максимальное значение $[M_2(OH)_2]$ оказывается равным $8 \cdot 10^{-6}$ М ([M] = 6,36 $\cdot 10^{-3}$ М); для молочной кислоты использованы точки с p[H] \ll 2,59; при этом [M₂(OH)₂] \ll 6 $\cdot 10^{-7}$ М ([M] = 1,37 $\cdot 10^{-3}$ М). Тогда

$$[A] = \frac{mk + c_{H} - [H]}{f_{1} - m(f - f_{1})}$$
 (7)

В случае уксусной кислоты использованы значения p[H] от 2,68 до 3,17, при этом $[M] \gg 6,23\cdot 10^{-3}$, и $[M_2(OH)_2] \gg 1,8\cdot 10^{-4}$, то есть, за счет двуядерного гидролиза выделяется 3,6 · 10 ⁻⁴ М или менее ионов H^+ , что сравнимо с общей концентрацией их в растворе. Поэтому упрощение уравнения (6) было достигнуто за счет того, что $f-f_1=1$, а также за счет пренебрежения членом с $[A]^2$, который составляет менее 1% остальных членов. При этом

[A] =
$$\frac{2nk^2 + mk + (CH - [H])}{f_1 - m - 4nk}$$
 (8)

Отсутствие заметных количеств комплексов MA_2 обеспечивалось тем, что отношение $C_A:C_{\mathfrak{M}}$ не превышало 1,18. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1 Определение констант устойчивости комплексов $Sc^2 + c A^{n-}$ состава 1:1

 $(t=25^{\circ}\text{C};\; \mu=0,1;\; c_{m}=0,10638\;\;\text{M};\; c_{\text{M}}^{\circ}\, v^{\circ}=0,1829\;\;\text{мг}$ -моль; $v^{\circ}=22,5\;\;\text{мл};\;$ надежность $\alpha=95\%$)

	Ацетат - ион				Лактат-ион			Маленпат-ион		
$c_H^{\circ} v^{\circ} = 0,1952$ мг-экв., $c_A^{\circ} v^{\circ} = 0,09627$ мг-моль			$c_{H}^{\circ} = 0,2078$ мг экв., $c_{A}^{\circ} = 0,1088$ мг-моль			$c_{H}^{\circ}v^{\circ}=0.2741$.wz9k8., $c_{A}^{\circ}v^{\circ}=$ = 0.08756 .wzwo.16				
N	v_{iii}	p [H]	lg β _t	v _m	p [H]	lg β ₁	v _щ	p [H]	lg β ₁	
1	0,60	2,68	3,16	0,12	2,22	3,57	1,00	2,40	5,30	
2	0,66	2,74	3,00	0,18	2,25	3,51	1,04	2,40	5,40	
3	0,72	2,79	3,03	0,24	2,27	3,50	1,08	2,43	5,31	
4	0,78	2,82	3,16	0,30	2,30	3,44	1,12	2,44	5,34	
5	0,84	2,87	3,18	0,36	2,31	3,50	1,16	2,45	5,37	
6	0,90	2,90	3,29	0,42	2,32	3,57	1,20	2,48	5,32	
7	0,96	2,98	3,20	0,48	2,34	3,57				
8	1,02	3,02	3,26	0,54	2,36	3,60			ĺ	
9	1,08	3,12	3,10	0,60	2,38	3,62				
10	1,14	3,17	3,12							
	$1g \beta_1 = 3, 16 \pm 9,07$			1gβ ₁ =	= 3,55 <u>-</u>	± 0,07	lgβ _i	= 5,34	<u>+</u> 0,04	

Обсуждение результатов

В табл. 2 сведены литературные и полученные нами данные об устойчивости комплексных ионов скандия и лантапа состава 1:1. Они подтверждают предположение о наличии линейной корреляции между $\lg g_{Sc}$ и $\lg g_{La}$. Коэффициенты уравнения

$$\lg \beta_{sc} = a \lg \beta_{La} + b$$
,

рассчитанные по этим данным методом наименьших квадратов, равны: $a=1,483\pm0,025;\ b=0,632\pm0,160$ (доверительные интервалы рассчитаны для надежности 95%); стандартное отклонение от наилучшей прямой s=0,71.

Таблица 2

Данные по устойчивости комплексных соединений лантана и скандия, использованные в расчетах

№ №	Лиганд	t°C	μ	lg β _{La}	Лите- рату- ра	lg β _{Sc}	Лите- р а ту- ра
1	Роданид	20	0,6	-0,31	1*	0,20	1*
2	1 1	22 - 25	0,5	-0,24	1*	1,07	1*
3	Нитрат	20—25	2,0	0,25	8	0,55	9
4	Ацетат 2	20 – 25	0,1	2,02	10	3,16	180 Hz 180
5	Лактат	25	0,1	2,60**	11	3,55	444
6	Малеинат	25	0,1	3,41**	12	5,34	***
7	Фторид	25	0,1	2,68	1*	6,18	1*
8	Ацетилацетонат	30	0,0	5,10	1*	8,00	1*
9	Гидроксил 2	20 – 25	0,1	5,60	1*	9,26	1*
10	Оксалат2	2025	0,2	5,55	1*	8,03	1*
11	Цитрат 2	20 - 25	0,1	6,95	13	11,73**	3
12	Анион НХ ^{5 -} кси- ленолового оран- жевого	20	0,2	11,65	1*	18,82	1*
13	Этилендиаминтет- раацетат	20	0,1	15,50	1*	23,10	1*

*) Ссылки на первоисточник приведены в [1].

**) Приведено к необходимой ионной силе по уравнению Дэвиса.

***) Настоящая работа.

Полученные значения a и b статистически совпадают со значениями $1,440 \pm 0,049$ и $1,136 \pm 0,377$, приведенными в работе [1]. Доверительный интервал для a накрывает «теоретическое значение» a = 1,459.

Значение $\lg \beta_{2a}$ для лактат-иона оценено пересчетом данных [11] с церия на лантан по данным работы [14], и с ионной силы 0,5 на $\mu = 0,1$ по Дэвису, поскольку данные [15] для необходимых нам условий оказались нам недоступными.

Выводы

- 1. Методом рН-потенциометрического титрования найдены константы образования комплексов скандия с лактат-, ацетат- и малеинат-ионами при 25°C и $\mu = 0.1$ (NaClO₄).
- 2. Уточнены параметры корреляционного соотношения между $\lg \beta_{Sc}$ и $\lg \beta_{La}$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. В. Кумок, В. В. Серебренников. Ж. неорган. химин. **10**, 2019 (1965).
- 2. В. Н. Кумок, В. В. Серебренников. Ж. неорган. химии. В печати. 3. В. Н. Кумок, Н. А. Скорик, В. В. Серебренников. «Вопросы химни», Этот же сборник, стр. 129.
- 4. Я. Бьеррум. «Образование амминов металлов в водном растворе», Изд-во ин. лит., М., 1961.

- 5. M. Kilpatrick, L. Pokras. J. Electrochem. Soc., 100, 85 (1953).
 6. D. Dyrssen. Svensk. Kem. Tidsk. 64, 213 (1962).
 7. C. V. Davies. «Ion association», London, Butterworths Scient. Publ., 1962.
- 8. Н. П. Прохорова, Н. Е. Брежнева. Ж. неорган. химии, 7, 1846 (1962).

- 9. А. П. Самоделов. «Радиохимия», 6, 568 (1964). 10. R. S. Kolat, J. E. Powell, Inorgan. Chem., 1, 293 (1962). 11. Г. Б. Маслова, П. П. Назарова, К. В. Чмутов. Ж. неорган. химии, 5,
- 356, (1960).
 12. Ј. М. Реасоск, Ј. С. James. J. Chem. Soc., 1951, 2233.
 13. Н. А. Скорик, В. Н. Кумок, Э. И. Перов, К. П. Августан, В. В. Серебренников. Ж. неорган. химии, 10, 653 (1965).
 14. В. Н. Кумок, В. В. Серебренников. Ж. неогран. химии. 10, 2011
- 15. J. E. Powell, R. H. Karraker, R. S. Kolat, J. L. Farrell. U. S. At. Energy Comm. IS 621 (1963), cm. C. A. 61, № 13 (1964), 15404 c.

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

М. М. БЕЛЬКОВА, Л. А. АЛЕКСЕЕНКО, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О ТЕРМОЛИЗЕ БЕЗВОДНЫХ ПЕРХЛОРАТОВ АЛЮМИНИЯ, СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНА

Перхлораты алюминия, скандия, иттрия, лантана выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов. Сведения по получению безводных перхлоратов этих элементов, исключая перхлорат лантана, отсутствуют. Получение безводного перхлората лантана путем длительного выдерживания кристаллогидрата в вакуум-сушильном шкафу над P_2O_5 и остаточном давлении 10-15 мм рт. ст. описано в работах [1, 2].

По получению безводных перхлоратов других элементов имеются указания относительно перхлората магния $Mg(ClO_4)_2$, который получен путем нагревания до $140-150^\circ$ при атмосферном давлении и затем при $170-200^\circ$ под вакуумом [3, 4]. Есть указания также о получении

перхлоратов кальция и бария [5-7].

Термическое разложение безводных перхлоратов алюминия, скандия, иттрия, лантана не изучено. В настоящей работе описаны возможность и условия термического обезвоживания этих солей и рассмотрены процессы термического разложения безводных солей с характеристикой твердых продуктов их разложения.

Экспериментальная часть

Обезвоживание перхлоратов алюминия, скандия, иттрия и лантана

Перхлорат алюминия был получен взаимодействием химически чистой гидроокиси с 57%-ной хлорной кислотой. Для получения перхлората скандия и иттрия брали их окислы, перхлорат лантана получали из карбоната лантана. Все исходные вещества были 98—99,8%-ной чистоты. Очистка полученных кристаллогидратов велась с помощью двухтрехкратной перекристаллизации из горячих водных растворов [8].

Кристаллогидраты перхлоратов алюминия, скандия, иттрия и лантана помещались тонким слоем в бюксы и выдерживались при заданной температуре продолжительное время в вакуум-сушильном шкафу над P_2O_5 и остаточном давлении 10-15 мм рт. ст. до достижения постоянного веса. Наблюдения за весовыми изменениями проводили от комнатной температуры до $130-150^{\circ}$ С, причем повышение температуры допускалось только при отсутствии изменений в весе в течение четырех часов. Устойчивому состоянию безводных перхлоратов при последовательном выдерживании в вакууме соответствует для перхлоратов лантана 110° , иттрия — 110° , скандия — 130° , алюминия — 150° С.

Полученные перхлораты анализировали на содержание катиона по [9], перхлорат-иона по [10], хлор-иона по [11] и воды. Результаты анализа

приведены в табл. 1. Полученные безводные перхлораты имели состав: $Al(ClO_4)_3$, $Sc(ClO_4)_3$, $Y(ClO_4)_3$, $La(ClO_4)_3$. По внешнему виду это белые порошки, сильно гигроскопичные. Они сохранялись в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Таблица 1 Результаты анализа безводных перхлоратов алюминия, скандия, иттрия и лантана

Катион	Содержание катиона, вес. %		Содержание	С1О4, вес. %	Содержа- ние воды,	Состав соединения
	рассч.	найд.	рассч.	найд.	вес. %	соединения
Al	8,28	8,25	91,75	91,68	0,0440	Al(ClO ₄) ₃
Sc	13,09	12,98	86,90	86,82	0,0220	Sc(ClO ₄) ₃
Y	22,95	22,93	77,04	76,89	0,0140	Y(ClO ₄) ₃
La	31,71	31,76	68,29	68,20	0,0560	La(ClO ₄) ₃).

Термическое разложение перхлоратов алюминия, скандия, иттрия и лантана

Методика. Для изучения термического разложения были применены термографический и термогравиметрический методы. Термограммы были сняты на ФПК-55 с платино-платинородиевой термопарой, при скорости нагрева 3,5 град./мин. Термогравиграммы снимали при том же темпе нагрева с помощью спиральных кварцевых весов чувствительностью 2.10^{-4} г/см.

Полученные термографические и термогравиметрические кривые приведены на рис. 1-4.

Дифференциально-термический анализ перхлората алюминия $Al(ClO_4)_3$. На дифференциальной кривой (рис. 1, кри-

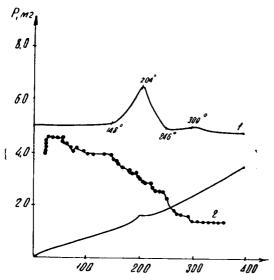


Рис. 1. Кривые нагревания безводного перхлората алюминия Al (ClO₄)₃: кривая 1 — термограмма; кривая 2 — термогравиграмма.

вая 1) нагревания имеется максимума. Первый два экзотермический эффект при 148—204°C соответствует плавлению перхлората и разложению перхлоратиона, второй небольшой эффект при 246-300°C отвечает полному разложению соли с образованием в твердом остатке окиси алюмии выделением газообния разных продуктов.

На термогравиметрической кривой убыли веса в координатах вес — температура (рис. 1, кривая 2) 50-60°C наблюдается до увеличение веса перхлората за счет поглощения образцом влаги из воздуха. Далее следует спад кривой, который отвечает потере

поглощенной воды при 100°С, о чем свидетельствует горизонтальная площадка на термогравиметрической кривой при 100—148°С, соответствующая безводному перхлорату алюминия. Разложение безводного

перхлората алюминия наступает при 148°C, о чем свидетельствует убыль веса на кривой нагревания (рис. 1, кривая 2). Процесс разложения заканчивается при 300°C.

Дифференциально-термический анализ перхлората скандия $Sc(ClO_4)_3$. Кривая нагревания безводного перхлората скандия (рис. 2, кривая 1) имеет также два экзотермических эффекта,

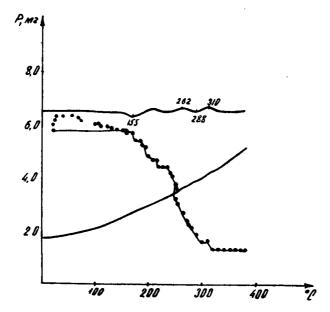


Рис. 2. Кривые нагревания безводного перхлората скандия $Sc\ (CIO_4)_3$: кривая $I\ (сплошная)$ — термограмма; кривая $2\ (c\ точками)$ — термогравиграмма.

соответствующих разложению собственно перхлората и образованию окиси скандия в качестве конечного твердого продукта разложения. Первый экзогермический эффект соответствует 165—262°С и второй — при 288—310°С. Кривая 2 убыли веса с повышением температуры явно имеет те же особенности. При погружении образца в реакционный сосуд и повышении температуры происходит увеличение веса за счет поглощения воды из окружающей среды, дальнейшее поведение аналогично перхлорату алюминия. Разложение безводного перхлората скандия наступает при 165° и заканчивается при 310°С. Тепловые эффекты на дифференциальных кривых выражены слабо.

Дифференциально-гермический анализ перхлорага иттрия Y (ClO₄)₃. На кривой 1, рис. З имеется два экзотермических эффекта, отвечающих разложению безводной соли. Разложение перхлората иттрия наступает при 194°C, о чем свидетельствует максимум на кривой 1 и убыль веса на кривой 2. Первоначальное поведение при нагревании аналогично вышеописанным перхлоратам. Твердым остатком при разложении является оксихлорид состава YOC1. Процесс разложения безводной соли заканчивается при 340°C.

Дифференциально-термический анализ перхлората лантана La(ClO₄)₃. На кривой 4, рис. 4, дифференциальной записи перхлората лантана имеется 2 экзоэффекта в температурных интервалах 286—328° и 340°C, соответствующих разложению безводной соли. Термогравиграмма (рис. 4, кривая 2) аналогична предшествующим и со-

ответствует термограмме, причем убыль веса наблюдается при 280° и заканчивается при 360°C. Твердым остатком является оксихлорид LnOCl.

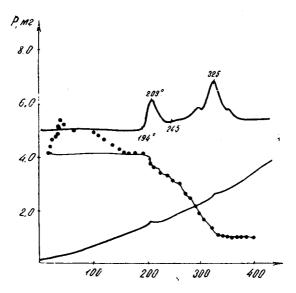


Рис. 3. Кривые нагревання безводного перхлората иттрия Y (ClO₄)₃: кривая *1* (сплошная) — термограмма; кривая *2* (с точками) — термогравиграмма.

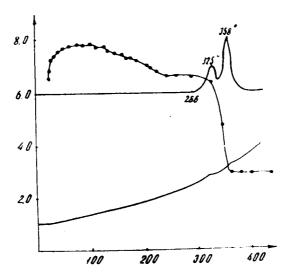


Рис. 4. Кривые нагревания безводного перхлората лантана La (ClO₄)₃: кривая 1 (сплошная) — термограмма; кривая 2 (с точками) — термогравиграмма.

Обсуждение результатов

Наличие двух экзотермичских эффектов на дифференциальных кривых нагревания исследуемых безводных солей возможно объяснить разложением собственно перхлоратов, протекающих, по-видимому, через ряд промежуточных стадий, включающих разрушение перхлорат-иона,

образование окислов или оксихлоридов и выделение газообразных продуктов реакции.

Таблица 2

Сравнительные данные по термической устойчивости безводных перхлоратов алюминия, скандия, иттрия и лантана

Катион	Атомный номер	Ионный радиус в А° по Гольд-шмидту	°C
Al	13	0,57	148
Sc	21	0,83	165
Y	39	1,06	194
La	57	1,22	280
	l	, ,	

Температуры начала собственно разложения перхлоратов установлены по виду термограмм и термогравиграмм, определением оксиа также твердом хлорида в остатке разложения перхлоратов иттрия и лантана.

Из сопоставления температур пачала разложения безводных перхлоратов алюминия, скандия, иттрия и лантана (см. табл. 2) следует, что для однотипных трехзарядных ионов увеличение радиуса от А1 к La вызывает уменьшение

поляризующего действия катионов, а это, в свою очередь, приводит к повышению температур начала разложения перхлората.

Выводы

- 1. Получены безводные перхлораты алюминия, скандия, иттрия и лантана нагреванием кристаллогидратов до 130—150°C при остаточном давлении 10-15 мм рт. ст.
- 2. Определены термографическим и термогравиметрическим методами температуры термического разложения изученных безводных перхлоратов.
- 3. Установлено повышение температур разложения перхлоратов в ряду Al-La, что объясняется уменьшением поляризующего действия катиона при увеличении его радиуса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Р. И. Славкина, Г. Е. Сорокина, В. В. Серебренников. Вопросы химин. Изд. Томского ун-та, 157, 135 (1963).
 2. Р. И. Славкина, Дж. Усубалнев, В. В. Серебренников. Вопросы химии. Изд. Томского ун-та, 157, 304 (1963).
 3. И. П. Алимарин. Заводская лаборатория, 9, 915 (1940).
 4. Л. И. Чудинова. Известия вузов, «Химия и хим. технология», 5, вып. 3, (1962).
 - 5. Willarda, G. Smith. J. Amer. Chem. Soc., 45, 287 (1923).
- 6. G. Smits. Chim. analyt., 18, 6 (1929). 7. А. А. Зиновьев, Л. И. Чудннова. Ж. пеорган. химии, 1, 1722 (1956). 8. М. М. Белькова, Л. Алексеенко. Вопросы химии. Изд. Томского ун-та Этот же сборник, стр. 32.
- 9. Ю. Н. Книпович, Ю. Б. Марочевский. Анализ минерального сырья. Гос. научно-техн. изд-во, Л., 1956, 721, 136.
 10. И. Шумахер. Перхлораты. Гос. научно-техн. изд-во хим. литературы, 1963, 122. 11. Е. В. Алексеевский. Количественный апализ. Госхимиздат, 1953, 247.

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

Э. И. ПЕРОВ, А. Д. ЛАЗАРЕНКО И В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Способность р. з. э. (р. з. э. — редкоземельные элементы) образовывать амальгамы [1, 2] нашла применение в технологии при электрохимических методах получения самария, европия и иттербия. Однако свойства амальгам этих металлов и, в частности, их способность взаимодействовать с водными растворами элекролитов до сих пор были не исследованы.

Между тем можно полагать, что амальгамы р.з.э., как одних из наиболее электроотрицательных металлов, будут неустойчивы в водных растворах, причем механизм и кинетика разложения для амальгам отдельных р. з. м (редкоземельных металлов) могут быть существенно различными.

Согласно современным воззрениям разложение амальгам в водных растворах является электрохимическим процессом, состоящим из сопряженных стадий — ионизации металла амальгамы и разряда ионов гидроксония, причем стадии разряда являются наиболее медленными и определяют скорость всего процесса разложения. Плотность тока разряда зависит от величины перенапряжения водорода на амальгамах.

Рядом авторов [3—6] было показано, что, наряду с электрохимическим процессом, разложение амальгам (щелочных и щелочно-земельных металлов) в щелочной среде протекает путем непосредственного химического взаимодействия растворенного в ртути металла с молекулами воды без разделения катодного и аподного процессов:

$$Me (Hg) + nH2O \rightarrow Men - \frac{1}{2} nH2 + nOH - Hg.$$
 (1)

Экспериментальная часть

Амальгамы р. з. э. готовили из уксуснокислых растворов (исходные окислы содержали не менее 99,8% Me_2O_3) путем фазового обмена с амальгамой натрия. Для этого 100 мл 1,5·10—3 M раствора ацетата с рН 4—4,5 встряхивали в делительной воронке со 100 г 0,2%-ной амальгамой натрия. Ацетаты р. з. э. брали с небольшим избытком для более полного удаления натрия из амальгамы. Полуколичественный анализ мегодом фотометрии пламени показал, что содержание натрия в амальгамах р. з.м. не превышало 0,0005%.

Концентрацию амальгамы натрия устанавливали обычным ацидометричесим титрованием, содержание р.з.э. в амальгамах и растворах при изучении кинетики разложения амальгам — фотометрическим методом с индикатором ксиленовым оранжевым по методике аналогичной [7].

Реакционный сосуд представлял собой стакан из органического стекла с навинчивающейся крышкой, в которой были высверлены отверстия для бюретки с раствором, для ввода и вывода азота и для отбора проб. В предварительно промытый очищенным азотом сосуд вводили амальгаму р. з. м. (площадь зеркала амальгамы 19,50 см²), приливали из бюретки 50 мл 1 М раствора ацетата натрия (рН 6.0) и пропускали азот (отдельно было установлено, что перемешивание не

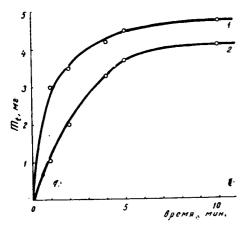


Рис. 1. Выход окисленного металла при разложении амальгам лантана в зависимости от времени:

кривая $I - C_{\text{La(Hg)}} = 0.0045\%$ (вес); кривая $2 - C_{\text{La(Hg)}} = 0.0040\%$.

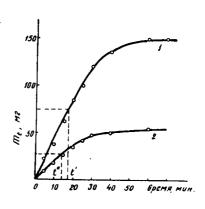


Рис. 2. Выход окисленного металла при разложении амальгам самария в зависимости от времени:

кривая $I = C_{\text{ам}} == 0,157\%$; кривая $2 = C_{\text{ам}} == 0,06\%$.

влияет на кинетику процесса). Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и анализировали на содержание р. з. э. как описано выше.

Экспериментальные результаты по кинетике разложения амальгам р. з. м., полученные описанным способом, представлены на рис. 1--3 в координатах количество окисленного р. з. м. --- время. Такой способ выражения кинетических данных удобен тем, что позволяет определить порядок реакции по времени полупревращения для различных исходных концентраций амальгам [8]. Как видно из табл. 1 и рис. I—3, время полупревращения реакций разложения амальгам р. з. м. в нейтральслабозабуференных растворах практически постоянно для различных исходных концентраций амальгам, что указывает на первый порядок реакций.

Поэтому разложение амальгам р. з. м., в исследованных условиях протекает путем непосредственного химического взаимодействия металла амальгамы с молекулами воды, согласно реакции (1). Кинетическое уравнение в этом случае согласно [5]

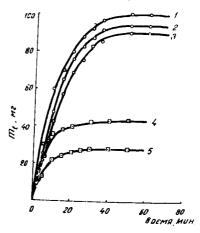


Рис. 3. Выход окисленного металла при разложении амальгам иттербия и европия в зависимости от времени.

кривая $I-C_{\rm Yb(Hg)}=0.105\%$; кривая $2-C_{\rm Yb(Hg)}=0.094\%$; кривая $3-C_{\rm Yb(Hg)}=0.090\%$; кривая $4-C_{\rm Eu(Hg)}=0.04\%$; кривая $5-C_{\rm Eu(Hg)}=0.026\%$

имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = -k' \left[H_2 O \right] C_{aM} = -kC_{aM} \tag{2}$$

или в интегральной форме:

$$\lg \frac{C}{C_0} = -0.4343 \, kt. \tag{3}$$

Поскольку в левой части уравнения (3) стоит отношение концентраций, его можно заменить отношением $\frac{m_0-m_t}{m_0}$, где m_0 — количество,

р. з. м. в исходной амальгаме, m_t — количество окисленного металла к моменту времени t.

Полученные нами результаты, представленные в координатах — $\lg \frac{m_0 - m_t}{m_0} = t$, удовлетворительно ложатся на прямые (см. рис. 4).

Средние значения констант скоростей реакций разложения рассчитанные аналитически, и доверительные интервалы с надежностью (доверительной вероятностью) 95% приведены в табл. 1. Эта же таблица содержит значения периодов полупревращения, найденных экспериментально (по рис. 1—3) и вычисленных по уравнению

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_{\rm cp}}.$$

Так как доверительные интервалы для различных исходных концентраций амальгам одного р. з. м. перекрываются (т. е. ни одна из серий опытов не содержит систематических ошибок), все серии могут быть объединены. Усредненные таким образом значения констант помещены в колонке 4 табл. 1.

Таблица l Константы скорости и периоды полупревращения реакций разложения амальгам р. з. м.

Амаль- гама	Концентра- ция амаль- гамы, вес. %	Константа скороста $k \cdot 10^{\circ}$, $\left(\frac{1}{c M^2 \cdot ce\kappa}\right)$	k _{cp} ·10 ⁵	Период полу- превращения (эксп.), $t_{1/4}$ мин.	Период полупревращения $($ вычисл $)$ $t_{\frac{1}{2}}$ мин.
La(Hg)	0,0045 0,0040	42.9 ± 16.0 32.8 ± 7.0	37,9 <u>+</u> 7,4	0,8 1,9	1,5
Sm(Hg)	0,157 0,060	$3,45 \pm 0,76$ $4,25 \pm 0,94$	3,85±0,77	17,5 15,0	15,4
Eu(Hg)	0,040 0,026	$12,1 \pm 2,4 \\ 11,3 \pm 0,7$	11,7 <u>±</u> 1,2	4,0 4,0	5,0
Yb(Hg)	0,105 0,094 0,090	$6,96\pm0,60$ $6,61\pm0,61$ $6,49\pm0,88$	6,69±0,31	8,0 10,0 11,0	9,1

Обсуждение результатов

Согласно [9] кинетика электрохимического процесса разложения амальтам при постоянных концентрациям $C_{\mathtt{am}}$ и рH раствора должна подчиняться уравнениям (скорость реакции выражена через плотность тока):

 $i=k'C_{\mathrm{am}}^{1/2},$

для разбавленных амальгам щелочных металлов и

$$i = k'' C_{\text{am}}^{1/4}$$

для амальгам щелочноземельных металлов.

В случае электрохимического механизма разложения для амальгам р. з. м. должно быть справедливым уравнение:

$$i = -\frac{dC}{dt} = k'''C_{\text{am}}^{i/a}$$

или в интегральной форме:

$$C_{0(aM)}^{s_{/i}} - C_{t(aM)}^{s_{/i}} = \frac{5}{6} k'''t.$$

Период полупревращения реакции равен

$$t_{1/2} = \frac{6}{5k'''} \left(1 - \frac{1}{2^{b/b}}\right) C_{0(a_{\rm M})}^{b/b}$$

и, следовательно, зависит от исходных концентраций амальгам.

Так как наши экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1-3, удовлетворительно описываются уравнением (рис. 4) и периоды полупревращения не зависят от исходных концентраций амальгам (табл. 1), можно сделать вывод, что разложение амальгам р. з. м. в ацетатном растворе с рН 6 протекает по химическому механизму путем непосредственного взаимодействия атомов металла с молекулами воды. Интересно отметить, что химический механизм разложения для амальгам щелочных металлов начинает преобладать лишь при значениях pH > 10 [9].

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о кинетике разложения амальгам р. з. м., мы нс можем сопоставить полученнь

Рис. 4. Кинетика разложения амальгам р. з. м. в полулогарифмических координатах прямая I — La(Hg); прямая 2 — Eu(Hg); прямая 3 — Yb(Hg); прямая 4 — Sm(Hg).

не можем сопоставить полученные нами результаты с литературными данными. Достоверность вычисленных значений констант скоростей подтверждается следующими фактами.

1. Константы сохраняются постоянными в широком диапазоне концентраций амальгам и доверительные интервалы для средних значений констант не содержат нуля, т. е. константы не являются статистическими нулями. 2. Найденные значения констант по порядку величин хорошо согласуются с данными авторов [9], полученными по другой методике, для амальгам щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 2).

				Таблица 2		
Константы скорости	разложения	амальгам	щелочных,	щелочноземельных		
и редкоземельных металлов						

Металл амаль- гамы	Константа скорости $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \left(\frac{1}{c M^2 \cdot ce\kappa} \right)$	Металл амальгамы	Константа скорости $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \left(\frac{1}{c \varkappa^2 \cdot ce\kappa} \right)$
Na		Sr	1 .10-4
К	$\begin{array}{ccc} 2 & \cdot 10^{-5} \\ 3 & \cdot 10^{-5} \end{array}$	Eu	$\begin{array}{c} 1 & \cdot 10^{-4} \\ 1, 2 \cdot 10^{-4} \end{array}$
Sm	$3,9.10^{-5}$	La	$3.8 \cdot 10^{-4}$
Yb	$6,7 \cdot 10^{-5}$	Ca	$1 \cdot 10^{-3}$
Ba	3,9.10 ⁻⁵ 6,7·10 ⁻⁵ 8 ·10 ⁻⁵	Li	$3 \cdot 10^{-3}$
		Mg	$ 3,8 \cdot 10^{-4} 1 $

Константы скорости для Sm, Eu и Yb (для которых характерно наличие низшей валентности 2+) близки к таковым для щелочноземельных металлов. Это связано с тем, что разложение амальгам Sm, Eu и Yb протекает в соответствии с уравнением:

Me (Hg) +
$$2H_2O \rightarrow Me^{2+} + H_2 + 2OH^- + Hg$$

и подтверждает известную аналогию в физико-химических свойствах между ионами щелочноземельных металлов и двухвалентными ионами Sm, Eu и Yb.

По ряду р. з. э. константы разложения амальгам изменяются следующим образом. В ряду La, Pr, Nd скорость разложения амальгам возрастает, в связи с чем нам даже не удалось получить амальгам Pr и Nd (по принятой нами методике) вследствие их полного разложения в делительной воронке. Константа скорости для лантана (и, очевидно, для Pr и Nd) в 3—10 раз больше соответствующих констант для Sm, Eu и Yb. Это различие в кинетике окисления является одной из причин преимущественного восстановления Sm, Eu и Yb на ртутном или амальгамном катодах и может быть использовано в технологии для отделения Sm и Eu от других р. з. м. цериевой подгруппы путем разложения в водных растворах их смешанных амальгам.

Для элементов, имеющих двухвалентные состояния, значения констант возрастают по ряду Sm, Yb, Eu. Поскольку элементарный механизм окисления амальгам этих металлов неизвестен, нельзя дать строгого объяснения этой закономерности. Заметим только, что в этой же последовательности возрастают устойчивость двухвалентных ионов в водных растворах и доля двухвалентных ионов в металлических системах.

Выводы

- 1. Исследованы кинетика и механизм разложения амальгам La, Sm, Eu, Yb в слабокислых (pH 6) растворах ацетата натрия.
- 2. Показано, что разложение амальгам р. з. м. протекает по химическому механизму путем непосредственного взаимодействия атомов растворенного в ртути металла с молекулами воды.

3. Константы скорости разложения для амальгам La, Sm, Eu, Yb равны $(37,9\pm7,4).10^{-5}$; $(3,85\pm0,77).10^{-5}$; $(11,7\pm1,2).10^{-5}$ и $(6,49\pm0,77).10^{-5}$ ± 0.31). 10^{-5} соответственно.

4. Различие в кинетике разложения амальгам La, Pr, Nd, с одной стороны, и Sm или Eu — с другой может быть положено в основу их разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Biltz, F. Mayer, Z. anorg. Chem., 175, 23 (1928).

2. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов, Томск, 1959, т. I, стр. 128.

3. I. Brönsted, N. Kane, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3624 (1931). 4. I. O'M Bockris, R. Watson, J. Chem. Phys., **49**, 70 (1952). 5. В. Н. Коршунов, З. А. Иофа. ДАН СССР, **141**, 143, 1961. 6. А. Н. Фрумкии, В. Н. Коршунов, З. А. Иофа. ДАН СССР, **141**, 413,

7. Л. С. Сердюк, В. С. Смирная. Сб. «Редкоземельные элементы», изд. АН СССР, 1964, стр. 236.
8. С. Бенсон. Основы химической кинетики, М., 1964, стр. 75
9. В. Н. Коршунов, Автореферат диссертации, М., 1962.

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

Р. А. ЧУПАХИНА, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НИКОТИНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Никотинаты лантана, празеодима, неодима, самария были получены еще в 1944 г. [1], однако какие-либо данные об их свойствах в литературе отсутствуют. Указанные никотинаты были получены с целью исследования их действия на кровь. Испытание показало, что никотинаты неодима и самария по сравнению с ацетатами лантана, празеодима, неодима являются лучшими ингибиторами при коагуляции крови. Эти соли нетоксичны, не действуют на сердце и кровообращение.

Наши исследования в этом направлении подтвердили антикоагулирующее действие никотинатов р. з. элементов. Так как никотиновая кислота, а также в некоторой степени и никотинаты р. з. элементов обладают биологической активностью, представляет определенный интерес изучить более подробно физические и химические свойства всего ряда никотинатов р. з. элементов ог лантана до лютеция.

Ранее нами [2, 3] были получены никотинаты р. з. элементов и гексароданохромиаты никотинатов р. з. элементов, определена их растворимость в воде и установлен ряд других свойств. Позднее на основании ИК-спектров нами были высказаны предположения о возможной структуре изучаемых соединений [4, 5].

В связи с проявлением биологической активности никотиновой кислоты и никотинатов р.з. элементов важной характеристикой указанных соединений является их термическая устойчивость.

В литературе есть указания на температурную устойчивость и стойкость к воздействию света никотиновой кислоты [6], при нагревании кислота возгоняется, при температуре 235,5—236,5 С° она плавится.

По способности к декарбоксилированию пиридинкарбоновые кислоты располагают в такой ряд $\beta \ll \gamma < \alpha$, где β — никотиновая, γ — изоникотиновая и α — пиколиновая кислоты.

По данным работы [7] никотиновая кислота до 240°C не декарбоксилируется.

Если для никотиновой кислоты в литературе встречаются некоторые данные по температурной устойчивости, то для никотинатов р. з. элементов они отсутствуют.

В связи с этим приводимые в настоящем сообщении результаты в какой-то мере восполняют указанный пробел по выяснению термической устойчивости никотиновой кислоты и ее солей с помощью методов термогравиметрического и дифференциально-термического анализов. В работе были использованы пирометр Курнакова типа ПК-55 и кварцевые спиральные весы. Чувствительность спирали 9,5 см/мг, точность

измерения температуры равнялась $\pm 1^{\circ}$ С. Темп нагрева сосуда—7— -8 град./мин. Темп нагрева печи, соединенной с пирометром Курнакова, 8-10 град./мин. Точность измерения температуры на пирометре $-+2-3^{\circ}$ С.

Никотинаты р. з. элементов были получены по прописи [2, 3], соли содержали 1—3 молекулы воды. Были сняты термограммы никотинатов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия, лютеция, иттрия и проведен термогравиметрический анализ этих соединений.

На рис. 1 приведены термограммы никотинатов лантана, празеодима, неодима, гадолиния, тербия, эрбия и иттрия. Термограммы церия,

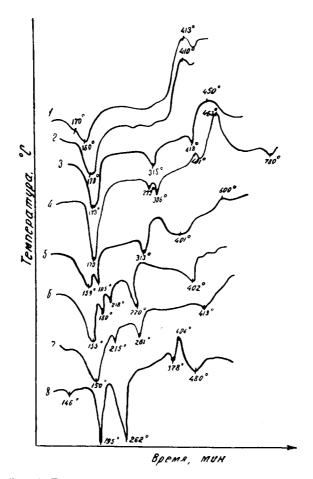


Рис. 1. Термограммы никотинатов р. з. элементов: кривые: 1 — лантана, 2 — празеодима, 3 — неодима, 4 — гадолиния, 5 — тербия, 6 — эрбия, 7 — иттрия, 8 — никотиновой кислоты.

европия, самария, диспрозия, гольмия, иттербия, лютеция аналогичны приведенным на рис. 1 термограммам. Первый эндотермический эффект никотинатов лантана, празеодима, неодима и гадолиния соответствует удалению воды, плавлению соли, возгонке никотиновой кислоты, получающейся в результате гидролиза соли. Второй эндоэффект на термограммах у никотинатов лантана и празеодима выражен нечетко,

максимум второго эндоэффекта у никотината неодима соответствует температуре 313°C, у никотината гадолиния он — 279, 306°C. Вероятно, этй эндоэффекты можно отнести к образованию карбонатов за счет отрыва карбоксилат-иона от гетероцикла кислоты.

Для всех никотинатов р. з. элементов характерно размягчение при температуре около 200°C, дальнейшее повышение температуры с 200 до

400°С изменяет цвет соли от белого до черного.

При температуре около 400°С, вероятно, происходит разрыв гетероцикла кислотного остатка, а при температуре выше 400°С происходит горение органической части и разложение карбонатов с образованием твердого остатка, который при температуре 900°С имеет состав окислар. 3. элемента.

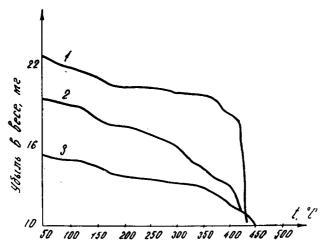


Рис. 2. Убыль в весе при нагревании никотинатов: кривые: 1 — лантана, неодима, празеодима, церия, самария, европия, 2 — гадолиния, 3 — тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия, лютеция, иттрия.

Для никотинатов тяжелых р.з. элементов термограммы выглядят несколько сложнее. У никотината тербия первые два эндоэффекта с минимумами на термографической кривой при температурах 159 и 185°C соответствуют удалению воды, плавлению и возгонке никотиновой кислоты. Эндоэффект с минимумом на кривой при температуре 313°C, вероятно, можно отнести к образованию карбоната. При дальнейшем повышении температуры происходит разрыв гетероцикла, сгорание органической части и разложение карбоната.

Подобная картина наблюдается при термолизе никотината эрбия. Максимум эндоэффекта, наблюдаемый при 270°С, у эрбия соответствует образованию карбоната, тогда как у иттрия он проявляется при температуре 261°С.

Экзоэффект на термограммах никогинатов соответствует сгоранию органической части и образованию твердого оксикарбоната состава Ln_2O_3 п CO_2 .

В случае никотиновой кислоты можно наблюдать эндоэффекты, максимум одного соответствует 195° С за счет процесса возгонки кислоты, второй эндоэффект с минимумом на термографической кривой при 262° С появляется в результате плавления и декаборксилирования, причем выделяются углекислота и пиридин. Выделение CO_2 и пиридина

было установлено качественным анализом. Максимум эндоэффекта при 378°C соответствует разрыву гетероцикла. Сгорание органической части сопровождается экзоэффектом, который заканчивается к 404°C. При нагревании никотиновой кислоты в интервале 200—400°С происходит изменение окраски до темно-коричневой, вероятно, в результате взаимодействия выделяющегося пиридина с никотиновой кислотой с образованием новых продуктов.

Данные термографии и термогравиметрии никотинатов р. з. элементов показывают, что устойчивость их от лантана к лютецию уменьшается и температура разрушения кристалла, а также температура об-

разования карбонатов снижается в том же направлении.

Такое поведение никотинатов можно объяснить упрочнением связи р. з. элемента от лантана к лютецию с карбоксилат-ионом по мере уменьшения радиуса лантанида и по мере увеличения ионного потенциала металла. Связь же карбоксилат-иона с кольцом кислоты по этой причине уменьшается от лантана к лютецию. Это согласуется с данными ИК-спектров, которые показывают, что упрочнение связи Ln-O в соли происходит за счет усиления степени ковалентности этой связи по ряду $La \rightarrow Gd \rightarrow Lu [7, 8, 9].$

Низкая термическая стойкость никотинатов р. з. металлов еще раз подтверждает наше мнение о том, что в узлах кристаллической решетки никотинатов находятся молекулы вида [LnNicot₃], где Nicot — кислотный остаток никотиновой кислоты.

Связь между молекулами осуществляется через азот одного узла и лантанид другого узла. В то же время прочность связи Ln..... Невелика, она порядка водородной связи. Эта связь не может существенно повлиять на термическую устойчивость никотинатов. Термическая устойчивость кристалла в основном обусловлена прочностью связи карбоксилат-иона с гетероциклическим кольцом кислоты и устойчивостью последнего к нагреванию. Так как прочность связи карбоксилат-иона соли уменьшается по ряду La→Gd→Lu, следовательно, термическая устойчивость должна уменьшаться от лантана к лютецию.

Выводы

- 1. Изучено термографическое и термогравиметрическое поведение солей, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия, лютеция и иттрия с никотиновой кислотой и никотиновой кислоты.
- 2. Рассмотрена зависимость термической устойчивости исследуемых солей от прочности связи карбоксилат-ион-гетероциклическое кольцо никотиновой кислоты.
- 3. Установлено уменьшение термической устойчивости в ряду никотинатов р. з. элементов от лантана к лютецию.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. E. Vincke, Z. ges. exptl. Med., 113, 522—35 (1944); С. А., 43, 757.
 2. Р. А. Чупахина, В. В. Серебренников. ЖНХ, VIII, вып. 5, 1284 (1963).
 3. Р. А. Чупахина, В. В. Серебренников. ЖНХ, VII, вып. 12, 2699 (1962).
 4. В. В. Серебренников, Р. А. Чупахина. Доклад на III Сибирском совещания по спектроскопии, Красноярск, 1964 г. (в печати). Р. А. Чупахина, В. В. Серебренников. Доклад на научной конференции г. Томска, посвященной выполнению решений печати).

- выполнению решений декабрьского Пленума ЦК КПСС, 1964 г. (в печати). 5. Р. А. Чупахина, В. В. Серебренинков. ЖНХ (в печати). 6. О. И. Пушкинская и Л. С. Куцева. Сб. статей «Витаминные ресурсы и их использование», стр. 133, 1955 г.
- 7. А. Қатрицкий, Дж. Лаговская. Химия гетероциклических соединений, М., Изд. ин. лит., 1963 г., стр. 98.

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Труды, том 185

Серия химическая

М. М. БЕЛЬКОВА, Л. А. АЛЕКСЕЕНКО, В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ, Ю. В. ИНДУКАЕВ

О ПЕРХЛОРАТАХ ЦИРКОНИЛА И ГАФНИЛА

В литературе имеются данные только относительно получения кристаллогидрата перхлората цирконила состава ZrO (ClO₄)₂: $8H_2O$ из смеси Zr(OH₄) и HClO₄ (1:2) [1]. Этот перхлорат очень гигроскопичен, водные растворы его гидролизуются. В вакууме над P_2O_5 в течение двенадцати дней был получен также дигидрат перхлората цирконила состава ZrO (ClO₄)₂: $2H_2O$.

Термическое поведение перхлоратов цирконила и гафнила не изучено.

В настоящем сообщении описаны результаты термографического и термогравиметрического изучения термолиза перхлоратов цирконила и гафиила.

Экспериментальная часть

Методика работы. Изучение термического разложения перклоратов цирконила и гафнила было выполнено на воздухе термографическим и термогравиметрическим методами. Термограммы были сняты на ФПК-55 с платино-платинородиевой термопарой при использовании окиси магния в качестве эталона. Скорость нагрева составляла 3,5 град./мин. Постоянный темп нагрева поддерживали с помощью потенциал-регулятора. Платино-платинородиевая термопара была смонтирована по комбинированной схеме, описанной в работе [2], и отградуирована по температурным точкам реперных веществ: 100° (пары кипящей воды); 170,5° (плавление гидрохинона); 240° (полиморфное превращение Na₂SO₄); 397,5° (плавление К₂Сг₇О₇) и 517° (плавление эвтектической смеси 45% КС1 и 55% Na₂SO₄).

Термогравиграммы снимали при том же темпе нагрева с помощью спиральных кварцевых весов чувствительностью 2,7·10—4 г/см. Навеску исследуемого вещества помещали в чашечку стандартных размеров и формы, которую подвешивали к кварцевой спирали и погружали в печь. Изменение растяжения спирали фиксировали с помощью проекционного фонаря на экране через определенные промежутки времени.

Для контроля за процессом термолиза твердые остатки разложения—промежуточные и конечные продукты разложения— анализировали на содержание связанного хлора и катнонов, входивших в состав перхлоратов.

В качестве дополнительного контроля за термолизом были избраны микроскопическое и рентгенографическое исследования кристаллогидратов перхлоратов цирконила и гафнила.

П. В. В. Серебренников.

- а) сравнением термограмм и термогравиграмм снятых для кристаллогидратов и безводных перхлоратов;
- б) совмещением кривых нагревания свежеприготовленных и состаренных образцов;
- в) наблюдением за видимыми изменениями перхлоратов при нагревании;
 - г) анализом твердых остатков от разложения перхлоратов.

Исходные вещества. Перхлораты цирконила и гафиила были приготовлены в виде кристаллогидратов и безводных солей. Они были получены взаимодействием химически чистых гидроокисей циркония и гафиия с 57%-ной хлорной кислотой при комнатной температуре с последующей перекристаллизацией из воды. В безводном состоянии эти перхлораты получали в результате длительного нагревания (до достижения постоянного веса) в вакуум-сушильном шкафу над P_2O_5 с постепенным повышением температуры до 200° С (остаточное давление 10-15 мм рт. ст.). Полученные безводные перхлораты были использованы для термографирования, которое показало отсутствие тепловых эффектов при нагревании их до 200° С.

Перхлораты цирконила и гафнила представляют собой сильно гигроскопичные кристаллические соединения. Кристаллогидраты перхлоратов могут быть сохранены в эксикаторе пад безводным перхлоратом магния $Mg(ClO_4)_2$, а безводные — пад P_2O_5 .

Анализ перхлоратов на содержание циркония и гафиия был выполнен осаждением гидроокиси 10%-ным водным раствором аммиака с последующим прокаливанием до двуокиси [3]. Определение перхлоратиона проводилось по методу Дитриха и Боленбаха [4], т. е. восстановлением при 450—500° перхлоратов нитритом натрия или калия до хлоридов с последующим определением их аргентометрическим методом. Предварительно было доказано отсутствие хлоридов в исходном веществе [5].

Состав полученных кристаллогидратов соответствовал формулам: $ZrO(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и $HfO(ClO_4)_2 \cdot 10H_2O$.

Кристаллографическая характеристика. Микроскопическое исследование кристаллов перхлоратов цирконила и гафнила проводили с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 в иммерсионных жидкостях и под бинокулярной лупой. В иммерсионных жидкостях обнаруживаются анизотропные кристаллы, которые с течением времени переходят в изотропные; это, по-видимому, связано с влиянием иммерсионных жидкостей на кристаллы солей.

Из насыщенного раствора перхлораты цирконила и гафиила кристаллизуются в виде игольчатых прозрачных кристаллов размерами: 3,5×0,4, 7×0,5, 3×0,2 мм, формы которых представлены на рис. 1. Наиболее широко распространена форма 1, кристаллы которой имеют часто дополнительные грани. Сравнительно реже встречается форма 2, которая характеризуется богатством простых форм. Наименьшее количество кристаллов — формы 3. Эти кристаллы неправильной формы в виде деформированного ромба, вытянутого по одной из осей. Имеется форма 4, представляющая собой грани ромбической призмы с головками ромбических бипирамид и с зонами роста. Реже встречается форма 5 в виде четырехгранного бруска с заостренными концами. В поле микроскопа (рис. 1, вид 6) можно наблюдать также кристаллы в виде тонких игл, ромбов.

В сходящемся свете эти кристаллы дают фигуру двуосного, оптически положительного кристалла, с углом 2V = 50. Сингония ромбическая, ромбо-пирамидальный вид симметрии. Определены показатели преломления: для перхлората цирконила Ng' = 1,485, Np' = 1,482,

Ng-Np=0,003; для перхлората гафнила Ng'=1,482, Np'=1,480, Ng-Np=0,002.

Термическое разложение перхлоратов цирконила и гафинла. Наблюдением за видимыми изменениями перхлоратов при нагревании установлено, что разложение их протекает в твердой фазе, минуя плавление. Термическое поведение перхлоратов цирконила

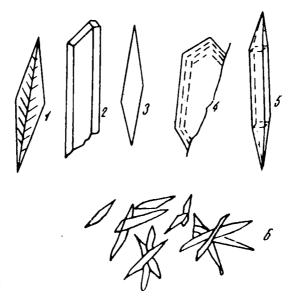


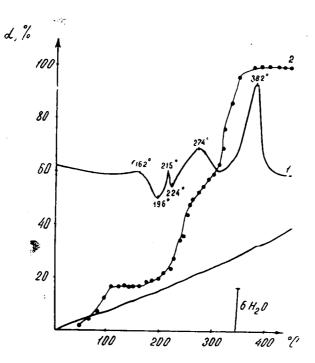
Рис. 1. Основные формы кристаллов перхлората пирконила ZrO (ClO $_4$) $_2$ *8 H_2 O.

и гафиила почти однотипно. При 140—200°С происходит обильное выделение хлорной кислоты (белый дым, влажная лакмусовая бумажка краснеет) и водяных паров, так как процесс нагревания сопровождается гидролизом. Выше 200°С наблюдается выделение газообразных продуктов реакции и образование в качестве промежуточных продуктов основных солей и конечных — двуокисей циркония и гафния. Процесс разложения заканчивается наибольшей потерей веса при взрыве продуктов гидролиза.

На рис. 2 и 3 представлены термограммы и термогравиграммы кристаллогидратов перхлоратов цирконила и гафнила. Дифференциальные кривые нагревания свежеприготовленных и состаренных образцов приведены на рис. 4. Кривые нагревания кристаллогидратов и обезвоженных перхлоратов совмещены на рис. 5.

Промежуточными твердыми продуктами разложения перхлоратов цирконила и гафнила являются основные соли, по-видимому, состава Ме +4O(OH)ClO₄, являющиеся результатом гидролиза исходных солей. Конечный остаток от разложения перхлоратов в основном состоит из двуокиси циркония и гафния.

Рентгенографические характеристики. Рентгенографическое исследование дигидратов и основных перхлоратов, а также конечных остатков разложения выполнено методом порошка на УРС-55А с СиКа-излучением при напряжении 50 кв, силе тока 16 ма, диаметре образца 0,4 мм и экспозиции — 15 мин. Штрих-дебаеграммы приведены



Pис. 2. Кривые нагревания кристаллогидрата перхлората циркопила ZгО (CIO₄) $_2$: 8H $_2$ O· кривая I— термограмма; кривая 2— термогравиграмма.

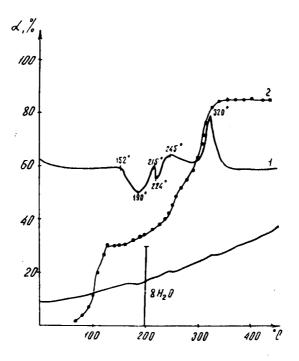


Рис. 3. Кривые нагревания кристаллогидрата перхлората гафнила Hf (ClO_4) $_2 \cdot 10H_2O$: кривая I— термограмма; кривая 2— термогравиграмма.

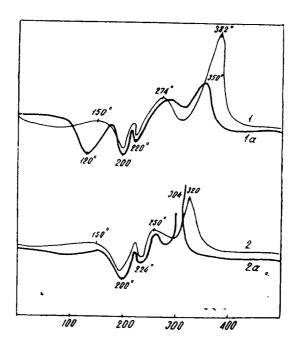


Рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания кристаллогидратов перхлоратов цирконила (кривые 1—состаренный, 1а—свежеприготовленный) и гафнила (кривые 2—состаренный, 2а—свежеприготовленный).

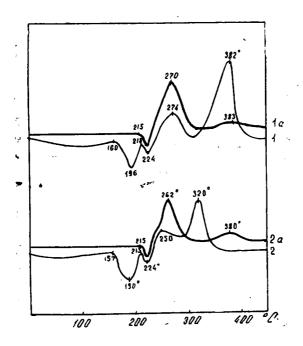


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания перхлоратов цирконила (кривая I — кристаллогидрат, кривая Ia — обезвоженный препарат) и гафнила (кривая z — кристаллогидрат, кривая z — обезвоженный препарат).

на рис. 6. Они показывают переход дигидратов при нагревании через основной перхлорат к двуокиси.

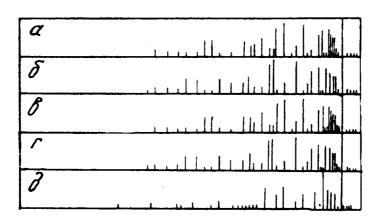


Рис. 6. Штрих — дебаеграммы а) — ZrO (ClO₄) $_2$ · 2H $_2$ O; 6) — ZrO(OH)ClO₄; в) — Hf O(ClO₄) $_2$ · 2H $_2$ O; г) — HfO (OH)ClO₄; д) — ZrO $_2$.

Обсуждение результатов

Кривая нагревания дифференциальной записи ZrO(ClO₄)₂·8H₂O (рис. 2, кривая I) показывает наличие двух эндотермических эффектов, начинающихся при 162 и 215°С. Они соответствуют потере воды и хлорной кислоты за счет одновременно происходящего гидролиза, в результате которого твердым остатком является основная соль ZrO(OH)ClO₄. Получению основных солей предшествует потеря перхлоратом цирконила 6 молекул воды с образованием дигидрата, о чем свидетельствует отсутствие убыли веса на термогравиметрической кривой (рис. 2, кривая 2) (горизонтальная площадка при 105—165°С). В дальнейшем ходе кривой нагревания дифференциальной записи (рис. 2) имеются два экзотермических эффекта, которые соответствуют разложению собственно гидролизованного перхлората цирконила с образованием твердого остатка — двуокиси.

Кривые нагревания перхлората гафнила HfO (ClO₄) г 10HгO (рис. 3, кривые 1), связанные с отдачей кристаллизационной воды и образованием основной соли, подобны кривым нагревания перхлората цирконила. Два экзотермических эффекта собственно разложения перхлората гафнила протекают при более низких температурах (для перхлората цирконила — 274° и 382°С, для гафнила — 245° и 320°С).

Наблюдением за убылью веса (рис. 3, кривая 2) установлена (как и в случае перхлората цирконила) стадийность дегидратации для перхлората гафнила, где имеется горизонтальная площадка при 125—160°С, соответствующая довольно устойчивому существованию промежуточного дигидрата после потери восьми молекул воды.

Процесс разложения перхлоратов цирконила и гафнила идет через промежуточные стадии, совпадающие с выявленными на термограммах эндотермическими и экзотермическими эффектами. В таком случае процесс разложения перхлората циркопила протекает по следующему уравнению:

$$ZrO(CIO_4)_2 \cdot 8H_2O \xrightarrow{35-160} ZrO(CIO_4)_2 \cdot 2H_2O + 6H_2O$$
 (1)

и
$$ZrO(ClO_4)_2 + H_2O \xrightarrow{165-274^\circ} ZrO(OH)ClO_4 + HClO_4.$$
 (2)

Образующаяся хлорная кислота при этом разлагается по уравнениям:

$$2HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 + H_2O$$

 $Cl_2O_7 \rightarrow Cl_2 + 3,5O_2$.

Лалее основная соль разлагается по уравнению:

$$2ZrO(OH)ClO_4 \xrightarrow{274-382^{\circ}} 2ZrO_2 + Cl_2 + 3,5O_2 + H_2O.$$
 (3)

Для перхлората гафнила реакция протекает аналогично.

Из рис. 4 следует, что температуры дегидратации свежеприготовленных (кривые 1 а и 2 а) и состаренных (кривые 1 и 2) кристаллогидратов перхлоратов цирконила и гафнила одинаковы. Из рис. 4 сле-дует также, что температуры разложения собственно перхлоратов (максимумы на кривых нагревания) свежеприготовленных ниже, чем состаренных препаратов, хранившихся в течение 1—3 месяцев после получения. Следовательно, старение кристаллов изученных перхлоратов вызывает повышение температур разложения собственно перхлоратов, что может быть объяснено упорядочиванием кристаллической решетки. По-видимому, процесс старения завершается довольно быстро, менее чем за месяц, так как удлинение срока хранения с одного до трех месяцев после получения не оказывает существенного влияния на термическую устойчивость.

Интересно отметить, что тепловые эффекты, связанные с разложением перхлоратов, предварительно обезвоженных нагреванием в вакууме (см. рис. 5), и кристаллогидратов несколько отличаются. На кривых нагревания обезвоженных перхлоратов цирконила и гафнила первый максимум более глубокий, наоборот, второй максимум несколько сглажен. Предварительное нагревание в вакууме создает разрыхление кристаллов, реакционная способность вещества повышается и поэтому происходит усиление резкости первого максимума на термографической кривой экзотермического эффекта разложения.

Выводы

1. Определены формы кристаллов, сингония, показатели преломления и другие оптические свойства для перхлоратов цирконила и гафнила.

2. Установлено, что термическое разложение перхлоратов цирконила и гафнила сопровождается гидролизом с образованием основных солей. Твердым остатком разложения выше 500 являются двуокиси.

3. Выявлена стадийность дегидратации кристаллогидратов перхлоратов цирконила и гафнила. В качестве промежуточных устойчивых соединений обнаружены дигидраты.

4. Термографическим методом установлено, что старение кристаллов вызывает повышение температур разложения собственно перхлоратов цирконила и гафнила.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Murthy P. Rama, Patel C. C., Naturwissenschaften, 48, № 22, 693 (1961).
- 2. Л. Г. Берг. Введение в термографию. Изд-во АН СССР, М., 1961, 73.
 3. Ю. Н. Книпович, Ю. Б. Марочевский. Анализ минерального сырья. Гос паучно-техн. изд-во, Л., 1956, 721.

4. Й. Шумахер. Перхлораты. Гос. научно-техн. изд-во, 1963, 122.

СОДЕРЖАНИЕ

Б. В. Тронов, Е. А. Круликовская, А. Г. Сухомлинова, Н. Д.	Ta-
лай. Изучение комплексообразования аминопроизводных дифенила, дифенил-	
сульфида и дифенилоксида	3
и свойства N-алкоксидиэтиламинов	6
Б. В. Тронов, А. П. Изакенайте, В. Д. Гольцев. Исследование	
комплексообразования диамида малоновой кислоты с нитрофенолами	11
Б. В. Тронов, А. П. Изакенайте, В. Д. Гольцев. Сравнение реак- чионной способности метиллированных производных диамида щавелевой кислоты	
по отношению к нитрофенолам	17
Л. Г. Майдановская, И. А. Кировская. Исследование связи меж-	
ду каталитическими и электрическими свойствами германия и его изоэлектрон-	
ных аналогов	23
А.В.Ермолаев, Г.А.Кусова.Влияние добавок окислов лития и бе-	a.
риллия на кинетику восстановления двуокиси свинца водородом	28
М. М. Белькова, Л. А. Алексеенко. Получение перхлоратов некоторых редкоземельных элементов и изучение их термического разложения. Сообще-	
ние 1. Перхлораты лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния	32
М. М. Белькова, Л. А. Алексеенко. Получение перхлоратов некото-	٠
рых редкоземельных элементов и изучение их термического разложения. Сооб-	
щение 2. Перхлораты диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия и лютеция	38
А. П. Баянов, С. Ф. Гурская, В. В. Серебренников. О распреде-	
лении редкоземельных металлов и иттрия при кристаллизации цинка из расплава свинца	42
Г. Е. Пашнева, Т. П. Славнина, Т. П. Серебренников. Р.З.Э.,	42
иттрий и торий в биосфере и почвах	41
Е.Г. Аксененко, В.В. Серебренников. Аналитическая химия	
редкоземельных ионов в неводных растворах. Сообщение 3. О фотоколориметри-	
ческом титровании лантана, неодима и иттрия в смещанном гликолевом растворителе	51
Г. И. Васильев, Б. Л. Рублев, В. В. Серебренников. О раст-	31
воримости фторидов и фосфатов некоторых редкоземельных элементов в воде	
И КИСЛОТАХ	54
В. А. Хохлов, В. В. Серебренников. О разделении нонов церия (3)	
и иттрия электродиализом через цеолитовые мембраны	60
Р. И. Славкина, В. И. Данилова, В. В. Серебренников. О си-	
лах осцилляторов полос поглощения растворов хлоридов и перхлоратов празеодима, неодима, самария и эрбия в различных растворителях	63
Б. С. Азиков, В. В. Серебренников. Термическое разложение ди-	03
карбоновокислых солей неодима	72
К. Э. Смолякова, В. В. Серебренников. Определение интеграль-	
ных теплот растворения La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 и Gd_2O_3 в серной и уксусной	
KHCJOTAX	79
Р. М. Куликова, В. Д. Рыжов. Электропроводность систем фенолов с альдегидами и кетонами. Сообщение 1.	83
Р. М. Куликова, В. Д. Рыжов, Б. В. Тронов. Электропроводность	00
систем фенолов с альдегидами и кетонами. Сообщение 2.	88
Р. М. Куликова, Т. Ф. Князькова. Электропроводность систем нитро-	
бензола с карбоновыми кислотами	93

Л. Г. Майдановская, И. Н. Ефимов. Об определении изоэлектриче-	
ских точек у окислов редкоземельных элементов	97
Л. Н. Курина, Л. Г. Майдановская, Л. С. Бушнев, Г. А. Хра-	
мова. Исследование фазового состава ванадиевых катализаторов рентгенов-	
ским и электрономикроскопическим методами	103
Б. С. Азиков, В. В. Серебренников. Термическое разложение дикар-	
бсновокислых солей церия	111
Б. С. Азиков, В. В. Серебренников. Термическое разложение дикар-	
	118
боновокислых солей европия Л. Г. Майдановская, И. А. Кировская, В. П. Балаганская.	110
VI. I. MANGARUSCKAN, M. A. KRUUSCKAN, D. H. DANGTARCKAN.	
Каталитическая активность полупроводников типа цинковой обманки в реак-	124
ции разложения муравьиной кислоты	124
В. Н. Кумок, Н. А. Скорик, В. В. Серебренников. Устойчивость	100
цитратных и оксалатных комплексов скандия	129
Р. М. Куликова, Г. И. Железняк. Взаимодействие сложных эфиров	100
с фенолом	132
Р. М. Куликова, Г. И. Железняк. Взаимодействие простых эфиров	
с фенолом	137
В. А. Калеева, В. Н. Кумок, В. В. Серебренников. Устойчивость	
комплексов скандия с ацетат., лактат. и малеинат-ионами	141
М. М. Белькова, Л. А. Алексеенко, В. В. Серебренников. О тер-	
молизе безводных перхлоратов алюминия, скандия, иттрия и лантана	146
Э. И. Перов, А. Д. Лазаренко и В. В. Серебренников. Кинетика	
и механизм разложения амальгам редкоземельных металлов в нейтральных	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	151
растворах	
никотинатов редкоземельных элементов	157
М. М. Белькова, Л. А. Алексеенко, В. В. Серебренников,	101
	161
Ю.В.Индукаев.О перхлоратах пирконила и гафиила	101

Электронная библиотека (репозиторий) Томского государственного университета

вопросы химии

Томск, изд. ТГУ, 1966 г., 170 с.

Редактор издательства Л. Г. Мордовина Технический редактор А. С. Бобренок Корректор Э. Н. Страшкова

КЗ00249. Сдано в набор 14/VII-65 г. Подписано к печати 3/III-66 г. Формат 70×108¹/₁6; печ. л. 10,62; усл.-печ. л. 14,5; уч.-изд. л. 14,2. Заказ 5472. Тираж 500 экз. Цена 99 коп.

Томск, издательство ТГУ, проспект Ленина, 34. Областная типогр. № 1 Управления по печати, Томск, ул. Советская, 47.

Электронная библиотека (репозиторий) Томского государственного университета

Цена 99 коп.

Электронная библиотека (репозиторий)
Томского 8 9 2925

То мский госуниверситет 1878

Паучная библиотека 00766812

1