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

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

ВОПРОСЫ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТОМСК-1973

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

1-120927

Труды Томского
ун-та.
Т.240. Серия химич. 1973

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

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

Труды, том 240 Серия химическая

1-120927

ВОПРОСЫ ХИМИИ

Выпуск 8

Научная библиотека
Для книг
ТГУ

Томск - 1973

54

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

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

Редактор - доктор химических наук
профессор В.В.СЕРЕБРЕННИКОВ

Индекс 2 - 5 - 2

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СИММ.ТРИНИТРОБЕНЗОЛА С АЛКОКСИИОНАМИ

Г.Л.Рыкова, С.С.Кравцова, Б.Ф.Минаев

В литературе изучено взаимодействие симм.тринитробензола (ТНБ) с широким рядом электронодоноров, сопровождающееся появлением интенсивной окраски / 1 /. Строение образовавшегося продукта, поглощающего свет в видимой области, до сих пор окончательно не выяснено. В настоящее время большинство исследователей принимают структуру Мейзенгеймера для окрашенных комплексов ароматических тринитросоединений с основаниями / 1 /: , где Y - основание.

В данной работе мы приводим некоторые экспериментальные и теоретические аргументы, которые показывают, что структура окрашенных комплексов не всегда может согласоваться с этой формулой, а лучше всего описывается донорно-акцепторной моделью с локальным взаимодействием по нитрогруппе.

В литературе известны комплексы ТНБ с алкоксионами составов 1:1 и 1:2 / 1-3 /. Настоящая работа посвящена более глубокому изучению взаимодействия ТНБ с алкоксионами.

Нам представилось интересным изучить ПМР-спектры комплексов ТНБ с алкоксионами не только составов 1:1 и 1:2, но и более сложного стехиометрического состава 1:3. Были выделены твердые продукты присоединения одной и двух молекул алкоголята калия по описанным в литературе методикам / 2,3 /. Кроме того удалось получить комплексы ТНБ с рядом алкоголятов состава 1:3. Проведенные исследования показали, что выделенный при взаимодействии ТНБ с метилатом калия аддукт состава 1:1 дает в ПМР-спектре дублет и триплет для кольцевых протонов при 8,6 м.д. и 6,3 м.д. соответственно. Метоксильный резонанс дает синглет при 3,3 м.д.

Диаддукт метилата калия и ТНБ в растворе дейтероацето-

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

на показывает также два резонанса при 8,6 м.д. и 6,3 м.д., но с обратными относительными интенсивностями по сравнению с комплексом состава 1:1 (табл.1), что находится в хорошем согласии с литературными данными / 1,4 /.

Изучение ПМР-спектров комплексов ТНБ с алкоксиионами состава 1:3 дало интересные результаты (табл.1). ПМР-спектр триаддукта имеет один синглет для кольцевых протонов в области 7,3 - 7,4 м.д. Таким образом, из ПМР-спектров комплексов состава 1:3 видно, что сигнал кольцевых протонов при комплексообразовании сдвигается в сильное поле по сравнению с ТНБ (9,2 м.д.), но не настолько, чтобы их отнести к "алифатическим". Ранее были проведены аналогичные исследования для комплексов хлористого пикрила (ХП.) /5/. ПМР-спектры комплексов ХП с алкоксиионами составов 1:2 и 1:3 ясно показывают сохранение ароматического характера кольца для изученных аддуктов.

На основании вышесказанного можно предположить, что процесс комплексообразования в изученных системах идет за счет зарядно-переносного взаимодействия по нитрогруппе. Молекула акцептора в комплексах должна располагаться, по-видимому, таким образом, чтобы ее активный центр находился в непосредственной близости от нитрогруппы на расстоянии порядка 3Å (типичное расстояние между компонентами в комплексах Д-А типа / 6 /.

Для теоретической проверки этих выводов нами проведены расчеты по методу Паризера-Парра-Попла (ППП) с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) для возбужденных состояний / 7 /. В начале были рассчитаны молекулы бензола, моно-, ди- и тринитробензолов и хлористого пикрила. Эти расчеты позволили провести сравнительную интерпретацию природы полос поглощения индивидуальных нитросоединений, а также выяснить особенности их электронного строения.

Расчет показывает, что в молекуле нитробензола низшая свободная (НС) молекулярная орбиталь в значительной степени локализована на нитрогруппе и имеет отрицательную энергию - 3,4 эв. Эта орбиталь и определяет электронное

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

Таблица 1

ПМР-данные для комплексов ТНБ с алкоголятами калия различного стехиометрического состава

Алкоголят	Состав	Хим.сдвиги δ, м.д (относительно ТМС)		Растворитель
		кольцевых протонов	протонов алкоксигрупп	
CH_3OK	1:1	8,6(2H) 6,8(1H)	3,8(3H)	CD_3COCD_3
CH_3OK	1:2	8,6(1H) 6,2(2H)	3,8(6H)	CD_3COCD_3
CH_3OK	1:3	7,8	3,8	CD_3COCD_3
CH_3OK	1:3	7,8	3,4	CD_3OH
C_2H_5OK	1:3	7,8		CD_3COCD_3
C_3H_7OK	1:3	7,4		CH_3COCH_3
изо-C_3H_7OK	1:3	7,4		CH_3COCH_3
C_4H_3OK	1:3	7,4		CH_3COCH_3

Таблица 2

Параметры расчета

Двухцентровые			Одноцентровые			
μ-ν	$\beta_{\mu\nu}$	$K_{\mu\nu}$	μ	Z_μ	γ_μ	λ_μ
C–C	-2,39	1,40	C_1	1	11,73	0,6
C–N	-1,66	1,41	C_2	1	11,16	0,08
N–O	-2,29	1,24	C_4	1	12,08	0,9
N–D	-0,8	3,00	N	2	28,71	11,96
C–Cl	-0,95	1,69	O	1	17,70	2,47
			Cl	2	25,00	12,50
			Д	2	18,60	5,0

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

сродство и акцепторные свойства нитробензола. В молекулах ди- и тринитробензолов имеются соответственно две и три орбитали аналогичного типа, причем их энергия понижается еще сильнее. Для сравнения отметим, что энергия НСМО в бензоле равна всего лишь 0,37 эв.

Таким образом, становится ясно, что именно нитрогруппы определяют высокую акцепторную способность нитроароматических соединений и что Д-А взаимодействие в комплексах должно быть локализовано вблизи нитрогрупп. Данное условие вытекает из теории Малликена, поскольку при этом достигается максимум перекрывания волновых функций дативной и несвязывающей конфигураций. Кроме того, локализация взаимодействия на нитрогруппе является выгодной и с точки зрения электростатики. Расчет показывает, что для всех нитросоединений характерно следующее распределение π-заряда в нитрогруппах: $q_N = +0{,}85$ $q_c = -0{,}45$. Поэтому анион OCH_3^-, приближаясь сверху в атому азота перпендикулярно плоскости нитрогруппы, будет испытывать электростатическое притяжение. Исходя из этих соображений, для комплексов ТНБ и ХП с адкоксиионами выбрана модель, в которой атом кислорода OCH_3^- - группы расположен над атомом азота нитрогруппы на расстоянии 3Å.

Донорные свойства аниона OCH_3^- определяются высшей заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО), которая почти полностью локализована на атоме кислорода. Этот результат получен на основе расчета данного аниона по методу ППДП /8/. Поэтому от каждого донора в расчет комплексов взята только одна такая орбиталь. Будем обозначать ее условно буквой Д.

Параметры расчета приведены в табл. 2. Здесь Z_μ - число электронов, поставляемых μ-ой АО. В случае $Z_\mu = 1$, J_μ -потенциал ионизации (ПИ), A_μ - электронное сродство μ-ой АО. В случае $Z_\mu = 2$, A_μ - первый ПИ, J_μ - второй ПИ μ-ой АО, $\gamma_{\mu\mu} = J_\mu - A_\mu$. По смыслу $A_д$ соответствует ПИ для аниона OCH_3^-. К сожалению экспериментальные данные об

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

этом ПИ пока не известны. Мы использовали значение $A_д$=5эв, которое близко к экспериментальному ПИ для аниона OH^-.

Поскольку эффективный заряд ядра кислорода для Д-АО должен быть меньше слейтеровского заряда для нейтрального атома из-за избыточной экранировки, кулоновский интеграл $\gamma_{\omega\omega}$ также занижен нами до 13,6 эв. Остальные параметры оценены по Хинцу и Жаффе / 9 /. Для двухцентровых кулоновских интегралов была использована апроксимация. $\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\gamma[MN] + \frac{1}{2}\gamma[OhnO]$, где введены условные обозначения для / 10 / и / 11 / соответственно.

Резонансный интеграл между Д-АО и $2p_x$ орбиталью атома азота взят равным - 0,3 эв. Варьирование этого параметра от - 0,1 эв до 0,6 эв не меняет сколько-нибудь значительно результаты расчета. Поэтому главный вклад во взаимодействие между донором и акцептором определяется не интегралом $\beta_{N\omega}$, а кулоновскими взаимодействиями $\gamma_{\mu\mu}$. Таким образом, выбранная модель несет на себе основные черты Д-А взаимодействия, типичного для π- комплексов с переносом заряда.

Нумерация атомов и выбор осей даны на рис. 1 в статье /12/ на примере комплекса ХП с алкоксиионами состава 1:3. Для остальных соединений нумерация получается из данной путем удаления соответствующих фрагментов.

Далее обсудим результаты, которые непосредственно связаны с распределением заряда в комплексе. Типичными изменениями при комплексообразовании являются следующие: закомплексованная нитрогруппа приобретает примерно 0,3 единицы электронной плотности, по 0,1 на каждый атом нитрогруппы, донор отдает примерно 0,4 е. Остальная доля (0,1е) "донируется" в кольцо, причем, большая ее часть (0,03е) оседает в пара-положении к закомплексованной нитрогруппе. С помощью этих данных можно интерпретировать изменения ПМР-сдвигов при комплексообразовании. Для комплексов ХП данный подход дал удовлетворительные результаты /12/.

Рассмотрим качественную интерпретацию ПМР-спектров комплексов ТНБ с алкоксиионами. Расчет показывает, что при комп-

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

лексообразовании π-электронная плотность на атоме углерода, находящегося в пара-положении к закомплексованной нитрогруппе, увеличивается, что согласуется с наблюдаемым сдвигом в сильное поле ($\Delta\delta$ =9,2 м.д. - 6,3 м.д.=2,9 м.д.). Увеличение в электронной плотности в орто-положении значительно меньше. Это подтверждается небольшим сдвигом орто-протонов в сильное поле ($\Delta\delta$ = 9,2 м.д. - 8,6 м.д. = 0,6 м.д.). В комплексе состава 1:3 все атомы углерода находятся одновременно и в пара-, и в орто-положениях по отношению к закомплексованным нитрогруппам. Отсюда следует, что в ПМР-спектре комплекса состава 1:3 хим. сдвиги должны быть средними между орто- и пара-хим.сдвигами ($\frac{8,6 \text{ м.д.}+6,2\text{м.д.}}{2}$ = 7,4 м.д.), что и наблюдается на опыте (табл. 1).

При исследовании электронных спектров поглощения комплексов ТНБ с алкоксиионами нами отмечено, что индивидуальные полосы ТНБ в ближней УФ области не претерпевают существенных изменений при комплексообразовании. Природа индивидуальных полос ТНБ не меняется, что не согласуется с представлением о σ-комплексах Мейзенгеймеровского типа, поскольку при образовании последнего происходил бы разрыв π-сопряжения в кольце и индивидуальный спектр должен был бы существенно измениться. Уместно отметить, что длинноволновые полосы поглощения, возникающие при комплексообразовании ТНБ с алкоксиионами, напоминают полосы переноса заряда в комплексах Д-А типа /6,13/. Поскольку исследуемые нами комплексы являются локальными, то интенсивность ПЗ полос превосходит таковую для ароматического КПЗ.

Расчет электронного спектра ТНБ с алкоксиионами проводился по методу КВ. Результаты приведены в табл.3 и 4.Расчет показывает, что первый $\pi \rightarrow \pi^*$- переход в ТНБ сдвигается в коротковолновую сторону по сравнению с нитробензолом. Поэтому два слабых перегиба в спектре ТНБ в области 290-350 нм могут быть связаны только с $n \rightarrow \pi^*$-переходами.

Как следует из расчетов, первые $\pi \rightarrow \pi^*$-переходы в нитроароматике определяются возбуждениями в кольце, а также зна-

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

Таблица 3

Спектры индивидуальных соединений

Нитробензол					ТНБ				
C_{2v}	E, эв		f		D_{3h}	E, эв		f	
	расчет	Эксп-т	Расчет	Эксп-т		расчет	Эксп-т	расчет	Эксп-т
$^1B_1$	$(n\to\pi^*)$	3,76	-	0,003	$1E''$	$(n\to\pi^*)$	3,6–3,8	-	0,010
$^1A_2$	$(n\to\pi^*)$	3,98	-	0,001	$1E''$	$(n\to\pi^*)$	4,1–4,3	-	0,008
$^1B_2$	4,23	4,4	0,017	0,012	$1A_2'$	4,61	-	0	-
$^1A_1$	4,38	4,9	0,182	0,170	$1A_1'$	4,82	-	0	-
$^1B_2$	5,37	5,6	0,304	0,282	$1E'$	5,11	4,8	0,172	0,2

Таблица 4

Спектры комплексов тринитробензола

ТНБ 1:3					ТНБ 1:2				
C_{3v}	E, эв		f		C	E, эв		f	
	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.		Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.
$^1A_2$	1,38		0		$1A''$	1,05		0,002	
^1E	1,43		0,001		$1A'$	1,09		0	
^1E	1,82		0,022		$1A''$	1,65		0,019	
$^1A_1$	1,94		0,004		$1A''$	2,15		0,012	
^1E	2,21		0,001		$1A'$	2,51	2,50	0,393	0,2
$^1A_1$	2,70 $(n\to\pi^*)$	2,64	0,151	0,2	$1A'$	3,0	2,92	0,472	0,3
	$(n\to\pi^*)$				$1A'$	$(n\to\pi^*)$	3,6-3,8		
					$1A''$	$(n\to\pi^*)$	4,1-4,3		
$^1A_2$	4,88		0		$1A''$	4,84	-	0,040	
^1E	4,98	4,69	0,161	0,2	$1A'$	4,94	4,68	0,271	0,3

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

чительным переносом заряда с кольца на нитрогруппу.

В нитробензоле таковыми являются переходы в состояния $^1B_2$ и $^1A_1$ с энергией 4,23 и 4,38 эв. Их интенсивности и поляризация хорошо согласуются с экспериментом, хотя совпадение по энергии несколько хуже. В ТНБ им соответствуют три перехода, из которых только один является разрешенным (переход $^1E' \leftarrow \tilde{X}\ ^1A_1'$ с энергией 5,11 эв). Очень важно проследить изменения этого поглощения при комплексообразовании. Эксперимент показывает, что в комплексе состава 1:3 данная полоса смещается в красную сторону на 0,18 эв, а по форме и интенсивности почти не меняется. Как видно из табл. 3 и 4, этот результат полностью воспроизведен в расчете. Рассчитанный сдвиг равен 0,18 эв, природа и интенсивность полосы сохраняются. Для комплекса состава 1:2 рассчитанный сдвиг также согласуется с наблюдаемым (табл.4).

Рассмотрим теперь интенсивные длинноволновые полосы , определяющие характерную окраску комплексов. И здесь расчет дает хорошее согласие с экспериментом. В комплексах состава 1:1, 1:2 и 1:3 имеются соответственно три, шесть и девять конфигураций с переносом заряда с донора на нитрогруппу. Данные конфигурации содержат также вклады от ПЗ с донора на кольцо и от локальных возбуждений в доноре и акцепторе.

Все эти конфигурации сильно "смешиваются" за счет КВ. Для комплекса ТНБ состава 1:3 в результате получается пять ПЗ состояний с низкой энергией,[x)] переходы в которые почти запрещены. Только один ПЗ переход оказывается интенсивным. Его энергия хорошо согласуется с экспериментом. В комплексе состава 1:2, обладающим низшей симметрией, вырождение отсутствует и расчет предсказывает два интенсивных ПЗ перехода в согласии с экспериментом.

В работе /14/ недавно исследовались спектры отражения комплексов ТНБ с основаниями. При этом, кроме интенсивных полос ПЗ-типа в области 425-500 нм наблюдаются очень слабые длинноволновые полосы при $\lambda > 700$ нм. Расчет также пред-

x)Три из них являются дважды выраженными (E- представление).

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

сказывает наличие слабых ПВ-переходов в этой области спектра (табл.4). Таким образом, предложенная нами модель комплексов дает в рамках теории ПМП адекватное описание наблюдаемых спектров.

Литература

1. R. Foster, K.K Mackie, Tetrahedron, 18,161 (1962)
2. С.С.Гитис, И.Г.Львович, Жох, 34,2250 (1964)
3. С.С.Гитис с сотр., ЖОрХ, 11,1983 (1968)
4. R. Foster, C.A. Fyfe, Tetrahedron, 21,3363 (1965)
5. Г.Л.Рыкова, С.С.Кравцова, Жох, 46, (1972)
6. Л.Д.Эндрюс, Р.Н.Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. "Мир", (1967)
7. А.Ю.Кругляк и др. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул."Наукова думка", Киев, 1969.
8. J.A. Pople, C.A. Segal, J. Chem. Phys, 44,3289 (1966)
9. J. Hinze, H.H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc, 84,540 (1962)
10. N. Mataga, nishimoto, Z. Phys. Chem., 13,140 (1957)
11. K.Ohno, Teor. Chim. Acta, 2,219 (1964)
12. Г.Л.Рыкова, С.С.Кравцова, Б.Ф. Минаев. Данный сборник.
13. R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74,811 (1952)
14. А.Е.Луцкий, И.И.Меньшова,Л.А.Федотова,М.Г.Воронков, Жох, 39,879 (1969)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИСТОГО ПИКРИЛА С АЛКОКСИИОНАМИ

Г.Л.Рыкова, С.С.Кравцова, Б.Ф.Минаев

Изучение строения продуктов присоединения алкоксиионов к хлористому пикрилу (ХП) позволило более обоснованно подойти к выяснению роли промежуточных соединений в реакциях нуклеофильного замещения в нитропроизводных ароматического ряда, а также установлению взаимосвязи реакционной способности органических молекул со строением промежуточных соединений. Продукты присоединения алкоксиионов

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

в ХП до сих пор не были выделены и изучены, трудность их выделения объяснялась значительной подвижностью атома хлора в ХП. Нами впервые были получены комплексы ХП с алкоксиионами составов 1:2 и 1:3, а также изучены их УФ-, ИК- и ПМР-спектры /1,2/.

В данном исследовании мы применили методы квантовой химии для расчета комплексов ХП с алкоксиионами с целью теоретической интерпретации УФ-, ИК- и ПМР-спектров этих соединений. Подробности расчета и выбор модели сообщены нами в предыдущей работе /3/. Поэтому мы не будем останавливаться на его описании, укажем только, что расчет проведен по методу Паризера-Парра-Попла (ППП).

При комплексообразовании конфигурации с переносом заряда (ПЗ) с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низкоэнергетические акцепторные орбитали нитрогрупп будут давать большой вклад в основное состояние комплекса. В методе самосогласованного поля (ССП МО) такой вклад учитывается автоматически. На рис.1 для комплекса ХП с тремя алкоксигруппами (OCH_3^-) приведена нумерация атомных орбиталей (АО) и выбор осей. Нумерация АО для комплексов состава 1:1 и 1:2 получается из схемы, представленной на рис. 1, путем последовательного удаления орбиталей μ_{18} и μ_{19}. На основании этих расчетов получено распределение электронных плотностей на атомах ($P_{\mu\mu}$) и порядки связей ($P_{\mu\nu}$) для некоторых индивидуальных нитросоединений ароматического ряда и комплексов хлористого пикрила с алкоксиионами. Количественные результаты этих исследований представлены в табл.1.

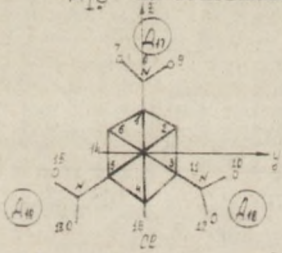


Рис.1.
Нумерация атомов и выбор осей в комплексе

При исследовании электронных спектров поглощения комплексов ХП с алкоксиионами нами отмечено, что индивидуальные полосы хлористого пикрила в ближней УФ-области (до 200 нм) не претерпевают существенных изменений при комплексообразовании

12

Таблица I

Электронные плотности на атомах ($P_{\mu\mu}$) и порядки связей ($P_{\mu\nu}$), полученные из расчета по методу ППП. Нумерация атомов дана на рис. I

μ	$P_{\mu\mu}$					$\mu\nu$	$P_{\mu\nu}$				
	Т.Н.Б.	Х.П.	I:I	I:2	I:3		ТНБ	ХП	I:I	I:2	I:3
I	I,I70	I,I58	I,I30	I,I36	I,I4I	I,2	0,637	0,638	0,63I	0,636	0,634
2	0,79I	0,799	0,824	0,839	0,857	I,6	0,637	0,638	0,63I	0,63I	0,634
3	I,I70	I,I39	I,I42	I,II4	I,I94	2,3	0,637	0,638	0,638	0,633	0,637
4	0,79I	0,888	0,920	0,938	0,950	5,6	0,637	0,638	0,638	0,639	0,637
5	I,I70	I,I39	I,I42	I,I46	I,I94	3,4	0,637	0,635	0,63I	0,63I	0,629
6	0,79I	0,799	0,824	0,845	0,857	5,4	0,637	0,635	0,63I	0,637	0,629
7	I,439	I,438	0,554	0,542	I,542	I,8	0,227	0,226	0,255	0,249	0,246
8	I,I6I	I,I6I	I,255	I,245	I,236	3,II	0,227	0,227	0,232	0,25I	0,247
9	I,439	I,438	I,554	I,547	I,542	5,I4	0,227	0,227	0,232	0,236	0,247
I0	I,439	I,439	I,444	I,548	I,543	7,8	0,678	0,678	0,567	0,576	0,583
II	I,I6I	I,I6I	I,I57	I,245	I,236	8,9	0,678	0,678	0,567	0,576	0,583
I2	I,439	I,438	I,442	I,547	I,540	I0,II	0,678	0,678	0,677	0,575	0,582
I3	I,439	I,438	I,442	I,445	I,540	I2,II	0,678	0,678	0,678	0,576	0,583
I4	I,I6I	I,I6I	I,I57	I,I53	I,236	I4,I3	0,678	0,678	0,678	0,677	0,583
I5	I,439	I,439	I,444	I,448	I,543	I4,I5	0,678	0,678	0,677	0,676	0,582
I6		I,963	I,967	I,968	I,970	4,I6		0,I99	0,I86	0,I80	0,I75
I7			I,600	I,643	I,676	8,I7			0,470	0,460	0,448
I8				I,643	I,676	II,I8				0,460	0,448
I9					I,676	I4,I9					0,448

НБ-нитробензол — I:I - комплекс состава I:I

ТНБ-тринитробензол — I:2 - комплекс состава I:2

ХП - хлористый пикрил — I:3 - комплекс состава I:3

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

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

(табл.2). Интерпретация $n\pi^*$ полос дана без расчета. Расчет показал, что во всех $\pi\pi^*$ полосах имеется существенный вклад от $2p\pi$- орбиталей кольца, даже в тех, которые мы интерпретируем к $\pi_{NO_2} \longrightarrow \pi^*_{NO_2}$. Ясно, что нарушение "ароматичности" системы должно было бы привести к исчезновению этих полос или к существенному их изменению, что не наблюдается в эксперименте. Кроме того, при комплексообразовании ХП с алкоксиионами в электронных спектрах поглощения наблюдается появление новых характеристических полос в видимой части спектра (табл.3). Расчет вполне четко показывает, что эти полосы являются полосами переноса заряда с молекул донора на нитрогруппы нитросоединений. В комплексах состава 1:1, 1:2 и 1:3 можно соответственно составить 3,6 и 9 переносно- зарядных конфигураций. Расчет по методу КВ дает значительное их смещения, при этом возникают состояния с низкой энергией, переходы в которые запрещены.

Как видно из табл.3, в комплексах состава 1:2 и 1:3 имеются только два достаточно интенсивных перехода, причем картина спектра полос переноса заряда для обоих комплексов похожа. В соответствии с данными расчета можно сделать вывод о том, что для всех комплексов ароматических тринитросоединений с электронодонорами должно существовать несколько полос переноса заряда. Из них одна, две или три полосы разной интенсивности должны наблюдаться в спектре раствора в зависимости от стехиометрического состава образующегося комплекса. Однако, должны существовать и крайне малоинтенсивные полосы в дальней видимой части спектра. Расчет показывает, что эти полосы могут возникать в связи с переносом заряда с донора на несоседнюю нитрогруппу в комплексном соединении.

Изучение ПМР-спектров продуктов присоединения алкоксиионов к ХП показало, что комплекс хлористого пикрила с метилатом калия состава 1:3 дает сигнал при δ =8,79 м.д. с интенсивностью, соответствующей двум кольцевым протонам,

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

Таблица 2

Электронные спектры поглощения*

ХП						Комплекс состава 1:3			
C_{2v}	E	f	E	f	C_s	E	f	E	f
	Экспер.		Теоретич.			Экспер.		Теоретич.	
B_1	3,65	0,009	$n\pi^*$	-	A"	4,13	0,010	$n\pi^*$	-
A_1	4,31	пл.	4,38	0,092	A'	4,63	пл.	4,68	0,090
B_2	перекрыта		4,56	0,182	A'	перекрыта		4,76	0,042
B_2	5,39	0,280	4,94	0,253		5,04	0,28	4,85	0,233

* Результаты приведены только для синглетных состояний
E-энергия перехода в эв, f -сила осцилятора,
пл.-означает "плечо"

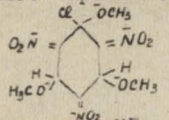
Таблица 3

Полосы переноса заряда для комплексов ХП с алкоксиионами составов 1:2 и 1:3

1:2		1:3		
Теоретич.		Теоретич.		Экспер.
E	f	E	f	E
1,08	0,00	0,94	0,03	
1,19	0,00	1,11	0,00	
1,68	0,00	1,56	0,00	
1,73	0,02	1,67	0,00	
2,23	0,13	1,91	0,10	1,97
2,69	0,12	2,23	0,01	2,22
		2,32	0,02	
		2,48	0,26	2,55
		3,03	0,41	3,00

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

и при δ =8,08 м.д. с интенсивностью, соответствующей девяти протонам метокси-группы /1/. Резонанс, обусловленный протонами бензольного кольца в комплексе, оказывается сдвинутым в сильное поле по сравнению с индивидуальным ХП (9,16 м.д.). Для комплекса состава 1:3 при условии, что соединение имеет структуру σ - аддукта Мейзенгеймера, в ПМР- спектре не должно наблюдаться ни одного "ароматического " протона, как это следует из схемы:



Спектры растворов комплексов ХП с этилатом, пропилатом и бутилатом калия состава 1:2 дают два сигнала для кольцевых протонов в области 8,7-8,6 м.д. и сигнал в области 3-4 м.д., отвечающий четырем протонам алкоксигруппы /1/.

Эти результаты легко понять, если принять во внимание тот факт, что присоединение алкоксиионов происходит по нитрогруппам за счет положительно заряженного атома азота нитрогрупп и что при этом присоединении не происходит нарушения "ароматичности" системы. Однако, это взаимодействие сказывается на изменении в распределении электронной плотности в кольце. Отсюда экспериментальные ПМР-сдвиги можно интерпретировать на основании расчета электронной плотности (табл.1). Учитывая, что изменение электронной плотности на атомах углерода влияет на электронную экранировку протона и определяет смещение в ПМР-спектрах, мы рассчитали химические сдвиги σ в зависимости от π -зарядов. Результаты такого расчета представлены в табл.4. Изменение ПМР-сигнала при переходе от бензола к хлористому пикрилу использовано для калибровки зависимости величины химического сдвига от заряда на атомах. Как видно из результатов, приведенных в табл.2, расчет хорошо объясняет смещение сигнала в сильное поле при комплексообразовании.

ИК-спектры комплексов хлористого пикрила с алкоголятами калия составов 1:2 и 1:3 показывают, что наибольшие изменения наблюдаются в симм. и асимм. колебаниях NO_2-групп

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

/2/. Характеристические частоты валентных колебаний ароматического кольца ХХХ C=C и C–H в комплексах как состава 1:2, так и состава 1:3 сохраняются /2/, что свидетельствует об ароматическом характере системы. Существенные изменения претерпевают плоскостные и неплоскостные деформационные колебания =C–H связей, находящихся в области 900–1000 $см^{-1}$/2/.

Рассчитанные порядки связей $P_{\mu\nu}$ (табл.1) позволяют понять те изменения в ИК-спектрах хлористого пикрила, которые мы наблюдаем в эксперименте при комплексообразовании. Как видно из результатов, приведенных в табл.1, комплексообразование приводит к значительному уменьшению порядка связей $N-O$ в нитрогруппе. Это означает, что связь $N-O$ "ослабевает", поэтому колебания NO_2 -группы претерпевают сдвиг в низкочастотную область. Связь $C-N$ в комплексе несколько упрочается, однако, точно интерпретировать колебания $C-N$ - связей в комплексах хлористого пикрила пока не представляется возможным.

Изменения в деформационных колебаниях =C–H–связей можно объяснить нарушением симметрии хлористого пикрила и изменением в распределении электронной плотности на атомах углерода при комплексообразовании. Остальные изменения в электронном распределении не столь заметны, однако они тоже позволяют объяснить сохранение C=C и =C–H связей при комплексообразовании.

Очень интересным представляется обсуждение изменения C–Cl связи в хлористом пикриле при комплексообразовании, так как это позволит понять роль π -комплексов в реакциях нуклеофильного замещения. Важно отметить, что порядок π -связи C–Cl испытывает явное уменьшение при комплексообразовании, и значительно увеличивается положительный заряд на атоме углерода. Это подтверждает мысль о том, что π -комплексообразование разрыхляет связь C–Cl в хлористом пикриле, что облегчает замещение атома хлора.

Таким образом, π -комплексообразование может быть одной из стадий последовательного процесса нуклеофильного за-

1-120927

Научная библиотека Для

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

Таблица 4

Интерпретация ПМР-спектров

Соединение	C_μ	$1-P_{\mu\mu}$	ПМР δ [x)]	
			Расчет	Эксп-т
Бензол			7.27	7.27
ХП	C_2	0.182	9.16	9.16
Комплексы				
1:2	C_2	0.144	8.74	8.63
	C_6	0.141	8.77	8.75
1:3	C_2	0.130	8.62	8.79

x) δ - в миллионных долях, по отношению к ТМС

мещения.

Литература

1. Г.Л.Рыхова, С.С.Кравцова, ЖФХ, 46, 2418 (1972).
2. Г.Л.Рыхова, С.С.Кравцова, Б.Ф.Минаев. Сибирское совещание по спектроскопии. Иркутск, 1972. Тезисы докладов.
3. Г.Л.Рыхова, С.С.Кравцова, Б.Ф.Минаев. Данный сборник стр.3.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ ХИНОНА И ЕГО ТЕТРАГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ

С.А.Катасова, Г.Л.Рыхова

В настоящее время широко изучаются реакции комплексообразования между органическими молекулами, играющими роль доноров и акцепторов электронов.
Для изучения донорно- акцепторного взаимодействия все больше и больше применяются физические методы исследования. Одним из этих методов является метод

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

дипольных моментов. Дипольный момент - величина, определяющая электрическую асимметрию молекулы [1]. Величина его зависит от наличия полярных групп в молекуле, кратных связей или от наличия свободных зарядов [2]. Образование донорно-акцепторных комплексов сопровождается смещением электронов от одного компонента к другому. Изменение распределения электронной плотности в молекуле влечет за собой изменение дипольного момента. Поэтому величина дипольного момента может быть использована для характеристики донорно-акцепторного взаимодействия. Данных о дипольных моментах комплексов на основе органических молекул имеется недостаточно [3 - 5].

В работах [6,7] показано, что молекулярная поляризация системы, если отсутствует химическое взаимодействие между компонентами, аддитивно складывается из молекулярных поляризаций всех компонентов системы:

$$P_{сист.} = \Sigma x_i \text{ мол. дол.} \cdot P_i$$

Если в системе возможно образование комплекса, то поляризация системы будет больше или меньше сумм молекулярных поляризаций компонентов на некоторую величину:

$$P_{сист.} = \Sigma x_i P_i + P_{связи}$$

Величина поляризации и дипольные моменты растворов, а также их отклонения от аддитивных значений зависят от полярности образующихся в растворе соединений, то есть от характера возникающей химической связи и от ее прочности.
Дебай предложил определять поляризацию, как функцию концентрации вещества в неполярном индифферентом растворителе [3]. Если один или оба компонента полярны, то дипольный момент комплекса может быть больше или меньше суммы дипольных моментов компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дипольные моменты комплексов определяли при избытке донорного компонента для подавления диссоциации образующегося комплекса.

Для определения дипольных моментов измеряли диэлектри-

Таблица I

Дипольные моменты комплексов хинона, хлоранила и броманила с галоиданилинами

Вещество	μ индивид.	Хинон			хлоранил			броманил		
		μ комп.	μ аддит.	$\Delta\mu$	μ комп.	μ аддит	$\Delta\mu$	μ комп.	μ аддит.	$\Delta\mu$
Хинон	0,65									
Хлоранил	0,00									
Броманил	0,00									
о-хлоранилин	I,9I(I,77)*)	3,I2	2,56	0,56	4,I9	I,9I	2,28	4,07	I,9I	2,I6
м-хлоранилин	2,83(2,68)	4,66	3,48	I,I8	5,35	2,83	2,52	5,23	2,83	2,40
п-хлоранилин	3,I4(2,97)	5,29	3,79	I,50	5,69	3,I4	2,55	5,56	3,I4	2,42
о-броманилин	I,90(I,77)	2,75	2,55	0,20	3,62	I,90	I,72	3,56	I,90	I,66
м-броманилин	2,80(2,65)	4,0I	3,45	0,56	4,97	2,80	2,I7	4,6I	2,80	I,8I
п-броманилин	3,I8(2,99)	4,94	3,83	I,II	5,34	3,I8	2,I6	5,03	3,I8	I,85
о-иоданилин	I,75	2,52	2,40	0,I2	2,89	I,75	I,I4	2,60	I,75	0,85
м-иоданилин	2,73	3,67	3,38	0,29	4,29	2,73	I,56	4,22	2,73	I,49
п-иоданилин	3,05(2,82)	4,49	3,70	0,79	4,94	3,05	I,89	4,78	3,05	I,73

*) В скобках указаны значения дипольных моментов, взятые в справочнике [5].

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

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

ческую проницаемость и плотность растворов. Навески в 0.01г донора последовательно добавлялись к раствору акцептора в бензоле.

Измерения проводились на прецизионном диэлькометре "Диполь". По результатам измерений рассчитывалась диэлектрическая проницаемость раствора комплекса. Плотность исследуемого раствора определяли непосредственно в поплавковой камере ячейки прибора с помощью торзионных весов. Все измерения проводились при 20°С. Дипольные моменты рассчитывались по формуле Дебая. Результаты исследований представлены в табл.1.

Обсуждение результатов.

При донорно-акцепторном взаимодействии п-бензохинона, хлоранила и броманила с галоиданилинами происходит увеличение дипольных моментов по сравнению с аддитивной суммой дипольных моментов компонентов. Рассматривая изменения дипольных моментов, можно заметить, что изменение меньше в случае донорно-акцепторного взаимодействия хинона с галоиданилинами. В случае взаимодействия хлоранила и броманила с галоиданилинами изменения больше, это согласуется с акцепторной активностью хинонов. При введении в молекулу п-бензохинона галогенов его акцепторная сила увеличивается [11]. Сравнивая изменения дипольных моментов хлоранила и броманила с галоиданилинами, видно, что эти изменения близки. Это согласуется со значениями электронного сродства акцепторов [8].

В работе [9] определен дипольный момент комплекса хинона с анилином. Можно заметить, что дипольные моменты уменьшаются при введении в молекулу анилина атомов галогена. Наблюдается зависимость дипольного момента от введенного галогена по ряду $Cl > Br > J$. Это согласуется с размерами ионных радиусов галогенов [10].

В ы в о д ы

1. Определены дипольные моменты комплексов хинона и его тетрагалоидпроизводных с галоиданилинами.
2. Замечено, что дипольные моменты превышают аддитивную сумму дипольных моментов компонентов, что указывает на то, что образование донорно-акцепторной связи вызывает изменение

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

полярных свойств молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И.Минкин, О.А.Осипов, Ю.А.Жданов. Дипольные моменты в органической химии. "Химия", (1968) г.

2. П.Дебай, Г.Закк. Теория электрических свойств молекул, ОНТИ, (1936).

3. О.А.Осипов. Доклады высшей школы по химии и химической технологии, 253, (1959).

4. О.А.Осипов, А.Д.Горновский, В.И.Минкин. Ж.С.Х. 8, № 5, 913, (1967).

5. А.О.Осипов, В.И.Минкин. Справочник по дипольным моментам. "Высшая школа", (1965).

6. И.А.Шека. Укр.хим.журнал. 14, 112, (1948).

7. С.В.Завгородний. Усп. хим. 2, 178, (1937).

8. Wiegleb, Angew. chemie, 76, № 8, 326-341, (1964).

9. Г.Н.Мишустина, Г.Л.Рыжова, А.Г. Салина. Вопросы химии. вып.4, Труды Томского университета, Томск, 192, 188, (1968).

10. Ф.Коттон, Д.Уилкинсон. Современная неорганическая химия. т.2, 419, "Мир", (1969).

11. Л.Эндрюс, Р.Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. "Мир", (1967).

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

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ П-БЕНЗОХИНОНА С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ

С.А.Матасова, Г.Л.Рыжова

В реакции взаимодействия со многими органическими веществами вступает п-бензохинон, образуя комплексные соединения или валентные продукты. Валентный продукт он образует с анилином (2,5 - динамино- п-бензохинон) в спиртовом растворе [I, 2] . Известно, что п-бензохинон образует молекулярные соединения с фенолами [3,4] , ароматическими углеводородами [5,6] , аминами [7] . Изучено комплексообразование хлоранила с галоиданилинами в работе [8] и получена зависимость константы устойчивости от природы и места галогена, введенного в молекулу анилина.

Целью нашей работы было изучение межмолекулярного взаимодействия п-бензохинона с галоиданилинами спектрофотометрическим методом, выделить молекулярные соединения и определить их состав.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были выделены молекулярные соединения п-бензохинона с галоиданилинами. Выделение проводилось при сливании спиртовых растворов компонентов в соотношении I:I при комнатной температуре. Через некоторое время выпадают молекулярные соединения в виде мелкокристаллических порошков. Определены температуры плавления выделенных соединений, проведен элементный анализ на углерод по [9] , азот по Дюма [IO] и галоген по [II] .

Для подтверждения состава молекулярных соединений проведено полярографическое определение п-бензохинона в пробе молекулярного соединения. Разложение молекулярного соединения проводилось в фосфатном буфере при pH=5,4, предварительно растворив его в спирте. Определение п-бензохинона в растворе проводилось на полярографе ОН-I02. Для определения количества п-бензохинона в пробе строили колибро-

Таблица 1

ВЫДЕЛЕННЫЕ КОМПЛЕКСЫ П-БЕНЗОХИНОНА

Донор	t пл. °С	Найдено, %				Вычислено, %				Состав	Полиграфически хинона %	
		C	H	N	Г	C	H	N	Г		найдено	вычислено
о-хлоранилин	230	61,40	3,99	5,62	15,30	61,11	4,24	5,94	15,06	1:1	43,75	45,80
м-хлоранилин	295	61,28	4,00	5,71	14,67	61,11	4,24	5,94	15,06	1:1	43,70	45,80
п-хлоранилин	297	61,30	4,00	5,67	14,72	61,11	4,24	5,94	15,06	1:1	43,75	45,80
о-броманилин	258	51,62	3,70	5,24	28,02	51,30	3,57	5,00	28,43	1:1	37,50	38,55
м-броманилин	318	51,58	3,67	5,27	28,12	51,30	3,57	5,00	28,43	1:1	37,25	38,55
п-броманилин	337	51,52	3,73	5,30	28,02	51,30	3,57	5,00	28,43	1:1	37,50	38,55
о-иоданилин		43,81	2,68	4,58	38,44	44,02	3,05	4,28	38,82	1:1	30,90	33,04
м-иоданилин		43,76	2,70	4,52	38,50	44,02	3,05	4,28	38,82	1:1	31,00	33,04
п-иоданилин	375	43,85	2,70	4,55	38,45	44,02	3,05	4,28	38,82	1:1	31,75	33,04

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

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

вочную кривую для п-бензохинона. Затем по колибровочной кривой находили содержание п-бензохинона в каждом образце. Полученные данные помещены в таблице I, которые согласуются с данными элементного анализа. Это позволило сделать заключение о том, что образовавшиеся молекулярные соединения имеют состав I:I,то есть на одну молекулу п-бензохинона приходится одна молекула галоиданилина.

Было изучено межмолекулярное взаимодействие п-бензохинона с галоиданилинами спектрофотометрическим методом в растворе этилового спирта и н-гексана. Электронные спектры сняты на приборе СФ-4а в области длин волн 220-650 нм.

п-Бензохинон в н-гексане имеет полосы поглощения 240, 277 и слабую 430 нм. При замене неполярного растворителя н-гексана на полярный этанол в спектре п-бензохинона наблюдаются те же полосы,что и в гексане, но вместо полосы 430нм наблюдаем полосу при 360 нм. Полоса 360 нм имеет нечеткий максимум, что можно объяснить взаимодействием п-бензохинона со спиртом с образованием водородной связи. Галоиданилины имеют две полосы поглощения в области 230-260 и 288-308 нм в зависимости от природы и положения галогена в молекуле анилина.

Взаимодействие п-бензохинона с галоиданилинами в спирте приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы хинона (360 нм) в область 375-385 нм, максимум поглощения комплекса п-бензохинона с анилином находится в этой же области [7] . В спектрах комплексов в н-гексане присутствует полоса поглощения в области 380-415 нм в зависимости от галоиданилина (табл.2), максимум поглощения комплекса с анилином находится при 380 нм [7] . Были сняты электронные спектры в жидком амине без растворителя, полосы поглощения видимой части спектра лежат в области 390-405 нм. Положение полос поглощения спиртовых растворов выделенных твердых комплексов и реакционных смесей компонентов такое же, что может указывать на взаимодействие с образованием комплекса.

Рассчитаны константы устойчивости молекулярных соединений по методу Кетелье с обработкой по методу наименьших квадратов. Константы скорости реакции комплексообразования рассчитаны по уравнению первого порядка с учетом равновесного состояния системы (табл. 2). Сравнение констант устойчивости и

Таблица 2

УФ - СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ П-БЕНЗОХИНОНА

Донор	λ max нм,			λ max твердого комплекса в этаноле	Этанол		н-Гексан	
	Этанол	н-Гексан	Амин		К, л.моль$^{-1}$	К, час$^{-1}$	К, л.моль$^{-1}$	К, час$^{-1}$ x 10^{-1}
о-хлоранилин	375	410	390	375	0,134	0,033	0,165	0,084
м-хлоранилин	385	415	405	385	0,162	0,028	0,180	0,130
п-хлоранилин	380	410		385	0,607	0,075	0,139	0,089
о-броманилин	380	410	398	380	0,112	0,029	0,129	0,056
м-броманилин	375	415	400	375	0,140	0,031	0,171	0,079
П-броманилин	378	412		375	0,510	0,043	0,115	0,069
о-иоданилин	330	413		330	0,101	0,025	0,106	0,050
м-иоданилин	332	380		330	0,127	0,028	0,151	0,064
и-иоданилин	385			385	0,350	0,038		

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

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

констант скорости позволяет выявить закономерное уменьшение этих величин при переходе от хлоранилинов к броманилинам и иоданилинам. В зависимости от взаимного расположения галогена и аминогруппы ряд донорной активности в спирте имеет вид: п > м > о, а в н-гексане м > о > п, что можно объяснить влиянием растворителя. Наиболее чистое взаимодействие наблюдаем в н-гексане. п-Изомер будет менее активен в н-гексане в связи с наличием прямого полярного сопряжения аминогруппы с галогеном, в случае м-изомера такого сопряжения не наблюдается. Этанол сольватирует молекулу галоиданилина, но орто- и мета-изомеры, кроме этого, имеют еще водородную связь между аминогруппой и галогеном. Поэтому, видимо п-изомер будет более активен, так как здесь имеется только сольватация, а внутримолекулярной связи нет.

ЛИТЕРАТУРА

I. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. "Химия", ч.П, 161, (1970).
2. Физер Л., Физер М. Органическая химия. "Химия", т.2, 411, (1966).
3. Michaelis L., Granick S. J. Am. chem. Soc. 66, 1023, (1944).
4. Соколович В.Б. Кандидатская диссертация. Томск, (1950).
5. Kuboyama A., Nagakura S., J. Am. chem. Soc. 77, 2644, (1955).
6. Chowdhury M., Trans. Farad. Soc. 57, 1482, (1961).
7. Рыжова Г.Л., Мишустина Г.Н. Вопросы химии, Вып.4. Труды Томского университета 192, 177. Томск.
8. Carper W. и др. J. Phys. chem. 69, 1707-1710 (1965).
9. Коршун М.О., Гельман Н.Э. Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат. (1949).
10. Губен-Вейль. Методы органической химии. "Химия", т.2, (1967).
11. Климова В.И. Основные микрометоды анализа органических соединений. М. (1967).

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

ИК - СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ П-БЕНЗОХИНОНА, ХЛОРАНИЛА И БРОМАНИЛА С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ

С.А.Матасова , Г.Л.Рыжова

Метод ИК-спектроскопии часто используют для изучения межмолекулярного взаимодействия. Он показывает, какие центры в молекулах компонентов затрагиваются взаимодействием. При образовании молекулярных соединений происходит изменение частот колебаний по определенным связям, изменение интенсивности полос и появление новых полос [1 - 3] .

Изучение взаимодействия хлоранила с бензолом , толуолом, изомерными ксилолами, мезитиленом [4] , гексаметилбензолом [5] показало, что образуются молекулярные соединения между этими веществами. В работе [6] изучено межмолекулярное взаимодействие хлоранила с аминами ароматического ряда. Авторы считают, что образование комплекса хлоранил-п-фенилендиамин осуществляется с участием связей C–N , N–H , C=O и C–Cℓ . Результаты исследования комплексов хлоранила и броманила с фенилендиаминами рассмотрены в работе. В результате межмолекулярного взаимодействия появляются "запрещенные" колебания бензольного кольца и новая полоса в области 1400см$^{-1}$, изменяется интенсивность ряда полос [7] .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были изучены ИК-спектры молекулярных соединений п-бензохинона, хлоранила и броманила с изомерными хлоранилинами, изомерными броманилинами, изомерными иоданилинами и комплекс п-бензохинона с п-бром-N,N- диметиланилином.

ИК-спектры твердых выделенных комплексов снимались в таблетках с KBr . Для сравнения нами были сняты ИК-спектры исходных соединений. Отнесение полос проводилось, используя

Таблица I

ИК-спектры п-бензохинона и галоиданилинов

Вещество	Вал. NH_2, $см^{-1}$ ас.	Вал. NH_2, $см^{-1}$ сим.	Вал. NH_2, $см^{-1}$ за счет н-связи	Деф. N-H	Вал. C=C	Вал. C-H	Вал. C-Г	Вал. C=O	Деф. C-H
п-бензохинон					1593 1547 1500			1658	1085, 1075, 1003 943, 895
о-Cℓ – анилин	3470	3380	3197	1625	1487 1455	3070 3052 3023	757		1263, 1160, 1142, 1078, 1050, 1025, 930, 835
м-Cℓ – анилин	3465	3370	3212	1632	1482 1450	3057 3025	770		1268, 1168, 1080, 997 890, 850
п-Cℓ – анилин	3472	3382		1620	1498 1442	3060 3035	750		1290, 1185, 1120, 1090, 1007, 831, 821
о-Br – анилин	3480	3390	3215	1620	1490 1451	3070 3027	657		1265, 1160, 1148, 1045, 1020, 932, 847.
м-Br – анилин	3460	3380	3215	1630	1498 1445	3067 3022	682		1265, 1170, 1112 1070, 993, 965, 850
п-Br – анилин	3473	3381		1615	1492 1440		693		1290, 1182, 1123, 1070, 1008, 828, 818
о-J – анилин	3395	3293	3187	1625	1480 1450	3058 3010	530		1253, 1158, 1148, 1040 1008, 937
м-J – анилин	3455	3365	3210	1620	1478 1442	3050 3010	529		1292, 1265, 1168, 1113 1063, 990, 965, 850
п-J – анилин	3408	3300		1630	1485 1421 1510	3055 3025 2975	499 695		1178, 1130, 1080, 1059, 1000, 917, 815 1235, 1195, 1170,
п-Br – N, N – – диметиланилин					1465	2938 2870			1130, 1085, 1070, 1000 950

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

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

литературу [8,9] , и помещено в табл. I. Все спектры были сняты на спектрофотометре *UR* -I0 в области 4000-400 $см^{-I}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры акцепторных молекул (п-бензохинона, хлоранила и броманила) характеризуются наличием валентного колебания карбонильной группы в области I658 $см^{-I}$ для п-бензохинона, I690 $см^{-I}$ для хлоранила и I680 $см^{-I}$ для броманила, колебаниями С=С, С-Н и С-Г связей.

Спектры чистых галоиданилинов характеризуются наличием симметричных и асимметричных валентных колебаний аминогруппы, находящихся в области 3390-3293 $см^{-I}$. В спектре присутствуют деформационные колебания аминогруппы и колебания связей С=С, С-Н и С-Г (табл. I). Спектр чистого п-бром-*N,N* диметиланилина характеризуется наличием колебаний I380 и I355 $см^{-I}$ - колебаниями третичного звена и колебаниями связей С=С, С-Н и С-Вr (табл. I).

В спектрах комплексов п-бензохинона, хлоранила и броманила с галоиданилинами наблюдаются существенные изменения. Коротко остановимся на характеристике основных колебаний. Валентные колебания карбонильной группы в комплексах п-бензохинона сдвинуты в низкочастотную область на I5-23 $см^{-I}$, в комплексах хлоранила и броманила на 28-40 $см^{-I}$ и на 24-30 $см^{-I}$ по сравнению с чистыми акцепторами (табл. 2-4). Очень сильно изменились валентные колебания аминогруппы. Если в амине присутствуют два колебания (симметричное и асимметричное), то в комплексе только одно колебание, смещенное в область 3222-3240$см^{-I}$ для комплексов п-бензохинона, 3232-3268 $см^{-I}$ для комплексов хлоранила и 3222-3247 для комплексов броманила. Наблюдаются сдвиги деформационных колебаний аминогруппы в область I593-I618 $см^{-I}$. Сдвиги валентных и деформационных колебаний аминогруппы в низкочастотную область указывают на то, что в образовании молекулярного соединения принимает участие азот аминогруппы.

Образование молекулярного соединения связано с изменением электронной плотности на атомах в компонентах комплекса. Такие изменения выражаются в сдвиге валентных колебаний С=С и С-Н

Таблица 2

ИК-спектры комплексов п-бензохинона с галоиданилинами

Комплекс	Вал. NH_2	Деф. N-H	Вал. C=O	Вал. C=C	Вал. C-H	Вал. C-Г	Деф. C - H
$C_6H_4O_2 \cdot o\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3232	1615	1640	1565 1500 1470	3090 3050 3030	755	1409, 1230, 1190, 861
$C_6H_4O_2 \cdot m\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3212	1600	1642	1575 1500 1485	3090 3060 3025	767	1420, 1228, 1192, 917
$C_6H_4O_2 \cdot n\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3232	1600	1640	1568 1502 1480	3090 3045 3000	755	1408, 1230, 1190
$C_6H_4O_2 \cdot o\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3230	1592	1640	1562 1500 1463	3060 3050 3015	655	1443, 1230, 1190, 898
$C_6H_4O_2 \cdot m\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3222	1600	1642	1570 1500 1480	3090 3055 3020	680	1418, 1228, 1190, 906
$C_6H_4O_2 \cdot n\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3240	1592	1635	1560 1500	3085 3070	700	1400, 1232, 1190, 860
$C_6H_4O_2 \cdot o\text{-}JC_6H_4NH_2$	3222	1590	1641	1560 1490 1458	3060 3010	530	1440, 1230, 1195 912
$C_6H_4O_2 \cdot m\text{-}JC_6H_4NH_2$	3227	1597	1643	1570 1498	3080 3047 3010	535	1412, 1225, 1190, 905
$C_6H_4O_2 \cdot n\text{-}JC_6H_4NH_2$	3225	1595	1641	1565 1505 1480	3080 3020	507	1400, 1230, 1182, 900
$C_6H_4O_2 \cdot n\text{-}BrC_6H_4N(CH_3)_2$			1635	1550 1508 1465	2970 2940 2870	703	1108, 1030, 890

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

Таблица 3

ИК-спектры комплексов хлоранила с галоиданилинами

Комплекс	Вал. NH_2	Деф. N-H	Вал. C=O	Вал. C=C	Вал. C-H	Вал C-Г акц.	Вал. C-Г донора	Деф. C-H
Хлоранил			I690	I572 I260 I238		778 757 710		
$C_6Cl_4O_2 \cdot o\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3235	I600	I652	I572 I500 I450	3050 3035	776 755 708	755	I405, II97, II70 890
$C_6Cl_4O_2 \cdot m\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3245	I600	I658	I570 I495 I420	3090 3062	777 755 708	755	I420, II97, 924
$C_6Cl_4O_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3232	I6I2	I658	I570 I497 I480	3095 3075	776 754 708	754	I403, II70, 960
$C_6Cl_4O_2 \cdot o\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3240	I602	I655	I575 I500 I487	3050 3035	776 756 705	645	I448, II95, II70 988
$C_6Cl_4O_2 \cdot m\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3245	I595	I650	I568 I495 I430	3060 30I5	777 745 725	673	I4I8, II96, 893,
$C_6Cl_4O_2 \cdot p\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3268	I6I2	I660	I579 I573 I505	3095	775 755 7I5	7I5	I400, II92, II70, 950
$C_6Cl_4O_2 \cdot o\text{-}JC_6H_4NH_2$	3243	I6II	I662	I574 I505 I457	3085 3050	777 756 7I5	5I0	I438, II90, 895
$C_6Cl_4O_2 \cdot m\text{-}JC_6H_4NH_2$	3245	I593	I65I	I565 I495 I422	3080 3050	775 747 7I2	520	I4I0, II95, 893
$C_6Cl_4O_2 \cdot p\text{-}JC_6H_4NH_2$	3252	I6I8	I662	I580 I507 I480	3087 3060	774 754 7I5	490	I398, II9I, II02

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

Таблица 4

ИК-спектры комплексов броманила галоиданилинами

Комплекс	Вал. NH_2	Деф. N-H	Вал. C=O	Вал. C=C	Вал. C-H	Вал. C-Г акц.	Вал. C-Г донора	Деф. C-H
Броманил			I680	I567 I548 I480		702 655 643		
$C_6Br_4O_2 \cdot o\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3231	I600	I650	I569 I497 I480	3050 3035	693 655 633	745	I407, II85, II70 912
$C_6Br_4O_2 \cdot m\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3240	I600	I652	I570 I490 I420	3065 3020	707 664 634	780	I420, II85, I075 918
$C_6Br_4O_2 \cdot n\text{-}ClC_6H_4NH_2$	3227	I593	I650	I567 I497 I473	3090 3072	707 657 600	755	I402, 960
$C_6Br_4O_2 \cdot o\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3233	I605	I653	I570 I485	3053	707 633		I450, II85, 968
$C_6Br_4O_2 \cdot m\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3240	I597	I653	I568 I490	3055	675 668 628	675	I470, II82, 908
$C_6Br_4O_2 \cdot n\text{-}BrC_6H_4NH_2$	3222	I602	I655	I592 I565 I492	3087 3067	707 645 630	707	I400, 877
$C_6Br_4O_2 \cdot o\text{-}IC_6H_4NH_2$	3237	I605	I656	I572 I502 I458	3053	692 655 638	551	I437, II78, II20
$C_6Br_4O_2 \cdot m\text{-}IC_6H_4NH_2$	3242	I590	I650	I562 I487 I422	3053	682 662 630	543	I410, II83
$C_6Br_4O_2 \cdot n\text{-}IC_6H_4NH_2$	3247	I605	I653	I572 I500 I475	3050	715 655 630		I395, II85

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

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

акцепторной и донорной молекул имеют место новые колебания связи С-Н, появление их возможно из-за нарушения симметрии исходных молекул при образовании комплекса.

Валентные колебания С-Г связи акцепторных молекул в комплексе изменились на 2-5 $см^{-1}$, это указывает на то, что при образовании комплекса связи С-Г акцепторных молекул изменяются незначительно. Валентные колебания С-Г связи донорных молекул в комплексе изменились на 2-7 $см^{-1}$. Это можно объяснить тем, что непосредственного участия в образовании комплекса галоген не принимает. Аналогичные изменения наблюдаются и в комплексе п-бензохинона с п-бром-N,N - диметиланилином. Этот комплекс был изучен с целью выяснения изменений колебательных полос в комплексе, донор которого не может образовать водородную связь с акцептором. Получив аналогичные изменения колебательных полос, можно предполагать одинаковый тип донорно-акцепторной связи (КПЗ) хинонов с алкилированными и неалкилированными галоиданилинами.

Таким образом, можно предполагать локальное взаимодействие углерода карбонильной группы хинонов с азотом аминогруппы галоиданилинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Briegleb, Electonen-Donator-Acceptor-Complexe (1961).
2. С.П. Мак-Глинн. Усп.хим, 29, 9 (1960).
3. Л.Эндрюс, Р.Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. "Мир", (1967).
4. G. Junghähnel, W. Pätz, Z. Chem. №4, 157, (1964).
5. G. Junghähnel, W. Pätz, Z. Chem. № 5, 192, (1964).
6. А.В.Керимбеков, Н.А.Керимбекова, Труды 2 совещания по органическим полупроводникам. Рига (1966).
7. И.К.Шмит, Э.А.Силиньш. Известия АН Латв.ССР, серия физических и технических наук № 3, 24-30, (1969).
8. Л.Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ (1963).
9. V.B. Singh и др. Spectrochimica Acta, 22, № 5 927 - 33 (1966).

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

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАГАЛОИДХИНОНОВ С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ

С.А.Матасова, Г.Л.Рыжова

Фторанил, хлоранил и броманил вступают в межмолекулярное взаимодействие со многими органическими соединениями, в том числе и с аминами ароматического ряда [I – 3] .

Целью настоящей работы было изучение взаимодействия фторанила, хлоранила и броманила с галоиданилинами спектрофотометрическим методом в растворе этанола и н-гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение электронных спектров проводилось на спектрофотометре СФ-4а в области длин волн 220-700 нм.

Электронные спектры галоиданилинов характеризуются наличием двух полос поглощения в н-гексане в области 250 и 340 нм для фторанила, 290 и 360 нм для хлоранила и 314 и 385 нм для броманила. В спирте тетрагалоидхиноны имеют хорошо выраженный максимум в области 262 нм для фторанила, 290 нм для хлоранила и 310 нм для броманила. Второй максимум выражен плохо, он находится в области 355-375 нм; нечеткое положение второго максимума можно объяснить взаимодействием тетрагалоидхинонов со спиртом с образованием водородной связи.

В видимой области спектра при взаимодействии фторанила, хлоранила и броманила с галоиданилинами в этаноле обнаружено две полосы поглощения: первая в области 380-405 нм и вторая – 530-550 нм (табл. I-3). По-видимому, первую полосу можно отнести к смещенной длинноволновой полосе галоидхинонов, измененной комплексообразованием [4] . Вторую полосу можно отнести к полосе поглощения комплекса. В н-гексане наблюдаем одну новую полосу поглощения комплексных соединений в области 450-630 нм в зависимости от галоиданилина.

Таблица I

УФ-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ ФТОРАНИЛА

Донор	λ_{max}, нм		Этанол		н-Гексан	
	этанол	н-гексан	К.л.моль$^{-1}$	К,час$^{-1}$	К,л.моль$^{-1}$	К,час$^{-1}$
о-хлоранилин	385		2,220	5,575		
	540	465	2,140	5,451	1,063	0,356
м-хлоранилин	400		3,300	10,533		
	545	465	3,540	10,395	1,489	0,473
п-хлоранилин	405		3,846	11,800		
	545	490	3,618	11,620	0,633	0,175
о-борманилин	385		1,420	4.900		
	530	460	1,521	4,584	0,391	0,310
м-броманилин	400		2,530	10,098		
	545	465	2,390	10,000	0,413	0,438
п-броманилин	405		3,007	10,524		
	545	475	2,841	10,218	0,219	0,198
о-иоданилин	380		0,520	1,544		
	545	450	0,494	1,722	0,151	0,277
м-иоданилин	398		1,092	7,950		
	545	495	1,082	7,640	0,194	0,332
п-иоданилин	395		2,530	8,843	0,107	0,125
	545	945	2,750	8,391	0,107	0,125
п-бром-N_1N-демитил-анилин	385		3,210	6,574		
	550		3,160	6,377		

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

Таблица 2

УФ-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРАНИЛА

Донор	λmax, нм			Этанол		н-Гексан		Бензол	
	этанол	н-гексан	бензол	К, л.моль$^{-1}$	К, час$^{-1}$	К, л.моль$^{-1}$	К, час$^{-1}$ x 10^{-1}	К, л.моль$^{-1}$	К, час$^{-1}$ x 10^{-1}
о-хлоранилин	380			I,526	I,I85				
	538	490	344	I,398	I,383	0,408	0,I46	0,5I0	0,2I0
м-хлоранилин	390			2,969	3,367				
	540	500	340	2,82I	3,I87	0,7I8	0,263	I,320	0,240
п-хлоранилин	395			3,326	3,950				
	540	495	338	3,400	3,643	0,2I9	0,I37	3,2I0	0,350
о-броманилин	380			0,6II	0,578				
	535	495	338	0,735	0,553	0,255	0,I25	0,482	0,I60
м-броманилин	387			I,I30	3,050				
	535	490	340	I,0I3	3,I4I	0,267	0,I74	I,280	0,220
п- броманилин	395			2,648	3,260				
	535	485	332	2,540	3,592	0,I94	0,II5	2,990	0,280
о-иоданилин	330	495	324	0,350	0,090	0,I32	0,089	0,398	0,090
м-иоданилин	390			0,924	2,709				
	535	495	328	I,0I3	2,748	0,I78	0,I47	I,043	0,I50
п-иоданилин	400			I,825	2,9I5				
	530	490	330	I,86I	3,060	0,I60	0,098	2,620	0,200
п-бром- N,N- диметиланилин	400			I,477	3,080				
	550	630	338	I,620	3,290	0,205	0,077	0,76I	0,I40

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

Таблица 3

УФ - СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ БРОМАНИЛА

Донор	λ_{max}, нм		λ_{max}, нм твердого комплекс в этаноле	Этанол		н-Гексан	
	этанол	н-гексан		К,л.моль$^{-1}$	К,час$^{-1}$	К,л.моль$^{-1}$	К,час$^{-1}$ x 10^{-1}
о-хлоранилин	380		382	I,43I	0,228		
	530	470	530	I,399	0,276	0,252	0,II8
м-хлоранилин	390		390	I,749	2,2I3		
	535	475	535	I,770	2,090	0,5I8	0,I8I
п-хлоранилин	402		400	2,080	2,942		
	540	465	540	2,200	2,554	0,2I4	0,I22
о-броманилин	392		395	I,02I	0,209		
	530	470	530	0,988	0,247	0,I87	0,II0
м-броманилин	395		395	I,22I	I,692		
	535	475	535	I,I28	I,928	0,273	0,I62
п-броманилин	400		402	I,370	2,700		
	535	460	535	I,424	2,663	0,I70	0,038
о-иоданилин	335	472	335	0,22I	0,089	0,II6	0,092
м-иоданилин	395		395	0,363	I,339		
	540	475	540	0,379	I,4II	0,208	0,I3I
П-иоданилин	395		395	I,I20	2,285		
	545		545	I,335	2,566		

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

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

Для хинонов с галоиданилинами можно предполагать образование комплексного соединения за счет водородной связи. Для исключения такой возможности нами были изучены электронные спектры комплексов фторанила и хлоранила с п-бром- *N,N* - диметиланилином. Оказалось, что электронные спектры этих комплексов в этаноле характеризуются наличием двух полос поглощения в видимой области спектра, а в н-гексане новой полосой поглощения в области 630 нм (табл. I,2).

Таким образом, по положению полос поглощения в одной и той же области спектра можно сказать об одинаковом типе донорно-акцепторного взаимодействия алкилированных и неалкилированных галоиданилинов с тетрагалоидхинонами. Такой же вывод можно сделать, рассмотрев количественные характеристики комплексообразования (константы устойчивости и константы скорости).

ЛИТЕРАТУРА

1. Carper W. и др. J Phys. chem. 69, I707 - I710 (I965)
2. Amano T., Kuroda H., Akamatu H., Bull. chem. Soc. of Japan 4I, I, 83-87 (I968)
3. Chakrabarty S.K., Chandra A.K., Naturwiss. 206 (I962).
4. Slifkin M.A., Nature I95, № 4842, 693-94(I962).

ИК-, ПМР-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ НИТРОФЕНОЛОВ С ДИАЛКИЛАМИНАМИ

Г.Л.Рыжова, А.М.Погалеева

На основании изучения дипольных моментов [I] , ИК-спектров [2] и спектров ПМР [3] , считают, что образование комплексов нитрофенолов с аминами происходит за счет образования водородной связи с двумя минимумами на потенциальной кривой.

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

Так как потенциальная кривая имеет два минимума, отвечающие двум равновесным положениям, авторы признают наличие таутомерного равновесия:

$$R\text{-}OH \cdots N \rightleftharpoons RO^- \cdots HN^+ \quad (1)$$

В зависимости от свойств фенола и амина протон может находиться вблизи кислорода фенола или азота амина.

С целью выяснения строения комплексов нитрофенолов с вторичными алифатическими аминами в данной работе изучены ИК- и ПМР-спектры моно-, динитрофенолов и некоторых хлорнитрофенолов с диэтил-, диизопропил- и изомерными дибутил- и диамиламинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение ИК-спектров выделенных комплексов и исходных нитрофенолов проводилось в виде суспензии в вазелиновом масле и таблетках в KBr на спектрометре *UR* – 10 в диапазоне 3800–400 $см^{-1}$. Образцы готовили по методикам, изложенным в [6]. Амины использовали в виде пленок, *ИК* – спектры аминов измеряли в диапазоне 3800–700 $см^{-1}$.

Спектры ПМР записывали на спектрометре "Varian" на частоте 60 мгц в растворе хлористого метилена при концентрации 2,5–5мол.%. В качестве внутреннего эталона выбран ГМДС.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение *ИК* – спектров комплексов с *ИК* – спектрами исходных компонентов показало, что комплексообразование нитрофенолов с диалкиламинами сопровождается следующими изменениями в спектрах комплексов по сравнению с исходными компонентами.

В спектрах комплексов отсутствует частота колебания ν (*N–H*) в области 3300–3150$см^{-1}$. Это свидетельствует о том, что аминогруппа участвует во взаимодействии. Вместе с

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

тем в спектрах этих соединений в области 2700-2200см$^{-1}$ появляется широкая полоса поглощения, так называемая "аммонийная полоса", характерная для - $\overset{+}{N}H_2$ - группы, симметричные и антисимметричные колебания которой не разделены [5].

В спектрах соединений 2-хлор-4-нитрофенола, 2.4- и 6--хлор-2.4-динитрофенолов с диалкиламинами полоса поглощения 2700-2200см$^{-1}$ более сильная по сравнению со спектрами комплексов моно-нитрофенолов и 4-хлор-2.6-динитрофенола, и с четко выделенными отдельными максимумами. Кроме того, в спектрах комплексов 2-хлор-4-нитрофенола, и 2.4-динитрофенола появляется очень слабая полоса поглощения около 2000-1900см$^{-1}$, характерная для сильной водородной связи [6].

В спектрах комплексов моно-нитрофенолов и 4-хлор-2.6--динитрофенола полоса поглощения 2000-1900см$^{-1}$ отсутствует, а появляется широкая слабая полоса межмолекулярной водородной связи в области 3470-3450см$^{-1}$ [5].

Появление поглощения 2700-2200см$^{-1}$ в спектрах комплекса, характерного для ν ($-\overset{+}{N}H_2$), говорит о переносе протона гидроксила нитрофенола к азоту амина [2,6]. При этом наличие более сильной полосы у комплексов 2-хлор-4-нитрофенола и 2.4-динитрофенола и слабой полосы около 2000-1900см$^{-1}$ свидетельствует об образовании сильной водородной связи и о значительном содержании ионной структуры водородной связи в таутомерном равновесии (1).

Сильная полоса поглощения 2700-2200см$^{-1}$, отсутствие полосы 2000-1900см$^{-1}$ в спектре комплекса 6-хлор-2.4-динитрофенола свидетельствуют, по-видимому, о полном смещении равновесия (1) в сторону образования ионных пар.

Более низкая интенсивность полосы 2700-2200см$^{-1}$, отсутствие полосы поглощения около 1900см$^{-1}$ в ИК-спектрах комплексов моно-нитрофенолов и 4-хлор-2.6-динитрофенола указывают на образование более слабой водородной связи и значительное содержание в таутомерном равновесии (1) неионной структуры водородной связи.

При комплексообразовании нитрофенолов с диалкиламинами происходит смещение $\nu_s NO_2$ в сторону низких частот на 8--20 см$^{-1}$. Величина смещения при этом в основном согласуется с

Таблица I.

Сдвиг протонов гидроксила и бензольного кольца нитрофенола в комплексах с дибутиламином[x)]

Название комплекса	Сдвиг(O2H) в[xx] эквимоляр. соотнош. нитроф.и амина	Сдвиг (O2H) в избытке амина	Сдвиг 2 C(H)	Сдвиг 3 C(H)	Сдвиг 4 C(H)	Сдвиг 5 C(H)	Сдвиг 6 C(H)
м-нитрофенол+дибутиламин	-0,46	0,23	0,20	-	0,22	0,10	0,22
п-нитрофенол	-3,52	I,26	0,29	0,03	-	0,03	0,29
2-хлор-4-нитрофенол	-4,06	-2,96	-	0,I0	-	0,07	0,83
о-нитрофенол	I,03	2,78	-	0,I8	0,53	0,33	0,53
2,4-динитрофенол	2,58	3,80	-	0,I5	-	0,40	0,87
2,6-динитрофенол	4,I3	4,3I	-	0,3I	-	0,78	0,3I
6-хлор-2,4-динитрофенол	4,35	5,57	-	0,I5	-	0,30	-
2,4,6-тринитрофенол	4,43	-	-	0,38	-	0,38	-
4-хлор-2,6-динитрофенол	4,26	5,I8	-	0,32	-	0,32	

x) Сдвиг протонов гидроксила и бензольного кольца нитрофенола даны относительно сдвигов свободного нитрофенола.

xx) В скобках интенсивность. Знак минус означает сдвиг в слабое поле.

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

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

кислотностью нитрофенолов и незначительно меняется в зависимости от амина.

Частоты колебания ν (= C – O); (ν –C = C –) и ν(= C – H) при комплексообразовании изменяются незначительно.

Изучение спектров ПМР комплексов показало, что линии протонов OH- и NH – групп в спектре совпадают, что обусловлено быстрым обменом протонов [8] в комплексе R – OH.... ..HNR$_2$, и возникает один сигнал с интенсивностью, отвечающей двум протонам.

Обычно при образовании водородной связи происходит сдвиг сигнала протона в слабое поле [7] .

В спектрах комплексов п-, м-, 2-хлор-4-нитрофенолов (табл. I) наблюдается сдвиг результирующего сигнала в сторону более слабого поля. Величина сдвига $\Delta\delta$ симбатна кислотности нитрофенола . Это свидетельствует о наличии в комплексах водородной связи между протоном гидроксила и азотом амина. В спектрах комплексов нитрофенолов с внутримолекулярной водородной связью (о-нитрофенол, 2,4-2,6-динитрофенолы и др.) наблюдается сдвиг сигнала протона гидроксила в сторону более сильного поля по сравнению с исходным нитрофенолом. В этом случае разрыв внутримолекулярной водородной связи и протонный обмен , происходящий с протоном амина, сигнал которого расположен в сильном поле (менее I мд [9] , приводят к сдвигу сигнала протона гидроксила в сторону сильного поля. (В избытке амина сдвиг результирующего сигнала амина в сильное поле увеличивается).

Выяснилось, что комплексообразование нитрофенолов с диалкиламинами сопровождается сдвигом сигналов протонов бензольного кольца нитрофенолов в сторону сильного поля(табл.I), а радикалов аминов в сторону более слабого поля, по сравнению с исходным амином (табл. 2.). При этом величина химсдвига сигнала протонов группы N –CH$_2$, дибутиламина в комплексах с нитрофенолами в основном симбатна кислотности нитрофенолов (табл. 2). Эти результаты свидетельствуют об образовании комплексов по водородной связи, сопровождающейся переносом про-

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

Таблица 2

Сдвиг протонов углеводородных групп дибутиламина в комплексах с нитрофенолами хлорнитрофенолами

Комплекс	Сдвиг $N\text{-}CH_2(H)$	Сдвиг $CH_2(H)$	Сдвиг $CH_3(H)$	pKa нитрофенола
Дибутиламин +				
м-нитрофенол	- 0,12	- 0,05	- 0,03	8,35
о-нитрофенол	- 0,22	- 0,07	- 0,01	7,21
п-нитрофенол	- 0,27	- 0,03	- 0,02	7,15
2,6-динитрофенол	- 0,30	- 0,04	- 0,03	3,76
4-хлор-2,6-динитрофенол	- 0,36	- 0,10	- 0,02	
2-хлор-4-нитрофенол	- 0,41	- 0,10	- 0,03	
2,4-динитрофенол	- 0,43	- 0,15	- 0,03	4,07
6-хлор-2,4-динтрофенол	- 0,50	- 0,10	- 0,01	

тона, при взаимодействии нитрофенолов с диалкиламинами и подтверждают данные ИК- спектров о порядке изменения прочности водородной связи в этих комплексах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ратайчак, Л.Собчик, ЖОХ, 6, 262 (1965).

2. D. Hadzi, J. Electrochem, 62, 1157 (1958); G. Briegleb, H Delee, Z. Electrochem, 64, 347 (1960).

3. Е.П.Лезина, В.Ф.Быстров, Л.Д.Смирнов, К.М. Дюмаев, ТЭХ, 379 (1968).

4. А.А.Рабушкин, Н.А.Бажулин, Ф.А.Королев, Л.В.Левшин, Е.К.Прокофьев, А.П.Стриганов. Методы спектрального анализа МГУ (1963).

5. К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, "Мир" (1965).

44

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

6. Л.Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. "Мир", 294,(1971).
7. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сатклиф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, "Мир", (1968).
8. P. Huyskens, Th. Zeegers-Huyskens, Bull. Soc. chem. Belg, 69, 267 (1960).
9. S. Charles, Jr. Springer. D.W. Meck, J Phys. chem. Soc. 70, 481 (1966);
R.A. Murphy. J Phys chem, 72, 3111 (1968);
H. Suhr, Ber. Bunsenges, Phys. chem, 71, 1104 (1967).

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЛКИЛХЛОРАМИНОВ С НИТРОФЕНОЛАМИ И НИТРОФЕНОЛЯТАМИ НАТРИЯ

Г.Л.Рыкова, А.М.Погалеева, И.М.Бортовой

Низкая полярность связи N-Cl диалкилхлораминов обеспечивает препаративное применение этих соединений в качестве диалкиламинирующих [1] и хлорирующих [1-3] агентов.

Благодаря малой полярности связи N-Cl Тайлакер и Вегнер [4] использовали хлорамин в реакции с фенолятами и алкоголятами натрия для получения производных гидроксиламина, согласно схеме:

$$RONa + ClNH_2 \longrightarrow RONH_2 + NaCl$$

Выяснилось [2], что при взаимодействии детилхлорамина с фенолятами натрия происходит хлорирование фенолята натрия.

Для диалкилхлораминов кроме низкой полярности связи N-Cl характерна невысокая устойчивость при обыкновенной и

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

и особенно повышенной температуре. Учитывая работы Тайлакера и Вагнера, можно было ожидать при взаимодействии диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами образования производных гидроксиламинов. Ввиду невысокой устойчивости диалкилхлораминов и их способности разлагаться с выделением диалкиламинов и хлористого водорода можно было также ожидать при взаимодействии с нитрофенолами и нитрофенолятами образования продуктов кислотно - основного взаимодействия типа аммониевых солей или молекулярных соединений.

В связи с этим представляло большой интерес выяснить, в каком направлении пойдет взаимодействие диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами.

Изучение реакций кислотно-основного типа диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами в литературе не описано.

Среди продуктов реакции диалкилхлораминов с нитрофенолами были выделены: молекулярные соединения нитрофенолов с диалкиламинами , солянокислые диалкиламины и в остатке темный смолообразный неразделяющийся продукт, представляющий собой смесь продуктов разложения диалкилхлорамина и нитрофенола.

При взаимодействии диалкилхлораминов с нитрофенолятами натрия за счет кислотно-основного взаимодействия выделяется вместо соли амина хлористый натрий и молекулярное соединение нитрофенола с диалкиламином *).

Эти факты указывают на сложное течение реакции. По-видимому, в условиях присутствия нитрофенола или при нагревании, в случае взаимодействия с нитрофенолятом натрия, начинается радикальная реакция [3] разложения диалкилхлорамина, сопровождающаяся выделением диалкиламина и хлористого водорода.

---

*) Вопрос о том, будут ли эти соединения аммониевыми солями или молекулярными соединениями, требует специального изучения.

Таблица I

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЛКИЛХЛОРАМИНОВ С НИТРОФЕНОЛАМИ

№ п/п	Соединение	Выход, %	Т пл. °С	Найдено, %				Вычислено, %				Молек. вес	
				C	H	Cl	N	C	H	Cl	N	найдено	вычислено
I.	О-нитрофенол-диметиламин	45,0	III-II2°	52,40	7,40	-	I5,I8	52,I7	7,06	-	I5,44	I8I,0	I84,0
II.	2-хлор-4-нитрофенол-диметиламин	3I,4	I59-I60	43,26	4,4I	I6,20	I2,32	43,93	5,03	I6,25	I2,8I	2I7,3	2I8,5
III.	6-хлор-2,4-динитрофенол-диметиламин	32,I	I92-I92,5	35,00	3,37	I2,86	I6,I0	35,I0	3,66	I2,98	I5,36	267,3	273,5
IУ.	4-хлор-2,6-динитрофенол-диметиламин	42,0	I56-I57	35,60	3,63	I3,55	I5,70	35,I0	3,66	I2,98	I5,36	265,7	273,5
У.	о-нитрофенол-диэтиламин	50,0	98	56,64	6,80	-	I3,I0	56,60	7,54	-	I3,2I	206,0	2I2,0
УI.	2-хлор-4-нитрофенол диэтиламин	34,0	I57-I58	49,00	5,95	I5,20	II,00	48,68	6,08	I4,40	II,36	427,0	246,5
УII.	2,4-динитрофен-диэтиламин	38,4	I72-I73	46,88	6,I0	-	I6,97	46,69	5,83	-	I6,34	249,8	257,0
УIII.	4-хлор-2,6-динитрофенол-диэтиламин	39,3	II5,II6	32,30	4,4I	I2,30	I5,00	32,93	4,80	I2,I8	I4,4I	284,0	28I,5
IX.	о-нитрофенол-дибутиламин	70,0	92-93	63,05	8,96	-	I0,53	62,69	8,95	-	I0,45	263,0	268,0
X.	2-хлор-4-нитрофенол-дибутиламин	32,0	I35-I36	55,24	7,52	II,08	I0,00	55,54	7,60	II,73	9,26	289,9	302,5
XI.	2,4-динитрофенол-дибутиламин	40,3	II0-III	54,40	6,80	-	I3,I0	53,68	7,34	-	I3,42	308,3	3I3,0

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

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

Выделяющийся диалкиламин вступает в кислотно-основное взаимодействие с протонными кислотами: нитрофенолом и хлористым водородом , что приводит к образованию молекулярного соединения нитрофенола с диалкиламином и солянокислого диалкиламина.

Было установлено,что в некоторых случаях (см.табл.I,2) были выделены молекулярные соединения, содержащие хлор. По-видимому, взаимодействие диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия в этих реакциях сопровождается одновременно образованием молекулярного соединения и хлорированием нитрофенольной части этого соединения.

Выяснилось, что хлорирующая способность диалкилхлораминов снижается по мере увеличения длины и разветвления углеводородного радикала диалкилхлорамина. Причиной этого является увеличение + J - эффекта радикала при увеличении его длины и розветвления, что вызывает снижение положительного заряда на хлоре, являющемся согласно [I] хлорирующим агентом в реакциях диалкилхлораминов с ароматическими соединениями.

Все выделенные молекулярные соединения нитрофенолов и хлорнитрофенолов с диалкиламинами представляют собой устойчивые желтые кристаллы. Состав и строение соединений выяснялись изучением молекулярного веса,элементного соства (результаты представлены в табл. I и 2), кислотного,щелочного разложения и разложения хлористым водородом в бензоле или диоксане, а также изучением ИК- , ПМР - спектров выделенных и очищенных соединений.

Регенерирование диалкиламина и нитрофенолята при щелочном разложении, а также нитрофенола и солянокислого диалкиламина при разложении соляной кислотой и хлористым водородом свидетельствует о том, что эти продукты являются молекулярными соединениями нитрофенолов с диалкиламинами. Такой характер продуктов подтвержден встречным синтезом. Константы, элементный состав соответствующих продуктов взаимодействия диалкилхлораминов с нитрофенолами (табл. I), нитрофенолятами натрия (табл. 2) и молекулярных соединений,полученных встречным синтезом: взаимодействием нитрофенолов и хлорнитрофенолов с диалкиламинами (табл. 3), а также нитрофенолятов натрия с солянокислыми диалкиламинами (табл.4) совпадают. Индентич-

Таблица 2

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЛКИЛХЛОРАМИНОВ НИТРОФЕНОЛЯТАМИ НАТРИЯ

№ п/п	№ п	Соединение	Выход %	Т пл.	Найдено, %				Вычислено, %				Молек. вес.	
					C	H	Cl	N	C	H	Cl	N	найдено	вычислено
I		о-нитрофенодиметиламин	53,0	III-II2°	5I,80	7,20	-	I5,00	52,I7	7,07	-	I5,33	I8I,8	I84,0
II		2-хлор-4нитрофенол-диметиламин	5I,I	I58-I59	44,03	5,23	I6,20	I2,40	43,93	5,03	I6,25	I2,8I	220,3	2I8,5
III		6-хлор-2,4-динитрофенол-диметиламин	57,0	I9I-I92	35,68	3,63	I2,80	I5,40	35,I0	3,66	I2,98	I5,36	27I,0	273,5
IУ		4-хлор-2,6-динитрофенол-диметиламин	45,I	I56-I57	35,46	4,03	I2,3I	I5,80	35,I0	3,66	I2,98	I5,36	-	273,5
У		о-нитрофенол-диэтиламин	55,0	98	56,20	6,97	-	I3,00	56,60	7,54	-	I3,2I	206,5	2I2,0
УI		п-динитрофенол-диэтиламин	5I,	8I-82	56,24	7,52	-	I3,40	56,60	7,54	-	I3,2I	207,3	2I2,2
УII		2,4-динитрофенол-диэтиламин	66,3	I72-I73	46,I2	6,05	-	I6,80	46,69	5,83	-	I6.34	252,4	257,0
УIII		о-нитрофенол-дибутиламин	74,0	92-93	62,50	8,90	-	I0,50	62,69	8,95	-	I0,45	265,0	268,0
IX		п-нитрофенол-дибутиламин	73,6	98-99	62,56	8,74	-	I0,00	62,69	8,95	-	I0,45	266,0	268,0
X		2,4-динитрофенол-дибутиламин	65,6	II0-III	54,I0	7,53	-	I3,I0	53,68	7,34	-	I3,42	308,3	3I3,0

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

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

ность этих соединений подтверждается ИК- и ПМР - спектрами соответствующих продуктов реакции диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия и молекулярных соединений, полученных встречным синтезом .

Сравнение ИК-, ПМР - спектров хлорированных продуктов взаимодействия диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия с ИК-, ПМР - спектрами соединений хлорнитрофенолов с диалкиламинами и изучение продуктов кислотного и щелочного разложения позволило определить положение углерода в нитрофеноле, к которому встает хлор при хлорировании.
У п- нитрофенола хлор встает в положение 2, у 2,4 - динитрофенола в положение 6, и у 2,6 - динитрофенола - в положение 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деметил -, диэтил-, диизопропил - и дибутилхлорамины получали действием 20-23% раствора гипохлорита натрия на хлористоводородные соли аминов по методу [5] , 2-хлор - 4 - нитрофенол получали по методике [8] , 6- хлор - 2,6 - динитрофенол по методике [10] . Нитрофенолаты натрия получали взаимодействием эквимолярных количеств нитрофенола и едкого натра по методике [11] , а сушили согласно [12] .

Взаимодействие диэтилхлорамина с о - нитрофенолом

К 0,1 г. мол. о-нитрофенола при перемешивании приливали 0,11г мол. диэтилхлорамина. Через 3-4 мин. начиналась бурная реакция, температура повышалась до 95-100°. Через 5-6 мин. температура медленно снижалась. Реакционная смесь затвердела через 30 мин. после начала реакции.

Из реакционной смеси выделяли возгонкой соединение о-нитрофенола с диэтиламином (табл . I соединение У). Выход 10,6 г (50%). Остаток растворяли в бензоле. Нерастворившуюся хлористоводородную соль диэтиламина отфильтровывали. Выход 1,63 г. Бензол отгоняли от фильтрата. Остаток высушили под вакуумом. Высушенный остаток - темная смолообразная

50

Таблица 3

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОФЕНОЛОВ С ДИАЛКИЛАМИНАМИ

№ п/п	Соединение	Выход, %	Т пл.	Найдено, %				Вычислено, %				Молек. вес.	
				C	H	Cl	N	C	H	Cl	N	найдено	вычислено
I	О-нитрофенол-диметиламин	70,6	III-II2°	50,00	6,98	-	I5,00	52,I7	7,07	-	I5,22	I8I,0	I84,0
II	о-нитрофенол-диэтиламин	73,0	98	56,54	7,20	-	I3,00	56,60	7,54	-	I3,2I	205,I	2I2,0
III	о- нитрофенол-дибутиламин	8I,0	92-93	63,I0	8,28	-	I0,48	62,69	8,95	-	I0,45	266,0	268,0
IУ	2-хлор-4-нитрофенол-дибутиламин	88,2	I35-I36	55,20	7,35	II,28	9,06	55,54	7,60	II,73	9,26	300,9	302,5
У	2,4-динитрофенол-диэтиламин	7I,2	I73-I74	46,78	6,00	-	I6,I8	46,69	5,83	-	I6,34	249,8	257,0
УI	2,4-динитрофенол-дибутиламин	86,5	II0-III	54,0I	7,I2	-	I3,59	53,68	7,34	-	I3,42	308,3	3I3,0

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

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

неразделяющаяся масса. Выход 3,9 г.

Аналогично проводили реакцию диалкилхлораминов с другими нитрофенолами. Из производных о-нитрофенола (табл. I) соединение I,IX выделяли возгонкой, соединения П,УI,X выделяли и очищали кристаллизацией из хлороформа; соединения Ш,УП,XI- из спирта, а соединения IУ,УШ - из диоксана.

Взаимодействие диэтилхлорамина с о-нитрофенолятом натрия

К 0,1г =мол. о-нитрофенолята натрия при перемешивании приливали 0,11г = мол. диэтилхлорамина. Через 10 мин. после закипания диэтилхлорамина началась бурная реакция. Температура повысилась до 115°. Через 6-7 мин. температура стала снижаться. Реакцию проводили при 94-95° в течение 6 часов. По мере расходования диэтилхлорамина добавлялись новые порции его. Общий расход диэтилхлорамина 14 г. Конец реакции устанавливали по отсутствию в реакционной смеси о-нитрофенолята натрия с помощью тонкослойной хроматографии. Разделение реакционной смеси проводили аналогично описанному выше. Выход молекулярного соединения о-нитрофенола с диэтиламином (соединение У, табл. 2) 11,7 г (55,0%). Выход хлористого натрия 3,86 г (66,5%). Смолообразного остатка выделено 7,3 г.

Аналогично получали остальные молекулярные соединения (табл. 2).

Соединения П-IУ, УI,УП,IX,X выделяли из реакционных смесей кристаллизацией из бензола или диоксана. Очищали перекристаллизацией из диоксана, хлорамина или спирта.

Щелочное разложение. 5 г соединения У (табл.I) кипятили с 40 мл 25% $NaOH$ до прекращения выделения диэтиламина, который поглощался бидистиллятом. Раствор оттитровывали H_2SO_4 в присутствии метилового красного [13] . Выход амина 1,44 г (33,2%). Из оставшегося после отгонки амина раствора выделяли о-нитрофенолят, из которого действием HCl выделили о-нитрофенол с т. пл. 44° (из бензола).

Кислое разложение.

Таблица 4

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОФЕНОЛЯТОВ НАТРИЯ С СОЛЯНОКИСЛЫМИ ДИАЛКИЛАМИНАМИ

№ № п/п	Соединение	Выход, %	Т. пл.	Найдено, %			Вычислено, %			Молек. вес.	
				C	H	N	C	H	N	найдено	вычислено
I	о-нитрофенол-диметиламин	68,2	II2°	52,75	6,74	I5,38	52,I7	7,07	I5,22	I8I,2	I84,0
II	о-нитрофенол-диэтиламин	72,0	98	57,I4	7,98	I3,33	56,60	7,54	I3,2I	205,8	2I2,0
III	2,4-динитрофенол-диэтиламин	83,0	I72-I73	46,I8	6,08	I6,2I	46,69	5,83	I6,34	254,0	257,0
IУ	о-нитрофенол-дибутиламин	82,5	92-93	63,0I	9,20	I0,48	62,69	8,95	I0,45	265,2	268,0
У	п-нитрофенол-дибутиламин	80,5	98-99	62,87	9,I0	I0,56	62,69	8,95	I0,45	266,0	268,0
УI	2,4-динитрофен-дибутиламин	8I,2	II0-III	54,0I	7,68	I3,60	53,68	7,34	I3,42	3II,0	3I3,0

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

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

5 г соединения IX (табл. 2) нагрели с 25 мл. 10% *HCl*. По охлаждении раствора выпадали белые иглы 2 - хлор - 4 - нитрофенола. Выход 2,25 г. (78,4%). Т.пл. 110°. Найдено в %: *Cl* – 13,27. Вычислено в %: *Cl* - 12,97. Аналогично разлагали (III) (табл.2), выделили 6-хлор-2,4-динитрофенол, Т.пл. 110-111° Найдено в %: *Cl* – 17,00. Вычислено в %: *Cl* – 16,25. Разложением (IУ) (табл. 2,) выделили 4-хлор-2,6-динитрофенол Т.пл. 80°. Найдено в %: *Cl* – 16,97. Вычислено в %: *Cl* – 16,25.

Взаимодействие о-нитрофенолята натрия с солянокислым диэтиламином

К раствору о-нитрофенолята натрия в воде добавили 0,1г=мол. солянокислого диэтиламина. Молекулярное соединение о-нитрофенола с диэтиламином экстрагировали бензолом. Экстрат концентрировали, отогнав часть бензола. По охлаждении выделялись желтые кристаллы соединения II (табл. 4) с Т.пл. 98°. Выход-15,3 г (72,0%).

После упаривания и охлаждения водного раствора выделили кубические кристаллы *NaCl* с Т. пл. 800°.

Взаимодействие о-нитрофенолята натрия с солянокислым дибутиламином

0,1 г = мол. о- нитрофенолята натрия смешали в воде с 0,1 г = мол. солянокислого дибутиламина. Нагрели до растворения. По охлаждении выпали желтые иглы соединения IУ (табл. 4) с Т. пл. 92-93°. Выход-22,1 г. (82,5%). Аналогично получали соединения III,У,УI (табл. 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Воск, К.L. Kompa. *Chem Bey*. 99,1361 (1966)
2. Г.Н.Дорофеенко. Научные записки Луганского с.-х. ин-та, 7, 203 (1960).

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

3. Ф.Селиванов. К вопросу о галоидных соединениях азота. С-П, (1895).
4. W. Teila'ker, E. Wegner. Angew. Chem , 72, 127, (1960).
5. A. Berg. Ann. Chim , [7], 3, 308, (1894).
6. А.И.Шатенштейн. Теории кислот и оснований. Госхимиздат, (1949).
7. S. Wawzonek, T.P. Cul Bertson, J. Am. Chem. Soc, 81, 3367, (1959).
8. J. Kollrepp Lieb. Ann. , 234, 3,(1883).
9. P. Grief, Lieb. Ann. , 109, 286, (1859).
10. R. Dubois, Jahresb. 1872, 397.
11. Н.А.Турова А.В., А.В.Новоселова. Усп. хим., 35, 385,(1965).
12. Алексеев, Вернер. Ж.Р.Ф.Х.О., 21, 479, (1889).
13. Губен-Вейль. Методы органической химии. (Методы анализа), 671, (1963).

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ НИТРОФЕНОЛОВ С ДИАЛКИЛАМИНАМИ

Г.Л.Рыжова, А.М.Погалеева

Вопрос о строении комплексов нитрофенолов с аминами продолжает оставаться недостаточно выясненным. Мало данных о сравнительной устойчивости однотипных комплексов, позволяющих оценивать донорную и акцепторную способности молекул, участвующих в образовании комплексов.

В данной работе представлены результаты спектрофотометрического исследования комплексов, образующихся в растворе этанола и диоксана между нитрофенолами и диалкиламинами, а также результаты измерения дипольных моментов комплексов в бензоле и диоксане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры снимали в растворе этанола и диоксана на

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

Таблица I

Характеристики полос поглощения молекулярных комплексов нитрофенолов с некоторыми диалкиламинами в спирте

Комплекс		Полосы поглощения					
Нитрофенол	Амин	Коротковолн.		Средняя		Длинноволн.	
		λmax	$lg\,\varepsilon$	λmax	$lg\,\varepsilon$	λmax	$lg\,\varepsilon$
О-нитрофенол	-	272	3,82	346	3,50	-	-
	диэтиламин	279	3,6I	нет	-	4I2	3,70
	диизопропиламин	278	3,62	-	-	4I4	3,7I
	дибутиламин	278	3,64	-	-	4I0	3,70
	диизобутиламин	278	3,65	-	-	4I3	3;68
	диамиламин	278	3,63	-	-	4I2	3,69
	диизоамидамин	278	3,66	-	-	4I2	3;69
п-нитрофенол	-	228	3,90	3I7	4,06	-	-
	диэтиламин	-	-	294-300	3,I2	394	4,34
2-хлор-4-нитрофенол	-	230 270	3,96 3,75	334	3,32	-	-
	диэтиламин	229 257	4,I4 3,95	-	-	393	3,06
2-хлор-4-нитрофенол	-	233	3,9I	3I4	3,95	400	3,37
	диэтиламин	269	3,52	298 308	3,28 3,24	403	4,28
2,4-динитрофенол	-	252	3,99	294	3,94	396	3,29
	диэтиламин	252	3,90	359	4,20	396	4,I2
6-хлор-2,4-динитрофенол	-	260	3,9I	-	-	37I	3,99
	диэтиламин	258	3,86	-	-	37I	4,23
2,6-динитрофенол	-	240	3,92	340	3,60	433	3,47
	диэтиламин	224	4,3I	-	-	434	3,92
4-хлор-2,6-динитрофенол	-	266	3,79	356	3,56	424	2,52
	диэтиламин	237	4,36	-	-	425	3,80

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

на спектрометре СФ-4А при концентрации нитрофенола 1.10^{-3} моль/л, амина 1.10^{-1} моль/л. Результаты представлены в табл. 1.

Для сравнения прочности образующихся комплексов определены константы устойчивости методом Ландауэра и Мак-Конелла [1] по изменению длинноволновой полосы поглощения в области 350-450нм. В этой области амины прозрачны. В табл. 2,3 приведены усредненные значения констант устойчивости.

Измерение диэлектрической проницаемости растворов проводилось на высокочастотном измерителе диэлектрической проницаемости марки "Диполь", работающем по принципу биений. Измерения проводились с разбавленными растворами концентраций 10^{-2}-10^{-3} моль/л в бензоле для систем о-нитрофенол-диалкиламины и в диоксане для остальных систем при температуре 25°С.

Исследуемые растворы получались смешиванием растворов исходных компонентов. Для подавления диссоциации образующихся в растворе комплексов использовался пятикратный избыток амина.

Значение молярной поляризации при бесконечном разбавлении $P_{2\infty}$ рассчитывали по известной зависимости Гедестранда [2]. Дипольные моменты рассчитывали по формуле $\mu = 0{,}220\sqrt{P_\infty - R}$. Рефракцию рассчитывали по аддитивной схеме рефракций [3]. Результаты измерений приведены в табл. 4.

Обсуждение результатов

На основании сопоставления электронных спектров поглощения индивидуальных соединений и комплексов выяснилось, что кривые поглощения комплексов по числу полос и их положению близки исходным нитрофенолам. Наибольшему изменению при комплексообразовании подвержена длинноволновая полоса нитрофенола (табл. 1).

В спектрах комплексов мono-нитрофенолов наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения, причем в этаноле на большую величину по сравнению с диоксаном. В спектрах комплексов 2-4-2,6-динитрофенолов; 2-хлор-4-нитрофенола; 6-хлор-2,4-и 4-хлор-2,6-динитрофенолов происходит по

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

Таблица 2

Константы устойчивости комплексов нитрофенолов в этаноле с диэтиламином

Нитрофенол	λ макс.	Куст, л.моль$^{-1}$	рКа амина
о-нитрофенол	408-416	40,9 ± 4,2	10,93
п-нитрофенол	397-402	60,3 ± 6,5	
м-нитрофенол	390-396	22,6 ± 2,5	
2-хлор-4-нитрофенол	403	180 ± 26	
	дибутиламином		
о-нитрофенол	410-415	32,8 ± 2,0	10,90
п-нитрофенол	397-402	46,3 ± 8,3	
м-нитрофенол	393-396	14,1 ± 0,7	
2-хлор-4-нитрофенол	403	135 ± 22	
	диизобутиламином		
о-нитрофенол	410-415	9,3 ± 0,6	10,68
п-нитрофенол	398-404	17,6 ± 0,9	
м-нитрофенол	390-392	2,99 ± 0,32	
2-хлор-4-нитрофенол	402	108 ± 7	

Таблица 3

Константы устойчивости комплексов нитрофенолов с диэтиламином в диоксане

Нитрофенолы	λmax	Куст, л.моль$^{-1}$	РКа нитрофенола
о-нитрофенол	410-415	3,53 ± 0,24	7,21
п-нитрофенол	313	6,7 ± 0,3	7,15
м-нитрофенол	335	6,5 ± 0,2	8,35
2-хлор-4-нитрофенол	380	51 ± 5,0	
2,4-динитрофенол	352	68,8 ± 2,7	4,07
2,6-динитрофенол	434-435	25,5 ± 4,1	3,76
6-хлор-2,4-динитрофенол	360-362	97,4 ± 7,0	
4-хлор-2,6-динитрофенол	435	31,6 ± 4,1	

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

вышение интенсивности длиноволновой полосы при незначительном батохромном сдвиге (табл. I).

Природа длиноволновой полосы поглощения окончательно не выяснена. Однако многие авторы [4-6] указывают на чувствительность ее к участию протона гидроксила нитрофенола в образовании водородной связи с различными донорами.

Устойчивость комплексов моно-нитрофенолов с диалкиламинами, как видно из табл. 2, возрастает с увеличением кислотности нитрофенолов и основности аминов. Эти данные свидетельствуют в пользу образования водородной связи между протоном гидроксила нитрофенола и азотом амина.

В диоксане прочность соответствующих комплексов ниже по сравнению со спиртом, что свидетельствует о снижении степени взаимодействия нитрофенолов с диалкиламинами в менее полярном растворителе.

В диоксане прочность комплексов в основном повышается с увеличением кислотности нитрофенола. Более низкая прочность комплексов о-изомера по сравнению с комплексами м-нитрофенола связана, повидимому, с тем, что наличие прочной внутримолекулярной связи у о-нитрофенола затрудняет участие протона гидроксила в образовании межмолекулярной водородной связи. Полярный этанол способствует разрыву внутримолекулярной водородной связи. Пониженная устойчивость комплексов 2,6- и 4-хлор2,6-динитрофенолов обусловлена стерическими затруднениями при взаимодействии с диалкиламинами 2,6 -и 4-хлор-2,6-динитрофенолов.

Для определения полярной водородной связи были измерены поляризации и дипольные моменты комплексов нитрофенолов с диалкиламинами. Приведенные в табл. 4 данные свидетельствуют о том, что при комплексообразовании происходит увеличение поляризации соединений по сравнению с суммарной поляризацией индивидуальных компонентов на величину ΔP. С увеличением кислотности нитрофенолов, характеризуемой pK_a, ΔP возрастает. Это говорит об увеличении степени взаимодействия нитрофенолов с диалкиламинами при повышении их кислотности. Во всех случаях дипольный момент соединения выше векторной суммы моментов компонентов, его образующих, на величину $\Delta\mu$. Повышение $\Delta\mu$ с ростом кислотности нитрофенолов свидетельствует об образовании полярной водородной связи между гидроксилом нитрофенола и азотом амина [7, 8].

Результаты измерения поляризации и дипольного момента для систем: производные фенола – диэтиламин

Производные фенола	P эфф.	P адд	ΔP	R	μ эфф.	μ адд	$\Delta\mu$	pKa
о-нитрофенол	532	291	240	57,8	4,77	3,36	1,91	7,21
м-нитрофенол	969	506	463	57,8	6,59	4,26	2,13	8,35
п-нитрофенол	1212	669	543	57,8	7,66	4,53	2,42	7,15
2,4-динитрофенол	1857	360	1497	63,4	9,3	4,83	4,47	4,07
2,6-динитрофенол	536	379	157	63,4	5,10	3,43	2,07	3,76
2-хлор4-нитрофенол	1028	425	603	62,5	7,04	4,04	3,34	
4-хлор-2,6-динитрофенол	511	252	259	68,3	4,62	1,90	2,72	
6-хлор2,4-динитрофенол	2675	203	2472	68,3	11,22	2,4	7,94	

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

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

Если учесть, что для образования ионной структуры водородной связи $\Delta\mu$ равно $\approx$ 7D [9], а для ван-дер-ваальсовой структуры $\Delta\mu$ = 0,2 – 0,4 , то результаты измерения дипольных моментов в изученных системах указывают на образование водородной связи с содержанием ионной структуры грубо приближенно около 10–60%. Только при взаимодействии 6-хлор-2, 4-динитрофенола происходит образование ионной структуры водородной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Landauer, H. Mc Connell. J. Am. chem. Soc., 74, 121,(1952).
2. G. Hedestrand. Z. Phys. chem. 2, 428,(1929).
3. С.С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. МГУ, М., (1959).
4. Н.М. Дыхно, А.И. Шатенштейн. ЭФХ, 22, 461,(1948).
5. Г.Л. Рыкова, Т.А. Рубцова, Б.В. Тронов. ЖОХ, 35, 429,(1965).
6. В.И. Данилова, О.П. Морозова. Сб. "Водородная связь". "Наука", М., 243,(1969).
7. J. Satton. Z. Electrochem., 60, 1122,(1956).
8. Г. Ратайчак, Л. Собчик. ЖСХ. 6, 262,(1965).
9. H. Tsuboniya. Bull. chem. Soc. Japan, 31, 435,(1958).

ЭКСТРАКЦИОННО-РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

О.В. Серебренникова, Г.Г. Глухов.

В литературе описано много приемов определения золота радиоактивационным методом с использованием экстракции комплексообразующими агентами: диэтилдитиокарбоматом меди [1], диэтилдитиокарбоматом цинка [2], хлоридом трифениларсония [3, 4], трифенилгуанидинием [5, 6]. Все указанные способы требуют после экстракционного обогащения и облучения образца радиохимической очистки золота, что в некоторой степени усложняет определение.

В настоящем сообщении в развитие работы [7] описывается ис-

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

следование условий выполнения операций субстехиометрического метода экстракции золота из водных растворов диалкилсульфидами и диэтилдитиоэтаном, а также последующее определение его радиоактивационным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и исходные вещества. В качестве источника нейтронов служил реактор ИРТ- с потоком $I.10^{13}$ нейтронов/$см^2$сек. Блок-схема состояла из свинцового домика, кристалла $NaJ/Fe/$ размером 40 х 40 мм, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-13, катодного повторителя, источника высокого напряжения БВ-2-I и стоканального анализатора АИ-100-I "Радуга". Градуировка энергетической шкалы спектрометра проводилась с помощью изотопа Au^{198}, излучающего γ-кванты с энергией 0,412 Мэв.

Были использованы реактивы марки "х.ч.". Стандартные растворы готовили растворением золота в царской водке, получая раствор с концентрацией 5.10^{-4}г/мл. Экстрагенты приготовляли растворением диалкилсульфидов и дигептилдитиоэтана в хлороформе.

Радиоактивная матка была получена растворением золота в 3-4 мл царской водки, и раствор был доведен до 100 мл дистиллированной водой. Порцию в 0,01 мл этого раствора наносили на полоску фильтровальной бумаги, которую обёртывали в алюминиевую фольгу и облучали в реакторе в течение 10 часов. После двух-трехдневного "охлаждения" фильтр с нанесенным золотом растворяли в смеси I мл HNO_3 и 3 мл $HClO_4$. Затем раствор упаривали досуха и дважды с 3-4мл HCl. Остаток $AuCl_3$ затем растворяли в 10 мл 0,I н.HCl.

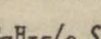
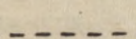
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ ЗОЛОТА ДИАЛКИЛСУЛЬФИДАМИ И ДИГЕПТИЛДИТИОЭТАНОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ.

В табл. I помещены результаты исследования экстракции золота растворами тиоорганическими соединениями в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде из солянокислых водных растворов. Они показывают, что коэффициент распределения золота мало зависит от концентрации соляной кислоты и наибольшее его значение имеет место при использовании в качестве разбавителя хлороформа. Постепенное обесцвечивание при экстракции интенсивно окрашенной орга-

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

Таблица I

Экстракция золота серосодержащими органическими соединениями

Соединение	Разбавитель	Коэффициент распределения при кислотности HCl /нормальность/				
		0,I	0,79	I,98	3,60	6,00
$/C_3H_7/_2S$	CH_3	I540	I370	950	-	-
	C_6H_6	880	850	8I5	806	406
$/C_4H_9/_2S$	C_6H_6	492	446	440	420	-
$/C_5H_{II}/_2S$	CH_3	2I20	I740	2I40	-	-
	C_6H_6	850	I330	I070	700	-
$/C_7H_{I5}/_2S$	C_6H_6	I62	220	392	508	I83
	CCl_4	I8	27	20	I6	I0
	C_6H_6	I0	27	20	I6	I0
	C_6H_6	0,37	0,29	0,23	0,23	0,I9

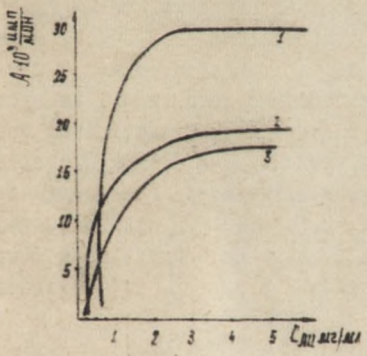


Рис. 1. Субстехиометрические кривые экстракции золота: 1) дигептилдитиоэтаном; 2) техническим диоктилсульфидом; 3) чистым диоктилсульфидом

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

нической фазы указывает на восстановление Au(III) до Au (I), причем Au (I) экстрагируется, по-видимому, диалкилсульфидами и дигептилдитиоэтаном так же, как и Au (III), так как коэффициент распределения существенно не изменяется при контактировании фаз в течение 40 часов. При экстракции из солянокислых растворов золото выделяется в радиохимическом виде. Сопутствующий ему палладий (Pd^{109}) имеет энергию излучения в области комптоновского рассеяния от изотопа Au^{198}.

Для выяснения условий определения золота в горных породах были проведены исследования выделения золота с полной экстракцией диалкилсульфидами /методика I/ и субстехиометрическим методом /методика 2/. При определении по методике I облученные образцы горных пород растворяли, добавив 2 мг носителя золота, в царской водке при нагревании. Раствор дважды упаривали до влажных солей после добавления нескольких мл концентрированной соляной кислоты, и в заключение-досуха. Сухой остаток растворяли в 0,5 н. HCl, фильтровали, доводили 0,5-I н. HCl объем фильтра до I0 мл и экстрагировали золото 2 мл I М раствора диалкилсульфидом в течение 5 минут. Затем отбирали I,5 мл органической фазы для измерения активности. Расчет содержания золота проводили при сравнении с эталоном. Данные, полученные по этой прописи и для сравнения по методике [6], приведены в табл. 2. Они показывают, что анализ, проведенный при полной экстракции, дает несколько заниженные результаты.

В связи с заниженными результатами при полной экстракции диалкилсульфидами был исследован субстехиометрический метод при использовании диоктилсульфида и дигептилдитиоэтана в качестве экстрагентов. Для построения субстехиометрических кривых были приготовлены растворы сульфидов в хлороформе /2,5 $I0^{-3}$М/ и серия растворов золота, меченного Au^{198} с концентрацией 0,0I9-7,053 мг/мл. К раствору золота в пробирке добавляли I мл экстрагента и экстрагировали в течение 5 минут /более длительное время экстрагирования не увеличивало выхода/. По 0,5 мл органической фазы использовали для измерения активности. Результаты представлены в виде кривых на рис. I. В работе [8] показано, что извлечение золота при экстракции зависит от концентрации HCl в водной фазе. Действительно, как видно из рис. 2, субстехиомет-

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

Таблица 2

Определение золота в пробах малого веса различными методами

Образец	Содержание золота, г		
	по методике [6]	экстракция дибутилсульфидом	спектрохимическим методом
Гранит-I	$1{,}56 \cdot 10^{-6}$	$2{,}44 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$
Гранит-2	$6{,}41 \cdot 10^{-6}$	$3{,}64 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$
Проба 203а	$7{,}90 \cdot 10^{-6}$	$4{,}29 \cdot 10^{-6}$	
Проба 203б	$6{,}10 \cdot 10^{-6}$	$1{,}90 \cdot 10^{-6}$	

Таблица 3

Влияние примесных элементов на экстракцию хлорида золота диоктилсульфида в хлороформе

Добавляемый элемент	Метка	*Se*	*Pd*	*Fe*	*Zn*	*Pd*	*Cu*
Активность органической фазы	5775	5491	5625	5557	5997	4245	5082
Количество, мг		20	5	40	40	5	40
Добавляемый элемент	*Al*	*Bi*	*Ca*	*Co*	*Ni*	*Hg*	*Sb*
Активность органической фазы	6402	5739	6201	5196	5273	4134	1246 "/
Количество, мг	90	20	40	40	40	10	1

"/ Метка *Au* с активностью 1260

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

Таблица 4

Результаты определения золота в гранитах

№ пробы	Содержание золота, %		
	по описанной методике	стандартное	по методике [6]
I	$I,7I.I0^{-7}$	$I,6-I,9.I0^{-7}$	
2	$I,72.I0^{-7}$		
3	$I,75.I0^{-7}$		
4	$I,70.I0^{-7}$		
5	$I,68.I0^{-7}$		
6	$I,55.I0^{-7}$		$I,3.I0^{-6}$
7	$I,85.I0^{-7}$		$I,9.I0^{-6}$
8	$I,30.I0^{-7}$		$I,66.I0^{-6}$
9	$5,20.I0^{-7}$		$4,2\ .I0^{-6}$

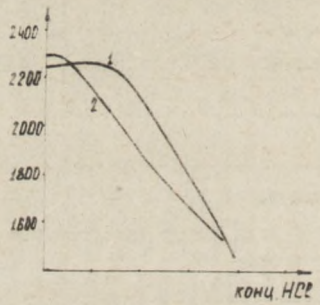


Рис. 2. Зависимость полноты экстракции от нормальности соляной кислоты: 1) диоктилсульфидом; 2) дигептилдитиоэтаном

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

рия для диактисульфида не нарушается до 3н. HCl ,а для дигептилдитиоэтана – очень резкое снижение извлечения при кислотности выше 1н. HCl . В согласии с[8] полученные данные по влиянию примесных элементов на полноту субстехиометрической экстракции (см.табл.3) показывают, что большинство их не мешает экстракции золота.

Проведенные исследования позволили определять золото в горных породах по следующей методике с применением субстехиометрической экстракции.

Облученные образцы в количестве 0,3г растворяют нагреванием с царской водкой при добавлении 0.5 мг носителя золота. Раствор упаривают досуха на песчаной бане. Остаток растворяют повторно в 4–5 мл царской водки, упаривают до влажных солей и после прибавления 2–3 мл концентрированной HCl снова упаривают. Сухой остаток растворяют в 0.5н.HCl, фильтруют в пробирки для встряхивания и доводят 0.5н. HCl до 10мл раствора. К 10 мл раствора прибавляют 2мл 5.10^{-4}М раствор диалкилсульфида в хлороформе и встряхивают. Затем отбирают алаквотные части по 1.5мл органической фазы для измерения активности Au^{198}. Со стандартом проводят параллельно те же операции.

В табл.4 приведены результаты анализа по приведенной методике, описанной в [6] . Они показывают, что полученные по этим методикам результаты анализа имеют удовлетворительную сходимость, однако в прилагаемой методике отсутствуют операции по удалению J, Fe и Sb . Тем самым она более проста.

В Ы В О Д Ы

1.Показана возможность применения диалкилсульфидов для субстехиометрической экстракции золота в широком диапазоне концентраций.

2.Разработана и предлагается методика радиоактивного определения золота в горных породах и с использованием субстехиометрической экстракции золота диалкилсульфидами в хлороформе.

Литература

1 D. A. Bardsley , G. B. Bouskol. Talanta , 12,829,(1965).
2. J. Bučička. Talanta , 14, вып.8(1967).

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

3. И.П.Алимарин, Г.А.Перехогин, Ж.анал.химии, 20,8(1965).
4. Э.Е.Раковский, Б.С.Серебрянний, Ж.анал.химии, 23,1(1968).
5. В.И.Кузнецов, Н.Н.Басагин, "Методы анализа металлов и сплавов", материалы НТС, 2,3, ОНТИ.
6. Э.Е.Раковский, Б.С.Серебрянний, Радиохимия, 10,1 (1968).
7. Г.Г.Глухов, Г.В.Глухова, Э.Н.Гильберт.(в печати) J Radioanalchem
8. А.Б.Якунин, Ж.анал.химии, 26,3, 1971.

РАЗДЕЛЕНИЕ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НА БИПОЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Е.Б.Чернов, В.В.Серебренников

Выделению и разделению редкоземельных (р.з.)элементов на ртутном катоде посвящены работы[1-18], в которых показано, что восстановление на ртутном катоде сопровождается выделением р.з. металлов с различными скоростями. Вопросу о наибольшей склонности *Eu*, *Yb* и *Sm*, имеющим устойчивые двухвалентные состояния, к выделению на ртутном катоде посвящены работы [1-12], в которых показана малая эффективность выделения самария. Наиболее подходящим и эффективным методом выделения *Eu* и *Sm* из смеси р.з. элементов с нашей точки зрения, является электролиз на биполярном ртутном электроде, где эффективность операции выделения повышается не только за счет различия в скоростях восстановления европия и самария, но и за счет разницы скоростей их окисления [19]. В связи с этим было исследовано влияние различных факторов на выделение *Eu* и *Sm* при электролизе на биполярном ртутном электроде и выполнен совместный электролиз *Eu* и *Sm* при концентрации в исходном электролите последнего в 100 раз больше, чем первого.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролиз выполнен на щелевом биполярном ртутном электроде. Ртутная фаза разделяла электролитные растворы на две равные секции размером 40x40x40мм с шириной щели 2мм. В первой секции, содержащей более отрицательно заряженную ртуть, происходит катодное восстановление *Sm* и *Eu* с образованием амальгам; во вто-

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

рой секции, где ртуть менее отрицательно заряжена, протекало анодное окисление амальгам с переходом ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} в раствор. Потенциал в секциях регулировали с помощью высокоомных реостатов.

Для электролиза в катодную секцию заливали исходный раствор гидроксоцитратного комплекса Sm или Eu состава $MeCit$, доведенного $LiOH$ до pH 8,5. Фоновым электролитом служил 0,1 М раствор $LiCl$. В анодную часть заливали 0,1 М раствор HCl.

При раздельном электролизе растворов Sm и Eu было установлено влияние на скорость перехода ионов Sm и Eu в анодную секцию следующих факторов: потенциала ртути в катодной секции, времени электролиза, исходной концентрации гидроксоцитратных растворов Sm и Eu в катодной секции, причем оказалось, что изменение концентрации Sm или Eu в анодной секции во времени описывается уравнением прямой:

$$C = at + в,$$

где C – концентрация Eu или Sm в анодной секции
мкг р.з. металла/мл, а – постоянная величина /константа накопления/, отражающая прирост концентрации Sm или Eu в растворе анодной секции в единицу времени
мкг р.з. металла/мл.мин., t – время электролиза мин. и
в – постоянная величина, отражающая концентрацию разлагающейся амальгамы в анодной секции мкг р.з. металла/мл.

Содержание р.з. элемента в единице объема раствора анодной секции определяли колориметрически с арсеназо 3 по /20/.

В табл. I приведены константы накопления по электролизу гидроксоцитратных комплексов Eu и Sm, которые показывают, что переход Eu в анодную секцию с наибольшей скоростью /максимальное значение константы накопления/ происходит при потенциале -2,3в /н.к.э./, а при более высоких и низких потенциалах скорость перехода падает. Уменьшение исходной концентрации, как правило, приводит к снижению содержания Eu в анодной секции. Максимальное значение константы накопления в случае самария относительно европия и уменьшения его исходной концентрации сдвигается в область отрицательных значений потенциалов. Из табл. I следует, что наиболее подходящими условиями для разделения Eu и Sm будут потен-

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

Таблица I

Значения констант накопления в мкг/мл.мин. при электролизе *Eu* и *Sm* на биполярном ртутном электроде в зависимости от исходной концентрации и потенциала ртутного катода
/фон 0,I М *LiCl*, потенциал ртутного анода - 0,6в /н.к.э./, время электролиза I час/

-*У*, в /н.к.э./	При концентрации европия, моль/л			При концентрации самария, моль/л		
	$I.10^{-4}$	$I.10^{-3}$	$I.10^{-2}$	$I.10^{-4}$	$I.10^{-3}$	$I.10^{-2}$
2,I	0,03I	0,I6	I,26	-	-	-
2,2	0,04	0,40	2,I5	=	-	0,47
2,3	0,II	I,06	4,77	=	0,29	2,38
2,4	0,II	0,98	2,96	0,07	0,70	4,45
2,5	0,08	0,74	2,58	0,09	0,76	3,97
2,6	=	=	-	0,II	0,54	3,I4
2,7	=	=	-	0,08	0,I9	2,57

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

Таблица 2

Совместное восстановление европия и самария на биполярном ртутном электроде в зависимости от времени электролиза;
/фон 0,I М LiCl , исходная концентрация европия $I.IO^{-4}$ моль/л, самария – $I.IO^{-2}$ моль/л; ток электролиза I8 ма; потенциал ртутного катода – 2,Iв /н.к.э./, анода – –0,6в /н.к.э./.

Время электролиза, мин.	Выделено европия, мкг	Выделено самария, мкг	Выделено европия, % от исходного
30	7I,6	–	II,9
60	II9,0	–	I9,8
90	I52,6	2,7	25,3
I20	I92,0	26,6	32,0
I50	252,0	56,0	42,0
I80	295,7	74,0	49,3

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

циал ртутного катода – 2,I /н.к.э./ при исходных концентрациях ев пия $I.IO^{-4}$ моль/л и самария – $I.IO^{-2}$ моль/л.

Результаты разделения *Eu* и *Sm* при указанных условиях приведены в табл. 2. Они указывают, что время электролиза, необходимое для наиболее полного разделения *Eu* и *Sm*, составляет 60 мин.

Контроль за совместным электролизом *Sm* и *Eu*, меченного радиоактивным изотопом Eu^{I52}, проводили радиометрически на установке ПСТ-I00 с сцинтилляционным датчиком УСД-I.

ВЫВОДЫ

I. Выяснены условия выделения *Eu* и *Sm* из цитратных комплексов при электролизе на биполярном электроде.

2. Показана возможность разделения *Eu* и *Sm* на биполярном ртутном электроде.

ЛИТЕРАТУРА

I. H.N. McCoy. J. Amer. Chem. Soc, 63, 6, I622 /I94I/.
2. J.K. Marsh. J. Chem. Soc, 53I, /I943/.
3. Д.И. Рябчиков, В.С. Скляренко, Н.С. Строганова, Ж. Неорган. химии, I, 9, I954 /I956/.
4. Д.И. Рябчиков, В.С. Скляренко, Н.С. Строганова, Ж. Неорган. химии, 4, 9, I985 /I959/.
5. Д.И. Рябчиков, В.С. Скляренко, Н.С. Строганова, Ж. Неорган. химии, 4, I2, 2682 /I959/.
6. E.J. Onstott. J. Amer. Chem. Soc, 8I;I7, 445I /I959/.
7. E.J. Onstott. J. Amer. Chem. Soc, 82,24, 6297 /I960/.
8. E.J. Onstott. J. Amer. Chem. Soc, 82,25, 76II /I960/.
9. А.К. Лаврухина, Г.М. Колесова и Тан Сяо-ен, Радиохимия, 3, 6, 724 /I96I/.
I0. В.П. Шведов, Фу И-бей. Радиохимия, 2, I, 57 /I960/.
II. В.П. Шведов, Фу И-бей. Радиохимия, 2, 2, 23I /I960/.
I2. В.П. Шведов, Фу И-бей. Радиохимия, 2, 2, 234 /I960/.
I3. В.П. Шведов, Фу И-бей. Радиохимия, 4, 4, 45I /I962/.
I4. В.П. Шведов, Фу И-бей. Радиохимия, 4, 4, 457 /I962/.
I5. В.П. Шведов, П.Г. Антонов. Радиохимия, 5, 5, 342 /I962/.

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

16. Э.И. Перов, В.П. Акимов, В.В. Серебренников. Вопросы химии, ТГУ, Томск, 204, вып. 5-6, 90 / 1971/.

17. Е.Б. Чернов, Э.И. Перов, В.В. Серебренников. Вопросы химии, ТГУ, Томск, 204, вып. 5-6, 360 /1971/.

18. Е.Б. Чернов, В.В. Серебренников Материалы III областной научной конференции Всесоюзного химического общества им. Менделеева, посвященной 75-летию химико-технологического факультета ТПИ, секция аналитической и физической хим. ТГУ, Томск, 42 /1972/.

19. Э.И. Перов, А.Д. Лазаренко, В.В. Серебренников. Вопросы химии, ТГУ, Томск, 185, вып. 4, 151 /1965/.

20. С.Б. Саввин. Заводская лаборатория, 29, 2, 131 /1963/.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ САМАРИЯ СО РТУТЬЮ

Е.Б. Чернов, А.И. Белянин, В.В. Серебренников

Амальгамы редкоземельных металлов находят большое применение при разделении редкоземельных элементов. Перспективными являются амальгамы *Eu*, *Sm* и *Yb*, которые могут быть использованы для получения сверхчистых металлических *Sm*, *Eu* и *Yb*. В то же время соединения редкоземельных элементов являются мало изученными /1-3/. Описаны лишь некоторые структуры амальгам и найдена растворимость некоторых редкоземельных металлов в ртути /4/. Термодинамические данные и полные диаграммы состояний соединений р.з.э. со ртутью отсутствуют. Для определения термодинамических характеристик и стуктуры образующихся сплавов хорошо зарекомендовал метод э.д.с., Данные по э.д.с. могут служить основой для построения диаграмм состояний. Необходимыми условиями для таких определений являются:

1. Разность потенциалов в ряду напряжений исследуемых металлов должна быть не менее 200 мв.

2. Для приготовления амальгам и электролитов необходимо применять исходные реактивы высокой частоты.

3. Опыты следует проводить в токе инертных газов.

При соблюдении условий и отсутствии побочных электродных

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

процессов э.д.с. является мерой изменения изобарно-изометрического потенциала

$$\Delta G = - nzFE \qquad (1)$$

Так как р.з.э. являются сильно электроотрицательными, нами в качестве растворителя был выбран диметилформамид, который оказался пригодным для измерений э.д.с. следующей цепи $Sm|Sm(ClO_4)_3 + LiClO_4\ ДМФА|Sm(Hg)$*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амальгамы самария получали по методу, описанному в /1/, следующим образом: предварительно очищенный от окисной пленки металлический самарий с чистотой 99,6% взвешивали, измельчали и помещали в кварцевую трубку /реактор/. В нее заливали рассчитанное количество ртути. Ртуть марки х.ч. очищали промыванием через раствор азотной кислоты /марки х.ч./ и высушивали. Очищенную ртуть с самарием нагревали в реакторе под вакуумом в течение 8-10 часов при 300-400°С. После чего трубку запаивали в амальгаму хранили до употребления. Анализ амальгамы проводился трилонометрически /5/. Буфером служил раствор гексаметилентетрамина /уротропина/ pH 4 ÷ 6, в качестве индикатора применялся ксиленоловый оранжевый. Перхлорат самария получали взаимодействием окиси самария /99,9 чистоты/ с 57%-ной хлорной кислотой /марки х.ч./. Очистку производили трехкратной перекристаллизацией. Для получения безводного перхлората /6/, кристаллогидраты выпаривали сначала на водяной бане, затем на песчаной при 150° и в дальнейшем выдерживали в вакуум-сушильном шкафу над P_2O_5 при давлении 15 мм ртутного столба при 100-140°С в течение 3-х дней. Перхлорат лития /марки х.ч./ трижды перекристаллизовывали, затем продукт нагревали на песчаной бане при 250°С и сушили в течение 10 часов в вакуум-сушильном шкафу при 230°С. Диметилформамид /марки ч./ сначала обезвоживали и затем перегоняли. Приготавли-

---

* ДМФА - диметилформамид.

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

вали электролит 0,2 М $LiClO_4$ + 0,02 М $Sm(ClO_4)_3$ в атмосфере аргона в боксе. Электрическая схема для измерений была обычной. Значения э.д.с. снимали с помощью высокоомного потенциометра постоянного тока типа Р-307. В качестве нуль-прибора применяли световой гальванометр с чувствительностью $5 \cdot 10^{-9}$ а/дел. шкалы. Измерения проводили в термостате при 20-100°С через каждые 10°С в токе аргона. Значения э.д.с. считали постоянными, если в течение часа изменения ее не превышали 1 мв. Экспериментальные значения э.д.с. цепи $Sm/Sm(ClO_4)_3 + LiClO_4$ ДМФА$/Sm(Hg)$ приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость э.д.с. от температуры линейная, ее можно представить в виде:

$$E_i = a_i T + b_i \qquad (2)$$

коэффициенты a_i и b_i находили методом наименьших квадратов с доверительной вероятностью 95% и приведены в табл. 2. Сопоставляя уравнение (1) с уравнением Гиббса-Гельмгольца и уравнением (2), получим: $\Delta H = bzF$

и $\Delta S = -azF \qquad (3)$

Для вычисления активности используем уравнение

$$\Delta G = RT \ln a = 4{,}576 \lg a . \qquad (4)$$

Так как в качестве стандартного электрода использовался твердый самарий, то все рассчитанные термодинамические характеристики относятся к этому стандартному состоянию, то есть

$$\Delta G_{тв} = \Delta H_{тв} - T\Delta S_{тв}$$

и $$\Delta G = 4{,}576 \lg a_{тв}$$

Однако для термодинамических характеристик взаимодействия удобнее брать гипотетическое состояние переохлажденного жидкого самария. В этом случае парциальный молярный изобарный потенциал относительно этого стандартного состояния будет выражаться уравнениями: $\Delta G_{ж} = RT \ln a_{ж} = 4{,}576 \lg a_{ж}$

$$\lg a_{ж} = \lg a_{тв} - \frac{L_{пл}}{RT T_{пл}} (T_{пл} - T),$$

где $L_{пл}$ – теплота плавления самария, $T_{пл}$ – температура плавления самария.

Мерой отклонения нашей системы от идеальной являются изби-

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

Таблица I

Зависимость э.д.с. /мв./ цепи $Sm/Sm(ClO_4)_3 + LiClO_4 + ДМФА/Sm(Hg)$

от температуры и состава сплава самария со ртутью.

№ п/п	с ат%	T^0, K								
		293	303	313	323	333	343	353	363	373
I	8,776	54	57	60	62	66	68	71	74	77
2	6,050	66	69	72	74	78	81	84	87	90
3	6.050	II3	II7	I20	I24	I28	I3I	I35	I39	I42
4	5,858	I70	I74	I78	I83	I87	I90	I95	I99	203
5	4,789	I95	200	205	2II	2I6	220	225	230	235
6	4,363	2I0	2I5	220	225	230	235	24I	245	25I
7	2,848	334	339	345	35I	357	363	368	374	38I
8	2,0I9	363	369	376	382	388	394	400	406	4I2
9	I,693	393	400	406	4I3	420	426	432	438	445
I0	I,552	468	476	483	490	497	504	5II	5I8	525
II	I,393	492	500	507	5I5	522	530	537	545	553
I2	0,758	5I9	526	534	542	550	557	565	573	58I
I3	0,546	548	556	564	573	58I	589	597	606	6I4
I4	0,368	656	665	675	684	693	702	7II	72I	730
I5	0,252	692	702	7I2	722	732	742	752	762	772
I6	0,228	708	7I8	730	740	75I	76I	772	784	794
I7	0,2I2	756	768	779	79I	803	8I5	826	838	850
I8	0,I87	795	808	82I	835	848	86I	874	888	90I
I9	0,I23	832	847	862	878	893	909	924	939	955
20	0,II5	846	863	879	896	9I3	930	946	964	98I
2I	0,I09	849	867	884	902	920	937	955	973	99I
22	0,084	I000	I020	I042	I062	I082	II04	II24	II44	II64
23	0,069	I087	III0	II32	II55	II78	I20I	I223	I246	I268
24	0,063	II35	II59	II84	I208	I232	I255	I279	I304	I328

76

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

Таблица 2

Зависимость э.д.с. от температуры для системы *Sm - Hg*

№ п/п	C ат%	$a_i \cdot 10^4$	$b_i \cdot 10^2$	$\pm\Delta_i \cdot 10^3$
I	8,776	2,85	- 3,0	I
2	7,991	3,02	- 2,2	I
3	6,050	3,65	0,6	I
4	5,858	4,I3	4,9	I
5	4,789	4,98	4,9	I
6	4,363	5,I0	6,0	I
7	2,848	5,85	I6,2	2
8	2,0I9	6,I2	I8,4	I
9	I,693	6,45	20,4	3
I0	I,552	7,07	26,2	I
II	I,393	7,57	27,0	2
I2	0,758	7,77	29,I	I
I3	0,546	8,27	30,6	4
I4	0,368	9,23	38,5	2
I5	0,252	I0,03	39,8	I
I6	0,228	I0,78	39,2	2
I7	0,2I2	II,73	4I,2	I
I8	0,I87	I3,27	40,6	3
I9	0,I23	I5,38	38,I	I
20	0,II5	I6,85	35,2	2
2I	0,I09	I7,72	33,0	2
22	0,084	20,57	39,7	3
23	0,069	22,67	42,3	3
24	0,063	24,07	43,0	4

Примечание: Δ_i - доверительный интервал э.д.с.

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

Таблица 3

Термодинамические свойства системы $Sm-H_2$

C ат%	ΔS кал/моль.град			ΔH, ккал/моль		
	Твердое	Жидкое	Избыточное	Твердое	Жидкое	Избыточное
8,776	I9,7I	I6,22	20,38	-2,07	2,66	2,68
7,99I	20,89	I7,33	2I,43	-I,52	3,24	3,25
6,050	25,25	2I,73	25,32	0,4I	5,I5	5,I5
5,858	28,57	25,00	28,48	3,39	8,I5	8,I7
4,789	34,45	30,90	33,98	3,39	8,I4	8,I5
4,363	35,28	3I,73	34,60	4,I5	8,90	8,93
2,848	40,47	36,93	38,98	II,2I	I5,96	I5,97
2,0I9	42,33	38,85	40,23	I2,73	I7,46	I7,47
I,693	44,62	4I,I2	42,I7	I4,II	I8,85	I8,85
I,552	48,9I	45,38	46,23	I8,I2	22,87	22,87
I,393	52,37	48,88	49,52	I8,68	23,40	23,42
0,758	53,75	50,23	49,73	20,I3	24,87	24,86
0,546	57,2I	53,73	52,50	2I,I7	25,90	25,9I
0,368	63,86	60,27	58,30	26,63	2I,39	2I,39
0,252	69,38	65,80	63,07	27,53	32,29	32,29
0,228	74,57	7I,05	68,I5	27,I2	3I,86	3I,85
0,2I2	8I,I4	77,25	74,I8	28,50	33,37	33,37
0,I87	9I,80	88,25	84,92	28,08	32,83	32,83
0,I23	I06,39	I02,88	98,65	26,36	3I,I0	3I,I5
0,II5	II6,56	II3,05	I08,77	24,35	29,09	29,09
0,I09	I22,58	II9,05	II4,65	22,83	27,58	27,58
0,084	I42,29	I38,80	I33,97	27,46	32,29	32,I9
0,069	I56,82	I53,32	I48,02	29,26	24,48	34,46
0,063	I66,50	I63,00	I57,55	29,74	34,48	34,46

78

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

точные термодинамические характеристики

$\Delta G^{изб} = \Delta H^{изб} - T\Delta S^{изб}$, $\Delta G^{изб} = RT \ln \gamma = 4{,}576 \lg \gamma$

и $\lg \gamma = \lg a_{ж} - \lg N$

Значения $\Delta S_{тв}$, $\Delta S_{ж}$, $\Delta S^{изб}$, $\Delta H_{тв}$, $\Delta H_{ж}$, $\Delta H^{изб}$ приведены в табл. 3. В системе $Sm-Hg$ наблюдаются значительные отклонения от законов идеальных растворов. Полученные в нашей работе термодинамические характеристики амальгам в области концентраций от 8,78 до 0,06 ат% указывают, что взаимодействие самария с ртутью протекает энергично. Реакция растворения является экзотермической. При этом наблюдаются отрицательные отклонения системы от идеальных растворов. Коэффициент активности самария в амальгаме на много меньше единицы. Высокие значения э.д.с. при малых концентрациях объясняются наличием смешанного потенциала между электродом и ионами, адсорбированными на поверхности металла [7].

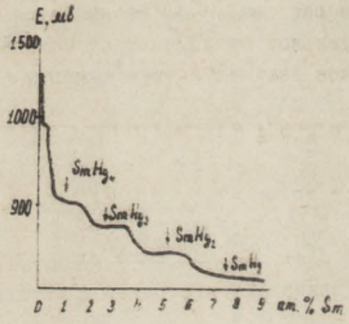


Рис. 1. Зависимость э.д.с. от концентрации самария в ртути

При анализе зависимости э.д.с. от концентрации /рис. 1 видна скачкообразная зависимость с образованием плато. Причем на плато зависимость э.д.с. от концентрации выражается значительно слабее. Наличие этих плато следует отнести к образованию интерметаллидов в системе $Sm-Hg$ [8,9]. Протяженность плато

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

указывает на граничные области концентраций, при которых существует данное соединение. Следует отметить, что ширина плато убывает с возрастанием температуры, это указывает на уменьшение устойчивости интерметаллида с ростом температуры. Однако это обстоятельство, хотя в литературе не описаны диаграммы состояний для систем р.з. металл-ртуть, дает нам право предполагать, что мы имеем дело с интерметаллидами состава $SmHg_4$, $SmHg_3$, $SmHg_2$ и $SmHg$ [I].

ВЫВОДЫ

I. Методом э.д.с. концентрационной цепи $Sm/Sm(ClO_4)_3\ LiClO_4\ ДМФА//Sm(Hg)$ изучена термодинамика взаимодействия самария со ртутью при концентрациях Sm 8,78 – 0,06 ат% в интервале температур 20 – 100°С.

2. Сделано предположение о существовании интерметаллидов состава $SmHg_4$, $SmHg_3$, $SmHg_2$ и $SmHg$.

3. Показано, что система $Sm-Hg$ не является идеальным раствором /имеет отрицательное отклонение от закона Рауля/, при этом наблюдается энергичное взаимодействие самария со ртутью.

ЛИТЕРАТУРА

I. H.R Kirchmayer. Acta physica austriaca . I8, I93, /I964/.

2. I.K. March. J. Chem. Soc., 8, 725, /I943/.

3. М.Н. Гавзе. Взаимодействие ртути с металлами. "Наука", М., /I966/.

4. А.Ф. Козин. Физико-химические свойства амальгамной металлургии. "Наука", Алма-Ата, /I964/.

5. Г. Шварценбах, Г. Флашка. Комплексонометрическое титрование. "Химия", М., /I970/.

6. И. Шумахер. Перхлораты, свойство, производство, применение. Госхимиздат, М., /I968/.

7. R. Kremann u K. Battig. Z. Metallkünde I2, 4I4, /I920/.

8. Электрометаллургия водных растворов, под. ред. Г.Егера, "Металлургия", /I966/.

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

9. W. Parks, J. Campanella. J. phys. chem. 40, 333, /1936/.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТИОАРСЕНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

Л.Е. Ангапова, И.Г. Камаева, В.В. Серебренников

Тройные тиосоединения мышьяка изучены мало. В природе встречаются минералы энаргит Cu_3AsS_4, фаматинит Cu_3SbS_4 и минерал Cu_3PS_4, имеющие орторомбическую, кубическую и орторомбическую ячейки соответственно [1]. Синтезированные по аналогии с этими минералами вещества аналогичного состава изучены мало. В работе [2] указывают, что значения ширины запрещенной зоны Cu_3AsS_4 и Cu_3SbS_4 имеют порядок 0,8 эв. Н.В. Белов [3] описывает структуру Cu_3AsS_4 в виде слоев из тетраэдров. Авторы работы [4] электронографическим методом исследовали структуру Cu_3SbS_4 в тонких слоях с целью изучения процесса упорядочения. В работе [5] описан синтез поликристаллических образцов тройных соединений Cu_3AsSe_4 и Cu_3SbSe_4 со структурой сфалерита /a=5,50A и 5,60A соответственно/. В [6] изучены условия получения и некоторые физико-химические свойства Na_3AsS_4, который кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами a= 7,039A±0,003A, c= 7,141A ± 0,003A [7]. Осуществлен синтез K_3AsS_4, Li_3AsS_4 сульфидированием соответственных арсенатов сероводородом [8]. Соединения типа $A^{III}B^{V}C_4^{VI}$ изучены еще меньше. Была сделана попытка получить соединение $AlAsS_4$ [9] нагреванием арсенида алюминия с серой, но полученный сульфоарсенид алюминия быстро разлагался на воздухе с выделением сероводорода.

Нами синтезированы $LnAsS_4$, где Ln - РЗЭ по ряду.

На основании термического анализа подобраны условия для получения тиоарсенатов РЗЭ. В качестве исходных веществ применяли полученные нами стеклообразный пентасульфид мышьяка и полуторные сульфиды РЗЭ /иттриевой группы/. Навеску исходных веществ в мольном соотношении I:I в количестве не более 0,5 г запаивали в эвакуированную кварцевую ампулу с остаточным давлением 10^{-3} мм рт.ст., которую нагревали в течение 30-40 часов при 450°С, затем нагрев проводили в двухзонной печи. Температура в холодной части остава-

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

лась 450°С, а в горячей постепенно поднималась до 600–650°С. Ампула периодически переворачивалась. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи.

Реакция считается законченной, если продукт имеет однородный внешний вид и на стенках ампулы перестает образовываться конденсат летучего компонента [10]. С целью достижения равновесного состояния продукты синтеза подвергались отжигу при температуре 350°С в течение 1,5–2 недель. Полученные образцы имели стехиометрический состав.

Тиоарсенаты РЗЭ на воздухе устойчивы. Образцы для рентгенографического исследования получали накатыванием на кварцевую нить с помощью коллодиевого раствора в качестве склеивающего вещества. Рентгенограммы получали в камере РКД-57 с диаметром кассеты 57 мм, на $Fe\,K_\alpha$ – излучении с фильтром MnO_2. Пленка закладывалась асимметрично. Съемка велась на рентгеновской установке УРС-55 при токе на трубке 15 ма и напряжении 49 кв, время экспозиции 50 мин. Промер линий на рентгенограммах проводили на компараторе ИЗА-2 с точностью ± 0,02–0,04 мм. При расчете углов вводилась поправка на толщину образца и удлинение пленки. Относительная интенсивность линии оценивалась по 10-балльной шкале.

На рис. 1 представлены штрихдиаграммы тиоарсенатов РЗЭ цериевой группы. Одинаковый характер расположения линий говорит об изоструктурности лантана, церия, празеодима и неодима, у самария в области больших углов отражения характер расположения линий на рентгенограмме меняется. Это согласуется с выводами авторов работы [11] о том, что чаще всего в ряду РЗЭ структура меняется на самарии. Указанные выше четыре изоструктурных соединения были изучены нами более подробно. Для тиоарсената лантана кристаллизацией из расплава были получены прозрачные кристаллы желтого цвета в виде очень хрупких тонких пластинок, поэтому для этого соединения были проведены исследования методами Лауэ и качания. За ценные консультации при проведении исследования авторы выражают благодарность сотруднику ИНХ СО АН СССР Н.В. Подберезской.

Из лауэграммы видно, что наиболее интенсивные пятна рентгенограммы связаны осью четвертого порядка, слабые пятна не имеют четверной симметрии. Анализ рентгенограмм качания показал, что

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

Таблица I

Параметры элементарных ячеек

Вещества	a	в	c
$LaAsS_4$	8,3I ± 0,0I	8,I4 ± 0,0I	I6,47±0,03
$NdAsS_4$	8,3I ± 0,0I	8,07 ± 0,0I	I6,27±0,03

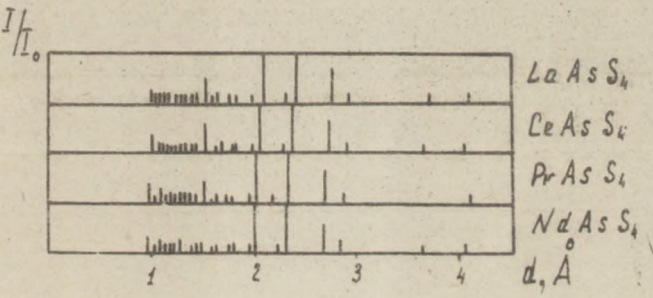


Рис. 1. Штрихдиаграмма тиоарсенатов р.з.э.

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

Таблица 2

Результаты индицирования тиоарсената неодима

№ п/п	$Sin^2\theta_{эксп}$	hKℓ	Δ	№ п/п	$Sin^2\theta_{эксп}$	hKℓ	Δ
I	0,0569	020	0,0005	I8	0,5830	542	0,0003
2		004	0,000I	I9	0,5984	I.4.I0	0,0000
		20I	0,0008	20	0,643I	36I	0,00I0
2	0,0704	I20	0,0005			537	0,00I0
		I04	0,000I	2I	0,6567	545	0,0006
		0I4	0,0007	22	0,7I33	0.5.I0	0,0008
3	0,II46	22I	0,0005			552	0,00I4
		I24	0,00II	23	0,7283	365	0,0009
4	0,I288	I24	0,00II			553	0,00I4
		006	0,0009	24	0,7733	644	0,00II
		030	0,0003			I74	0,0002
5	0,I736	I33	0,00I0	25	0,7966	73I	0,0003
6	0,I865	23I	0,0003			548	0,0007
		034	0,0006	26	0,8I68	274	0,0026
		026	0,00I2	27	0,8286	37I	0,000I
7	0,23I2	4I0	0,0000	28	0,890I	I77	0,0007
		I35	0,0002			563	0,0026
		402	0,000I	29	0,8999	803	0,000I
8	0,2467	I4I	0,000I	30	0,9437	565	0,0006
		4I2	0,00I3			375	0,0003
9	0,2906	422	0,002I			I78	0,0004
		4I4	0,0026				
I0	0,305I	423	0,00I2				
		405	0,0006				
II	0,363I	425	0,00I0				
		05I	0,0008				
I2	0,3786	433	0,0006				
		336	0,0003				
I3	0,4227	2.I.I0	0,00II				
		337	0,0025				
I4	0,4675	530	0,0005				
I5	0,479I	443	0,0006				
		346	0,0004				
		338	0,0006				
I6	0,524I	534	0,0007				
		526	0,000I				
I7	0,54I7	256	0,0008				

84

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

мин. Градиент температуры образца за счет конвекционных потоков исключен, вследствии плотного соединения верхнего электрода с цилиндром. Для измерения электропроводности как твердых, так и порошкообразных образцов в держателе применен переходник 4 с платиновыми электродами. Высокое напряжение на образец подается через селитовый стержень 3, который несет основную нагрузку от веса всей ячейки.

Для каждого диапазона измерений на установке проводится калибровка шкалы фиксирующего прибора – микроамперметра, поэтому сначала по калибровочным таблицам определяли ток проводимости образца, а затем, по закону Ома, сопротивление.

Измерение величины объемного заряда /э.д.с./ при различных температурах производится в этой же ячейке, только высоковольтный электрод отключается от источника питания и заземляется. Все соединения ячейки, сетка электрометрической лампы выполнены медным проводом с фторопластовой изоляцией в металлическом заземленном экране.

ЛИТЕРАТУРА

I. Д.М. Казарновский, Б.М. Тараев, Испытания электроизоляционных материалов. Госэнергоиздат, 1963.

ГИДРОКСОГЛУТАРАТЫ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Л.А. Цурик, В.В. Серебренников

Получены гидроксоглутараты циркония и гафния состава $Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10} \cdot 8H_2O$. Изучены их ИК-спектры и термическая устойчивость. На основании ИК-спектров исходных соединений и продуктов разложения, а также дериватографических данных (ДТА и ТГ) предлагается структура гидроксоглутаратов и приводится схема их термолиза.

Соединения циркония и гафния с глутаровой кислотой не описаны. В работах [I, 2] приводятся данные кондуктометрического изучения систем $ZrOCl_2-K_2X-H_2O$ и $Zr(NO_3)_4-K_2X-H_2O$ (X – кислотный остаток дикарбоновой кислоты), из которых следу-

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

редкоземельных металлов и актиноидов. "Наукова думка", Киев, /1966/.

II. Б.Ф. Дзуринский, Г.А. Бандуркин. Материалы семинара по спектроскопии и свойствам люминофоров, активированных редкими землями. М., 706 /1969/.

I2. И.Г. Камаева, В.В. Серебренников. ЖХ, I3, I, I72, /1972/.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛИБДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С СЕРОВОДОРОДОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.В. Ямпольская, В.В. Серебренников

Тиомолибдаты редкоземельных элементов (далее Р.З.Э.) до настоящего времени не известны. Ион MoO_4^{2-} способен к реакциям замещения с образованием ряда новых, подчас весьма оригинальных химических соединений [I]. В частности, при действии сульфидной серы в водных растворах и при повышенных температурах он может переходить в тиомолибдат - ион.

Нами была предпринята попытка получить тиомолибдаты Р.З.Э. путем взаимодействия молибдатов Р.З.Э. с сероводородом при повышенных температурах. В настоящем сообщении изложены результаты проведенных исследований.

И с х о д н ы е в е щ е с т в а. В качестве исходных веществ были использованы молибдаты иттрия, церия, лантана празеодима, неодима, и самария, полученные действием раствора молибдата натрия на растворы хлоридов Р.З.Э. по [2]. Полученные таким образом кристаллогидраты обезвоживали сушкой при I50° с последующим прокаливанием при 600-700° в течение 3-5 часов. Состав безводных молибдатов приведен в табл. I. Определение содержания редкоземельного элемента было выполнено трилонометрически с индикатором арсеназо по [3], молибден - фотометрически, в виде роданидного комплекса по [4].

М е т о д и к а п о л у ч е н и я. Безводные молибдаты в кварцевых лодочках помещали в трубчатую электропечь и в потоке сероводорода производили синтез при различных температурах в интервале от 350°С до 700°С. Насыщение сероводородом производили в течение I-2 часов. Для полноты превращения после остыва-

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

Таблица I

Результаты анализа молибдатов

Соединение	Содержание молибдена, %		Содержание Р.З.Э., %	
	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено
Молибдат иттрия	43,8	43,0	27,0	27,2
Молибдат лантана	38,I	37,5	36,8	36,4
Молибдат церия	37,9	37,3	37,0	36,8
Молибдат празеодима	37,8	37,3	37,I	36,7
Молибдат неодима	37,5	36,9	37,6	37,2
Молибдат самария	36,9	36,2	38,5	38,I

ния печи содержимое лодочки растирали в агатовой ступке и вторично насыщали сероводородом при указанных температурах.

Р е з у л ь т а т ы . Полученные продукты представляли собой порошкообразные вещества черного цвета. При обработке их водой, разбавленными минеральными кислотами выделялся сероводород, но осадок полностью не растворялся. Анализ продукта, обработанного соляной кислотой, показал присутствие молибдена и серы в соотношении соответствующем соединению $Mo S_2$.

В табл. 2 представлены результаты химического анализа полученных продуктов. Содержание серы определялось по [3] методом сжигания навески в кислороде.

Данные табл. 2 свидетельсвуют, что при сульфидировании молибдатов одновременно с замещением кислорода на серу происходит восстановление молибдена с образованием дисульфида молибдена и сульфидов редкоземельных элементов, так как количество серы по химическому анализу соответствует сумме серы в $Ln_2S_3 + 3 Mo S_2$, причем оно значительно меньше чем в $Ln_2(Mo S_4)_3$. К тому же выводу приводит рентгенофазовый анализ продуктов сульфидирования, который показал (см. штрих-диаграммы рис. I), что линии штрих-диаграммы исходного вещества отсутствуют на штрих-диаграмме продуктов синтеза и что на последней имеются линии сульфидов Р.З.Э. и синтетического дисульфида молибдена.

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

Рис. 1. Штрих-рентгенограммы $Pr_2(MoO_4)_3$ (а), продукта сульфидирования молибдата празеодима (б), Pr_2S_3 (в) и MoS_2 синт. (г)

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

Таблица 2

Данные химического анализа продукта насыщения молибдатов Р.З.Э. сероводородом

Продукт сульфидирования молибдата	Содержание серы, %			Содержание молибдена, %			Содержание Р.З.Э. %		
	Найдено	Рассчитано для:		Найдено	Рассчитано для:		Найдено	Рассчитано для:	
		$La_2(MoS_4)_3$	$La_2S_3 + 3MoS_2$		$La_2(MoS_4)_3$	$La_2S_3 + 3MoS_2$		$La_2(MoS_4)_3$	$La_2S_3 + 3MoS_2$
Y	37.7	45.2	38.25	37.4	34	38.25	23.1	20.8	23.5
La	32.5	40.5	33.8	32.6	30.4	33.8	32.2	29.1	32.4
Ce	31.9	40.2	33.7	32.2	30.2	33.7	32.1	29.6	32.6
Pr	32.8	40.15	33.65	32.2	30.15	33.65	31.9	29.7	32.7
Nd	32.6	40.1	33.4	32.6	29.9	33.3	32.8	30	33.3
Sm	31.7	39.5	32.9	32.1	29.6	32.9	33.6	30.9	34.2

Выводы

1. Установлено, что взаимодействие сероводорода с молибдатами редкоземельных элементов протекает при температурах, начиная с 350°С.
2. Продуктом сульфидирования является смесь сульфида Р.З.Э. и дисульфида молибдена.

Литература

1. Ф.М.Перельман, А.Я.Зворыкин. Молибден и вольфрам. "Наука", М., 1968.
2. В.В.Серебренников, Химия редкоземельных элементов. Т.1, Томск, ТГУ, 1959.
3. С.В.Радзиковская, В.И.Марченко. Сульфиды редкоземельных металлов и актиноидов. Киев, 1966.
4. А.К.Бабко, А.Т.Пилипенко, И.В.Пятницкий, О.П.Рябушко. Физико-химические методы анализа. М., 1968.

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

ФЕНИЛГИДРОКСИЭТИЛФОСФОНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.Н. Бирюлина, В.В. Серебренников

Нами выделены соединения редкоземельных элементов/РЗЭ/ с фенилгидроксиэтилфосфоновой кислотой [I], которые имели состав $Ln_2A_3 \cdot nH_2O$, где Ln – Y и лантаниды; A – $[C_6H_5C(OH)(PO_3)CH_3]$; n – переменное количество молекул воды.

В настоящем сообщении описываются результаты изучения растворимости в 0,I М растворах $(H, Na)Cl$ при 25°С (табл. I).

При растворении фосфонатов РЗЭ в кислых растворах происходит повышение pH раствора по сравнению с первоначальным, что, по-видимому, связано с гидролизом аниона, входящего в состав осадка, по уравнению реакции:

$$A^{2-} + nH^+ \rightleftharpoons H_nA^{2-n}$$

Для насыщенного раствора фосфоната имеем:

$$ПР = [Ln]^2[A]^3 \qquad (I),$$

где $[Ln]$ – равновесная концентрация иона Ln^{3+};

$[A]$ – равновесная концентрация аниона, определяемая из значений констант протонизации аниона кислоты по уравнению [2]:

$$[A] = C_A/f \qquad (2),$$

где $f = I + B_I h + B_2 h^2$; $h = [H^+]$; $= I0^{-pH}$; B_I и B_2 – константы протонизации аниона, имеющие соответственно значения 2,29. $I0^7$ и 4,I7.$I0^9$;

C_A – общая концентрация аниона в растворе.

Из уравнения диссоциации соли $Ln_2A_3 \rightleftharpoons 2Ln^{3+} + 3A^{2-}$ имеем:

$$C_A = 3/2\ C_{Ln} \qquad (3),$$

Подставляя значения $[Ln]$ и $[A]$ в уравнение (I), получаем

$$ПР = 3{,}38\ C^5_{Ln}/f^3 \qquad (4),$$

Значения ПР, рассчитанные по уравнению (4), то есть с учетом только гидролиза аниона, непостоянны, что говорит о наличии комплексообразования в растворе.

Обработку данных по растворимости фосфонатов проводили с учетом образования комплекса LnA (I:I).

На отсутствие или пренебрежимо малые концентрации протони-

Таблица I

Растворимость фенилгидроксиэтилфосфонатов редкоземельных элементов в растворах (H, Na) Cl при μ = 0,I и температуре 25°C, их ПР и β

№ п/п	C_{HCl} моль/л	pH исходного раствора	La^{3+}		Sm^{3+}		Eu^{3+}		Gd^{3+}		Dy^{3+}		Yb^{3+}	
			pH насыщ. раствора	$C_{La} \cdot 10^{-3}$	pH насыщ. раствора	$C_{Sm} \cdot 10^{-3}$	pH насыщ. раствора	$C_{Eu} \cdot 10^{-3}$	pH насыщ. раствора	$C_{Gd} \cdot 10^{-3}$	pH насыщ. раст.	$C_{Dy} \cdot 10^{-3}$	pH насыщ. раствора	$C_{Yb} \cdot 10^{-3}$
I	$5 \cdot 10^{-4}$	3,84	6,24	3,22	6,I5	I,83	5,47	I,95	6,08	2,30	6,45	2,32	6,I2	2,33
2	$I,0 \cdot I0^{-3}$	3,28	6,I7	3,7I	5,92	2,79	5,27	2,8I	6,02	2,84	6,22	2,8I	6,00	3,20
3.	$2,5 \cdot I0^{-3}$	3,I0	6,I0	3,80	5,9I	3,4I	4,60	3,20	5,62	2,95	5,82	3,28	5,90	3,84
4	$4,0 \cdot I0^{-3}$	2,86	5,65	4,3I	5,80	3,49	4,45	3,7I	5,I7	3;53	5,89	4,I9	5,25	4,27
$lg\beta$			6,35		7,37		7,70		7,75		7,79		7,93	
$lg ПР$			20,30		22,7I		23,67		23,44		23,4I		23,63	
S^2			0,I6		0,38		0,I9		0,20		0,32		0,33	

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

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

рованного комплекса в данной области pH указывают pH-потенциометрического исследования комплексообразования в области pH 2-3.

Поскольку в этой области pH ион металла вытесняет из кислоты только один протон, то комплексообразующей частицей будет протонированный анион кислоты $[C_6H_5C(OH)(PO_3H)CH_3]^-$. Состав комплекса I:I установлен из численного значения функции образования Бьерума $\bar{n}$ [3], равной 0,95-0,98, так как комплексообразование идет при большом избытке лиганда. Расчет констант устойчивости комплексов по общепринятой методике [4] с использованием константы протонизации аниона только по второй ступени $K = 1,82 \cdot 10^{-2}$, определенной по той же методике, дает значения порядка $10-10^3$ (табл. 2).

В данной области pH предполагаем, что в равновесии с осадком Ln_2A_3 в растворе содержится аниона A^{-2}, AH^{-2}, AH и растворимые комплексы LnA и LnA_2 [5], причем, при отсутствии протонированных комплексов при наличии значительного гидролиза анионов, доминирующим комплексом будет частица $[LnA]^+$.

Исходными данными для расчета констант устойчивости β комплексов LnA и ПР служили значения pH насыщенных растворов фосфатов C_{Ln}. Измерение pH насыщенных растворов выполняли на pH-метре ЛП-58. Настройку pH-метра проводили по стандартным буферным растворам. Концентрацию ионов металла в насыщенных растворах определяли трилонометрически [6].

Расчет проведен по методике, описанной в работе [7] для соли состава $Ln_xA_z(OH)_p$. В нашем случае гидролиз Ln^{3+} подавлен, поэтому p=0

$$y = [LnA]; \quad B_n = \frac{[H_nA]}{[H]^n[A]}; \quad \beta = \frac{[LnA]}{[Ln][A]};$$

$$C_{Ln} = [Ln] + [LnA]; \quad C_A = [A] \cdot f + [LnA]; \quad C_H = h + [A][B_1 h + 2B_2 h^2].$$

Использовав уравнение материального баланса и закон действующих масс, получаем квадратное уравнение:

$$y_{ij} - (C_{Ln_i} + z/x\, C_{Ln_i} + f/\beta_j)\, y_{ij} + z/x\, C^2_{Ln_i} = 0 \qquad (5)$$

Уравнение (5) решали методом последовательных приближений относительно каждого заданного значения β_i и каждой i-ой точки. Для каждого значения y_{ij} рассчитывали значения $lg\, ПР_{ij}$ по формуле:

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

Таблица 2

Константы устойчивости протонированных комплексов РЗЭ с фенилгидроксиэтилфосфоновой кислотой (25^0C; μ =0,I; доверительные интервалы рассчитаны для надежности 0,95)

Ион металла	$lg\,\beta_1$
La	I,90 ± 0,3I
Sm	2,I8 ± 0,I5
Gd	2,42 ± 0,07
Dy	2,74 ± 0,02
Ho	2,86 ± 0,06
Lu	3,37 ± 0,II

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

$$\lg \Pi P_{ij} = x \lg (C_{Ln_i} - y_{ij}) + z \lg (z/x\, C_{Ln_i} - y_{ij}) \ ,$$

Изменение ионной силы раствора при растворении соли учитывали с помощью уравнения Дэвиса [8]. Рассчитывая $\lg \Pi P_{ij}$ при $J = 0,1$, находи величины ошибок $\delta_{ij} = |\lg \Pi P_{ij} - \lg \overline{\Pi P}_j|$ и дисперсию $S^2 = \frac{\sum \delta^2_{ij}}{N}$, где N – число измерений.

Осуществляли перебор величин $\lg\beta$ в заданном интервале и за величину $\lg\beta$ принимали такое значение, которое приводит к наилучшей дисперсии в величинах $\lg \Pi P_{ij}$.

Решение производилось на ЭВМ-220 по программе, составленной В.Н. Кумоком [9].

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость фенилгидроксиэтилфосфонатов редкоземельных элементов (La, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb) в растворах (H, Na)Cl при $25^0 \pm 0,05^0$C и ионной силе 0,1.

2. По данным растворимости определены величины констант устойчивости и произведения растворимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.B. Conant, B.B. Coyne. J. Am. Chem. Soc., 44, 2530 (1922).

2. А.К. Бабко, Наукові записка. ДКУ, Киев, 4, /1935/.

3. Я. Бьерруи. Образование амминов металлов в водном растворе. ИЛ., М., 19 /1961/.

4. Г.А. Шлефер. Комплексообразование в растворах. "Химия", М-Л., /1064/.

5. Ф. Россоти, Х. Россоти. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. "Мир", М., 23, /1965/.

6. Г.С. Терешин, И.В. Тананаев. Ж. аналит.химии, 17, вып. 4, 526 /1962/.

7. Н.А. Скорик, В.Н. Кумок, В.В. Серебренников. Радиохимия, 9, вып. 4, 515, /1967/.

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

8. C.W. Davies. Ion association. London /1962/.
9. В.Н. Кумок. Теория ионных равновесий в приложении к химии комплексных соединений. ТГУ, 123, /1968/.

О ТИОГЕРМАНАТАХ ТЕРБИЯ И ГОЛЬМИЯ

М.П. Степанец, В.В. Серебренников, В.Ф. Агафонников

Синтезированы тиогерманаты тербия и гольмия сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах сульфидов РЗЭ и дисульфида германия.

Исходные сульфиды тербия и гольмия получены сульфидированием соответствующих оксалатов продуктами разложения роданида аммония при 1000–1100°С (Ho_2S_3 – желтого, Tb_2S_3 – желтого или темно-коричневого цвета в зависимости от температуры). Дисульфид германия получен из элементов по [1].

Для выяснения условий синтеза сняты дериватограммы на дериватографе системы Ф. Паулик, Э. Паулик, Л. Эрдей. Исходные смеси в соотношении 1:1 и 6:5 в количестве 500 мг нагревали до 1100°С.

На дифференциально-термической кривой нагревания (рис. 1) проявляется 3 эндоэффекта. Первый эндоэффект в области температур 820–840°С соответствует плавлению дисульфида германия и одновременному образованию нового соединения – тиогерманата РЗЭ, который представляет собой мелко кристаллический порошок темно-коричневого цвета. Для смеси состава 6:5 этот эффект необратим. Второй эффект в области температур 970–1005°С является обратимым. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что вещество, выдержанное при этой температуре, является идентичным веществу, полученному при 820–840°С.

Можно предположить, что этот эффект относится к полиморфному превращению тиогерманата РЗЭ, полученному при 820–840°С. Выдержанный при этой температуре тиогерманат представляет собой крупнокристаллическое темнокоричневое, почти черное, вещество с металлическим блеском.

Третий эндоэффект в интервале температур 1010–1040°С явля-

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

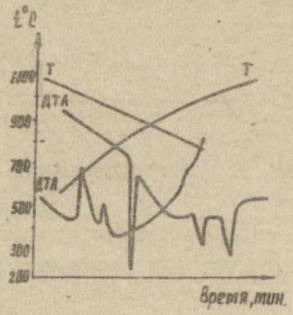


Рис. 1. Кривые нагревания и охлаждения системы состава 1:1

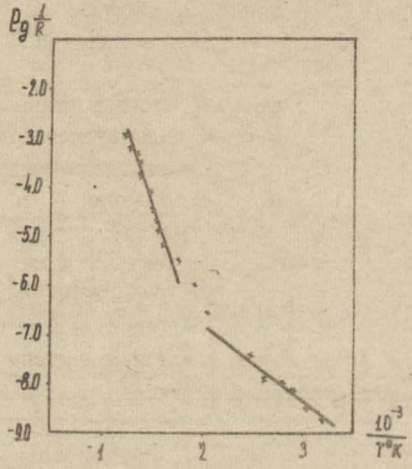


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности тиогерманата тербия

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

ется обратимым. Вещество хорошо закристаллизовано в длинные игольчатые кристаллы. По-видимому, этот эффект соответствует плавлению вещества. На кривой охлаждения записывается эндоэффект кристаллизации.

В случае состава смеси с соотношением 1:1 на кривой охлаждения записывается в виде небольшого эндоэффекта кристаллизации избыточный дисульфид германия (рис. 1).

Тиогерманаты тербия и диспрозия устойчивы на воздухе, растворяются с разложением в разбавленных и концентрированных кислотах.

Была измерена ширина запрещенной зоны, холловская подвижность и концентрация основных носителей заряда, для чего из полученных при температуре плавления образцов вырезались блоки прямоугольной формы размером 2х5х10 мм.

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности тиогерманата тербия. Видно, что температурная зависимость σ имеет вид, характерный для полупроводников. Из наклона зависимости $\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ были рассчитаны ширина запрещенной зоны и энергия активации примесных центров: для тиогерманата тербия $\Delta E = 2{,}1$ эв, $\Delta E_1 = 0{,}6$ эв, для тиогерманата гольмия $\Delta E = 2{,}5$ эв, $\Delta E_1 = 0{,}6$ эв.

Из измерений ЭДС Холла были определены величина подвижности и концентрация основных носителей заряда, которые равны соответственно для тиогерманата тербия 4700 $см^2$/в.сек., $5 \cdot 10^5$ $см^{-3}$ и для тиогерманата гольмия 1020 $см^2$/в.сек $2{,}8 \cdot 10^6$ $см^{-3}$.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия синтеза и получены при 620-640°С тиогерманаты тербия и гольмия.

2. Полученные соединения являются широкозонными полупроводниками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А. Бескровная, И.Г. Камаева, В.В. Серебренников. Вопросы химии, Вып. 5-6, 415, Труды Томского ун-та, Томск, 204, /1971/.

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

НЕКОТОРЫЕ СТИБИТЫ И ВИСМУТИТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.Н. Насонова, В,В. Серебренников, Г.А. Нарнов.

Образование стибитов и висмутитов редкоземельных элементов (в дальнейшем р.з.э.) из окислов нашло ограниченное обсуждение. Методом термического анализа впервые было обнаружено, что CeO_2 взаимодействуют с Sb_2O_3 с образованием соединения, состав которого, однако, не установлен /I/, тогда как сплавление CeO_2 с Bi_2O_3 приводит к получению соединения $Ce_2B_{24}O_{40}$ /2/. Описан синтез $BiYO_3$ из окислов при высоких давлениях /3/. Смесь CeO_2 и Bi_2O_3 предлагается в качестве катализатора в производстве акрилонитрила /4/.

Сплавлением окислов висмута и окиси лантана или празеодима при температурах выше 1050^0 Мацумото /5/ были получены $2La_2O_3 \cdot Bi_2O_3$, $3Pr_2O_3 \cdot Bi_2O_3$ и $Pr_2O_3 \cdot Bi_2O_3$, а в работе /6/ описано взаимодействие окислов церия, празеодима, неодима, гадолиния, диспрозия и лантана с окислом Sb_2O_4. В статье /7/ нами описаны условия получения соединений $LnBiO_3$ и $LnSbO_3$ для La, Nd, Sm, Er и Y.

Настоящее исследование является продолжением исследования по получению стибитов и висмутитов редкоземельных элементов и их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Окислы La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu и Y были 99,7 - 99,99% -ной чистоты. Окись висмута и окись сурьмы марки "ОСЧ".

Синтез. Для выяснения условий образования стибитов и висмутитов были сняты кривые нагревания и охлаждения смесей Ln_2O_3 с Bi_2O_3 и Sb_2O_3 и продуктов их взаимодействия на термографической установке с записью на диаграммной ленте самописца ЭПП-09 с использованием платино - платинородиевой термопары при скорости нагрева 5-7 град./мин, эталоном служила Al_2O_3 марки "х.ч."

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

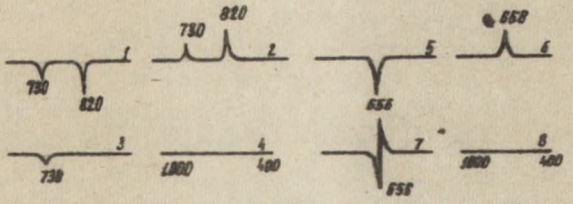


Рис. 1. Дифференциально-термические кривые нагревания и охлаждения Bi_2O_3, Sb_2O_3 и их смесей с Ln_2O_3.

1) кривая нагревания Bi_2O_3; 2) кривая охлаждения Bi_2O_3; 3) кривая нагревания смеси Bi_2O_3 и Ln_2O_3; 4) кривая охлаждения соединения $LnBiO_3$, нагретой до 900° смеси Ln_2O_3 и Bi_2O_3; 5) кривая нагревания Sb_2O_3 в вакууме; 6) кривая охлаждения Sb_2O_3 в вакууме; 7) кривая нагревания смеси Ln_2O_3 и Sb_2O_3 в вакууме; 8) кривая охлаждения $LnSbO_3$ в вакууме, нагретой до 800° смеси Ln_2O_3 и Sb_2O_3

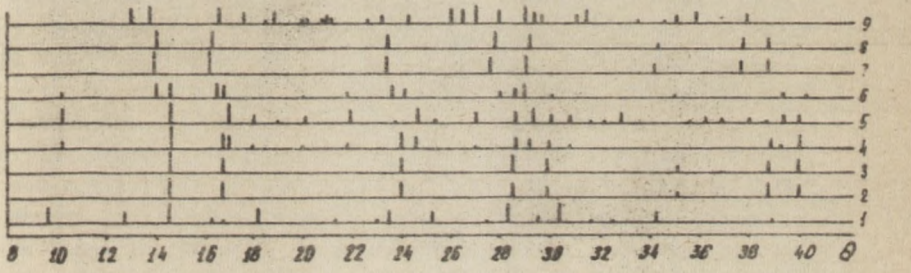


Рис. 2. Штрихрентгенограммы исходных окислов сурьмы, висмута, р.з.э. и их продуктов взаимодействия. 1) Sb_2O_3; 2) продукт взаимодействия смеси $2Sb_2O_3$ и Y_2O_3; 3) продукт взаимодействия смеси Sb_2O_3 и Y_2O_3. 4) продукт взаимодействия смеси Sb_2O_3 и $2Y_2O_3$; 5) Y_2O_3; 6) продукт взаимодействия смеси $2Y_2O_3$ и Bi_2O_3; 7) продукт взаимодействия смеси Y_2O_3 и Bi_2O_3; 8) продукт взаимодействия Y_2O_3 и $2Bi_2O_3$; 9) Bi_2O_3

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

Рентгенограммы порошков продуктов спекания и для сопоставления исходных веществ были сняты на рентгеновской установке УРС–50 ИМ на медном излучении.

Опыты проводили с навесками окислов р.з.э. и Bi_2O_3 или Sb_2O_3, взятыми в эквивалентных соотношениях, которые тщательно растирали в агатовой ступке и помещали в блок электропечи термографической установки в кварцевых стаканчиках, в случае с Bi_2O_3, и в кварцевых ампулах, откаченных до 10^{-3} мм.рт.ст., в случае с Sb_2O_3. Кривые нагревания до 1000° и охлаждения до 200°С исходных окислов и смесей р.з.э. и Bi_2O_3 или Sb_2O_3 проведены на рис. 1.

Как видно из рисунка 1, на дифференциально-термической кривой при нагревании Bi_2O_3 до 1000°С появляется два эндоэффекта (при 730° и 820°С) и соответственно им при охлаждении два экзоэффекта, причем тепловой эффект при 730° относится к полиморфному превращению, а при 820° – к плавлению Bi_2O_3. На кривой нагревания смесей окислов висмута и р.з.э. обнаруживается небольшой эффект при 730°, а на кривой охлаждения экзоэффекты отсутствуют. На кривой нагревания Sb_2O_3 в вакууме до 1000° записывается эндоэффект плавления и при охлаждении – экзоэффект кристаллизации при 656°С. В то же время на кривой нагревания смесей Sb_2O_3 с окислами р.з.э. при 656° появляется экзотермический эффект, тогда как при охлаждении они не проявляются.

Из приведенных результатов следует считать, что экзотермический эффект при 656° отвечает тепловому эффекту взаимодействия Sb_2O_3 и Ln_2O_3 в момент плавления Sb_2O_3, а Bi_2O_3 реагирует с окислом р.з.э. при температуре полиморфного превращения, причем при взаимодействии Sb_2O_3 с окислами р.з.э. выделяется тепло, которое значительно превышает теплоту плавления Sb_2O_3, а при взаимодействии окислов р.з.э. с Bi_2O_3 выделяемое количество тепла не превышает поглощаемое тепло при полиморфном превращении Bi_2O_3.

Висмутиты и стибиты, образующиеся при спекании окислов р.з.э. с Bi_2O_3 или Sb_2O_3, имеют отличные от исходных веществ дифрактограммы (см.рис. 2), что является подтверждением индивидуальности этих соединений.

Таблица I

№ линии	Индицирование и интенсивность		Межплоскостные расстояния и параметры решетки, Å												
	hkl	J/J₀	$SmBiO_3$	$EuBiO_3$	$GdBiO_3$	$DyBiO_3$	$HoBiO_3$	$ErBiO_3$	$YBiO_3$	$NdSbO_3$	$SmSbO_3$	$DySbO_3$	$HoSbO_3$	$ErSbO_3$	$YSbO_3$
I	III	I00	3,I75	3,I75	3,I75	3,I48	3,I48	3,I00	3,I2I	3,200	3,I32	3,I05	3,I00	3,089	3,I00
2	200	45	2,746	2,730	2,738	2,726	2,722	2,698	2,706	2,763	2,722	2,69I	2,694	2,683	2,690
3	202	50	I,953	I,94I	I,937	I,927	I,922	I,906	I,9I8	I,953	I,929	I,905	I,903	I,895	I,906
4	II3	42	I,664	I,653	I,653	I,642	I,638	I,626	I,637	I,667	I,645	I,622	I,6I9	I,6I5	I,62I
5	222	35	I,600	I,580	I,583	I,570	I,568	I,56I	I,568	I,590	I,577	I,556	I,55I	I,549	I,553
6	400	25	I,378	I,370	I,369	I,36I	I,359	I,349	I,359	I,389	I,364	I,346	I,34I	I,339	I,344
7	3I3	32	I,273	I,259	I,246	I,248	I,245	I,235	I,245	I,265	I,25I	I,235	I,232	I,230	I,233
8	420	32	I,242	I,227	I,2I6	I,2I6	I,2I3	I,209	I,2I4	I,225	I,220	I,204	I,20I	I,I99	I,202
	a, Å		5,536	5,483	5,462	5,442	5,43I	5,396	5,428	5,520	5,454	5,380	5,37I	5,360	5,380
	d рент.		7,97	8,24	8,44	8,64	8,74	8,97	7,2	6,20	6,55	7,08	7,I7	7,27	5,52

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

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

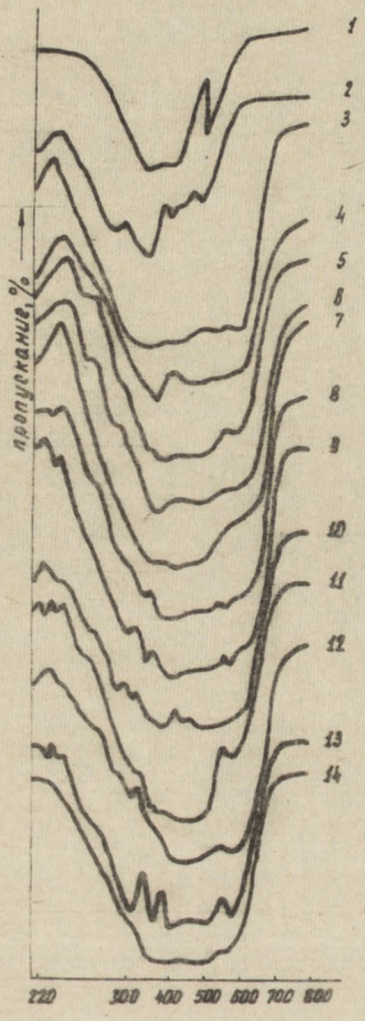


Рис. 3а. ИК – спектры висмутитов р.з.э.

I. Sm_2O_3
2. Bi_2O_3
3. $LaBiO_3$
4. $NdBiO_3$
5. $SmBiO_3$
6. $EuBiO_3$
7. $GdBiO_3$
8. $DyBiO_3$
9. $HoBiO_3$
10. $ErBiO_3$
11. $TuBiO_3$
12. $YbBiO_3$
13. $LuBiO_3$
14. $YBiO_3$

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

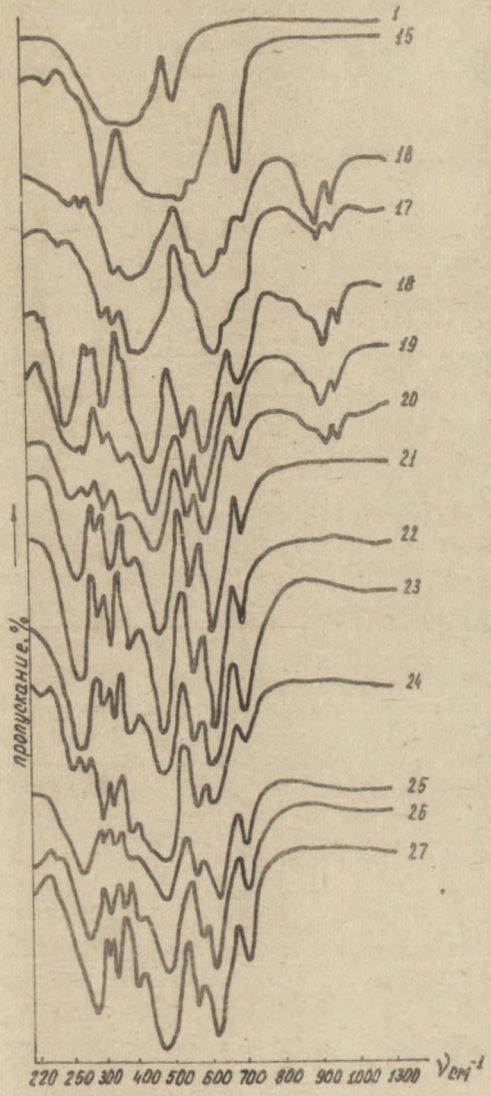


Рис. 36. ИК – спектры стиБитов р.з.э.

I. Sm_2O_3
15. Sb_2O_3
16. $LaSbO_3$
17. $NdSbO_3$
18. $SmSbO_3$
19. $EuSbO_3$
20. $GdSbO_3$
21. $DySbO_3$
22. $HoSbO_3$
23. $ErSbO_3$
24. $TuSbO_3$
25. $YbSbO_3$
26. $LuSbO_3$
27. $YSbO_3$

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

В табл. I приведены рентгенографические характеристики висмутитов и стибитов р.з.э. Данные этой таблицы показывают, что параметры решетки висмутитов и стибитов постепенно уменьшаются по ряду р.з.э.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Все полученные висмутиты желтого, а стибиты р.з.э. - светло-серого цвета. Они устойчивы к действию воды и органических растворителей, растворяются в разбавленных и концентрированных серной, соляной и азотной кислотах и очень слабо при нагревании в щелочи. При хранении висмутиты сорбируют около I% влаги, которая удаляется при I00°С.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Висмутиты и стибиты являются диэлектриками. Их удельное сопротивление в интервале температур 20-500°С изменяется от 10^{11} до 10^{6} ом.см. для висмутитов и от 10^{13} до 10^{8} ом.см. для стибитов. Магнитная восприимчивость висмутитов и стибитов р.з.э. изменяется в согласии с литературными данными для удельной магнитной восприимчивости окислов р.з.э. /8/.

ИК - С П Е К Т Р Ы

Для исходных веществ висмутитов и стибитов р.з.э. были сняты ИК-спектры на ИК-спетрометре UR-I0 в диапазоне 400-3800 $см^{-1}$ и на ИКС-2I в диапазоне 200-450 $см^{-1}$ в виде таблеток с бромистым калием и в виде суспенции в вазелиновом масле. На рис. 3 представлены ИК-спектры стибитов и висмутитов р.з.э. и для сопоставления окислов р.з.э. /9/, Sb_2O_3 /I0/ и Bi_2O_3 /II/. Окислы р.з.э. имеют полосы поглощения в области 250-600 $см^{-1}$, окись сурьмы - в области 270-750 $см^{-1}$ с несколькими максимумами: широкое плечо при 465-525 $см^{-1}$, максимумы поглощения при 320, 550, 590 и 695 $см^{-1}$, Bi_2O_3 имеет сильную полосу поглощения в области 200-550 $см^{-1}$ со слабо выраженными максимумами при 250, 350, 440 и 500 $см^{-1}$. Висмутиты имеют в ИК-спектрах очень

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

Таблица 2

Плотности, показатели преломления и рефракции стибитов и висмутитов р.з.э.

Соединения	Плотность экспериментальная г/см³	Показатель преломления	Рефракция	Соединения	Плотность экспериментальная г/см³	Показатель преломления	Рефракция
$YBiO_3$	7,51	I,834	20,3	$YSbO_3$	5,69	I,827	I9,9I
$LaBiO_3$	7,33	I,773	22,5I	$LaSbO_3$	5,6I	I,8I3	23,8
$NdBiO_3$	8,04	I,785	2I,04	$NdSbO_3$	6,08	I,785	2I,77
$SmBiO_3$	8,I2	I,827	2I,97	$SmSbO_3$	6,44	I,792	2I,09
$EuBiO_3$	8,39	I,820	2I,2I	$EuSbO_3$	6,46	I,820	2I,68
$GdBiO_3$	8,4I	I,834	2I,7	$GdSbO_3$	6,8I	I,84I	2I,29
$DyBiO_3$	8,62	I,8I3	2I,05	$DySbO_3$	6,84	I,820	2I,I4
$HoBiO_3$	8,80	I,820	20,87	$HoSbO_3$	6,96	I,800	20,56
$ErBiO_3$	9,25	I,84I	20,33	$ErSbO_3$	7,2I	I,8I3	20,22
$TuBiO_3$	9,27	I,84I	20,37	$TuSbO_3$	7,35	I,834	20;3I
$YbBiO_3$	9,32	I,820	20,08	$YbSbO_3$	7.63	I,800	I9,2I
$LuBiO_3$	9,42	I,806	I9,7I	$LuSbO_3$	8,0I	I,806	I8,5

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

широкую полосу поглощения в области 200–700 $см^{-I}$, которая по сравнению с исходными веществами уширена на I00 $см^{-I}$, с максимумом при 370 $см^{-I}$ и двумя плечами или максимумами 425–485, 550–600$см^{-I}$. ИК-спектры стибитов имеют резковыраженные максимумы полос поглощения при 249–270, 320, 440, 560, 600 и 695 $см^{-I}$ и значительно отличаются от ИК-спектров исходных веществ (Sb_2O_3 и Ln_2O_3) появлением полосы поглощения с максимумом при 249–270 $см^{-I}$ и у стибитов цериевой группы дополнительных полос поглощения в области 850–II00 $см^{-I}$ с максимумом 940 $см^{-I}$. В ИК-спектрах висмутитов и стибитов р.з.э. совпадают максимумы полос поглощения при 440–480, 560 и 600 $см^{-I}$.

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И РЕФРАКЦИИ

Показатели преломления висмутитов и стибитов р.з.э. определяли иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа МПД-I при увеличении 9х8. Пикнометрическая плотность определена при 25°С в толуоле. Сводные данные по показателям преломления, плотности и рассчитанным по формуле Лорентца и Лоренца /I2/ молекулярным рефракциям висмутитов и стибитов приведены в табл. 2. Показатели преломления висмутитов и стибитов колеблются в пределах I,773–I,84I. Плотность возрастает по ряду р.з.э. у висмутитов от 7,73 до 9,42 и у стибитов от 5,6I до 8,0I, а также при переходе от стибитов к висмутитам. В то же время молекулярные рефракции обоих типов соединений одинаковы и в общем уменьшаются по ряду р.з.э. от *La* к *Lu*.

ЛИТЕРАТУРА

I. *G. Tamman, H. Kalsing Z. anorg. allg. chem.*, I45, 2I /I925/.
2. *B. Aurivillius, L. G. Sillen Nature (London)*, I55, 305 /I945/.
3. Ю.Я. Томашпольский, Е.В. Зубова, К.П. Бурдина, Ю.Н. Веневцев. Изв. АН СССР, серия "Неорганич. материалы", 3, 2I32 /I967/.
4. *Societa Edison (G. Caporali, N. Giorgano) Ital. P.* 749880 (*cl. c. C7*) *Feb.* I5, I967, *Appl. Dec.* 28, I965.

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

5. H Matsumoto, J. Chem. Soc. Japan. Ind. chem Sc. 74 № I, I24 /I97I/
6. S. adachi, T. Kawahito, H. Matsumoto, J. Shiokawa, J. Inorg. Nucl Chem. 32, 68I /I970/.
7. С.Н. Насонова, В.В. Серебренников. "Вопросы химии". Вып. 5-6, Труды Томского ун-та, серия химическая. Томск, 204, 4II /I97I/.
8. П. Сельвуд. Магнетохимия. ИЛ. М., I64, /I958/.
9. С.С. Бацанов, Г.Н. Григорьева, Н.П. Соколова, Ж. структурн. химии, 3, 339, /I962/.
I0. O. Borgen, J. Krogh-Moe. Acta Chem. Scand, I0, вып. 2, 265, /I956/.
II. Sadtler High Resolution Spectra of inorganics and related compounds inc. Published by Sadther research laboratories inc. Y I94 K /I965/.
I2. Б.В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Госхимиздат, 20 /I960/.

НАВЕДЕННАЯ γ-ИЗЛУЧЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКАЯ Э.Д.С. В СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКЕ

В.В. Панков, В.В. Серебренников, С.Ф. Панкова

Одним из наиболее важных аспектов исследований в области радиационных эффектов является изучение наведенного ионизирующим излучением объемного заряда в диэлектриках. При действии ионизирующего излучения образующиеся вторичные электроны /или дырки/, захваченные дефектами /ловушками/ в решетке, обладают значительно большим временем жизни, чем первичные электроны. Они и обусловливают добавочную проводимость при измерениях и приводят к возникновению э.д.с. при нагревании вещества за счет освобождения пространственного заряда, возникшего в момент облучения. Изучение литературных данных [I-4] по этому вопросу позволяет сделать ряд обобщений:

I. При облучении диэлектрика ионизирующим излучением в сильном электрическом поле /к примеру, изоляция рентгеновских тру-

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

бок/ возникает за счет ионизации объемный заряд, который может достигать больших величин. Снятие действия излучения и электрического поля ведет к исчезновению объемного заряда в диэлектрике. Время полного исчезновения объемного заряда обусловливается в зависимости от того, где локализирован возникший при облучении заряд. Если заряд локализирован на поверхности образца, то исчезновение будет несколько быстрее, чем в случае локализации заряда внутри, где он находится в изолированном состоянии.

2. Наличие температурного градиента в диэлектрике, облученного ионизирующим излучением, приводит к более интенсивному освобождению наведенного пространственного заряда, причем, направление движения электронов /за счет разного коэффициента диффузии с положительным зарядом/ соответствует более "горячему" электроду.

3. За счет различных условий поглощения излучения во фронтальной и тыльной стороне образца в период его облучения появляется пространственный заряд и э.д.с. при нагревании за счет градиента концентрации свободных носителей заряда.

4. Если в диэлектрике имеются различные структурные группы с различными характерами химических связей, то это приводит, при облучении ионизирующим излучением, к образованию слоя заряда, расположенного на границе этих групп.

Возникновение э.д.с.в керамических материалах после действия ионизирующего излучения при нагреве, а также влияния совершенства структуры и дозы излучения на величину э.д.с. в научной литературе освещены недостаточно.

В настоящем сообщении описано исследование влияния структуры, дозы излучения и температуры на величину э.д.с. в стеатитовой керамике П - 5 и в той же керамике, легированной двуокисью церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для снятия объемного пространственного заряда, наведенного излучением, была использована установка (см. [5]), позволяющая измерять э.д.с. образца в широком диапазоне температур.

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

Образцы в виде дисков были изготовлены методом горячего литья под давлением диаметром 20 ± I,0 мм и толщиной I,5 ± 0,2мм из стиатитовой массы П-5 и из той же массы, легированной двуокисью церия. В исследовании применялись образцы после утильного обжига /900÷I000°С/ и окончательного - /I250÷I280°С/. Окончательный обжиг контролировался по водопоглощению, которое было нулевым.

Облучение производили γ-лучами Со-60 с энергией I,25 мэв. Величину поглощенной дозы определяли химическим методом Фрикке [6].

На рис. I приведены полученные экспериментальные кривые изменения э.д.с. при различных температурах стеатитовой керамики П-5 после утильного и окончательного обжига при дозе облучения $I0^5$ рентген. Кривые на рис. 2 показывают значения э.д.с. при различных температурах стеатитовой керамики П-5, легированной двуокисью церия, после утильного и окончательного обжига при дозе облучения $I0^6$ рентген. В таблице I приведены значения изменения величин пиков термоэ. д.с., лежащих в диапазоне температур 300÷700°С в зависимости от дозы γ-излучения. Она показывает, что изменение дозы облучения приводит к изменению температуры, при которой наблюдается термо-э.д.с.

При повышении температуры э.д.с. в стеатитовой керамике носит релаксационный характер, как видно из рис. I, она может возрастать до значений 0,I÷0,7 в и падать до нуля, а в некоторых случаях принимать и отрицательное значение. Релаксационный характер э.д.с., видимо, связан с рекомбинацией свободных носителей заряда, образующихся при γ-облучении.

Число пиков, а также их величина различны и определяются составом керамики, соотношением стеклообразной и кристаллической фаз, различными нарушениями решетки, которые выполняют роль "ловушек" свободных носителей зарядов.

При низкой температуре заряды могут переносить катионы щелочных металлов, а при высокой температуре - менее подвижные - щелочноземельные металлы. Более высокая температура может вызывать разрыв химических связей, ослабленных γ-излучением боль-

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

Таблица I

Величина э.д.с. в зависимости от температуры и дозы облучения

П-5 с добавкой Се			П-5 без добавки Се		
Доза излучения, рентген	Пиковая величина э.д.с., мв	Температура, ^{o}C	Доза излучения, рентген	Пиковая величина э.д.с., мв	Температура, ^{o}C
4.10^{2}	420	610	4.10^{2}	80	410
$1,5.10^{3}$	425	595	$1,8.10^{2}$	87	405
$3,4.10^{4}$	500	585	$0,9.10^{3}$	175	395
$4,5.10^{5}$	610	570	$1,5.10^{5}$	230	393
$3,4.10^{6}$	1000	500	$2,2.10^{6}$	350	390

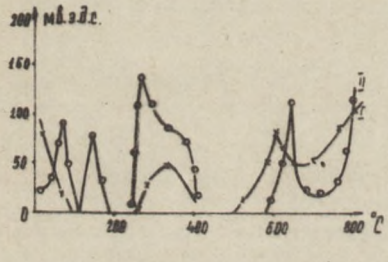


Рис.1.Зависимость Э.Д.С. от температуры 1-керамика П-5, утильный обжиг $\partial 0,9.10^{5}$Р. II-керамика П-5,окончательный обжиг $\partial 1,3.10^{5}$Р

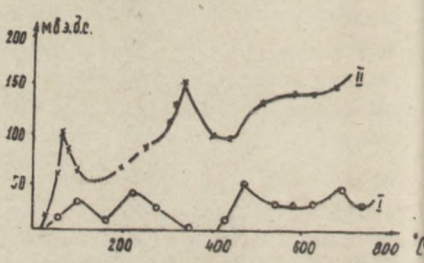


Рис.2. Зависимость Э.Д.С. от температуры 1-П-5 с CeO_2, утильный обжиг, $\partial 2,1.10^{6}$Р. II-П-5 с CeO_2,окончательный обжиг,$\partial 1,2.10^{6}$Р

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

ших доз, а, следовательно, образованием новых носителей заряда, что приводит к возрастанию э.д.с. Доза облучения увеличивает величину э.д.с. за счет увеличения величины объемного заряда. Нулевые значения и смена знаков э.д.с. связаны с полной рекомбинацией зарядов одного типа при данной температуре и сменой проводимости с электронной на дырочную или наоборот.

Главную роль в образовании э.д.с. играют неодинаковые условия поглощения лучистой энергии фронтальной и тыльной частью образца, что приводит к возникновению градиента концентрации носителей заряда.

Введение двуокиси церия в керамику повышает величину э.д.с. при нагревании после γ-облучения, хотя известно, что "Се" уменьшает дефектность решетки, которая выполняют роль "ловушек", и величина э.д.с. должна уменьшаться. Однако, за счет уменьшения проводимости материала происходит снижение внутреннего "саморазряда" объемного заряда от времени после облучения, что ведет к повышению величины э.д.с. при нагревании.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что термическая э.д.с. в стеатитовой керамике носит релаксационный характер.

2. При высоких температурах /более 850°С/ в стеатитовой керамике после облучения обнаружено общее возрастание э.д.с. за счет образования новых носителей заряда примесей легкосвязанных ионов.

3. При повышении дозы облучения возрастает и величина э.д.с.

4. Стеатитовые материалы, имеющие меньшую проводимость, более длительное время сохраняет пространственный объемный заряд, наведенный ионизирующим облучением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Ф. Коджеспиров. Е.Э. и Т.Ф., 32, 1593, /1957/.

2. Дж.Динс, Дж.Вниард. Радиационные эффекты в твердых телах. ИЛ. М., 243, /1960/.

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

3. А.А. Воробьев. Физические свойства ионных диэлектриков. Томск, I, 2. /I960/.
4. B. Cross, Phys. Rev., II0. 337, /I959/.
5. В.В. Панков, В.В. Серебренников, С.Ф. Панкова, Смотри настоящий сборник, стр. 112.
6. Дие, Вейс. Дозиметрия. ИЛ, М., /I968/.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И Э.Д.С. ДИЭЛЕКТРИКОВ С ВЫСОКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 500°С.

В.В. Панков, В.В. Серебренников, С.Ф. Панкова

Исследование электрических характеристик диэлектриков с высоким сопротивлением при высоких температурах связано с большими трудностями, так как для измерительной ячейки требуется высокоогнеупорный материал с электрическим сопротивлением на один-два порядка выше, чем исследуемый. Кроме того, необходимо применение специальной, высокочувствительной аппаратуры для регистрации малых значений величины тока и напряжения.

Для измерения весьма малых токов применяются различные ламповые электрометры, позволяющие измерять ток до 10^{-13}а и меньше [I]. Однако использование электрометрической лампы в таких измерениях наталкивается на ряд затруднений. Основными из них является влияние времени тренировки лампы на стабильность анодного тока и "дрейф нуля". Появление "дрейфа нуля" связано с изменением характеристик лампы /изменение эмиссии/ и с непостоянством напряжения источников питания.

Описанная установка позволяет производить измерение электропроводности и э.д.с. диэлектриков в широком диапазоне температур(максимальная - I200°С), в отличие от ранее существующих установок, которые позволяют производить измерение таких диэлектриков максимум до 350°С /предельная работа фторопласта 4, использующегося в качестве основного изоляционного материала в измерительной ячейке/. В ней также решен вопрос о создании посто-

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

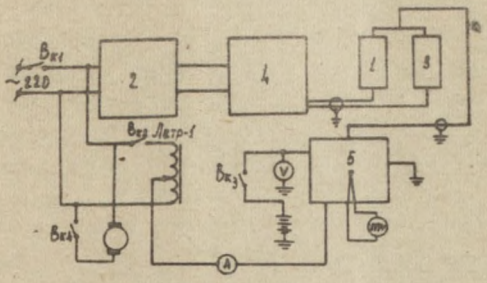


Рис. 1. Блок-схема универсальной установка для измерения электропроводности и Э.Д.С.

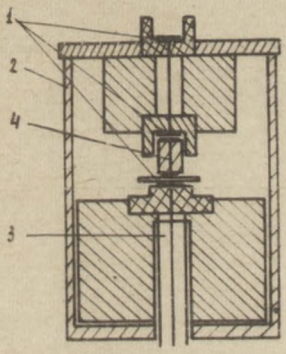


Рис. 2. Измерительная ячейка

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

янного давления электродов на образец, не зависящий от термического расширения материалов. Сочетание в контактной зоне платина-графит-образец дает хороший контакт электрода с образцом до температуры 1200°С, а расположение ячейки в металлическом цилиндре исключает всякие электрические наводки на измерительную схему. Кроме того, применение высокостабилизированных источников питания уменьшило "дрейф нуля".

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

На универсальной установке /рис. I/ для измерения электропроводности и э.д.с. (в широком диапазоне температур) выполняли измерение слабого тока или э.д.с. электрометрическим блоком I, питание которого осуществляли высокостабилизированным источником питания 2. Для расширения диапазона измерения служит дополнительный блок 3 высокоомных сопротивлений. Сигнал с указанного блока I поступает на усилитель и ламповый вольтметр 4. Одна из главных частей – измерительная ячейка собрана в один блок 5 /рис. I/ вместе с печью. В качестве изоляции в измерительной ячейке использовали высокоглиноземистую керамику, имеющую на несколько порядков меньше проводимость, чем измеряемые образцы. Для создания хорошего контакта с образцом и исключением возникновения полупроводниковых переходов в области контакта, электроды выполнены из платины с графитовой прослойкой. Как видно из рисунка 2, для создания постоянного давления электродов I,3 на образец, ячейка закреплена в цилиндр 2 из нержавеющей стали и под действием собственного веса вся система осуществляет давление через высоковольтный электрод 3 на поверхность образца с усилием 4 ÷ 5 кг/см^2. Такое давление на поверхность образца осуществляли путем подбора веса металлического цилиндра. Кроме того, за счет большой массы этого цилиндра осуществляется более равномерный нагрев образцов. Для исключения электрических и магнитных наводок от печи цилиндр заземлен с помощью нихромового проводника. В этих целях намотка спирали печи выполнена биффилярным способом. Скорость подъема температуры можно изменять в интервале 0,5 ÷ 6°С в

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

мин. Градиент температуры образца за счет конвекционных потоков исключен, вследствии плотного соединения верхнего электрода с цилиндром. Для измерения электропроводности как твердых, так и порошкообразных образцов в держателе применен переходник 4 с платиновыми электродами. Высокое напряжение на образец подается через селитовый стержень 3, который несет основную нагрузку от веса всей ячейки.

Для каждого диапазона измерений на установке проводится калибровка шкалы фиксирующего прибора - микроамперметра, поэтому сначала по калибровочным таблицам определяли ток проводимости образца, а затем, по закону Ома, сопротивление.

Измерение величины объемного заряда /э.д.с./ при различных температурах производится в этой же ячейке, только высоковольтный электрод отключается от источника питания и заземляется. Все соединения ячейки, сетка электрометрической лампы выполнены медным проводом с фторопластовой изоляцией в металлическом заземленном экране.

ЛИТЕРАТУРА

I. Д.К. Казарновский, Б.М. Тараев, Испытания электроизоляционных материалов. Госэнергоиздат, 1963.

ГИДРОКСОГЛУТАРАТЫ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Л.А. Цурик, В.В. Серебренников

Получены гидроксоглутараты циркония и гафния состава $Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10} \cdot 8H_2O$. Изучены их ИК-спектры и термическая устойчивость. На основании ИК-спектров исходных соединений и продуктов разложения, а также дериватографических данных (ДТА и ТГ) предлагается структура гидроксоглутаратов и приводится схема их термолиза.

Соединения циркония и гафния с глутаровой кислотой не описаны. В работах [1, 2] приводятся данные кондуктометрического изучения систем $ZrOCl_2-K_2X-H_2O$ и $Zr(NO_3)_4-K_2X-H_2O$ (X - кислотный остаток дикарбоновой кислоты), из которых следу-

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

редкоземельных металлов и актиноидов. "Наукова думка", Киев, /1966/.

II. Б.Ф. Дмуринский, Г.А. Бандуркин. Материалы семинара по спектроскопии и свойствам люминофоров, активированных редкими землями. М., 706 /1969/.

I2. И.Г. Камаева, В.В. Серебренников. ЖХ, I3, I, I72, /1972/.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛИБДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С СЕРОВОДОРОДОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.В. Ямпольская, В.В. Серебренников

Тиомолибдаты редкоземельных элементов (далее Р.З.Э.) до настоящего времени не известны. Ион MoO_4^{2-} способен к реакциям замещения с образованием ряда новых, подчас весьма оригинальных химических соединений [I]. В частности, при действии сульфидной серы в водных растворах и при повышенных температурах он может переходить в тиомолибдат - ион.

Нами была предпринята попытка получить тиомолибдаты Р.З.Э. путем взаимодействия молибдатов Р.З.Э. с сероводородом при повышенных температурах. В настоящем сообщении изложены результаты проведенных исследований.

И с х о д н ы е в е щ е с т в а . В качестве исходных веществ были использованы молибдаты иттрия, церия, лантана празеодима, неодима, и самария, полученные действием раствора молибдата натрия на растворы хлоридов Р.З.Э. по [2]. Полученные таким образом кристаллогидраты обезвоживали сушкой при I50° с последующим прокаливанием при 600-700° в течение 3-5 часов. Состав безводных молибдатов приведен в табл. I. Определение содержания редкоземельного элемента было выполнено трилонометрически с индикатором арсеназо по [3], молибден - фотометрически, в виде роданидного комплекса по [4].

М е т о д и к а п о л у ч е н и я . Безводные молибдаты в кварцевых лодочках помещали в трубчатую электропечь и в потоке сероводорода производили синтез при различных температурах в интервале от 350°С до 700°С. Насыщение сероводородом производили в течение I-2 часов. Для полноты превращения после остыва-

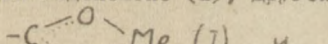
Электронная библиотека (репозиторий)
Томского государственного университета
http://vital.lib.tsu.ru

Таким образом состав основных глутаров циркония и гафния отвечает формуле $Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10} \cdot 8H_2O$ ($Me - Zr, Hf$).

Полученные гидроксоглутараты циркония и гафния представляют собой бесцветные, рентгеноаморфные, мелкокристаллические вещества, нерастворимые в воде, спирте, ацетоне, эфире, четыреххлористом углероде и слаборастворимые в разбавленных минеральных кислотах.

ИК-спектры. Снятие ИК-спектров гидроксоглутаратов было выполнено на инфракрасном спектрофотометре ИКС - 14 в области 640-1800 $см^{-1}$ (с призмой $NaCl$) и 2300 - 4000 $см^{-1}$ (с призмой LiF) с образцами в виде таблеток с бромистым калием. На рис. 1 приведены ИК-спектры гидроксоглутаратов и продуктов их термического разложения.

В ИК-спектрах гидроксоглутаратов отсутствуют узкие интенсивные полосы в области 800-1000 $см^{-1}$, характерные для группировок $Me=O$ [4,5], и широкие полосы поглощения в области 800-900 $см^{-1}$, возникающие вследствие колебания цепочек типа... OMeOMeO... [4,5]. Атомы металла в соединениях связаны, по-видимому, оловыми группами, аналогично хлорокиси циркония и гафния и многим гидролизованным соединениям циркония и гафния [6-8]. В них отсутствует полоса 1689 $см^{-1}$, характерная для поглощения C=O-группы недиссоциированных карбоксильных групп, но имеются интенсивные полосы при 1552 $см^{-1}$ (у соединения циркония) и 1560 $см^{-1}$ (у соединения гафния), относящиеся к антисимметричным колебаниям COO-группы и в области 1411 и 1404 $см^{-1}$ соответственно, относящиеся к валентным симметричным колебаниям ее [9, 10]. Уширение полосы антисимметричного валентного колебания COO-группы связано, надо полагать, с тем, что два карбоксилат-иона в соединении связаны по разному с ионом металла (один-бидентатно (I), другой - монодентатно (II):



Полосы симметричного валентного колебания COO-группы перекрываются довольно сильной полосой поглощения CH_2-группы, связанной с карбоксилом [13].

Для ИК-спектров гидроксоглутаратов характерно наличие широкой, сложной и достаточно сильной полосы поглощения, лежащей

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

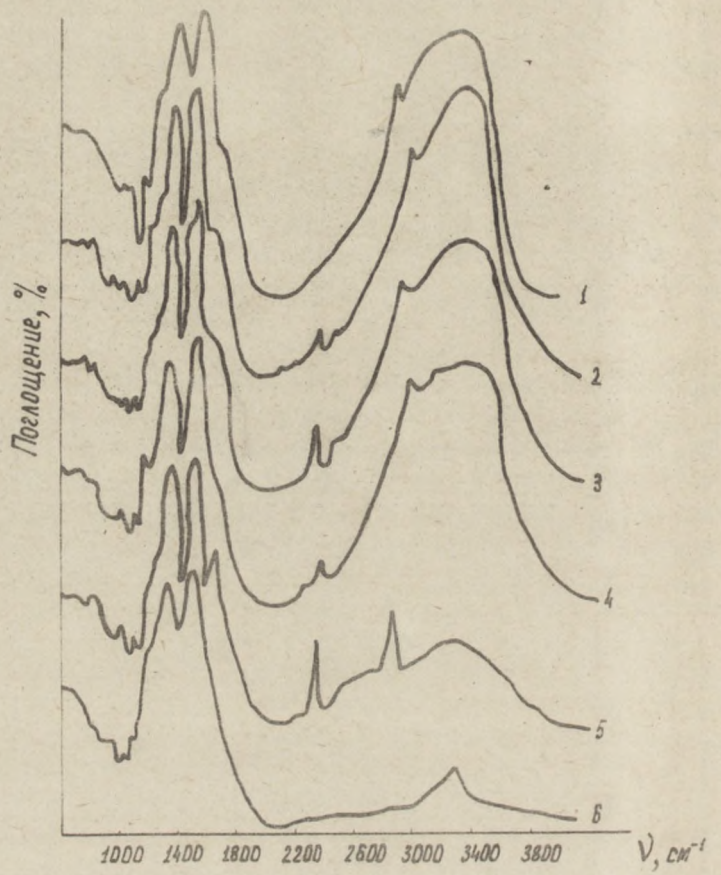


Рис. 1. ИК-спектры гидроксоглутаратов циркония и гафния, продуктов их разложения: 1- $Zr_4(C_5O_4H_6)_8(OH)_{10}\cdot 8H_2O$; 2. $Hf_4(C_5O_4H_6)_8(OH)_{10}\cdot 8H_2O$; 3. $Zr_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}\cdot 2H_2O$; 4. $Zr_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}$; 5. $Zr_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2+2H_2C_5O_4$; 6. $Zr_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2$

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

в области 2900-3400 $см^{-1}$ и относящейся к валентным колебаниям ОН-группы /9, I0 /. Уширение этой полосы / I0 / и ее форма / I0 / говорят о присутствии в соединениях связанной воды, наличии сильных водородных связей, осуществляемых молекулами воды и кислородом карбоксильных групп. В усложнении ИК-спектра в этой области, по-видимому, значительную роль играет образование гидроксоглутаратами полимерных структур / I3 /.

О наличии кристаллизационной воды в гидроксоглутаратах свидетельствуют полосы поглощения в области 3000-3600 $см^{-1}$ / 9, I0 / и I689 $см^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям воды и обычно проявляющаяся в виде плеча на склоне интенсивной полосы асимметричного колебания СОО-группы / 9, I0 /.

В ИК-спектрах гидроксоглутаратов имеются также полосы поглощения средней интенсивности I06I $см^{-1}$ (у соединения циркония) и I049 $см^{-1}$ (у соединения гафния), относящиеся, по-видимому, к деформационным колебаниям гидроксильной группы и связанной с ионом металла ($\delta Me-OH$) /II /.

При сравнении ИК-спектров гидроксоглутаратов циркония и гафния в области валентных колебаний СОО-группы можно заметить некоторое смещение (8 $см^{-1}$) полосы поглощения асимметричного валентного колебания соответственно в низкочастотную область, и полосы симметричного валентного колебания в высокочастотную область, то есть в соединении гафния карбоксильная группа связана более прочно с ионом металла /II /.

Термическая устойчивость. Разложение основных глутаратов при нагревании на воздухе было изучено с помощью дериватографа системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдей (Будапешт) / I2 / при режиме:

$$ТГ=I00,\ ДТА=\ ^{I}/_{5},\ ДТ=\ \frac{I}{5},\qquad V_{исх.}=70,\ T=900^{\circ},$$

скорость нагрева I $\frac{град}{мин.}$

Дериватограммы нагревания гидроксоглутаратов циркония и гафния однотипны (рис. 2). На кривых ДТГ и ДТА дериватограмм проявляются один эндоэффект и два экзоэффекта. Эндоэффект в интервале температур 50-I05°С для соединения циркония и 70-

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

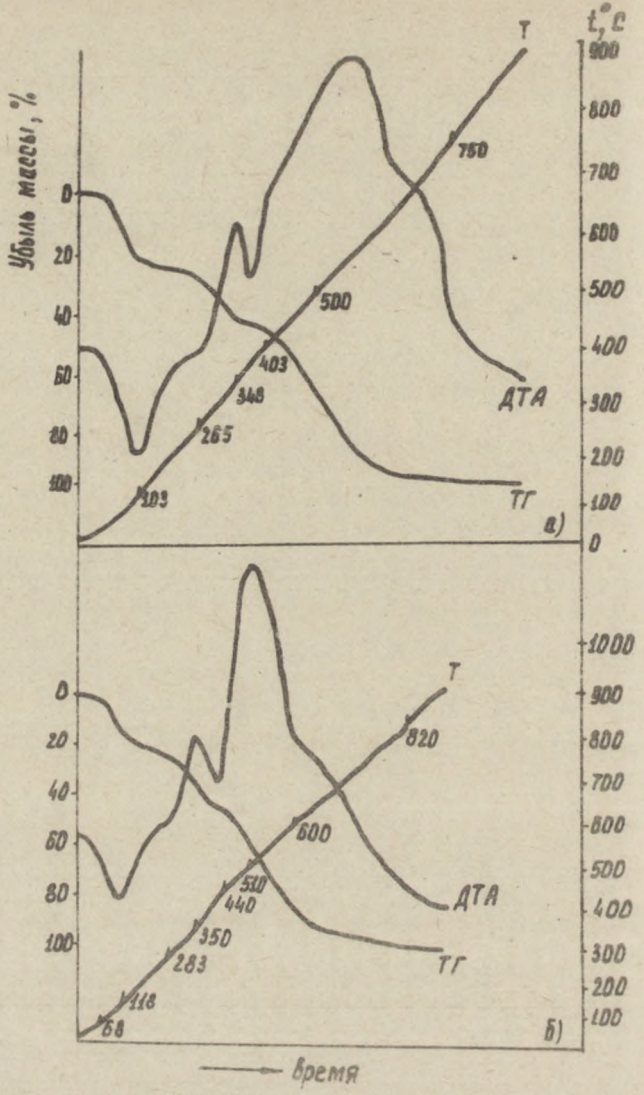


Рис. 2. Дериватограммы разложения гидроксоглутаратов циркония (а) и гафния (б)

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

120° для соединения гафния сопровождается удалением 6 молекул воды на 1 моль соединения (найдено 8,01% против 10,1% теоретически для соединения циркония и найдено 7,09% против 7,61% теоретически для соединения гафния) и образованием соединения состава $Me_4(C_5O_4H_6)_3\cdot(OH)_{10}\cdot 2H_2O$ в соответствии со следующими данными термогравиметрии и анализа:

Найдено, %: Zr – 33,52; C – 18,77; H – 3,03.

Для $Zr(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}\cdot 2H_2O$ вычислено, %: Zr – 33,86; C – 18,73; H – 3,31.

Найдено, %: Hf – 52,37; C – 13,85; H – 2,54.

Для $Hf(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}\cdot 2H_2O$ вычислено, % Hf – 52,43; C – 14,06; H – 2,70.

ИК-спектры промежуточных соединений состава $Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}\cdot 2H_2O$ не отличаются от ИК-спектров исходных соединений, причем полоса поглощения 1689 $см^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям воды (δ H_2O), не исчезает (сравни кривые 1 и 3, рис. 1). Это указывает на то, что 2 молекулы воды, более прочно связанные в молекуле гидроксоглутарата, находятся в виде воды, а не в форме гидроксила.

В интервале температур 120–280° (у соединения циркония) и 140–300° (у соединения гафния) происходит удаление оставшихся двух молекул воды в соответствии с термогравиметрическими данными и анализом остатков:

Найдено, %: Zr – 38,92; C – 18,86; H – 3,25

для $Zr_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}$ вычислено, %: Zr – 39,45; C – 19,46; H – 3,03.

Найдено, %: Hf – 55,87; C – 13,77; H – 2,15.

Для $Hf_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}$ вычислено, %: Hf – 56,04; C – 14,21; H – 2,19.

В ИК-спектрах этих соединений отсутствует полоса, относящаяся к деформационным колебаниям воды, в области 1690 $см^{-1}$.

Нагревание выше 300° приводит к образованию серого цвета остатков. В ИК-спектрах этих остатков появляется полоса поглощения в области 1700 $см^{-1}$, характерная для поглощения карбонильной группы. Это связано либо с выделением свободной глутаровой кислоты, либо с выделением последних двух молекул воды, атомы

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

водорода которых совместно с карбоксилом являются сшивающими и высвобождаются по одному концу молекулы кислоты. В результате происходит отщепление двух молекул глутаровой кислоты, которая окисляется с выделением тепла.

В области 280-340° (для соединения циркония) и 300-360°С (для соединения гафния) происходит окисление продуктов разложения, которое сопровождается экзоэффектом на кривой ДТА.

Остатки при нагревании до 340-360°С по анализу имели следующий состав $Me_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2$ + С

Найдено, %: Zr - 58,32; $C_{общ.}$ - I2,02; $C_{своб.}$ - I,87; H - I,90.

Для $Zr_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2$ + С вычислено, %: Zr - 57,4; $C_{общ.}$ - II,35; $C_{своб.}$ - I,95; H - I,28.

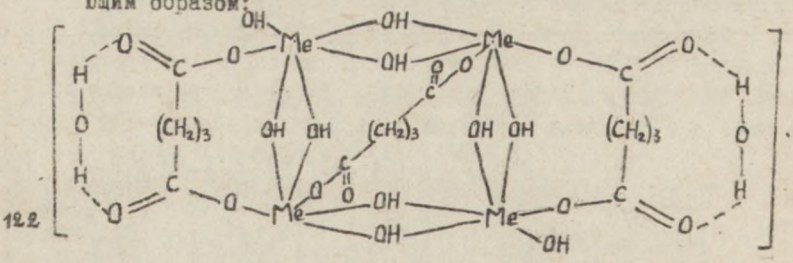
Найдено, %: Hf - 69,I3; $C_{общ.}$ - 6,92; $C_{своб.}$ - I,30; H - 0,77.

Для $Hf_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2$ + С вычислено, %: Hf - 72,4I; $C_{общ.}$ - 7,30; $C_{своб.}$ - I.22; H - 0,80.

В ИК-спектрах этих остатков-соединений $Me_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2$ сохраняются полосы валентных колебаний, соответствующие симметричным колебаниям COO-группы, то есть один кислотный остаток глутаровой кислоты связан в молекуле гидроксоглутарата крепче других. Так как в соединении $Me_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2$ количество гидроксильных групп меньше, то интенсивность полосы валентных колебаний OH-группы в высокочастотной области (2900-3400 $см^{-I}$) значительно уменьшается и почти исчезает.

Наконец, в области 400-800°С происходит полное выгорание органической части соединений, сопровождаемое значительным экзоэффектом на кривой ДТА и резкой убылью в весе на кривой ТГ. Разложение заканчивается образованием двуокисей металлов состава MeO_2.

Все приведенные результаты по термолизу и ИК-спектрам позволяют представить структуру $Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{I0}\cdot 8H_2O$ следующим образом:



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

Общую схему разложения гидроксоглутаратов циркония и гафния можно представить таким образом:

$$Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}\cdot 8H_2O \xrightarrow[-6H_2O]{50\text{-}105 \text{ и } 70\text{-}120^{\circ}}$$

$$Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10}\cdot 2H_2O \xrightarrow[-2H_2O]{105\text{-}120 \text{ и } 120\text{-}140^{\circ}}$$

$$Me_4(C_5O_4H_6)_3(OH)_{10} \xrightarrow[-2H_2C_5O_4H_6-2H_2O]{120\text{-}280 \text{ и } 140\text{-}300^{\circ}}$$

$$Me_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2 \xrightarrow[-9CO_2-10H_2O]{280\text{-}340 \text{ и } 300\text{-}360^{\circ}+\ 9O_2}$$

$$Me_4O_6(C_5O_4H_6)(OH)_2+C \xrightarrow[-6CO_2-4H_2O]{400\text{-}800^{\circ}+\ 6O_2} 4\ MeO_2\ .$$

") Первые области температур для соединения циркония, вторые – для соединения гафния.

Как видно, температуры всех тепловых эффектов для соединения гафния на 10-20° выше, чем для соединения циркония, т.е. основной глутарат гафния более устойчив, чем основной глутарат циркония. Это заключение, сделанное на основании исследования термической устойчивости гидроксоглутаратов, согласуется со смещением их валентных колебаний COO-группы в ИК-спектрах (см. стр.120).

ЛИТЕРАТУРА

1. V.V. Subbanna, A.K. Bhattacharya, Indian J. chem. 1, April , /1963/.
2. R.C. Aggrawal, T.N. Srivastwa and S.P. Aggrawal, Z. anorg. chem, 303, 141 /1960/.
3. И.М. Коренман, Шеянов и др. ЖНХ, II, 12, 2761 /1966/.
4. Ю.Л. Харитонов, Ю.А. Буслов. Изв. АН СССР, ХО. 393, (№ 3), 1962.

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

5. C.G. Barraclough, J. Lewis, R.S. Nyholm, J. chem. Soc, 3552, I959.

6. Л.М. Зайцев, ЖНХ, 9, I0, 2370 /I964/.

7. K. Dechinicke, K.U. Meyer. Z. anorg. allgem. Chem, 33I, I2I /I964/.

8. G. Muha und P. Vaughan, J. Chem. Phys, 33, I94 /I960/.

9. Л. Беллами. "Инфракрасные спектры сложных молекул". М.И.Л., I963.

I0. К. Наканиси. "Инфракрасные спектры и строение органических соединений", М.И.Л., I965.

II. К. Накамото. "ИК-спектры неорганических и координационных соединений", "Мир", М., I966.

I2. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. anal. Chem, I06, 24I (I958).

I3. З.Н. Прозоровская, Л.И. Комиссарова, В.И. Спицин, ЖНХ, I2, I0, 2553 /I967/.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СУКЦИНАТОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Л.А. Цурик, В.В. Серебренников

Получены основные сукцинаты циркония и гафния состава $Me_4(C_4O_4H_4)_5(OH)_6 \cdot I2H_2O$. Изучена их термическая устойчивость в области 40–800°С и ИК-спектры поглощения этих соединений. На основании полученных данных по термической устойчивости и ИК-спектров сделано предположение о возможной структуре этих соединений.

Сведения о соединениях циркония и гафния с дикарбоновыми кислотами весьма ограничены. В водных растворах изучено в основном комплексообразование между дикарбоксилат - ионом и ионами циркония и гафния / I-7 / и более подробно оксалаты циркония и гафния / I, 2 /. Щавелевая кислота с ионом циркония дает прочные комплексные соединения, тогда как ее гомологи (малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая) не образуют устойчивых комплексов / 5 /. В работах / 6, 7 / описано кондуктометрическое изучение систем $ZrOCl_2 - K_2X - H_2O$ и $Zr(NO_3)_4 - K_2X - H_2O$ -, где X - дибаркоксилат-ион, которое

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

показало, что хлорокиси циркония и гафния образуют при соотношении $ZrOCl_2 : K_2X = 1:1$ нерастворимые в избытке K_2X, состав которых не определен.

В настоящей статье описано выделение соединений циркония и гафния с янтарной кислотой, их состав и некоторые свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Хлорокись циркония была марки "х.ч.". Хлорокись гафния была получена из гафния хлористого марки "ч.д.а."гидролизом с последующей перекристаллизацией из водного раствора. Сукцинат аммония был марки "х.ч.".

Синтез, анализ и свойства. Основные сукцинаты циркония и гафния были получены прибавлением твердых хлорокисей циркония или гафния к насыщенному раствору сукцината аммония, взятому в пятикратном избытке по отношению к стехиометрическому количеству по реакции:

$$ZrOCl_2 + (NH_4)_2C_4O_4H_4 + H_2O \longrightarrow Zr(C_4O_4H_4)(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

Осадки соединений оставляли под маточным раствором в течение 1-2 суток, отфильтровывали, промывали ацетоном до отрицательной реакции на хлор-ион, высушивали на воздухе до постоянного веса и анализировали. Содержание металла определяли весовым методом в виде MeO_2 и трилонометрическим методом с индикатором ксиленоловым оранжевым /8 /, углерода и водорода по / 9 /, кристаллизационной воды - высушиванием до постоянного веса при 105°С.

Результаты анализа соединений:

Найдено, %: Zr - 29,23; С - 19,01; Н - 3,87; H_2O- 10,02 .
Для $Zr_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$ вычислено, %: Zr - 28,89; С - 19,00; Н - 3,97; H_2O - 11,40.

Найдено, %: Hf - 44,6; С - 15,65; Н - 3,09; H_2O - 8,85.
Для $Hf_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$ вычислено, %: Hf - 44,29; С - 14,89; Н - 3,10; H_2O - 8,93.

Таким образом, полученные гидроксосукцинаты циркония и гафния имеют состав $Zr_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$ и $Hf_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$. Они представляют собой бесцветные мел-

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

кокристаллические вещества, нерастворимые в воде, спирте, ацетоне, эфире и малорастворимые в разбавленных минеральных кислотах.

Термическая устойчивость. Поведение гидроксосукцинатов при нагревании исследовано с помощью дериватографа системы Ф. Паулик, П. Паулик и Л. Эрдей / 10 / при режиме: ТГ = 100, ДТА - 1/5, ДТГ = 1/5, $V_{и}$ $_{сх.}$ = 70, Т = 900°С, скорость нагрева 1 град/мин. На рис. 1 приведены дериватограммы при нагревании на воздухе. Для соединений циркония и гафния дериватограммы однотипны, и на них проявляются эндоэффекты потери кристаллизационной воды соответственно при 40-105°С и 50-105°С и конституционной воды при 170-218° и 160-205°С, которые сопровождаются образованием $Me_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 4H_2O$ и безводных солей $Me_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6$ в соответствии со следующими данными анализа:

Найдено, %: Zr - 33,1; С - 21,3; Н - 2,9; О - 42,7.
Для $Zr_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 4H_2O$ вычислено, %: Zr - 32,6; С - 21,44; Н - 3,04; О - 42,89.

Найдено, %: - 34,2; С - 24,23; Н - 2, 14; О - 39,43.
Для $Zr_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6$ вычислено, %: Zr - 34,85; С - 22, 92; Н - 2, 48; О - 39, 73.

Найдено, %: Hf - 47,6; С - 17,1; Н - 2,3; О - 33,0.
Для $Hf_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 4H_2O$ вычислено, %: Hf - 48,02; С - 16,34; Н - 2, 32; О - 32, 7.

Найдено, %: Hf - 50,1; С - 18,3; Н - 2,9; О - 28,7.
Для $Hf_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6$ вычислено, %: Hf - 51,14; С - 17,19; Н - 2,67; О - 29,0.

В интервале температур 218-370°С (для соли циркония) и 205-390°С (для соли гафния) разложение солей сопровождается потерей веса, которая имеет место в связи с удалением воды, образующейся за счет гидроксильных групп соединений. В результате происходит образование продукта разложения состава $MeOC_4H_4O_4$ в соответствии с данными химического анализа:

Найдено, %: Zr - 40,8; С - 21,75; Н - 2,1; О - 35,35.
Для $ZrOC_4H_4O_4$ вычислено, %: Zr - 40,9; С - 21,52; Н - 1,8; О - 35,78.

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

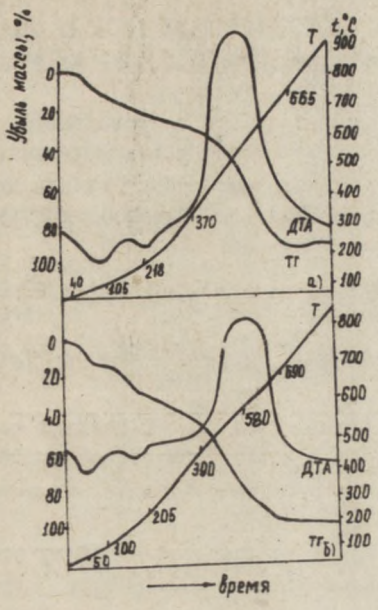


Рис. 1. Дериватограммы термолиза основных сукцинатов циркония (*а*) и гафния (*б*)

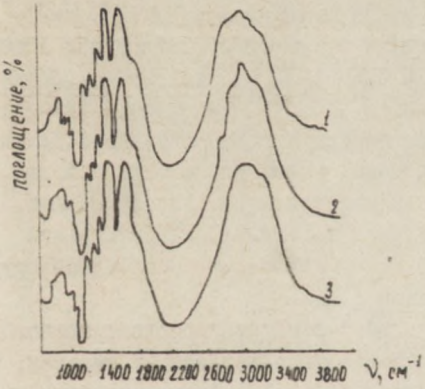


Рис. 2. ИК-спектры основных сукцинатов циркония и гафния:
1. $Hf_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$;
2. $Zr_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$;
3. $Zr_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 4H_2O$

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

Найдено, %: Hf – 54,7; C – I5,58; H – I,74; O – 27,98. Для $HfOC_4H_4O_4$ вычислено, %: Hf – 54,5; C – I5,49; H – I,3; O – 28,7I.

Нагревание образцов от 370° до 560°С сопровождается экзоэффектом за счет согревания органической части молекулы, в области 645–690°С разложение заканчивается образованием двуокисей металлов. Таким образом, разложение гидроксосукцинатов может быть представлено следующей схемой:

$$Me_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O \xrightarrow[-8H_2O]{40-105^\circ} Me_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 4H_2O \xrightarrow[-4H_2O]{160-205^\circ}$$

$$\rightarrow Me_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \xrightarrow[-3H_2O-CO-CO_2]{205-390^\circ} 4MeOC_4H_4O_4 \xrightarrow[-CO_2-H_2O]{370-690^\circ} 4MeO_2.$$

ИК-спектры поглощения. ИК-спектры соединений сняты на спектрофотометре ИКС-I4А в области 600–4000 $см^{-I}$ в виде таблеток с бромистым калием (400 мг KBr и 6-7 мг образца) и представлены на рис. 2.

В ИК-спектрах основных сукцинатов циркония и гафния отсутствуют узкие интенсивные полосы в области 800–I000 $см^{-I}$, характерные для группировок Me = O / II, I2 /; однако появляются широкие расщепленные полосы поглощения в области 800–9I0 $см^{-I}$ у соединения циркония и 820–920 $см^{-I}$ у соединения гафния, которые, вероятно, возникают за счет колебания цепей типа ... OMeOMeO... / II, I2 /. В них отсутствует полоса ~ I700 $см^{-I}$, характерная для C = O, но имеются интенсивные полосы при I560 $см^{-I}$ (у соединения циркония) и I564 $см^{-I}$ (у соединения гафния), относящиеся к антисимметричным, и I400 $см^{-I}$ к симметричным колебаниям COO^-- групп. Уширение полосы антисимметричного валентного колебания COO^--группы связано, очевидно, с тем, что два карбоксилат-иона в соли связаны по-разному с атомом металла. Полосы не симметричного валентного колебания карбоксильной группы перекрываются довольно сильной полосой поглощения группы CH_2-, связанной с карбоксилом /I5/.

В области 3000–3400 $см^{-I}$ и 3000–3500 $см^{-I}$ соответственно для гидроксосукцинатов циркония и гафния характерна широкая, сложная и довольно сильная полоса, относящаяся к валентным колебаниям OH группы / I3, I4 /. Уширение этой полосы и ее форма

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

Таблица I

Волновые числа максимумов полос поглощения и их отнесение

Основные частоты, $см^{-1}$			Типы колебаний	Литература
$Na_2C_4H_4O_4$	$Zr_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$	$Hf_4(C_4H_4O_4)_5(OH)_6 \cdot 12H_2O$		
700	-	-	δ-COO$^-$	/ I4 /
808	800	820	-CH_2 малатн.	/I4, I6/
-	847,900,9I0	852,900, 924	...OMeOMeO...	/II, I2/
-	965,I000	982,I0I0	δ Me-OH	/ I6 /
II76	II75	II90		
I226	I220	I230	-CH_2-веерн	/ I4 /
	I294	I300		
I4I2	I392	I400	-CH_2-COO$^-$	/I4, I5/
I438	I446	I440	ν COO$^-$ сим.	/I4, I6/
I567	I560	I564	ν COO$^-$ асс	/I4, I6/
	I697	I697	δ H-O-H	/I3, I4/
	3000-3400	3000-3500	ν OH асс и сим	/I3, I4/

*) Отнесение частоты для сукцинат-иона сделано по работе /2I/.

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

/ I3 / говорят о наличии в соединениях связанной воды и сильных водородных связей / I3, I4 /, приводящих к возможности образования соединениями полимерных структур.

Наличие кристаллизационной воды в гидроксосукцинатах циркония и гафния подтверждается появлением полосы в области 3200-3300 $см^{-I}$ / I3, I4 / и полосы I697 $см^{-I}$ в виде плеча на склоне интенсивной полосы асимметричного колебания COO-группы, относящейся к деформационным колебаниям H-O-H / I3, I4 /.

ИК-спектры гидроксосукцинатов циркония и гафния, высушенных при I05°C до постоянного веса и потерявших при этом 2 молекулы воды, не отличаются от тех соединений, содержащих 3 молекулы воды на I атом металла. Полоса поглощения I697 $см^{-I}$, относящаяся к δ H_2O, не исчезает. Это указывает на то, что одна молекула воды, более прочно связанная с атомом металла, присутствует в молекуле в виде воды, а не в форме гидроксила.

Косвенным подтверждением существования неравномерно связанной третьей молекулы воды в соединении $[Me(C_4H_4O_4)_{1,3}(OH)_{1,4}\cdot H_2O]\cdot 2H_2O$ являются также данные дифференциально-термического анализа, по которым вначале отщепляется 2 молекулы воды и только при более высоких температурах происходит дальнейшее обезвоживание.

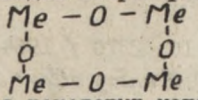
Довольно интенсивные полосы 965-I000 $см^{-I}$ у соединений циркония и 982-I0I0 $см^{-I}$ у соединений гафния мы в соответствии с / I6 / склонны отнести к деформационным колебаниям связи Me - OH.

Исходя из приведенных ИК-спектральных, термографических и термогравиметрических данных, нельзя утверждать, так как пока не удалось определить молекулярные веса полученных соединений, но можно предполагать, что в соединениях /$Me(C_4H_4O_4)_{I,3}(OH)_{I,4}\cdot H_2O$/. $2H_2O$ имеют место тетрамерные группировки. Это находится в согласии с тем, что для большинства соединений гидролизованного иона циркония характерен четырехчленный циркониевый цикл / I7-I9 /, в том числе для $ZrO(Cl_2\cdot 8H_2O$ / I8, I9/, к тому же при синтезе были использованы твердые хлорокиси циркония и гафния, структура которых может сохраняться.

Таким образом, мы предполагаем, что в состав рассматривае-

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

ых соединений входит тетрамерная группировка



характерная и для некоторых монокарбоксилатов циркония и гафния [20 /.

ЛИТЕРАТУРА

I. Л.М. Зайцев, Г.С. Бочкарев. ЖНХ, 7, 7 /I962/.

2. А.К. Бабко, Л.И. Дубовенко. Изв.высш.учебн.заведений, "хим.и х/технология", т. Ш, вып.2, стр. 226 /I960/.

3. А.Н. Ермаков, Б.К. Беляева, И.Н. Маров. Труды комиссии по аналит. химии. Т. IX(XII), Изв. АН СССР, I958.

4. К.Б. Яцимирский, Рейзман. ЖНХ, 6, 2496 /I96I/.

5. И.М. Коренман, Шеянов и др. ЖНХ, II, I2 276I /I966/.

6. V.V Subbarna A.K Bhattacharja, Indian J.Chem, Vol. I, стр. I49 April, /I963/.

7. R.C. Aggarwal, J.N Srivastwa and S.P. Agrawal, Z. anorg. chem., 303, I4I /I960/.

8. "Анализ минерального сырья". Ленгосхимиздат, I965.

9. В.Л. Климова. "Микроанализ органических соединений" "Химия", М., I967.

I0. J. Paulik, J.Paulik, L. Erdey, Z. anal chem., I06, 24I /I958/.

II. Ю.Л. Харитонов, Ю.А. Буслаев. Изв. АН СССР, Х0, 393 (№ 3), I962.

I2. C.G. Barraclough, J. Lewis, R.S. Nicholm, J. Chem. Soc, 3552, I959.

I3. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.,И.Л. I965.

I4. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.,И.Л., I963.

I5. З.Н. Прозоровская, Л.И. Комиссарова, В.И. Спицин. ЖНХ, I2, I0, 2553 /I967/.

I6. Накомото. "ИК-спектры неорганических и коорд. соединений", "Мир", М., I966.

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

17. Л.М. Зайцев, ЖНХ, 9, 10, 2370 / 1964/.

18. K Dechinike, K.U. Meyer. Z. anorg. allgem. Chem. 331, 121 /1964/.

19. G. Muha und P. Vaughan, J. Chem. Phys., 33, 194 /1960/.

20. З.Н. Прозоровская, "Исследование произведенных и с монокарбоновыми кислотами предельного ряда". автореф. дисс. МГУ, 1966.

21. Y. Kuroda, m. Kubo, J. Phis chem. 64, № 6, 759, 1960.

О ТИОГЕРМАНИТАХ ПРАЗЕОДИМА, НЕОДИМА, САМАРИЯ, ГАДОЛИНИЯ

В.П. Гуськова, В.В. Серебренников

О взаимодействии GeS и La_2S_3 сведения в литературе отсутствуют. В настоящем сообщении описываются результаты дифференциально-термических и рентгенографических исследований по выяснению условий взаимодействия GeS и Ln_2S_3, где Ln_2S_3 (Pr, Nd, Sm, Gd

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходными веществами были GeS и Ln_2S_3. GeS был получен по известной методике сплавлением стехиометрических количеств монокристаллического германия и серы марки "ос.ч." ампульным методом при 550°С с последующим отжигом в течение 100–200 часов при 400°С. Сульфиды редкоземельных элементов были получены сульфидированием окислов "ос." [1]. Условия взаимодействия GeS и Ln_2S_3 были выяснены на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Для смесей GeS и Ln_2S_3 и отдельно для GeS были записаны кривые нагревания до 1100°С и кривые охлаждения до 200°С. Приготовление смеси GeS и Ln_2S_3 в эквивалентных количествах помещали в ампулу, вакуумированную до 10^{-3} мм рт.ст. при режиме работы дериватографа до 1100°С, ДТА 1/2, скорость нагрева печи 10 град/мин, в качестве эталона применяли Al_2O_3, температуру контролировали платино-платинородиевой термопарой.

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

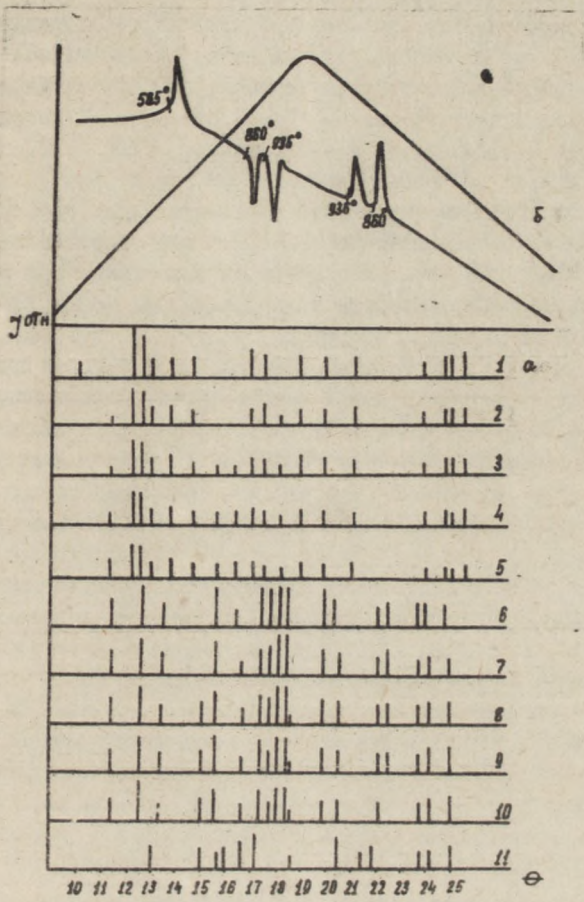


Рис. 1. Штрихдиаграммы (а), термограммы (б)

1. Pr_2S_3;
2. $5Pr_2S_3 \cdot GeS$;
3. $4Pr_2S_3 \cdot GeS$;
4. $3Pr_2S_3 \cdot GeS$;
5. $2Pr_2S_3 \cdot GeS$;
6. $Pr_2S_3 \cdot GeS$;
7. $Pr_2S_3 \cdot 2GeS$;
8. $Pr_2S_3 \cdot 3GeS$;
9. $Pr_2S_3 \cdot 4GeS$;
10. $Pr_2S_3 \cdot 5GeS$;
11. GeS

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

На дифференциально -термической кривой при нагревании GeS до 1100°С проявляются 2 эндоэффекта, начинающиеся при 590 и 660°С и, соответственно этим температурам при охлаждении два экзоэффекта, причем эффект 590°С относится к полиморфному превращению, а эффект 660°С-к плавлению GeS [2]. Дифференциальные кривые нагревания смесей GeS и Ln_2S_3 (рис. 2) характеризуется наличием трех ярковыраженных эффектов. Один эндоэффект, начинающийся при 585°С, и два эндоэффекта - при 860° и 936°С. На кривой охлаждения экзоэффект при 585°С не проявляется, а обнаруживаются экзоэффекты при 860 и 936°С .
Для выяснения состава продуктов, полученных при взаимодействии GeS и Ln_2S_3, образцы нагревали при условии снятия термограммы до температуры конца экзоэффектов. Состав полученных соединений исследовали методом рентгенофазового анализа. Сняты порошкограммы на установке УРС-50 ИМ на медном излучении с никелевым фильтром. Первый экзоэффект, начинающийся при 585°С, вызван взаимодействием GeS и Ln_2S_3 с образованием соединения Ln_2GeS_4, где Ln-Pr, Nd, Sm, Gd, второй эндоэффект при 860°С может относиться к фазовому превращению, происходящему в системе GeS-Ln_2S_3 и эндоэффект при 936°С относится к плаванию металлического германия. Полученные соединения малоустойчивые и при незначительном повышении температуры на 10-15° С начинают разлагаться с выделением металлического германия. На рис. 1 представлены штрих-диаграммы всех исследуемых смесей GeS и Pr_2S_3 . Анализ рентгенограмм показывает, что линии сохраняются в образце 2, но несколько сдвинуты за счет образования в системе твердых растворов. В образцах 3,4,5 по рентгенограммам обнаруживается смесь фаз Pr_2S_3 и Pr_2GeS_4 , которые механически не разделяются. Рентгенограмма образца 6 отличается от рентгенограмм других образцов смесей и исходных веществ. Образцы 7, 8, 9, 10 по рентгенографическим данным являются смесью GeS и Pr_2GeS_4.

ВЫВОДЫ

1. Рентгенофазовым и дифференциально-термическим анализами спеков при 585°С смесей GeS и Ln_2S_3 обнаружено существова-

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

ние соединения $GeS \cdot Ln_2S_3$, которое при температуре выше 585°С диспропорционирует с выделением металлического германия.

ЛИТЕРАТУРА

I. С.В.Радзиковская, В.И.Марченко. Сульфиды редкоземельных металлов и актинидов. "Наукова Думка", Киев, 1966.

2. А.С. Пашинкин, С.И. Григорович, В.В.Стрижков. Неорганические материалы. Изв. АН СССР, 7, 1441, (1971).

ТЕРМОЛИЗ ДИКАРБОВАНЫХ СОЛЕЙ СКАНДИЯ

Л.И.Турова, В.В.Серебренников

Сведения о термическом разложении дикарбованых солей скандия отсутствуют, исключая термическое разложение оксалата [I].

В настоящем сообщении описаны результаты термографического изучения термолиза глутарата, пимелината и азелаината скандия.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Глутарат, пимелинат и азелаинат скандия были получены из нитрата скандия "чда" смешением с глутаровой, пимелиновой и

Таблица

Данные элементарного анализа глутарата, пимелината и азелаината скандия

Наименование соли	Содержание скандия, %		Содержание углерода, %		Содержание водорода, %	
	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано
глутарат	I9,I8	I9,09	38,I7	36,67	3,66	3,70
пимелинат	I6,33	I6,65	5I,97	49,98	5,38	5,32
азелаинат	I5,4	I5,8	5I,99	49,99	6,I	6,5

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

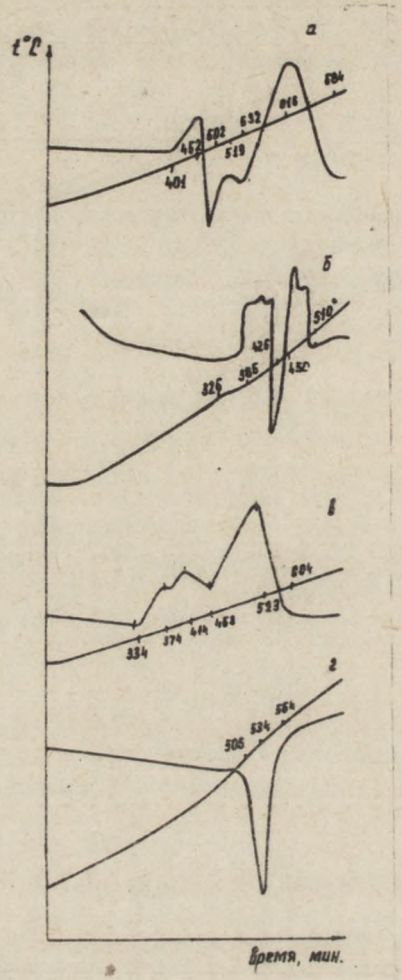


Рис. 1. Термографические кривые разложения дикарбоновокислых солей скандия на воздухе:

а) глутарата; в) пимелината;
б) азелаината; г) в атмосфере азота

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

азелаиновой кислотами.

Методика. Исследование термолиза солей скандия было выполнено на фоторегистрирующем пирометре Курнакова ФПК-55. Навеска исходного вещества 150 мг. Темп нагрева 6-7 град./мин. Скорость вращения барабана 1 оборот в течение 80 мин. Электропечь, применяемая для нагревания, обеспечивала установку втянутого дна кварцевых стаканчиков на спаи дифференциальной термопары.

Результаты и их обсуждение.

Термографические кривые термического разложения на воздухе глутарата, пимелината и азелаината скандия, данные по элементарному анализу которых приведены в таблице, представлены на рис. 1. Они, как правило, имеют очень размытый эндотермический эффект, связанный с потерей воды, и один эндотермический эффект, соответствующий крекингу органической части соли, который переходит в экзотермический эффект сгорания продуктов крекинга. В соответствии с термографическими кривыми температуры разложения солей лежат в области для глутарата 401-684°, для пимелината 326-510° и для азелаината 334-604°С.

На термографических кривых разложения (рис. 2) этих солей в атмосфере азота обнаруживаются эндоэффекты крекинга с минимумом для глутарата при 534°, для пимелината при 500°С и для азелаината при 536°С.

Таким образом, принадлежность эндоэффектов на термографических кривых разложения исследуемых солей на воздухе к разложению органической части соли подтверждается результатами термолиза в атмосфере азота.

ВЫВОД

1. Изучено термическое разложение глутарата, пимелината и азелаината скандия термографическим способом.
2. Установлено, что они разлагаются в области 300-680°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.С. Савицкая, Н.Н. Творогов, С.В. Каблуков. Журн. неорган. химии 7, вып. 9, /1962/.

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

ТЕРМОЛИЗ МАЛОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.И. Турова, В.В. Серебренников

В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию термического разложения дикарбоновокислых солей редкоземельных элементов (далее р.з.э.) / I-7, I0-I6 /.

Методом термографии наиболее детально изучен процесс термолиза кристаллогидратов оксалатов р.з.э. /8 /.

В настоящем сообщении излагаются данные дериватографического и масс-спектрометрического изучения термолиза малонатов р.з.э.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

И с х о д н ы е в е щ е с т в а . Малонаты р.з.э. были получены из окислов (чистотой 99,5-99,9%) растворением в соляной кислоте "х.ч." с последующим смешением растворов хлоридов с раствором малоновой кислоты марки "ч" и аммиаком по / I /.

М е т о д и к а р а б о т ы . Термолиз малонатов на воздухе и в атмосфере азота был выполнен на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей при режиме: ДТА I/5 и ДТГ I/5 или I/3 в зависимости от взятой навески, Т-900°С, ТГ-I00. Исходное напряжение 70 в. Переключатель скорости I00 мин. Скорость подъема температуры составляла 6 град/мин. Термопара-платино-платино-родиевая. Эталон - Al_2O_3 , прокаленная при I200°С.

Масс-спектрометрический анализ проведен на масс-спектрометре МИ-I305 /8/. Термолиз осуществлялся внутри камеры масс-спектрометра в танталовой печи, устроенной по типу катода масс-спектрометра. Ионизация осуществлялась электронным ударом с энергией 50 эв.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дериватографические кривые нагревания малонатов р.з.э. в основном однотипны (рис. I и 2). На них имеется один эндотер-

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

Таблица

Температуры полного удаления воды и начала разложения малонатов редкоземельных элементов

Малонат	Температура полного удаления воды, °С		Температура начала разложения, °С	
	На воздухе	В атмосфере азота	На воздухе	В атмосфере азота
La	285	275	295	300
Ce	250	-	280	-
Pr	260	270	295	295
Nd	255	260	300	310
Sm	-	260	-	305
Gd	250	245	310	310
Tb	259	220	320	305
Dy	230	240	295	285
Ho	215	210	310	320
Er	230	240	295	305
Tm	250	230	295	295
Yb	245	240	300	305
Lu	240	230	300	315

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

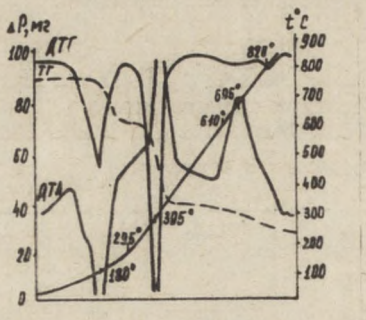


Рис. 1. Дериватографическая кривая нагревания малоната тулия (на воздухе)

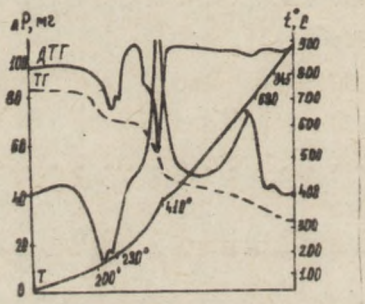


Рис. 2. Дериватографическая кривая нагревания малоната (на воздухе)

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

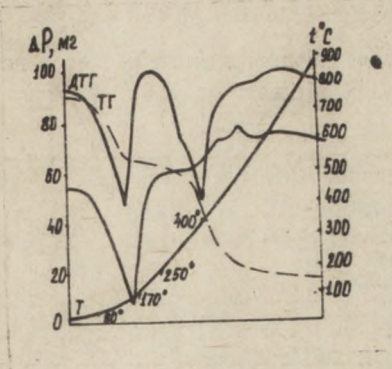


Рис. 3. Дериватографическая кривая нагревания малоната тулия (в азоте).

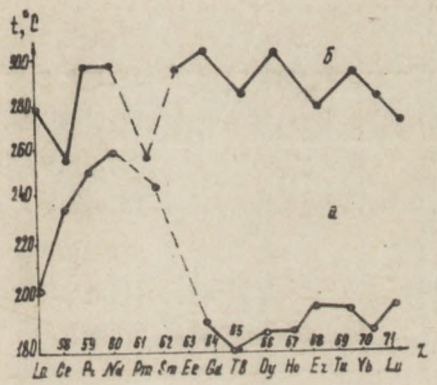


Рис. 4. Зависимость температуры: нижняя кривая дегидратации и верхняя кривая начала разложения от порядкового номера р.з.э.

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

Таблица 2

Кинетические характеристики процесса дегидратации малонатов р.з.э.

малонат р.з.э.	молекула H_2O	число стадий удаления воды	n	E, ккал/моль	lg K_0
La	5	2	I,I±0,3	30,8±5,4	I8,7±I,3
			0,44±0,05	I7,05±I,02	9,4±I,2
Pr	5	I	0,48±0,I5	I4,8±2,5	8,0±3,0
Nd	5	I	0,63±0,2	9,8±2,3	5,9±2,7
Sm			0,55±0,07	I8,8±I,2	9,7±I,4
Eu					
Gd	7	I	0,5 ±0,6	2I,4±3,5	II,9±4,3
Tb	8	I	0,7 ±0,2	I7,7±0,2	9,8±2,6
Dy	7	I	I,I ±0,I5	I7,05±I,25	9,8±I,6
Ho	7	I	0,2 ±0,4	20,2±4,9	II,4±6,I
Er	7	I	0,98±0,5	I5,4±5,8	8,9±I,2
Tu	7	I		9,0±I,3	5,2±I,6
Yb	6	I	0,5 ±0,6	2I,0±6,9	II,7±8,6
Lu	7	I	0,3 ±0,2	6,72±I,24	4,I±I,6

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

мический эффект, связанный с потерей кристаллизационной воды, минимум которого лежит в области 160-170°С. Убыль веса при этом составляет 10-15%, что соответствует полному удалению воды. Только у малонатов церия, празеодима и неодима удаление воды сопровождается заметным раздвоением минимума эндоэффекта, а у малоната лантана двумя эндотермическими эффектами с минимумами при 130 и 230°С. Состав продукта, полученного нагреванием до температуры выше эндоэффектов, соответствует по данным химического анализа безводной соли, которая может существовать в довольно широком интервале температур 270-340°С. При 290°С начинается разложение органической части молекулы безводных малонатов, по данным масс-спектрометра которое сопровождается выделением двуокиси и окиси углерода. Эндотермический эффект разложения при этом перекрывается экзотермическим эффектом с максимумом при 300-330°С, обусловленным сгоранием летучих продуктов разложения. Доказательством этому служат дериватограммы, снятые в атмосфере азота, на которых нет экзоэффекта за счет горения продукта разложения (рис. 3). Второй экзотермический эффект с максимумами 460 и 560° /рис. 1/ или 695° /рис. 2/ обусловлен сгоранием углеродного остатка.

Наибольшая скорость процесса соответствует эндотермическому процессу разложения дикарбоксилат-иона, в результате чего остается 50% массы исходного вещества, а образующийся продукт соответствует $Ln_2(CO_3)_3$. Дальнейшее нагревание приводит к окончательной диссоциации карбонатов до оксикарбонатов и образованию окислов в области температур 650-820°. Исключением является CeO_2 , которая образуется при 400°С.

В табл. 1 и на рис. 4 сведены данные по термолизу малонатов, из которых видно, что температуры дегидратации по ряду р.з.э. увеличиваются от La до Nd , затем уменьшаются к гадолинию и почти не изменяются к лютецию. Температуры окончательной диссоциации образующихся карбонатов увеличиваются от La к Gd и уменьшаются к лютецию; температуры начала разложения безводных малонатов уменьшаются от La к Lu .

В табл. 2 приводятся данные по энергии активации дегидратации, рассчитанные по Шкарину и Кабровой / 9 /. Они показывают,

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

что по ряду р.з.э. нет прямолинейного изменения кажущейся энергии активации.

Таким образом, термолиз малонатов р.з.э. сопровождается образованием окиси и двуокиси углерода, и разложение твердого остатка после термолиза сопровождается образованием карбонатов, которые через оксикарбонаты переходят в окислы. В результате для разложения малонатов р.з.э. может быть принята следующая схема.

$$Ln_2(C_3H_2O_4)_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{240-280^\circ} Ln_2(C_3H_2O_4)_3 \xrightarrow{380^\circ-420^\circ} Ln_2(CO_3)_3 \xrightarrow{500^\circ}$$

$$\longrightarrow Ln_2O_3 \cdot CO_2 \xrightarrow{700-800^\circ} Ln_2O_3.$$

ВЫВОДЫ

1. Дериватографическим и масс-спектрометрическим методами изучен термолиз малонатов редкоземельных элементов.

2. Установлено, что для малонатов редкоземельных элементов характерна высокая температура отдачи воды (160–230°) и широкая область существования безводных малонатов, которые разлагаются с образованием карбонатов окиси и двуокиси углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб. статей "Вопросы химии", вып. 3, Труды Томского ун-та, I85, сер. хим., 72, 1965.

2. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб. статей "Вопросы химии", вып. 3, Труды Томского ун-та, I85, сер.хим., III, 1965.

3. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб. статей "Вопросы химии" вып. 3, Труды Томского ун-та, I85, сер.хим. II8, 1965.

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

4. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Ж.неорган.химии, I2, вып. 2, 443, I967.

5. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб.статей "Вопросы химии", вып. 4. Труды Томского ун-та I92, сер.хим. I968.

6. Б.С. Азиков, В,В, Серебренников. Сб.статей "Вопросы химии", вып. 4, Труды Томского ун-та I92, сер.хим. I968.

7. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб. статей "Вопросы химии" вып. 4, Труды Томского ун-та I92, сер.хим. I968.

8. Я.С. Савицкая, Н.Н. Творогов, С.В. Калабухова. Ж. неорган.химии, 7, вып. 9, 2029, I962.

9. А.В. Шкарин, Г.М. Каброва. Докл. АН СССР, I82, № 4, 880, I968.

I0. В.П. Севастьянов, Л,М, Дворникова. Материалы научно-технической конференции молодых ученных и специалистов химиков Кубани, 53, I970.

II. В.П. Севастьянов, Л.М. Дворникова. Ж. неорган.химии, I6, № 6 ; I97I .

I2. В.П. Севастьянов, Л.М. Дворникова. Сб. статей "Исследования в области химии редкоземельных элементов", вып.11 Саратов, I97I.

I3. В.П. Севастьянов, Физико-химическое исследование солей редкоземельных элементов некоторых дикарбоновокислых кислот. Автореферат канд.диссертации, Саратов. I970.

I4. А.И. Турова, В,В. Серебренников. Настоящий сборник стр. 135.

I5. А.И. Турова, В.В. Серебренников, Сб.статей "Вопросы химии", вып. 7, Труды Томского ун-та, сер.хим., I97 .

I6. А.И. Турова, В.В. Серебренников, Сб.статей "Вопросы химии", вып, 7, Труды Томского ун-та, сер.хим. I97 .

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

ТЕРМОЛИЗ СЕБАЦИНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.И. Турова, В.В. Серебренников

В литературе можно встретить целый ряд работ, посвященных исследованию термического разложения солей дикарбоновых кислот с редкоземельными элементами (р.з.э.) методом термогравиметрии /I-7/. Методом термографии наиболее детально изучен термолиз оксалатов р.з.э. /8/. Для солей отдельных дикарбоновых кислот он рассмотрен в / 9-I4 /.

В настоящем сообщении приведены результаты дериватографического и масс-спектрометрического исследования разложения себацинатов р.з.э.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

И с х о д н ы е в е щ е с т в а . Себацинаты р.з.э. получены из окислов (чистотой 99,5-99,5%) растворением в соляной кислоте "х.ч." с последующим смешением с себациновой кислотой марки "ч" и аммиаком по /I/.

М е т о д и к а р а б о т ы . Термолиз себацинатов проводили на воздухе и в атмосфере азота с использованием дериватографа системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей при режиме: ДТА-I/5, ДТГ I/5 или I/3 в зависимости от навески образца, Т-900°, ТГ-I00, исходное напряжение 70 в. Переключатель скорости I00 мин. Скорость подъема температуры составляла 6град/мин. Термопара: платино-платино-родиевая. Эталон-Al_2O_3, прокаленная при I200°С.

Масс-спектрометрический анализ проведен на масс-спектрометре МИ-I305, как указано в /9/. Исследуемые образцы разлагали внутри камеры масс-спектрометра в танталовой печи, устроенной по типу катода масс-спектрометра. Ионизация осуществлялась электронным ударом с энергией бомбардировки 50 эв.

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

Таблица

Сводные данные термического разложения себацинатов р.з.э.

Себацинат	Температура, °С	
	начала разложения	конца разложения
La	405	570
Ce	405	545
Pr	400	545
Nd	405	555
Sm	380	570
Gd	260	560
Tb	270	540
Dy	300	555
Er	270	530
Yb	333	580
Lu	340	575

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

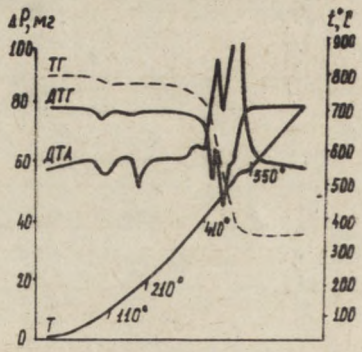


Рис. 1. Дериватографическая кривая нагревания себацината церия (на воздухе)

Рис. 2. Дериватографическая кривая нагревания себацината диспрозия (на воздухе)

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дериватографические кривые нагревания себацинатов р.з.э. однотипны (рис. I и 2). На них имеется эндотермический эффект с минимумом при I60-I80°, связанный с потерей кристаллизационной воды (убыль веса %). Далее отмечается отчетливо выраженный эндотермический эффект плавления соли в своей кристаллизационной воде, после чего на кривой ДТГ и ТГ фиксируется убыль веса, а на кривой ДТА этой убыли веса соответствует размытый эндотермический эффект, который объясняется испарением воды из раствора. На дериватограммах, снятых в атмосфере азота (рис. 3), эти два процесса протекают почти одновременно, так как проведение опыта в этом случае осуществляется в потоке азота. Далее на кривой ДТА наблюдается подъем, связанный с изменением теплопроводности образца и эталона, и интенсивный экзотермический эффект, соответствующий началу разложения соли с образованием смеси летучих органических веществ, а также двуокиси углерода (по масс-спектрометрическому анализу) которые, крекируясь, обусловливают эндотермический эффект при 420-460°, переходящий в экзотермический эффект при 500-550°С. Последний появляется за счет сгорания углерода.

Экзотермические эффекты перекрывают эндотермический эффект процесса диссоциации карбонатов, который отчетливо виден на дериватограммах, снятых в атмосфере азота (рис. 3).

Необходимо знать, что термолиз себацинатов и диссоциация образовавшихся карбонатов по данным химического, рентгенофазового и термографического анализов заканчивается в области невысоких температур: 500-580° и 550-780°.

В табл. I приведены некоторые данные по термолизу себацинатов р.з.э. Она и рис. 4 наглядно показывают, что температура начала разложения для себацинатов р.з.э. иттриевой группы выше, чем для р.з.э. иттриевой группы; по ряду р.з.э. они уменьшаются от лантана к гадолинию и далее увеличиваются к лютецию; температуры конца разложения (рис. 4) по ряду р.з.э. изменяются немонотонно за счет различной интенсивности выгорания образующегося углерода.

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

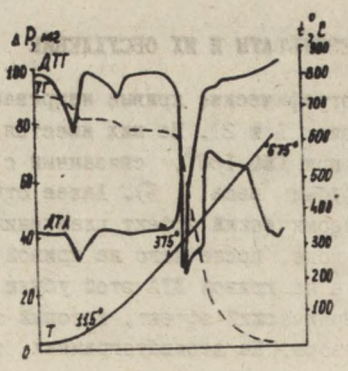


Рис. 3. Дериватографическая кривая нагревания себацината лютеция (в азоте)

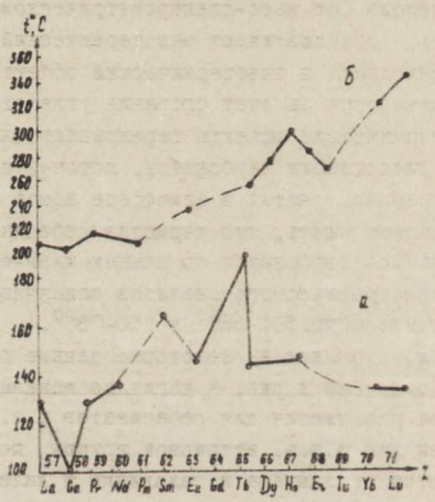


Рис. 4. Зависимость температуры: а) начала, б) конца разложения от порядкового номера р.з.э.

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

ВЫВОДЫ

I. Методами дериватографии и масс-спектрометрами изучен термолиз себацинатов редкоземельных элементов.

2. Установлено, что при нагревании себацинатов редкоземельных элементов происходит сначала плавление в кристаллизационной воде, а затем разложение себацинат-иона с образованием различных летучих органических веществ и углекислоты.

3. Твердыми промежуточными продуктами термолиза себацинатов являются карбонаты и оксикарбонаты, которые в интервале температур 550-780° переходят в окисль.

ЛИТЕРАТУРА

I. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб.статей "Вопросы химии" вып. 3, Труды Томского ун-та, I85, сер.хим. 72, I965.

2. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб. Статей "Вопросы химии" вып. 3, Труды Томского ун-та, I85, сер.хим., III, I965.

3. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб.статей "Вопросы химии", вып. 3, Труды Томского ун-та, I85, сер.хим. II8, I965.

4. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Ж.неорган.химии,I2, вып. 2, 443, I967.

5. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб. статей "Вопросы химии", вып. 4. Труды Томского ун-та, I92, сер.хим., 44, I968.

6. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб. статей "Вопросы химии", вып. 4, Труды Томского ун-та, I92, сер.хим., 7I, I968.

7. Б.С. Азиков, В.В. Серебренников. Сб.статей "Вопросы химии", вып. 4. Труды Томского ун-та, I92, сер.хим., 74, I968.

8. Я.С. Савицкая, Н.Н. Творогов, С.В. Калабухова. Ж. неорган.химии, 7, вып. 9, 2029, I962.

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

9. А.И. Турова, В.В. Серебренников. См.наст.сборник, стр. 135.

10. В.П. Севастьянов, Л.М. Дворникова. Материалы научно-технической конференции молодых ученых и специалистов химии Кубани, Краснодарское книжное изд., Краснодар, 53, 1970.

11. В.П. Севастьянов, Л.М. Дворникова. Ж.неорган.химии, 16, № 6, 1971.

12. В.П. Севастьянов, Л.М. Дворникова. Исследования в области химии редкоземельных элементов. Сб.статей, вып. II, Изд. Саратовского ун-та, Саратов, 1971.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Г.А. Катаев, Б.В. Саламатин

В связи с возможностью использования кремнеорганических лаков, эмалей и компаундов на их основе в качестве защитных покрытий различных устройств, большой интерес представляет исследование радиационной стойкости соответствующих пленок. В настоящей работе изучено влияние температуры и электронного облучения на $tg\delta$ /тангенс угла диэлектрических потерь/ и ρ_v /удельное объемное сопротивление/ некоторых полимерных пленок на основе кремнеорганического лака К-47, проведена корреляция с данными термомеханических испытаний и ИК-спектров пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы полимеров наносились на массивную алюминиевую подложку и высушивалась. Толщина пленок 40-60 мк. На пленку напылялся под вакуумом алюминиевый электрод с охранным кольцом, с целью устранения поверхностной проводимости. Образцы облучались на ЭСГ-2,5 при энергии электронов 1,5 Мэв. Доза облучения составляла 10^7 рад., т.к. меньшие дозы не вы-

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

зывали устойчивых изменений.

Измерение ρ_v проводилось по методу падения напряжения. В качестве регистрирующего прибора применялся электрометрический усилитель типа УІ-2, а измерение $tg\delta$ проведено на частоте I кгц с помощью моста типа МЛЕ-I.

Для температурных изменений $tg\delta$ и ρ_v в нижний электрод была вмонтирована электроспираль. Скорость нагревания 3-5^0 в минуту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении пленок лака К-47, максимум $tg\delta$ на температурной зависимости смещения в область более высоких температур, что говорит о структурировании полимера под облучением. Это подтверждает смещение T_c /температура стеклования из температурной зависимости ρ_v / и T_p / температура размягчения из термомеханических испытаний/ также в сторону возрастания.

Если к лаку К-47 добавить активный наполнитель /окисел металла переменной валентности/, то наблюдается сдвиг максимума $tg\delta$, T_c и T_p в область высоких температур. Это можно объяснить взаимодействием полимера с поверхностью активного наполнителя и, как следствие этого, его структурированием. После облучения этого состава наблюдается также смещение $tg\delta$ и T_c в область высоких температур, что подтверждает пространственную сшивку. Однако, это смещение значительно меньше, чем для ненаполненных составов. Это можно объяснить, если допустить, что в механизме сшивки под облучением значительную роль играет радикальный механизм. Тогда становится понятным влияние наполнителя: для рекомбинации радикалов необходима достаточная подвижность цепи, а она для наполненных систем мала. Кроме того, здесь необходимо считаться с более благоприятными условиями отвода теплоты полимеризации /за счет частиц твердого тела/, что также уменьшает вероятность разрастания зоны полимеризации.

При добавлении в лак модификатора на кривой $tg\delta = f(T)$ наблюдаются два максимума потерь первый, соответствующий мо-

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

дификатору, второй – К-47. Это можно объяснить гетерогенностью данной смеси, а увеличение T_c и T_p – взаимодействием фаз раздела. После облучения максимум, соответствующий модификатору, исчезает и наблюдается один максимум, смещенный в область более высоких температур. По-видимому, при облучении происходит химическое взаимодействие модификатора с К-47, что сказывается на степени пространственной сшивки. Эти выводы подтверждаются данными по ИК-спектрам, а также повышением T_c и T_p после облучения.

Если в предыдущую композицию добавить активный окисел и отвердитель, то после облучения наблюдается смещение максимума $tg\delta$, T_c и T_p в область более низких температур, что говорит о преобладании процессов деструкции полимера под облучением. Из данных ИК-спектров для данного состава был сделан вывод о наличии непрореагировавших эпоксидных групп модификатора, что можно объяснить влиянием стерического фактора, который создается сегментами макромолекулы К-47, а также еще и взаимодействием отвердителя с поверхностью активного наполнителя. Это способствует облегчению процессов деструкции под облучением.

ВЫВОДЫ

1. В результате облучения изученных составов электропроводность их увеличивается, что объясняется, по-видимому, возникновением проводимости под действием облучения.

2. Введение в лак К-47 активного наполнителя или модификатора не ухудшает его радиационную стойкость и улучшает механические свойства.

3. Совместное введение активного наполнителя, модификатора и отвердителя в лак К-47 ухудшает радиационную стойкость.

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

О ПОЛУЧЕНИИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ GaAs И ZnSe

И.А. Кировская, Г.М. Муликова

В настоящее время ведущее значение полупроводниковых материалов занимают соединения группы A^3B^5 и A^2B^6. Их интенсивное изучение привело к открытию ряда явлений и важных для техники электронных приборов. Однако указанные соединения не в состоянии полностью обеспечить потребности развивающейся полупроводниковой техники. Поэтому одним из важнейших направлений в развитии физики полупроводников попрежнему остается получение и исследование новых полупроводниковых веществ. В этом смысле твердые растворы замещения, прежде всего на основе алмазоподобных соединений, являются многообещающими материалами.

В последние годы к таким полупроводниковым системам все большее внимание проявляют и химики. Известно, что статистический характер замещения в твердых растворах приводит в общем случае при плавном изменении параметров к плавному изменению всех свойств. Следовательно, получая твердые растворы замещения такого типа, можно наблюдать закономерное изменение физических, химических и физико-химических, например, адсорбционно-каталитических свойств в зависимости от непрерывного изменения состава и характера электронного взаимодействия. По-видимому, для некоторых свойств возможно и экстремальное значение, по сравнению с исходными образцами. Выявление же подобных корреляций открывает новые возможности в подборе активных полупроводниковых катализаторов и выяснении механизма их действия.

Следует также заметить, что в твердых растворах, кроме получения всей гаммы промежуточных свойств, можно использовать свойства другого исходного соединения. Отсюда, интерес в первую очередь вызывают те твердые растворы, исходные компоненты которых являются перспективными в науке и технике. С этой точки зрения среди соединений типа A^3B^5 можно выбрать GaAs, а

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

среди соединений A^2B^6 – ZnSe.

Настоящая работа посвящена, прежде всего, получению гетеровалентных твердых растворов замещения на основе бинарных полупроводников GaAs и ZnSe, изучаемых нами на протяжении ряда лет как адсорбенты и катализаторы /см., например /I-5//. Для идентификации полученной сложной системы были использованы рентгенофазовый и люминисцентный методы анализа.

В настоящее время даже физические свойства системы GaAs – ZnSe изучены недостаточно. Об этом свидетельсвует противоречивость результатов определения параметров в имеющихся работах /6-8/. Что же касается адсорбционных и каталитических свойств указанной системы, то в этом плане она еще никем не рассматривалась.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы системы GaAs-ZnSe получали отжигом смесей тонкодисперсных порошков (d = 0,03 мм) исходных бинарных соединений (в соотношении 3:I, I:I, I:3) в эвакуированных (~ до 10^{-3} мм рт. ст.) и запаянных кварцевых ампулах при вибрационном перемешивании. Температуру печи поднимали плавно от комнатной до I200°С в течение 3-4 час. и выдерживали систему при максимальной температуре около 20 час. Как показывает практика (см., например, /9/), отжиг системы в форме порошков значительно сокращает время, необходимое для ее перехода к равновесному состоянию.

Фазовый рентгеноструктурный анализ полученных образцов проводили на аппарате УРС-55 с медным излучением в камерах РКД (температура комнатная). При расчете средних значений постоянных решеток использовались данные трех съемок. Во внимание принимались линии (33I), (5II), (440) и (3II).

Люминисценция возбуждалась светом ртутной лампы СВДШ – 250 с различными фильтрами: УФС-2, СЗС-I0, СЗС-I8 и регистрировалась на приборе ФЭУ-22.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После окончания синтеза вещества представляли собой компактные поликристаллические слитки на две ампулы. Основные результаты рентгенографических исследований отражены в таблице. Средние значения постоянных решеток как исходных бинарных соединений, так и сложных систем на их основе оказались близкими и равными 5,66 ± 0,02 Å .

Обобщая имеющиеся в настоящее время работы по исследованию твердых растворов замещения различных систем и, в том числе, на основе алмазоподобных полупроводников, можно выделить три варианта в соотношении параметров решетки с составом. В большинстве случаев при образовании непрерывного ряда твердых растворов замещения препараты решеток изменяются в соответствии с законом Вегарда, то есть являются линейной функцией молярной концентрации и подчиняются закону аддитивности ($AlSb-InSb$, $InSb-GaSb$, $InAs-GaAs$, $InAs$ - соединения A^2B^6 и др.). Возможны случаи, когда параметры решеток с составом меняются по сложному закону (напр., $InP-GaAs$) и, наконец, когда такая зависимость вообще отсутствует (напр., $AlSb-GaSb$). Последний вариант имеет место в рассматриваемой нами системе. Его можно связать прежде всего с близостью параметров решеток исходных соединений.

Люминисценция всех образцов при возбуждении УФ-светом обладает небольшой интенсивностью. Максимумы излучения лежат в красной и частично инфракрасной частях спектра.

С увеличением содержания селенида цинка кривые спектрального распределения перемещаются в коротковолновую область, а их основная характеристика (λ_{max}) принимает значения 870,0, 840.8, 813.3, 763.5, 630.6 нм соответственно $GaAs$, $3GaAs-ZnSe$, $GaAs\cdot ZnSe$, $GaAs\cdot 3ZnSe$, $ZnSe$. Рассчитанные на основе спектральных исследований значения ширины запрещенной зоны (ΔU) рис. I отвечает интервалу значений: I,42 - I,96 эв (при 300°К), плавно нарастая с увеличением содержания $ZnSe$: $\Delta U_{GaAs} < \Delta U_{3GaAs\cdot ZnSe} < \Delta U_{GaAs\cdot ZnSe} < \Delta U_{GaAs\cdot 3ZnSe} < \Delta U_{ZnSe}$.

В согласии с рядом работ (см., например, /I0-I2/), изложенные

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

Таблица

Основные характеристики рентгенограмм исследуемых образцов

ZnSe		*GaAs*		*GaAs-ZnSe* в соотн. 3:I,I:I,I:3,мол.%	
d	*J*	*d*	*J*	*d*	*J*
3,68	2	-		-	
3,3I	I0	3,34	I0	3,32	I0 ш.
2,24	3	2,24	2	2,24	5
2,02	I0	2,05	I0	2,03	I0
I,90	I	-	-	I,90	3
I,7I	I0	I,7I	9	I,72	I0
I,42	4	I,42	3	I,42	6
I,30	7	I,30	4	I,30	I0
I,I6	9	I,I6	8	I,I7	I0
I,09	5	I,09	4	I,09	9
I,06	I	I,06	I	I,06	I
0,96	4	0,96	4	0,96	I0
0,90	4	0,90	3	0,90	I0
0,86	I	0,86	2	0,86	2
0,84	I	0,84	I	0,84	3
0,79	3	0,79	3	0,79	3

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

Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны исследуемых образцов от их состава

результаты рентгенографических и спектральных исследований несомненно указывает на образование в рассматриваемой системе $GaAs-ZnSe$ непрерывного ряда гетеровалентных твердых растворов замещения.

ВЫВОДЫ

1. Получены твердые растворы замещения на основе бинарных полупроводников $GaAs$ и $ZnSe$.

2. Изучены их рентгенографические и люминисцентные свойства. Рассчитаны периоды решеток, величина ΔU .

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

3. Подмечена монотонная зависимость основных спектральных характеристик к ширины запрещенной зоны исследуемых образцов от состава.

4. Показано, что твердые растворы системы GaAs–ZnSe образуются во всей области изменения состава x ($0 \leq x \leq 1$).

ЛИТЕРАТУРА

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

2. И.А. Кировская, Л.Г. Майдановская, Э.Д. Князева, Г.Д. Мурзина, В.Н. Наговицин. ЖФХ, 44, 5, 1260, 1970.

3. И.А. Кировская, ЖФХ, 44, стр. 159, 1970.

4. Г.Л. Лобанова, И.А. Кировская, Л.Г. Майдановская, ЖФХ, 45, 8, 2101, 1971.

5. И.А. Кировская, Г.М. Муликова. ЖФХ, ВИНИТИ, 1972.

6. Н.А. Горюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники, М., 1968.

7. S.M. Ku, Y.T. Bodi, „J. Phys. and chem. Sol.", 29, 2077, 1968.

8. Y.M. Vim, J.P. Dismukes, H. Kressel, „RCA Rev", 31, 4, 1970.

9. А.В. Войцеховский, А.Д. Пашун, В.К. Митрев. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 6, 2, 379, 1970.

10. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел М., 1962.

11. O.G. Folberth, Ztschr. Naturf., 10a, 502, 1955.

12. С.К. Ку. В кн.: "Кристаллизация из газовой фазы" под ред. Шефтеля Н.Н. "Мир" М., 1965.

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СИСТЕМЫ GaAs – ZnSe

И.А. Кировская, Г.М. Муликова

Настоящая работа является продолжением работы /1/ и посвящена исследованию удельной электропроводности и магнитной восприимчивости твердых растворов замещения на основе GaAs и ZnSe.

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

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поскольку используемые образцы представляли собой тонкодисперсные порошки (d = 0,03 мм), для измерения электропроводности самого вещества необходимо было перейти к столь высоким частотам переменного напряжения, при которых емкостный ток в переходных слоях превышал бы ток проводимости. Поэтому для измерения электропроводности использовалась схема на переменном токе /2/. Образцы насыпались тонким слоем в специально сконструированную ячейку (см. /2/) и находились под давлением ~ 3÷8 кг/см^2.

Толщина слоя порошка определялась микрометром и составляла от 0,5 до I,8 мм. Все измерения проводились при комнатной температуре и обеспечивались по формулам:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \qquad \rho = R\frac{S}{\ell},$$

где S, мм^2 - площадь сечения электродов, равная площади сечения насыпаемых порошков, ℓ, мм - высота столба порошка.

Магнитную восприимчивость образцов измеряли методом Фарадея на специально собранной нами установке (см. /3/). Стандартным веществом служил медный купорос с $\chi = 5{,}92\ I0^{-6}$.

При измерении магнитной восприимчивости чашечку из алюминиевой фольги устанавливали в пределах максимальной напряженности магнитного поля (I0000 эрстед) точно перпендикулярно полюсам электромагнита. Ее отклонение определяли при четырех значениях напряжения постоянного тока I00, I05, II0, II5 в. Магнитную восприимчивость рассчитывали по уравнениям:

$$\chi_0 = \chi_0 \cdot m_0 H d H / d S, \quad \chi_1 = \chi_1 m_1 H d H / d S, \quad \chi_1 = \chi_0 m \chi_1 / \chi_0 m_1,$$

где χ_0 и χ_1 - магнитная восприимчивость эталона и образца, m_0 и m_1 - масса эталона и образца, χ_0 и χ_1 - отклонения чашечки без образца и с образованием в магнитном поле.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С повышением температур электропроводность (σ) всех образцов растет. Так, в интервале температур: комнатная - I50°С $\Delta\sigma$ составляет 2-3 порядка.

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

В ряду: GaAs, 75% GaAs, 50% GaAs, 25% GaAs, ZnSe удельная электропроводность изменяется в пределе 10^{-12} – 10^{-6} ом$^{-1}$.см$^{-1}$.

Добавление к арсениду галлия 25 мол.% ZnSe уменьшает электропроводность системы почти на два порядка, и далее она продолжает уменьшаться в указанном ряду (рис. 1). То есть, ход кривой зависимости $\sigma = f(x)$ (X – состав системы в мольных процессах), отвечает образованию непрерывного ряда твердых растворов замещения в системе GaAs-ZnSe.

Для твердых растворов GaAs с соединениями типа A^2B^6 характерно то, что компоненты A^2 и B^6 являются электрически активными примесями, вызывающими устойчивый тип проводимости. Так, в работе /4/ показано, что сплавы GaAs с халькогенидами цинка (до 20 мол.%) имеют дырочный механизм проводимости.

Атомы Zn в решетке GaAs при малых концентратах должны замещать атомы Ga и действовать как акцепторы, атомы Se замещать атомы As и действовать как доноры. Если бы атомы Zn, с одной стороны, и Se, с другой, внедрялись в решетку попарно, имела бы место взаимная компенсация примесей, и наблюдаемая концентрация носителей тока соответствовала бы таковой в исходном GaAs. По мнению ряда авторов /5, 6/, различие коэффициентов агрегации диффузии и давления паров элементов II и VI групп над расплавом при температуре кристаллизации препятствует их попарному внедрению в раствор в виде нейтральных образований. Это приводит к обогащению расплава одним из элементов, который действует в растворе как донор или акцептор, определяя тип проводимости и высокую концентрацию носителей.

Однако, все эти рассуждения остаются в силе, когда мы имеем дело с кристаллами и небольшими добавками второго компонента и когда образование твердого раствора на основе данного полупроводника (например, GaAs) можно рассматривать как его двойное легирование.

В данном случае мы имеем дело с тонкодисперсными порош-

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

ками и большими "дозами" (25, 50, 75 мол.%) второго компонента. А эти обстоятельства существенно меняют дело.

В случае мелкозернистой структуры, когда размер образца порядка длины экранирования или менее ее, можно сказать, что последний не имеет объема и обладает лишь поверхностью / 6 /. В этом случае влияние поверхностных уровней на электрические и другие физические свойства образцов становится преобладающим вплоть до комнатных температур.

Как известно, например, из работы / 7 /, у Ge и многих полупроводников типа A^3B^5, A^2B^6 поверхностные уровни являются акцепторными и лежат близко к валентной зоне. При определенном размере зерен концентрация дырок, создаваемых переходами между валентной и поверхностной зонами, становится сравнимой с концентрацией носителей в объеме и, следовательно, определяет знак проводимости, независимо от знака проводимости исходного кристалла. Поэтому мелкозернистые порошки, полученные дроблением как дырочных, так и электронных монокристаллов большинства полупроводников, обладают дырочной проводимостью.

Если исходный тонкодисперсный порошок $GaAs$ обладал дырочной поверхностью, при добавлении к нему небольшого количества (несколько мол.%) $ZnSe$, согласно /5-6/, должна повышаться концентрация дырок в системе и соответственно удельная электропроводность последней. Однако, этот момент мы уловить не могли. По-видимому, уже первая добавка $ZnSe$ (25 мол.%) была достаточной для проявления попарного замещения атомов Ga и As атомами Zn и Se. Вследствие этого концентрация носителей уменьшается. Кроме того, поскольку становится заметным вклад ионной составляющей связи в исследуемых системах и соответственно появляется дополнительное рассеяние носителей на ионах, уменьшается так же их подвижность.

В конечном итоге мы фиксируем плавное, но довольно заметное падение удельной электропроводности твердых растворов, по сравнению с $GaAs$ с приближением ее к значению второго исходного компонента $ZnSe$.

Измерения магнитной восприимчивости (χ) показали сле-

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

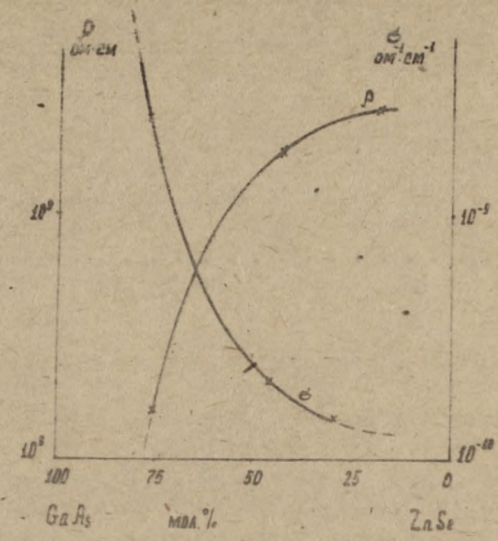


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности (σ) исследуемых образцов от их состава

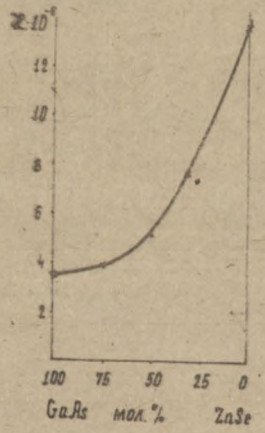


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости (χ) исследуемых образцов от их состава

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

дующее: все образцы при комнатной температуре парамагнитны. Уместно заметить, что при диаметре зерен $d = 0{,}2$ мм, (согласно /8/) порошки $GaAs$ и $ZnSe$ диамагнитны. Этот факт проявления неодинаковой природы магнетизма в одних и тех же веществах можно объяснить, продолжая уже начатые рассуждения об относительном вкладе поверхностных уровней и физических свойств полупроводников при их различных размерах.

С ростом степени дисперсности образца и соответственно плотности поверхностных акцепторных / 7 / состояний возможно сближение (и даже перекрывание) их с зоной проводимости. Это способствует захвату акцепторными уровнями свободных электронов, накоплению парамагнитных центров и парамагнитной составляющей.

Что касается зависимости χ от состава, то, как видно из рис. 2, она растет с увеличением содержания в системе $GaAs$–$ZnSe$ второго компонента. На примере Ge и $InSb$ в работе /9/ было показано, что вклад в магнитную восприимчивость от S – зоны может быть только диамагнитным, в то время как от p – зоны – диа- и парамагнитным.

Если принять в данном случае диамагнитный характер дырок, тогда отмеченную тенденцию в изменении χ можно связать с большей заселенностью p – зоны в селениде цинка, по сравнению с $GaAs$ и общей тенденцией уменьшения концентрации дырок в ряду: $GaAs$, 75% $GaAs$, 50% $GaAs$, 25% $GaAs$, $ZnSe$ по описанному выше механизму попарного внедрения атомов. Таким образом, результаты магнитных измерений в полном соответствии с результатами электрических измерений и так же свидетельствуют об образовании непрерывного ряда твердых растворов замещения в системе $GaAs-ZnSe$.

ВЫВОДЫ

I. Измерена удельная электропроводность (σ), магнитная восприимчивость (χ) $GaAs$, $ZnSe$ и их твердых растворов состава при комнатной температуре.

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

2. Подмечены тенденции уменьшения и увеличения в ряду $GaAs$, $75\%\ GaAs$, $50\%\ GaAs$, $25\%\ GaAs$, $ZnSe$. Последние истолкованы преимущественно проявлением механизма попарного внедрения элементов при больших концентрациях компонентов системы.

3. Однозначно доказано образование непрерывного ряда гетеровалентных твердых растворов замещения в рассмотренной системе.

ЛИТЕРАТУРА

I. Г.М. Муликова, И.А. Кировская. Труды конференции молодых ученых вузов г. Томска, стр. 7, (1972).

2. Д. Тесс, Б.Ф. Ормонт. Известия АН СССР, Неорганические материалы, 1, 1, 156, (1965).

3. И.А. Кировская, А.А. Келтоножко. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 7, 6, 921, (1971).

4. А.В. Войцеховский, А.Д. Пашун, В.В. Митрев. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 6, 2, 379, (1970).

5. И.И. Бурдиян. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 7, 3, 414, (1971).

6. А.В. Войцеховский, В.П. Дробязко, В.К. Митрев. Изв. вузов, Физика, 1, 158, (1969).

7. В.Ф. Сыноров. Труды Первой Межвузовской конференции по современной технике диэлектриков, Л, стр. 170, (1957).

8. И.А. Кировская, А.А. Келтоножко. Изв. АН СССР, Неорганические материалы 7, 6, 921, (1971).

9. В.М. Мельник. Канд. дисс. (Киев), (1970).

О ТРОЙНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ БРОМАТОВ ЛАНТАНА–НЕОДИМА, ЛАНТАНА–САМАРИЯ, САМАРИЯ–НЕОДИМА

В.А. Коваляшкина, И.Г. Камаева, В.В. Серебренников

Методом растворимости при 25°С изучены следующие системы: $La(BrO_3)_3 - Nd(BrO_3)_3 - H_2O$, $La(BrO_3)_3 - Sm(BrO_3)_3 - H_2O$, $Nd(BrO_3)_3 - Sm(BrO_3)_3 - H_2O$.

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

Содержание La - ионов в твердой и жидкой фазах определяли трилонометрически, а неодима и самария - также на атомно-адсорбционном спектрофотометре фирмы *Perkin - Elmer* по стандартной методике [1].

На рис.1 приведены сводные диаграммы распределения. В системах $La(BrO_3)_3 - Nd(BrO_3)_3 - H_2O$ и $La(BrO_3)_3 - Sm(BrO_3)_3 - H_2O$ обнаружена ограниченная растворимость в твердом состоянии /разрыв сплошности/ при различии в радиусе катионов более 3,5%:

$La-Nd$ Δr = 5,8%, $La-Sm$ Δr = 7,4%.

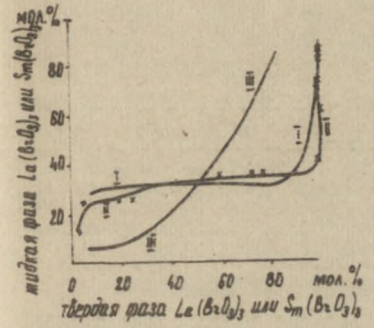


Рис. 1. Диаграмма распределения систем:
1. $La(BrO_3)_3 - Nd(BrO_3)_3 - H_2O$;
2. $La(BrO_3)_3 - Sm(BrO_3)_3 - H_2O$;
3. $Nd(BrO_3)_3 - Sm(BrO_3)_3 - H_2O$

В системе $Sm(BrO_3)_3 - Nd(BrO_3)_3 - H_2O$ (для Sm и Nd Δr = = 1,8%), как и предполагали, наблюдается непрерывный ряд твердых растворов. При образовании непрерывного ряда твердых растворов все точки состава лежат ниже диагонали диаграммы распределения.

Итак, полученные результаты согласуются с литературными данными по изучению аналогичных систем для хлоридов [2,3] и нитратов [4] редкоземельных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция к атомно-адсорбционному спектрофотометру фирмы *Perkin-Elmer*, модель 303, *U.S.A.* (1966).

2. А.В. Николаев, А.А. Сорокина, А.Я. Виленская. Докл. АН СССР, 185, № 3, 608 /1969/.

3. А.В. Николаев, А.А. Сорокина, В.Г. Цубанов. Докл. АН СССР, 172, № 6, 1333 /1967/.

4. *I. Brunisholt, J.P. Quinche, A.M. Kalo, Helv. chim. Acta*, 47, №A-1, 14 /1964/.

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

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОВ НА ПРОЦЕСС ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Г.А.Катаев, Н.Л.Батурина

В последнее время все большее применение находят полиимиды. Эти соединения обладают высокой термостойкостью, хорошими механическими и электро-физическими свойствами, влагостойки.

Полиимиды получаются двухстадийным методом. Первая стадия заключается во взаимодействии диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот, в результате которого образуются полиамидокислоты. Вторая стадия - поликонденсация / имидизация/ полиамидокислот заканчивается образованием полиимида. В литературе имеются данные, касающиеся режима имидизации. Этот процесс проводят ступенчато , поликонденсация заканчивается при температуре 200-250°С, но пленки продолжают прогревать при 350-400°С с целью улучшения физико-механических свойств.

Перед нами стояла задача получения полиимидных пленок в более мягких температурных условиях. Известно, что катализаторами процесса имидизации могут быть амины, в частности для полиимидов используются третичные амины.

Мы использовали в качестве катализаторов триэтиламин и триэтаноламин. Соотношение полиамидокислоты и катализатора 10:1; 10:0,75; 10:0,5; 10:0,25; 10:0,1 - меняется количество катализатора. Имидизацию проводили при 150,140,130,120°С, причем при 120°С менялась продолжительность термической обработки.

Пленки, полученные в этих условиях, обладают хорошей эластичностью. Изменения твердости, в зависимости от температуры, показаны в таблицах 1,2,3.

Таблица 1. Влияние количества амина на твердость пленок /катализатор триэтаноламин/

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

Соотношение компонентов	Твердость			
	I50°C	I40°C	I30°C	I20°C
I0:0	I,78	I,64	I,37	I,30
I0:0,I	I,87	I,7I	I,54	-
I0:0,25	I,9I	I,86	I,57	-
I0:0,5	2,I	I,96	I,68	I,37
I0:0,75	I,90	I,86	I,64	-
I0:I	I,82	I,74	I,5	-

Таблица 2. Влияние температуры на твердость пленок /соотношение компонентов I0:0,5/

Температура °C	Твердость	
	Триэтиламин	Триэтаноламин
I50	2,I9	2,I
I40	2,05	I,96
I30	I,92	I,68
I20	I,7I	I,37

Таблица 3. Влияние времени имидизации на твердость пленок /соотношение компонентов I0:0,5; t = I20°C /

Время имидизации, часы	Твердость	
	Триэтиламин	Триэтаноламин
4,5	I,7I	I,37
5,5	2,05	I,9I
6,5	2,26	2,I9

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

Эти данные позволяют предположить, что лучшими свойствами будут обладать пленки, полученные на основе полиамидокислоты в присутствии аминов, взятых в соотношении 10:0,5; имидизация наиболее полно идет при 120°С, если термообработка длится 6,5 часов; более активным катализатором является триэтиламин.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Г.А.Катаев, И.М.Винокурцева, Н.П.Макаренко

Эпоксидные смолы благодаря ценному комплексу свойств подвергаются все более детальному изучению. Особенно широко изучается высокотемпературное отверждение эпоксидных компаундов [1]. Есть сведения об отверждении малеиновым, фталевым, янтарным и другими ангидридами .

Свойства эпоксидной композиции полностью проявляются при максимальной полноте отверждения, зависящей от применяемого отвердителя, его количества, температуры и режима отверждения [2] . Эпоксидные смолы, полностью отвержденные, обычно образуют твердые хрупкие покрытия, требующие пластификации. Наиболее удобно в этом случае "внутреннее" пластифицирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись эпоксидные диановые смолы ЭД-5 и Э-40 с эпоксидными числами 21,0 и 12,4 соответственно. Отверждение проводилось дифеновым ангидридом, полученным по методу А.К.Лебедева [3] . Отвердитель вводился в количестве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение ангидридных и эпоксидных групп - состав 1 [4,5] и в количестве в 0,9 раз меньшем стехиометрического - состав 2 [1] . Отверждение проводилось при 100°С - I режим, 150°С - II режим, 200°С - III режим.

Полнота отверждения эпоксидных групп определялась химическим методом [6] .

Таблица 1

Зависимость физико-механических свойств покрытий от полноты отверждения эпоксидных групп

Марка смолы	Режим отверждения	Состав покрытия	полнота отверждения, %	Твердость отн. ед.*	Влагопоглощение, %	$tg\delta \cdot 10^3$ f=800гц
ЭД-5	I	1	47,8	1.05	0,81	1,9
		2	63,4	0,92	0,61	2.0
	II	1	80.0	1.06	0.71	1,4
		2	62,0	0,93	0,57	2,2
	III	1	81,4	1,08	0,41	1,2
		2	96,3	0,94	0,16	2.0
Э-40	1	1	41.0	1.0	1.02	2,6
		2	33.0	1,2	0,70	2,1
	II	1	53.4	1.0	1.01	2,5
		2	42,6	-	0,44	2.0
	III	1	97,0	1,08	0,77	2.0
		2	94,4	-	0,40	1,9

* Твердость замерена относительно твердости стекла, принятой за 1.

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

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств покрытий после испытаний

Марка смолы	Режим отверждения	Состав покрытия.	$tg\delta \cdot 10^3$ f =800гц					Твердость, отн. ед.		
			0	камера ртр. в		термоцикл.		0	термоцикл	
				50ч	100ч	5ц	10ц		5ц	10ц
ЭД-5	1	1	1.9	2.3	4.0	1.2	1.9	1.05	0.92	0.76
		2	2.0	3.6	3.8	2.9	3.0	0.92	0.80	0.76
	П	1	1.4	2.6	2.9	2.4	2.4	1.06	0.88	0.78
		2	2.2	3.3	1.0	2.3	3.5	0.92	0.80	0.70
	Ш	1	1.2	1.0	1.7	3.5	3.7	1.08	0.98	0.72
		2	2.0	2.1	2.3	2.6	-	0.94	0.98	0.72
Э-40	1	1	2.6	1.8	3.2	3.0	2.0	1.0	0.80	0.72
		2	2.1	3.0	3.1	4.0	5.0	1.2	1.06	0.84
	П	1	2.5	3.0	-	3.7	3.5	1.0	0.86	0.80
		2	2.0	2.6	1.9	2.5	2.7			
	Ш	1	1.9	2.4	3.4	2.2	2.3	1.08	0.90	0.80

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

Таблица 3

Влияние пластифицирования на физико-механические свойства покрытий

Марка смолы	Режим отверждения	Состав покрытия	$tg\delta \cdot 10^3$ f=800гц		Твердость отн.ед.		Эластичность мм		Влагопоглощение %	
			а	б	а	б	а	б	а	б
ЭД-5	I	1	1,9	3,8	1,05	0,99	15	6	0,61	0,54
		2	2,0	4,5	0,92	0,76	15	6	0,61	0,37
	II	1	1,4	1,5	1,06	0,90	15	6	0,71	0,23
		2	2,2	2,5	0,92	0,74	15	6	0,57	0,21
	III	1	1,2	2,4	1,08	1,0	15	6	0,41	0,40
		2	2,0	2,8	0,94	0,90	15	6	0,16	0,11
Э-40	I	1	2,6	3,0	1,0	0,72	15	5	1,02	0,99
		2	2,1	5,0	1,2	0,80	15	5	0,70	0,50
	II	1	2,5	3,0	1,0	-	15	5	1,01	0,83
		2	2,0	3,1	-	-	15	5	0,44	0,41
	III	1	1,9	2,5	1,08	0,82	15	5	0,77	0,75

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

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

Эпоксидированное соевое масло [7] получено по методике [8].

Твердость покрытий исследовалась на приборе М-3, эластичность-по шкале гибкости / НИИЛК ОСТ 10086-39/, электрические свойства покрытий - на приборе ТУР-1001 / мост для измерения емкости/ и температуре Е 6-3, влагопоглощение определялось весовым методом. Данные представлены в табл. 1-3. Пластифицированные покрытия содержат 50 % пластификатора от веса смолы. В таблицах введены обозначения:

а - непластифицированное покрытие
б - пластифицированное покрытие
0 - отсутствие испытаний

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышение температуры отверждения от 100 до 200° С увеличивает полноту отверждения от 47,8 до 96,3 % для ЭД-5 и от 33,0 до 97,0 % для Э-40. С увеличением полноты отверждения улучшаются электрические характеристики покрытий, достигает максимума твердость и уменьшается влагопоглощение. Непластифицированные покрытия имеют хороший внешний вид, твердость, электрические характеристики, но плохую эластичность. Воздействие камеры тропической влажности / 50 и 100 часов/ и термоциклирования - 60°С 0,5 часа - + 120°С 0,5 часа / 5,10 циклов/ меняет физико-механические характеристики покрытий в допустимых пределах.

Введение эпоксидированного соевого масла значительно улучшило эластичность покрытий, уменьшило влагопоглощение, незначительно уменьшило твердость и тангенс угла диэлектрических потерь.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-механические характеристики смол ЭД-5 и Э-40, отвержденных дифеновым ангидридом.
2. Возрастание температуры отверждения покрытий от 100 до 200 °С увеличивает полноту отверждения от 47,8 до

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

96, 3 % для ЭД-5 и от 33,0 до 97,0 % для Э-40.

3. Повышение полноты отверждения улучшает все физико-механические характеристики покрытий.
4. Введение в покрытие эпоксидированного соевого масла улучшает эластичность, уменьшает влагопоглощение и незначительно ухудшает твердость и электрические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Дьяков. Противокоррозионные покрытия на основе эпоксидных смол. ЦИНТИМАШ, М. 18 (1968).
2. В.Г.Хозин, Н.С.Прохорова, В.А. Воскресенский. Пластические массы, № 10,24 (1968).
3. А.К.Лебедев. Авторское свидетельство СССР, № 189829, журнал "Изобретения". Промышленные образцы. Товарные знаки . № 1,15 (1967).
4. Е.М.Бляхман, Т.И.Борисова, Ц.М.Левинская. Е. "Высокомолекулярные соединения", 12 А, № 7, 1544 (1970).
5. М.Ф.Сорокин, К.А.Лялюшко, "Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ", "Химия", М. 202 (1971).
7. "Лакокрасочные покрытия", сборник под ред. Х.Ф. Четфилда, "Химия", М. 340 (1968).
8. Ralph J. Gall and Frank P. Greenspan J. Ind. Eng. Chem., 47, № 1, 147 (1955).

УРАВНЕНИЕ, ОПИСЫВАЮЩЕЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ ДИОДОВ НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

В.А.Батенков, Л.Н.Сысоева

Известно, что реальные вольтамперные характеристики (да-

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

лее ВАХ) диодов с барьером Шотки отличаются от ВАХ, описываемых теорией Шотки [I, 2] . Дополнительный учет влияния на ВАХ зазора между полупроводником и металлом и поверхностных состояний, проведенный , например, Стрихой [I], даже для прямых ветвей приводит к громоздким уравнениям и мало разработан для запорного направления. Неясна физико-химическая природа этих состояний, хотя последние используются для объяснения отклонений реальных ВАХ от теоретических.

Кроме того, отсутствуют точные измерения ВАХ диодов при малых смещениях (милливольты), так как электронные вольтметры с большим входным сопротивлением неустойчивы в работе, имеют большую чувствительность к различным видам наводок и их точность в случае измерения малых напряжений на больших сопротивлениях невысока. Однако такие весьма важны в теоретическом и практическом плане.

Особенно большие трудности представляют точные измерения ВАХ при малых смещениях для поверхностно-барьерных диодов на основе n - арсенида галлия из-за их высокого сопротивления (десятки и сотни мгом / мм^2).

Целью данной работы являлось: I) разработка методики точных измерений ВАХ диодов металл-арсенид галлия; 2) получение уравнения, описывающего экспериментальные ВАХ для n- арсенида галлия с различной концентрацией носителей.

Для исследований использовались диоды, изготовленные электроосаждением никеля на арсенид галлия по методике, описанной в [2-4]. Никель осаждался электролизом из электролита типа электролита Уоттса с добавкой 2,7 г/л винной кислоты. Поверхность арсенида галлия непосредственно перед электроосаждением никеля травилась в травителе I,8 М H_2O_2 в 22н. серной кислоте и тщательно промывалась водой.

Ориентация поверхности n - арсенида галлия: плоскость (III) - сторона А или ($\bar{I}\bar{I}\bar{I}$) - сторона В. Концентрация носителей в I см^3: $8 \cdot 10^{14}$, $2 \cdot 10^{15}$, $1{,}5 \cdot 10^{16}$, $6 \cdot 10^{17}$, $2{,}5 \cdot 10^{18}$.

В поисках метода прецизионных измерений ВАХ диодов мы отказались от прибора-измерителя напряжений. Для получения необходимого смещения на диодах был использован новый метод: источника с точно известным значением напряжений и с низким внутренним сопротивлением.

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

Наиболее точным и удобным для таких измерений оказался полярограф LP-7 с электронным самописцем EZ-7(производство ЧССР). В полярографе были отключены демпферирующий фильтр и цепь компенсации тока ячейки. Проверка с помощью Р-307 и эталонного спротивления I мгом показала, что точность напряжений выдаваемых LP-7, не хуже I% в пределах 3-4000 мв, а измерений тока на EZ-7: не хуже I% - до Iна, 3-I0% - 0,2 на.

Обычно измерялись ВАХ трех диодов около Iмм, изготовленные в одинаковых условиях на одной пластине арсенида галлия. Диаметр диодов измерялся на микроскопе МИМ-7. Условия измерения ВАХ: темнота, температура 20-22°С.

С целью лучшей оценки значений ВАХ при малых смещениях и токах для низколегированного n-арсенида галлия было изготовлено несколько диодов большой площади, диаметром 2-I0мм.

Предварительно было изучено влияние размеров диода на величину обратных токов. Было найдено, что для диодов с радиусом r от 0,I5 до 2мм и более в пределах ошибки опыта отношение $d\lg i/d\lg r$ равно 2, например, при обратных напряжениях I,3 или I0в. То есть величина плотности обратного тока не зависит заметным образом от краевых эффектив токов утечки и определяется площадью контакта никеля с n-арсенидом галлия.

Некоторые полученные ВАХ приведены на рис.I,2 в полулогарифмических координатах $\lg i - V$, причем на рис.I крупным масштабом показаны начальные участки ВАХ для диода площадью 0,I2 $см^2$, изготовленного на стороне А арсенида галлия, $n = I{,}5 \cdot I0^{I6}$ носителей в $см^3$. Для стороны В данные аналогичны, но не менее надежные, так как они смещены в область очень малых токов.

Из рис.I видно, что начальные участки ВАХ при напряжениях порядка -5 - +5 мв совпадают для прямого и обратного направления и они линейны в координатах $i - V$. При напряжениях выше 5 мв зависимость iV начинает все больше отклоняться от линейной и начиная с 70-I00 мв практически полностью переходит в экспоненциальную, линейную в полулогарифмическом масштабе. Выше I00мв у малолегированного n - арсенида галлия наклон обратной ветви ВАХ в полулогарифмических координатах значительно больше, чем для прямой ветви.

Анализ экспериментальных данных ВАХ различных диодов металл/n-арсенид галлия показывает, что зависимость тока от напряжения

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

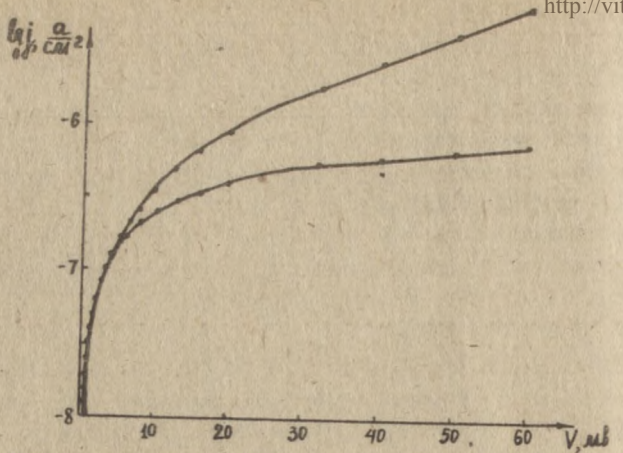


Рис.I. Начальные участки ВАХ для диода никель/ n–арсенид галлия, $n = 1{,}5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, сторона А

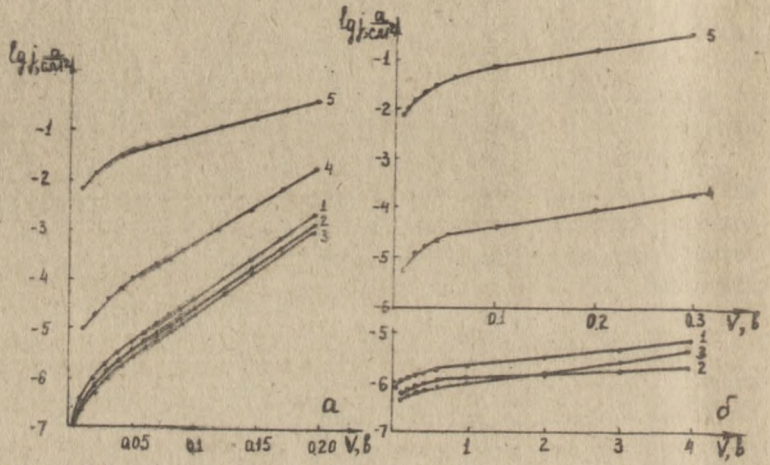


Рис.2. Зависимость прямых (а) и обратных (б) ВАХ диодов, изготовленных на стороне А, от концентрации носителей.
I – $8 \cdot 10^{14}$, 2 – $2 \cdot 10^{15}$, 3 – $1{,}5 \cdot 10^{16}$, 4 – $6 \cdot 10^{17}$,
5 – $2{,}5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$

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

в обоих направлениях хорошо описывается уравнением типа уравнения Фольмера в электрохимической кинетике:

$$i = i_0\left\{\exp\frac{\alpha FV}{RT} - \exp\left[(1-\alpha)\frac{FV}{RT}\right]\right\} = i_0 e^{\frac{\alpha FV}{RT}}\left(1 - e^{\frac{-FV}{RT}}\right),$$

где внешнее напряжение V и плотность тока i отрицательны для прямого, катодного направления (омический контакт подсоединен к минусу); i_0 – плотность тока, получающаяся экстраполяцией линейных участков кривых в координатах $\lg i - V$ до $V = 0$ (ток насыщения или, точнее, ток обмена); α – коэффициент, определяемый из наклона тафелевских участков прямой $b_{пр.}$ или обратной $b_{обр.}$ кривой: $\alpha = RT/Fb_{обр.}$ и $(1-\alpha) = RT/Fb_{пр.}$, где $b = dV/d\lg i$.

При заданной температуре в зависимости от концентрации легирующей примеси n изменяются значения i_0 и α.

Анализ зависимости i_0 от n показывает, что эта зависимость носит сложный, экстремальный характер и, по-видимому, слагается из значений общеизвестного, диффузионного, дырочного тока $i_{p,0}$ и тока, который мы называем током генерации $i_{ген.,0}$. Логарифм плотности этого тока генерации с точностью до постоянных величин линейно зависит от поверхностной концентрации легирующей примеси т.е. от $n^{2/3}$. Причем, предэкспоненциальная постоянная для стороны В на несколько порядков (больше 5) меньше, чем для стороны А.

Коэффициент α весьма мал для малолегированного n-арсенида галлия, порядка 0,01-0,03. С увеличением концентрации донорной примеси коэффициент α возрастает, приближаясь к 0,5 для $n=(3-8)\cdot 10^{18}$ носителей/см^3. При этом эффект выпрямления контакта металл/n-арсенид галлия исчезает.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И.Ляшенко, В.Г.Литовченко, И.И.Стешко, Б.И.Стриха, Л.В.Ляшенко. Электронные явления на поверхности полупроводников. "Наукова Думка", Киев, 1968.

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

2. А.П.Вяткин, Н.К.Максимова, Г.А.Катаев, В.А.Батенков. Изв. ВУЗов, физика, 1967 г., № II, 80.

3. В.А.Батенков. Кандидатская диссертация . Томск, 1969.

4. Г.А.Катаев, Л.Н.Сысоева, В.А.Батенков. Материалы III областной научной конференции ВХО им. Д.И.Менделеева. ТГУ, Томск, 1972, стр. 59.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ СОТОВЫХ СТРУКТУР ПРИ СОЗДАНИИ БАРЬЕРА ШОТКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

А.Н.Сысоева, В.А.Батенков, Г.А.Катаев

Электрохимические методы создания контактов металл–арсенид галлия находят все большее применение в планарной технологии изготовления приборов. Однако электроосаждение металла в сотовые структуры с диаметром окон 7–10 мкм представляет определенные трудности, преимущественно связанные с наличием тонкого эпитаксиального слоя арсенида галлия толщиной 1–1,5 мкм. Это предъявляет, во-первых, жесткие условия к проведению процессов нанесения защитной пленки двуокиси кремния, фотолитографии, вскрытия окон. Во-вторых , в результате термических, световых и химических воздействий при проведении выше указанных процессов возможны необратимые изменения в поверхностном слое арсенида галлия в обычных травителях типа сернокислотного с перекисью водорода из-за быстрой скорости травления и протравливания эпитаксиального слоя. Исключается также использование растворов, содержащих фтор-ионы и растворяющих защитный слой двуокиси кремния. Наконец, вследствие малых размеров окон при электроосаждении металлов могут иметь место краевые эффекты.

Целью данной работы было найти такие условия предварительной обработки поверхности арсенида галлия в окнах сотовых структур, включая структуры с эпитаксиальными пленками, чтобы обеспечить получение качественных осадков электроосаждаемого металла и хороших вольтамперных характеристик ВАХ образующихся контактов.

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

Методика

Для испытаний использовались сотовые структуры с диаметром окон 7–10 мкм, изготовленные на монокристаллических пластинках n^+-арсенида галлия без n^+ с эпитаксиальным слоем n - арсенида галлия. Ориентация поверхности (100). В окна преимущественно электроосаждался никель, для которого хорошо изучены процесс электрохимического выделения на арсенид галлия и ВАХ контактов [1-3]. Контроль за качеством осадка проводился с помощью микроскопа МИМ-7.

Прямые ветви ВАХ контактов обычно записывались на диаграммной бумаге непосредственно в координатах $V - \lg I$ на установке, описанной в [1]; пределы тока $10^{-7} - 10^{-2}$а. Обратные ветви ВАХ измерялись на обычной установке: ток $\geq$ 0,01 мка, входное сопротивление вольтметра ТЕСЛА ВМ-388 III мгом. Отдельные ВАХ, начиная с токов 10^{-10}а, получены с использованием полярографа LP-7 и потенциометра EZ-7 [4]. Условия измерений: темнота, температура 20–22°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий обработки сотовых структур проводился в следующих направлениях.

1. Удаление с поверхности окон механических загрязнений и соединений, растворимых в воде и органических растворителях: промывка в воде, этиловом спирте, составном растворителе для лака ХСЛ.

2. Очистка поверхности окон от ионов металлов в растворах комплексообразователей: трилон Б, цианистый калий, винная кислота и другие.

3. Растворение соединений с поверхности окон и совершенствование окисной пленки арсенида галлия: обработка в растворах 10 н. серной кислоты, 2 н. азотной кислоты, 30 % перекиси водорода, поляризация анодным током в растворе для электроосаждения никеля [3].

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

Таблица

Влияние предварительной обработки окон на параметры ВАХ контактов никель/n-арсенид галлия

№ опыта	Предварительная обработка	Параметры ВАХ		
		β	$U_{пр}$, в	$U_{обр}$, в
	I. Монокристаллическая пластинка, $n=4,10^{16}$ см$^{-3}$			
1.	Промывка в этиловом спирте	1.78–2.0	0.42–0.52	
2.	Выдержка в 0.1н растворе трилона Б, 10 мин.	1.35	0.57–0.62	11–13
3.	Выдержка в 2н HNO_3: 1мин. → вода	1.18–1.35	0.38–0.40	9–13
4.	–"– 3мин. → вода	1.18–1.25	0.47–0.57	11–14
5.	Выдержка в 30% H_2O_2: 1мин. → вода	1.10–1.22	0.35–0.38	10–11
6.	–"– 2мин. → вода	1.18–1.50	0.37–0.44	6–8
7.	–"– 10мин. → вода	1.17	0.46–0.58	10–12
8.	–"– 1мин. → сушка	1.47–2.18	0.35–0.38	10–11
9.	Анодная обработка, i_a=2ма/см^2	1.14–1.18	0.39–0.40	
10.	1М NaOH+0,7М H_2O_2 → вода → H_2SO_4 (1:1) → вода	1.10–1.36	0.34–0.38	6–10
11.	1М HCl +0.3М $NaNO_3$; 2.5мин. → вода	1.35	0.35–0.43	
12.	–"– 3мин. → вода	1.10–1.35	0.33–0.55	16
13.	–"– 5мин. → вода	1.10–1.30	0.27–0.38	
	II. Пластинка с эпитаксиальным слоем, $n=7.10^{16}$ см$^{-3}$			
14.	Промывка в этиловом спирте	не линейна		
15.	Выдержка в 30% H_2O_2 10мин. → вода	1.15–1.22	0.39–0.41	10–16
16.	1М HCl +0.3М $NaNO_3$ 1мин. → вода	1,18	0.32	5–6
	III. Пластинка с эпитаксиальным слоем, $n=5.10^{17}$ см$^{-3}$			
17.	Промывка тепловой водой 7 мин.	1.18–1.69	0.47–0.52	7–8
18.	Выдержка в 10н H_2SO_4 3мин. → вода	1.18–1.52	0.30–0.32	10–11
19.	Выдержка в 30% H_2O_2 10мин. → вода	1.18–1.23	0.41–0.51	7–13
20.	1М HCl +0.3М $NaNO_3$; 1мин. → вода	1.20	0.50	10–12

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

4. Травление окон с малой скоростью в травителях: I) I М лимонной кислоты + 0,3М нитрата натрия; 2) I MNaOH+0,7M H_2O_2. Во втором травителе возможно также растворение окислов кремния оставшихся на поверхности окон.

Было найдено, что электроосаждение металла в окна возможно, если при вскрытии окон полностью удалена пленка двуокиси кремния. На качество осадков никеля перечисленные выше обработки не оказывают существенного влияния, но они заметно изменяют параметры ВАХ контактов.

В таблице приведены некоторые виды из использованных обработок и параметры ВАХ контактов. Стрелка в таблице означает последующую промывку водой или иные обработки. Параметры ВАХ: $\beta=(dV/d\lg I):(2,3\kappa T/q)$ – коэффициент, характеризующий наклон прямых ветвей: $V_{пр.}$ – прямое напряжение для тока 0,I мка (плотность тока 0,00I а/мм^2). Параметры ВАХ приведены для трех одинаково полученных контактов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обезжиривание поверхности окон в этиловом спирте и промывка в теплой воде не достаточны для получения барьеров Шотки с удовлетворительными ВАХ. Мало эффективна и обработка в IO н. серной кислоте. Выдержка пластин с окнами перед электроосаждением в 2 н. азотной кислоте и 30 % перекиси водорода позволяет улучшить параметры ВАХ барьеров. Угол наклона прямой ветви ВАХ уменьшается. Аналогичные результаты наблюдаются, если поверхность окон слегка подтравливать в растворе щелочи с перекисью водорода.

Таким образом, наиболее эффективным является подтравливание окон в указанных выше средах, а также обработка в 2 н. азотной кислоте или выдержка в 30 % перекиси водорода. Наиболее удобным следует признать последний вариант, так как при этом растворение арсенида галлия практически не идет.

ЛИТЕРАТУРА

I. В.А.Батенков. Кандидатская диссертация. Томск, I969.

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

2. А.И.Бяткин, Н.К.Максимова, Г.А.Катаев, В.А.Батенков. Изв. ВУЗов, физика, 1967 г., № II, 86.

3. Г.А.Катаев, Л.Н.Снсоева, В.А.Батенков. Материалы III областной научной конференции ВХО им. Д.И.Менделеева. ТГУ. Томск, 1972, стр. 59.

4. В.А.Батенков, Л.Н.Снсоева. Настоящий сборник, стр.175.

О РОЛИ π - КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО ПИКРИЛА С НУКЛЕОФИЛ-ИОНАМИ

Г.А.Рыжова, Л.С.Маркова, Б.Ф.Минаев

Согласно данным последних лет химия нитроароматических соединений включает процесс передачи электрона, приводящий к промежуточному образованию анион-радикалов в реакциях нуклеофильного замещения [1]. Японскими учеными [2] разработана теория реакционной способности нуклеофильного замещения, основанная на представлении о переносе электрона от нуклеофила к ароматической молкуле на стадии, предшествующей образованию σ - комплекса.

Однако, можно постулировать и другую схему реакции нуклеофильного замещения. Процесс нуклеофильного замещения в нитросоединениях ароматического ряда может быть представлен как процесс, в котором на первой стадии образуется локальный π - комплекс по нитрогруппе с нуклеофил-ионом (КПЗ). Образование такого комплекса может приводить к появлению триплетных переносо-зарядных (ПЗ) состояний, лежащих близко к основному синглетному. И в зависимости от разницы энергии между триплетными ПЗ-состояниями и основным синглетным образовавшийся КПЗ может перейти в бирадикальное состояние в результате возбуждения образовавшегося КПЗ или в результате безызлучательной дезактивации. Затем этот промежуточный КПЗ, обладающий бирадикальными

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

свойствами, может реагировать еще с одной молекулой нуклеофил-иона с образованием продуктов реакции или же бирадикал может распадаться на ион-радикалы.

Образование бирадикалов из КПЗ отмечено при изучении взаимодействия ароматических оксониевых солей с нуклеофильными реагентами [3] и других молекулярных комплексов [4].

Следовательно, реакции нуклеофильного замещения в нитроароматическом ряду можно описать двумя альтернативными путями. Чтобы оценить, какой из этих схем отдать предпочтение, мы предприняли подробный анализ электронной структуры и акцептирующей способности хлористого пикрила в исходном состоянии, поляризации приближающимся анион-нуклеофилом, кроме того был рассчитан методом ППКВ. Комплекс хлористого пикрила с алкоксиноном в триплетном состоянии.

В связи с обсуждаемым вопросом, на наш взгляд, заслуживают внимания и требуют специального рассмотрения следующие аспекты:

I. Какой реакционный центр в молекуле нитроароматического соединения будет подвергаться атаке нуклеофил-ионом в первую очередь.

2. Каким образом координация такого реагента по выбранному центру будет влиять на электронную структуру и преобразовывать реакционный центр в субстрате, при котором идет замещение.

3. Способствует ли образование локального π - комплекса по нитрогруппе с нуклеофил-ионом (КПЗ) появлению триплетных ПЗ-состояний, обусловливающих появление сигналов в ЭПР в этой "сверхмолекуле".

Если принять схему I, то изменение потенциальной энергии при реакции нуклеофильного замещения представляется кривой, изображенной на рис. I. Энергия активации определяется уровнем переходного состояния, который на диаграмме находится несколько ниже точки пересечения кривых отталкивания и притяжения.

Предполагается [5,6], что $E_{акт} = \lambda E$ возб., где E возб. выражается как $E_{возб.} = \chi^- + J_1 - As^- + S^-$, где χ^- -энергия локализации в анионе, J_1 -потенциал ионизации реагента, As^- - сродство к электрону субстрата, S^- - затрата энергии на изме-

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

нение гибридизации атакуемого атома углерода в ароматическом кольце из состояния sp^2 в состояние sp^3. Энергия локализации Уэйланда $\mathcal{L}_r^n$ [7] связана с величиной $\mathcal{L}_r^-$ соотношением $\mathcal{L}_r = \mathcal{L}_r^- + n\beta$, где n - коэффициент при β в выражениях для энергии низшей свободной МО. Очевидно, если имеем дело с одним и тем же субстратом и реагентом, то при сравнении поведения различных реакционных центров в молекуле члены $\mathcal{L}_r$, As^- и S^- должны быть постоянными. Тогда энергия возбуждения и $E_{акт.}$ будут пропорциональны $\mathcal{L}^-$.

Рис. 1. Кривая потенциальной энергии реакции нуклеофильного замещения

Теперь перейдем к анализу электронной структуры исходных молекул в основном состоянии. Учитывая избирательное отношение различных нуклеофил-ионов к реакционным центрам субстрата, естественно предположить, что первичным актом взаимодействия хлористого пикрила должна быть координация иона к атому азота нитрогруппы, так как именно на этом атоме сосредоточен наибольший положительный заряд в молекуле. Результаты расчета по методу [8] индивидуальной молекулы хлористого пикрила в стационарном состоянии приведены на рис. 2 статьи (см. этот же сборник стр. 197). Судя по коэффициентам на низшей акцептирующей орбите изолированной молекулы первоначальной атаке подлежит нитрогруппа, расположенная в плоскости бензольного кольца. К тому же, такая геометрия групп облегчает локальный подход отрицательно заряженного нуклеофила к положительной "дырке" молекулы-атому азота (π - заряд +0,830 ед. по сравнению с +0,023 ед. на атоме углерода в центре валентного превращения).

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

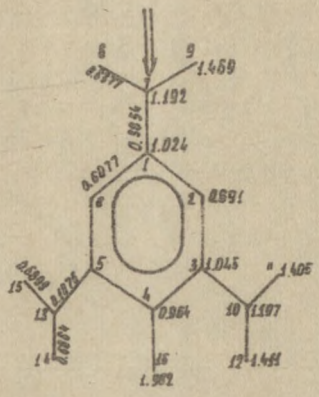


Рис.2. Поляризованная молекула никрипхлорида. Атака $\bar{Y}$ в положение 7 (N)

Рис.3. Кривые потенциальной энергии

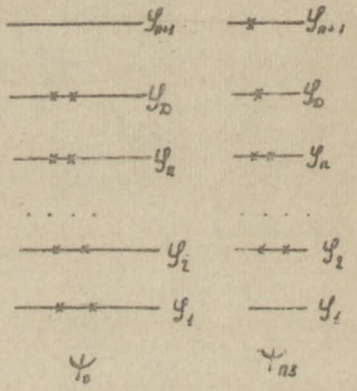


Рис. 4. Условная энергетическая диаграмма МО и конфигурации состояний

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

Допустим, что некоторая модельная частица с Ван -дер Ваальсовым радиусом ~ 2 Å и с зарядом - 0,3 ед., сосредоточенным в центре частицы, атакуем атом азота (рис. 2). Пусть такой нуклеофил подходит к месту атаки сверху перпендикулярно к плоскости молекулы хлористого пикрила на кратчайшее расстояние, которое можно аппроксимировать как сумму Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3,5 A°). Изменение кулоновского интеграла атома $\delta_{\lambda\eta}$ вследствие приближения аниона (μ) всегда положительно ($\delta_\lambda > 0$)

$$\delta_{\lambda\eta} = - \frac{g\mu}{RM^2}$$

Поправки к λ_η за счет такого поляризующего действия реагента рассчитаны для всех атомов в молекуле хлористого пикрила ($\delta\beta_{\eta s} = 0$). Параметры отсамосогласованы ω - техникой [9] в модификации Эттингера [10] .

Таблица I

Энергетические характеристики для построения потенциальных кривых реакции нуклеофильного замещения

Характеристика	Для хлористого пикрила (изолированная молекула)	Для комплекса хлористого пикрила с нуклеофил-ионом (координация по азоту)	Для комплекса хлористого пикрила (координация по C_4)
$E^{\pi}_{общ}(\beta)$	46,676	42,497	42,077
$E^{\pi}_{\sigma\text{-комп}}(\beta)$	41,477	37,956	37,795
$L^{M}_{4}(-\beta)$	5,199	4,541	4,282
$E_{НСО}(\beta)$	0,3715	A_1^+ -0,6184 C_1 -0,7165	-0,6206
$L^{-}_{4}(-\beta)$	5,571	5,159 5,257	4,903

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

Такая координация нуклеофила к субстрату вызывает следующие изменения в электронной структуре хлористого пикрила (рис.2). Общая π - энергия молекулы возрастает (табл.I). Наблюдается внутримолекулярное перемещение электронного облака в кольце с атомов кислорода нитрогрупп в основном на азот. В результате повышается $+\pi$ - заряд на углеродах в четных положениях кольца. Повышается низший акцептирующий уровень ($E_{НСО} = -0,618$). и становится почти чисто нитрогрупповым. Акцептирующая активность этого уровня сосредоточена на орто-группах. Атакуемая NO_2- группа включается из этой и из следующей за ней МО с $E = -0,6197\beta$.
На основании расчетных данных только координация отрицательного нуклеофила к азоту нитрогруппы (но не к углеродам в положениях 4 и 2,6) приводит к растяжению связи $C-Cl$. Связь $C-Cl$ в субстрате в результате комплексообразования (КПЗ) становится более полярной. Это наводит на мысль, что последующая координация нуклеофил-иона по двум орто NO_2 - группам может приводить к дальнейшим углублениям таких изменений, вплоть до самогетеролиза связи. Наблюдается увеличение акцептирующей активности орбитали C ($E=\mathcal{L}-0,7185\beta$). Энергия, необходимая для локализации заряда на этой орбитали, и энергия активации валентного превращения будет пропорциональна величине $\mathcal{L}_N^-$. Для исходной и координированной молекулы хлористого пикрила эта величина $\mathcal{L}_N^-$ соответственно равна 5,571 и 5,257.

Далее попробуем сравнить два пути реакции нуклеофильного замещения. Путь, когда нуклеофильное замещение протекает через промежуточный локальный π - комплекс по нитрогруппе (КПЗ), и путь, когда нуклеофильное замещение протекает через π - комплекс. Для сравнения сопоставим потенциальные кривые для этих двух направлений. В табл. I приведены энергетические характеристики исходных и всех промежуточных образований, необходимые для построения кривых потенциальной энергии для реакции хлористого пикрила с нуклеофил-ионами. Изменение потенциальной энергии системы в ходе нуклеофильного замещения (рис.3)

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

представляется параллельными кривыми. Анализ этих кривых позволяет сделать заключение о том, что путь нуклеофильного замещения через промежуточный локальный π - комплекс (КПЗ) является более предпочтительным по сравнению с направлением реакции через π - комплекс.

Далее следует проанализировать, способствует ли образование локального комплекса по нитрогруппе (КПЗ) появлению триплетных ПЗ-состояний. Для выяснения этого вопроса были проведены расчеты триплетных состояний локального π - комплекса (КПЗ) хлористого пикрила с алкоксиноном состава I:I, I:2 и I:3 по методу ППП КВ. Этот расчет показал, что в этих комплексах имеются соответственно одно, два и три триплетных состояния ПЗ с энергией ниже, чем энергия основного состояния. Орбитальные конфигурации этих триплетов соответствуют конфигурациям синглетных состояний, переходы в которые определяют характерную окраску этих комплексов. Остальные триплеты ПЗ типа имеют ту же энергию, что и соответствующие синглеты, переходы в которые мало интенсивны. Поскольку триплетные состояния рассчитанных комплексов наиболее устойчивы, то КПЗ нитросоединения с нуклеофил-ионом должен проявлять парамагнитные свойства. Если исходные компоненты-донор и акцептор-находятся в синглетных состояниях, то по правилу сохранения спина, образующийся КПЗ также имеет синглетное основное электронное состояние. Однако в КПЗ может произойти безызлучательный переход на триплетный уровень или переход, сопровождающийся излучением, и это состояние для комплекса будет наиболее устойчивым. Рассмотрим появление триплетных состояний на примере комплекса хлористого пикрила с алкоксиионом состава I:I. Донор аппроксимируется одной орбиталью χ_2, потенциал ионизации алкоксииона является достаточно низким. Волновую функцию основного синглетного состояния, полученную на основе ППП-расчета всего комплекса как "сверхмолекулы", можно записать в виде:

$$\Psi_0 = 1/\sqrt{[2(n+1)]}\cdot \det|\varphi_1\alpha\varphi\beta\ldots\varphi_n\alpha\varphi_n\beta\varphi_D\alpha\varphi_D\beta| \qquad (1),$$

где $2n$ - число, π - электронов нитроароматического акцептора.

Молекулярные орбитали $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_n$ очень похожи на орбитали незакомплексованной молекулы акцептора. Они несколько

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

возмущены по энергиям в сравнении с индивидуальной молекулой нитросоединения, однако вклады от χ_D орбитали для них пренебрежимо малы. Орбиталь ψ_D почти полностью локализована на доноре, однако она имеет значительные вклады от нитрогруппы, которая связана с донором. При рассмотрении конфигураций ПЗ-типа необходимо учесть орбиталь ψ_{n+1} – низшую свободную МО акцептора. Эта орбиталь сильно локализована на нитрогруппе и она определяет акцепторные свойства нитросоединения. В комплексе данная орбиталь имеет большой вклад от χ_D АО. Орбитали ψ_n, ψ_D и ψ_{n+1} имеют вид:

$$\psi_n = 0{,}71\,(\chi_o - \chi_{o'}) \quad , \qquad (2)$$

$$\psi_D = 0{,}22\,(\chi_o - \chi_{o'}) - 0{,}3\,\chi_N - 0{,}9\,\chi_D \quad , \qquad (3)$$

$$\psi_{N+5} = 0{,}49\,(\chi_o - \chi_{o'}) - 0{,}6\,\chi_N + 0{,}4\,\chi_N \qquad (4),$$

где $\chi_o, \chi_{o'}, \chi_N$ – АО нитрогруппы.
Синглетное и триплетное состояния ПЗ типа запишется так:

$$^{3,1}\psi = 1/\sqrt{2[2(n+1)]}\cdot\{\det|\psi_1\alpha\psi_1\beta\ldots\psi_n\alpha\,\psi_n\beta\,\psi_D\alpha\,\psi_{n+1}\beta| \pm$$

$$\pm \det|\psi_1\alpha\psi_1\beta\ldots\psi_n\beta\,\psi_D\beta\,\psi_{n+1}\alpha|\} \qquad (5),$$

где знак "+" относится к триплетному состоянию, а знак "–" к синглетному – $^1\psi_{n3}$. Энергия этих состояний по отношению к основному состоянию $^1\psi_o$ определяется по формуле:

$$E(^1\psi_{n3}) - E(^1\psi_o) = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_D - J_{n+1} + 2K_{n+1,D}\,, \qquad (6)$$

$$E(^3\psi_{n3}) - E(^1\psi_o) = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_D - J_{n+1,D} \qquad (7)$$

Здесь ε_{n+1} – энергия орбитали ψ_{n+1}, $\psi_{n+1,D}$ и $K_{n+1,D}$ – соответственно кулоновский и обменный интегралы по МО.

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

В приближении ПНП они равны:

$$J_{n+1,D} = \sum_{\mu,\nu} C^2_{\mu,n+1}\, C^2_{\nu,D}\, \gamma_{\mu\nu} \qquad (8)$$

$$K_{n+1} = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu,n+1}\, C_{\mu,D}\, C_{\nu,n+1}\, C_{\nu,D}\, \gamma_{\mu,\nu} \qquad (9)$$

где $\gamma_{\mu,\nu}$ - кулоновские интегралы двухэлектронного отталкивания по АО, $C_{\mu i}$ - коэффициенты ЛКАО разложения

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i}\, \chi_{\mu}.$$

Подставляя в уравнение (9) значения коэффициентов из (3,4), получим:

$$K_{n+1,D} = 0{,}023(\gamma_{oo} + \gamma_{oo'}) + 0{,}078\,\gamma_{NO} - 0{,}55\,\gamma_{oD} +$$

$$+ 0{,}0032\,\gamma_{NN} + 0{,}13(\gamma_{DD} - \gamma_{N\cdot D}).$$

При любой разумной параметризации интегралов обменный интеграл $K_{n+1,D}$ имеет большую величину (1,5-2 эв). Расчет синглетных состояний дает хорошее совпадение с энергиями переходов ПЗ типа, которые лежат в видимой области спектра. Для них имеем:

$$E(^1\Psi_{пз}) - E(^1\Psi_o) \simeq 2 - 3\ ev.$$

Эта величина определяется по уравнению (6) и отличается от (7) на $2K_{n+1,D}$. Отсюда следует, что величина, определяемая по уравнению (7), меньше нуля, т.е. энергия триплетного состояния с переносом заряда меньше, чем энергия основного сиглетного состояния комплекса: $E(^3\Psi_{пз}) < E(^1\Psi_o)$.

Таким образом, причиной появления сигнала в ЭПР может являться образование локального π - комплекса по нитрогруппе (КПЗ) при взаимодействии хлористого пикрила нуклеофил-ионом. Образование такого КПЗ приводит к большому обменному интегралу для ПЗ конфигураций. В молекуле акцептора низшее триплетное состояние $^3\Psi_A$ локализовано на нитрогруппе. Оно связано с переходом $\gamma_n \rightarrow \gamma_{n+1}$. Переход $^3\Psi_{пз} \rightarrow {}^3\Psi_A$

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

является интенсивным (поляризован вдоль оси OO). Момент переходов $^3\Psi_{n3} \rightarrow {}^3\Psi_A$ равен $q^T(\varphi_n - \varphi_0) = \sum_\mu C_{\mu,n} C_{\mu 0} \gamma_\mu$, где γ_μ - координата атома μ по оси OO'. Если возмем $\gamma_0 = -\gamma_{0'} = 1{,}074$ Å, то получим q =0,33 e A. Видимо этот переход и будет определять характерную полосу поглощения парамагнитного КПЗ.

Следовательно, проведенное нами квантово-механическое исследование электронной структуры, анализ энергетических уравнений в основном синглетном и триплетном состояниях и изменения потенциальной энергии по координате реакции позволяют нам высказать мнение о том, что нуклеофильное замещение в нитросоединениях при взаимодействии с нуклеофил-ионами идет через стадию образования локального π - комплекса по нитрогруппе (КПЗ), который за тем может переходить в парамагнитное состояние. Отсюда следует, что КПЗ синглетного и триплетного характера являются последовательными стадиями в реакции нуклеофильного замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.М.Шейн. Докторская диссертация Новосибирск, 1970.
2. S. Nagakura, J. Tanaka, J. Chem. Phys., 22, 563 (1954);
3. О.А.Птицина, М.Е.Гурский, Г.Д.Майорова О.А.Реутов. Изв. АН СССР, сер. хим. 1971 2618.
4. Сергеев , Леенсон, Усп. хим., т XII вып. 9. 1566 (1972).
5. M. Szwarc, J.H. Binks. J. Phys. Chem., 61,40 (1957).
6. S Nagakura, Tetrahedron., 19, Suppl 2, 361 (1963).
7. g.w. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 64,418 (1965).
8. Ю. Кругляк, ШЭХ, 6. 418 (1965).
9. g.w. Wheland, D.E. Mann, J. Chem. Phys., 17, 264 (1949).
10. R. Ettinger, Tetrahedron., 20, 1579 (1964).

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

О РОЛИ π - КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО ПИКРИЛА С АМИНАМИ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Л.С.Маркова, Г.Л.Рыжова, А.Ф.Терпугова

Для реакции нуклеофильного ароматического замещения известно, что ступенью, определяющей скорость, является бимолекулярная реакция, в которой один нуклеофильный реагент замещается другим

$$Y + R-X \longrightarrow Y...R...X$$

Если Y - ароматический амин, а R - радикал, активированный присутствием акцепторных заместителей NO_2- группами (тринитрохлорбензол), тогда реакция между такими реагентами осложняется автокатализом [1] . Предварительный анализ электронной структуры исходных молекул реагентов дает основание полагать, что возможность автокатализа ароматическими аминами обеспечивается особенностями, присущими взаимодействию координационного типа (ВКТ) нуклеофил-субстрат. В такого типа взаимодействии (ВКТ) непосредственно участвуют наименее фиксированные в молекуле π -электроны амина и вакантные молекулярные π -орбитали нитросоединения с большим нитрогрупповым вкладом. Поэтому энергия активации реакции π - комплексообразования обычно невелика, что способствует их быстрому протеканию. В то же время подобная координация может оказать существенное влияние на реакционную способность компонентов, а главное, преобразовать реакционный центр валентного превращения в субстрате.

В молекуле пикрилхлорида электрофильным центром может также являться атом углерода, связанный с хлором. Координация $N \rightarrow C$ должна осуществляться за счет неподеленной пары элек-

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

тронов атома азота аминогруппы и атомной орбитали углерода, включенной в первую вакантную молекулярную орбиталь нитросоединения. Однако такое взаимодействие более энергоемко (необходимо компенсировать энергию сопряжения пары электронов азота с бензольным кольцом, энергию сближения нуклеофила с центром координации и т.д.). Поэтому разумно предположить, что координация π - типа должна явиться первой стадией взаимодействия нуклеофил-субстрата. Можно постулировать следующую схему реакции нуклеофильного ароматического замещения:

$$АХ + ДУ \xrightarrow{\text{быстро}} АХ...Ду \text{ (промежуточный комплекс, ПК)},$$

$$АХ....ДУ + ДУ \xrightarrow{\text{медленно}} АХ...(ДУ)_2 \text{ (активированный комплекс, АК или переходное состояние, ПС)}.$$

$$АХ...(ДУ)_2 \xrightarrow{\text{медленно}} АД + ХУ + ДУ$$

Для выбранного нами случая (пикрилхлорид-амин ароматического ряда) промежуточный π - комплекс имеет простой стехиометрический состав I:I, большую константу скорости и малую константу равновесия. Координационное число субстрата при переходе от промежуточного комплекса к активированному (АК), характеризующему переходное состояние, должно увеличиться от единицы до двух. И только активированный комплекс, но не промежуточный превращается в целевой продукт реакции. Задачей исследования являлось выяснение промежуточного π - комплекса в реакциях нуклеофильного замещения.

МЕТОД РАСЧЕТА

Необходимо рассчитать энергии и волновые функции свободных реагентов и реагентов в координированном состоянии, и из сравнения исходного и координированного состояний сделать заключение об электронной перестройке электрофила в результате π - π - комплексообразования. Нами сделаны некоторые допущения, которые позволили упростить рассматриваемую задачу.

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

Как показано в последнее время рядом исследователей [2, 3], многие свойства основного состояния π - комплексов хорошо могут быть объяснены с позиций модели электростатического взаимодействия, если учесть поляризующее действие $\pi + \sigma$ - зарядов одного компонента на легкополяризуемые связи другого. Применимость такой модели к исследуемым нами объектам, содержащим большие локальные диполи, подтверждено работой [4]. Перераспределение электронного облака, вызываемого заселением вакантной π - орбитали пикрилхлорида, незначительно, так как перенос заряда анилин-нитросоединение в основном состоянии мал. Так, что схема расчета может быть и такой:

1) расчет электронной структуры изолированных молекул анилина и пикрилхлорида, 2) расчет не целой системы нитросоединение-амин, а лишь одной компоненты в комплексе, именно молекулы электрофила (пикрилхлорида), поляризованной присутствием нуклеофила, 3) качественная оценка дополнительных изменений в электронной плотности пикрилхлорида (в состоянии промежуточного комплекса) обусловленных обменным взаимодействием.

Расчет π - электронной структуры компонентов выполнен нами в том же приближении и с той же параметризацией, что в работе [5]; σ - заряды на атомах анилина определены по методу индуктивных параметров Дель Ре [6]. Значения невозмущенных кулоновских и резонансных интегралов связей и индуктивных параметров связей взяты из работ [7]. По аналогии с геометрией комплексов анилин-тринитробензол [8,9] принято, что плоскости бензольных колец в комплексе параллельны и сдвинуты на 1 Å так, что NO_2 и NH_2 группы находятся одна над другой. Все внутримолекулярные расстояния считались соответствующими нормальным радиусам связей: исходя из такой модели рассчитаны межмолекулярные расстояния в комплексе при межплоскостном расстоянии, равном 3 Å. При этом учтено неплоское строение молекулы анилина [10] и пикрилхлорида (угол поворота орто-NO_2 $\Theta \sim 90^0$). Изменение кулоновских интегралов атомов в молекуле пикрилхлорида за счет поляризующего действия электрического поля, создаваемого суммарным ($\sigma + \pi$) зарядом атомов в анилине, рассчитано по формуле

$$-\Delta\alpha_r = -\sum_t \frac{q_t(\sigma+\pi)}{R_{r-t}}; \qquad \Delta\beta_{rs} = 0$$

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

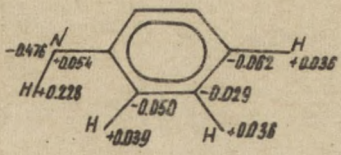


Рис. 1. Распределение суммарных ($\sigma + \pi$)- зарядов в анилине

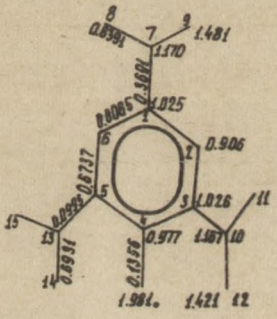


Рис. 2. Электронная структура (q_r и p_{r-s}) исходной молекулы пикрилхлорида

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

Измененные параметры α_r отсамосогласованы ω - методом Виланда-Манна [II] в модификации Эттингера [I2], при этом ω = I,4 [I3] и ω = 0,93 [I4]. Результаты самосогласованного решения электронной структуры анилина и хлористого пикрила в стационарном состоянии и в промежуточном комплексе приведены на диаграммах (рис. I-4).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с величинами самополяризуемости атомов более всего на внешнее воздействие реагируют атомы углерода бензольного кольца в четных положениях: π - электронная плотность на этих атомах увеличивается за счет соседних. Несколько растет π - электронная плотность и на атоме углерода, связанном с хлором, однако, сохраняя положительный π - заряд, он может и в комплексе функционировать как центр пониженной электронной плотности и остается центром, благоприятным для атаки нуклеофильным реагентом. Хотя, если принять во внимание природу нуклеофила, вероятно, легкость атаки молекулой слабого основания, каким является анилин, скорее всего определяется локализуемостью электронов в данном положении, чем зарядом [I5,I6].

В нитрогруппах электронная плотность перемещается с отрицательно заряженных атомов кислорода на положительно заряженный азот, причем эти изменения больше для NO_2- групп, находящихся в орто-положении к атому хлора. Геометрия молекулы такова, что эти группы повернуты к плоскости кольца под углом 80-90° [I7].

Ван-дер-Ваальсов радиус нитрогруппы в направлении, перпендикулярном плоскости кольца, равен 2,5 Å и значительно превышает Ван-дер-Ваальсов радиус атома хлора (I,8 Å).

Таким образом, атом хлора в молекуле пикрилхлорида оказывается защищенным от непосредственного влияния молекулы донора, располагающейся в плоскости, параллельной плоскости бензольного кольца акцептора [I7]. Поэтому атом хлора оказывается мало затронут возмущением (π_{cl} = 0,0I3).

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

Для осуществления эффектного катализа за счет взаимодействия координационного типа необходимо, чтобы промежуточный комплекс либо способствовал ослаблению связи в молекуле нитросоединения, либо облегчал образование новой связи. Критерием прочности связи с точки зрения метода МО является ее порядок. При РКТ пикрилхлорид-анилин порядок связи (P_{c-cl}) снижается с 0,1356 для исходной молекулы до 0,1344 в промежуточном комплексе. Такое изменение незначительно. Более важным в этом случае является то, что в π - комплексе происходит изменение акцептирующей способности пикрилхлорида: значительно снижается энергия низшей вакантной орбитали, способствующей образованию новой связи.

Молекула акцептора	$\varepsilon_{НСО}$	Σc_r^2 (НСО) на кольце	Σ (НСО) на NO_2-группах
Хлористый пикрил	$-0,371\beta$	0,420	0,576
Хлористый пикрил в промежуточном π - комплексе	$-0,247\beta$	0,374	0,622

Следовательно, в промежуточном комплексе существенно возрастает электрофильная сила акцептора и все последующие процессы, связанные с зарождением новой связи в активированном комплексе, потребуют меньшей энергии, поэтому, соответственно, снизится энергия активации валентного превращения. Представления же о лимитирующем характере стадии образования новой связи, но не разрыва старой, подтверждаются исследованиями кинетики пикрилхлорида с анилином [18].

Электрофил в ПК взаимодействует далее со второй молекулой анилина, давая АК(ПС). К сожалению, структура переходного состояния пока не ясна и описание строения переходного состояния является умозрительным по своему характеру.

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

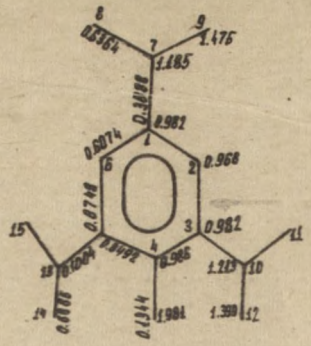


Рис. 3. Электронная структура (q_r и P_{r-s}) пикрилхлорида в комплексе с анилином (К)

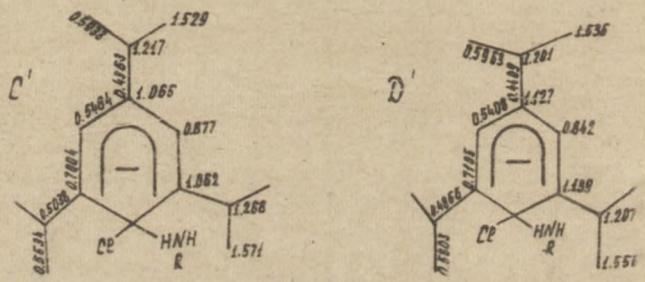


Рис.4Электронная структура (q_r и P_{r-s})пикрилхлорида в σ-комплексах С' и Д'(см.схему 5).

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

Структуру ПС в реакциях нуклеофильного ароматического замещения рассматривают традиционно [19] как структуру, близкую к σ - комплексу "классическая модель" Виланда [18] (структура $Д_I$ на рис. 5). Однако, можно АК моделировать состоянием [18,20,21], в котором имеет место сверхсопряжение между π - электронной системой и " псевдоатомом" (вытесняемый заместитель + нуклеофил) в атакуемом положении (структура Д на рис. 5). Можно предполагать поэтому несколько альтернативных схем, описывающих нуклеофильное замещение в галоиднитросоединениях ароматического ряда, как это представлено на рис 5.

Нами был проведен квантово-химический расчет электронного строения акцептора в этих альтернативных состояниях ($Д, Д_I$, В, С и $С_I$) и сделан выбор модели, описывающей автокаталитическое нуклеофильное замещение.

Расчет энергии состояния $Д_I$ позволяет получить приближенное значение теплоты образования АК ΔH, если пренебречь изменением σ - связей в системе. Соответствующий индекс реакционной способности центра-энергии атомной локализации рассчитывается следующим образом:

$$L_4^{\pi} = E^{\pi}_{\sigma\text{-комплекса}} - E^{\pi}_{\text{исходная молекула}} \qquad [15, 19].$$

По результатам расчета π - комплекса (с учетом компланарности орто NO_2 - групп с бензольным кольцом в АК [25], $\beta_{c-H} = 1{,}2\,\beta_0$).
Это составляет

для перехода в $С_I$ через В-5,164
для перехода в $Д_I$ -5,199,

Отсюда следует заключить, что образование промежуточного π - комплекса действительно снижает энергию перехода в АК, т.е. в данной реакции нуклеофильного замещения переход в σ - структуру менее выгоден.

Для структур Д и С рассчитан индекс сверхделокализуемости S_r [22], связанный происхождением с энергией сверхсопряжения [23]. Индекс определяется безразмерным энергетическим параметром Хюккеля x_j и атомными коэффициентами

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

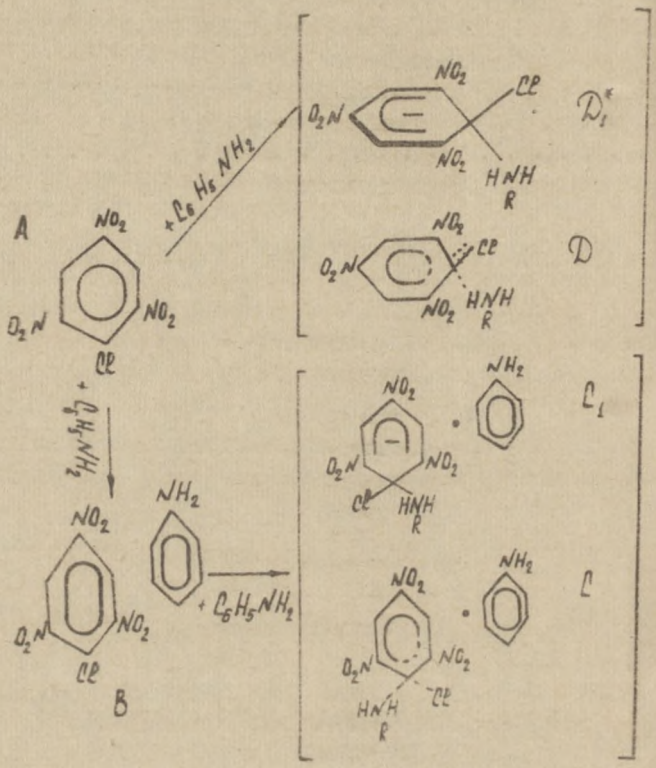


Рис. 5. Схема альтернативных механизмов взаимодействия ароматического галоиднитросоединения с ароматическими аминами, где $R = C_6H_5^-$

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

($C_{r\,r}$) на всех занятых и низшей свободной ("граничной") орбиталталях:

$$S_r = 2 \sum_{j=1}^{m} \frac{c^2_{rj}}{\nu_j}$$

По расчасчетам коэффициентов при атомных волновых функциях для НСО пипикрилхлорида величина C_r^2 больше в исходной, чем координированванной с анилином молекуле хлористого пикрила (0,147 и0,136). Однако ко, значения S_r , учитывающие все занятые МО, соотносятся такак: S_4 в структуре С-1,786, а S_4 в структуре Д-1,487.

Таким образом, выигрыш в энергии за счет делокализации связующующих π - электронов будет больше в АК, в котором координациционное число субстрата равно двум. Можно также отметить, что индиндекс свободной валентности F_4 [22], характеризующий "остататочную" склонность π - центра к образованию слабой связи с ататакующим нуклеофилом, больше для хлористого пикрила в комплелексе В (рис. 5), чем в исходном состоянии (0,299 и 0,281).

Таким образом, группа признаков ($g_4, P_{c-cl}, \varepsilon_{HCO}, L_4^N, S_4, F_4$) свидетеетельствует о том, что образование π - комплекса субстрат-нуклеоеофил на промежуточной стадии в реакции нуклеофильного замещениния эффективно воздействует на реакционную способность молекулы лы нитросоединения в целом и локального центра реакции углероднодного атома, при котором происходит процесс замещения. Поэтому ду для взаимодействия ароматического галоиднитросоединения с аромаоматическими аминами следует признать вероятным механизм, предусмусматривающий образование промежуточного π - комплекса между ру реагентами с последующими переходами в активированный комплекс (с (рис. 5, структура С). Такой автокаталитический механизм будет ст справедлив в тех растворителях, в которых может идти ВКТ между су субстратом и нуклеофилом. Если же растворитель обладает более се сильными донорными свойствами, чем нуклеофильный реагент, и спосспособен сам вступать в ВКТ с субстратом, тогда требует специалиального рассмотрения и выбора соответствующих методов решения. я.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. S.D. Ross. Prod Phys. org. Chem., , I, 31 (1963)
2. M.J. Dewar, C.C. Thompson. Tetrahedron Suppl, 7, 97 (1966)
3. M.J. Mantione, Theoret chim. acta II, 119 (1968)
4. Л.Г.Орловская, Л.С.Маркова, А.Ф.Терпугова. УП Сибирское совещание по спектроскопии (молекулярная спектроскопия). Тезисы докладов, Кемерово, 1969, стр 37.
5. Л.С.Маркова, А.Ф.Терпугова. Изв. ВУЗов , Физика . № 2, 128 (1969); № 7, 94 (1968).
6. G. Del Re, J. Chem. Soc., 4031 (1958).
7. H Bertod, A Pullman, J chim. Phys. et Phus. chim. biol, 62, 942 (1965).
8. J. Landauer, H Mc Connell, J Am. chem. Soc., 74, 1221 (1952).
9. H.M. Powell, J chem. Soc., 153 (1943)
10. D.C. Lister, J.K. Tyler, Chem Conim, 6, 152 (1968)
11. G W Wheland, D.E. Mann, J Chem Phys., 17, 264 (1949).
12. R. Ettinger, Tetrahedron, 20, 1579 (1964)
13. A Streitwieser, R.M. Naiz, Tetrahedron, 5, 149 (1959).
14. M. Scholz, D. Heidrich, Monatshefte für chemie, 588 (1968)
15. G W Wheland, J Am chem Soc., 64, 900 (1942)
16. R.D. Brown, R.D. Harsourt, J chem. Soc., 3451 (1959).
17. H.M. Powell, G. Huse, J Chem. Soc., 435 (1943)
18. R.E. Parker, T.O Read, J Chem. Soc., 9, (1962)
19. Э.Стрейтвизер. Теория МО для химиков-органиков М, "Мир" 1965.
20. C. Parkanyi, R. Zahradnik, Collect Czechose, 29, 973 (1964).

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

21. S. Carra, M. Simonetta, M. Raimondi, Tetrahedron 22, 2673 (1966)
22. K. Fukui, J. Chem. Phys. 27, 1247 (1957).
23. N. Muller, J. Am. Chem. Soc. 76, 4770 (1954).

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

СОДЕРЖАНИЕ

I. Г.Л.Рыкова, С.С.Кравцова, Б.Ф.Минаев. Экспериментальное и теоретическое изучение донорно-акцепторных комплексов симм.тринитробензола с алкоксионами. 3
2. Г.Л.Рыкова, С.С.Кравцова, Б.Ф.Минаев. Экспериментальное и теоретическое изучение донорно-акцепторных комплексов хлористого пикрила с алкоксионами. II
3. С.А.Матасова, Г.Л.Рыкова. Дипольные моменты комплексов хинона и его тетрагалоидпроизводных с галоиданилинами. I8
4. С.А.Матасова, Г.Л.Рыкова. Выделение и изучение электронных спектров поглощения молекулярных соединений *п* – бензохинона с галоиданилинами. 23
5. С.А.Матасова, Г.Л.Рыкова. ИК-спектры комплексов *п* – бензохинона, хлоранила и броманила с галоиданилинами. 28
6. С.А.Матасова, Г.Л.Рыкова. Электронные спектры поглощения комплексов тетрагалоидхинонов с галоиданилинами. 35
7. Г.Л.Рыкова, А.М.Погалеева. ИК-,ПМР-спектры комплексов нитрофенолов с диалкиламинами. 39
8. Г.Л.Рыкова, А.М.Погалеева, И.М.Бортовой. Изучение взаимодействия диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия. 45
9. Г.Л.Рыкова, А.М.Погалеева. Электронные спектры и дипольные моменты комплексов нитрофенолов с диалкиламинами. 55
I0. О.В.Серебренникова, Г.Г.Глухов. Экстракционно-радиоактивационный метод определения золота в горных породах. 6I
II. Е.Б.Чернов, В.В.Серебренников. Разделение самария и европия электролизом на биполярном электроде. 68
I2. Е.Б.Чернов, А.И.Белянин,В.В. Серебренников. Изучение взаимодействия самария со ртутью. 73

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

13. Л.Е.Агапова, Г.И.Камаева, В.В.Серебренников. Рентгенографическое изучение тиоарсенатов редкоземельных элементов цериевой группы. 81

14. В.В.Ямпольская, В.В.Серебренников. О взаимодействии молибдатов редкоземельных элементов с сероводородом при повышенных температурах. 86

15. В.Н.Бирюлина, В.В.Серебренников. Фенилгидроксиэтилфосфонаты редкоземельных элементов в водных растворах. 90

16. М.П.Степанец, В.В.Серебренников, В.Ф.Агафонников. О тиогерманатах тербия и гольмия. 95

17. С.Н.Насонова, В.В.Серебренников, Г.А.Нарнов. Некоторые стибиты и висмутиты редкоземельных элементов. 98

18. В.В.Панков, В.В.Серебренников, С.Ф.Панкова. Наведенная γ - излучением термическая э.д.с. в стеатитовой керамике. 107

19. В.В.Панков, В.В.Серебренников, С.Ф.Панкова. Установка для измерения электропроводности и э.д.с. диэлектриков с высоким сопротивлением при температурах выше 500°. 112

20. Л.А.Цурик, В.В.Серебренников. Гидроксоглутараты циркония и гафния. 115

21. Л.А.Цурик, В.В.Серебренников. Синтез и исследование основных сукцинатов циркония и гафния. 124

22. В.П.Гуськова, В.В.Серебренников. О тиогерманатах празеодима, неодима, самария, гадолиния. 132

23. А.И.Турова, В.В.Серебренников. Термолиз дикарбоновых солей скандия. 135

24. А.И.Турова, В.В.Серебренников. Термолиз малонатов редкоземельных элементов. 138

25. А.И.Турова, В.В.Серебренников. Термолиз себацинатов редкоземельных элементов. 146

26. Г.А.Катаев, Б.В.Саломатин. Влияние облучения на электрофизические свойства полимеров. 152

27. И.А.Кировская, Г.М.Муликова. О получении и идентификации твердых растворов замещения на основе $GaAs$ и $InSe$. 155

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

28. И.А.Кировская, Г.М.Муликова. О некоторых свойствах системы Ga As - In Se. 160

29. В.А.Коваляшкина, И.Г.Камаева, В.В.Серебренников. О тройных водных системах броматов лантана-неодима, лантана-самария, самрия-неодима. 166

30Г.А.Катаев, Н.Л.Батурина. Изучение влияния аминов на процесс имидизации полиамидокислот. 168

31. Г.А.Катаев, И.М.Винокурцева, Н.П.Макаренко. Изучение физико-механических характеристик отвержденных эпоксидных смол. 170

32. В.А.Батенков, Л.Н.Сысоева. Уравнение, описывающее вольтамперные характеристики поверхностно-барьерных диодов на арсениде галлия. 175

33. Л.Н.Сысоева, В.А.Батенков, Г.А.Катаев. Выбор условий обработки сотовых структур при создании барьера шотки электрохимическим способом. 180

34. Г.Л.Рыкова, Л.С.Маркова, Б.Ф.Минаев. О роли π-комплексов в реакциях нуклеофильного замещения. Взаимодействие хлористого пикрила с нуклеофилионами. 184

35. Л.С.Маркова, Г.Л.Рыкова, А.Ф.Терпугова. О роли π- комплексов в реакциях нуклеофильного замещения Взаимодействие хлористого пикрила с аминами ароматического ряда. 194

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

ВОПРОСЫ ХИМИИ

Томск, Изд. ТГУ, 1973 г., 210с

Редактор Н.В.ТОПЧИЙ

Кз 01676 Подписано к печати 28.02.73
Формат 60x90 1/16; п.л. 13,2 ; уч.- изд. л. 11,1.
Заказ 732. Тираж 350 Цена 1 руб.

Издательство ТГУ. Томск - 10, пр. им. Ленина, 36.

Ротопринт ТГУ. Томск, Никитина 17.

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

1-120927