

нии в изомеризате *n*-цимола монтмориллонит следует обрабатывать 5 %-ной HCl, добавлять полученный катализатор в скрипидар в количестве 5 мас.% и реакционную смесь нагревать 6 ч при 125—135°.

Механизм реакций изомеризации α - и β -пиненов [3] схематически представлен на рис. 4. Присоединением протона по двойной связи оба пинена превращаются в пинилкарбониевый катион. Последний необратимо переходит в борнилкарбониевый катион, затем, претерпевая перегруппировку Вагнера, он превращается в изокамфилкарбониевый катион, который, отщепляя протон, переходит в камfen.

Если каталитическое превращение α -пинена начинается с присоединения протона к четырехчленному циклу, то образуется α -терпинилкарбониевый катион. Отщепляя протон, он превращается в смесь дипентена (лимонена) и терпинолена. Последний в результате вторичных реакций переходит в α - и γ -терпинены. Реакция перераспределения водорода в α -терпинене приводит к образованию *n*-цимола и Δ^3 -*n*-ментена.

1. Краткая химическая энциклопедия: В 5-ти т.— М.: Сов. энциклопедия, 1967.— Т. 5, с. 110—114.
2. Справочник лесохимика / М. И. Глухарева, Н. П. Дроздов, Л. А. Ермакова и др.— М.: Лесная промышленность, 1974.— 372 с.
3. Рудаков Г. А. Химия и технология камфары.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1961.— 224 с.
4. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильтрация глинистых минералов.— Киев: Изв-во АН УССР, 1961.— 292 с.
5. Мороз И. И., Комская М. С., Сивчиков М. Г. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности.— М.: Легкая индустрия, 1976.— 296 с.
6. Васильев Н. Г. Интерпретация кривых кондуктометрического титрования кислых форм каолинита.— Коллоид. журн., 1972, 34, № 4, с. 601—603.
7. Васильев Н. Г. Овчаренко Ф. Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов.— Успехи химии, 1977, 46, № 8, с. 1488—1511.
8. Hawthorne D. G., Solomon D. H. Catalytic activity of sodium kaolinites.— Clays and Clay Miner., 1972, 20, N 2, p. 75—78.
9. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев: Наук. думка, 1981.— 288 с.
10. Тарасевич Ю. И., Васильев Н. Г., Годованая О. Н. О природе обменной кислотности активированного минеральными кислотами монтмориллонита.— Коллоид. журн., 1973, 35, № 3, с. 595—598.
11. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев: Наук. думка, 1975.— 351 с.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга.— М.: Изд-во МГУ, 1973.— 447 с.
13. Холькин Ю. И. Хроматография в химии древесины.— М.: Лесная промышленность, 1976.— 288 с.

Институт колloidной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР
Высший институт народного хозяйства им. Д. Благоева (НРБ)

Поступила
11 мая 1982 г.

УДК 546.882.65:541.454:54—161

ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В СОВМЕСТНООСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДАХ РЗЭ И НИОБИЯ

А. М. Сыч, Р. В. Максакова, А. М. Калиниченко

Использование совместноосажденных гидроксидов (СОГ) при синтезе оксидных соединений с особыми свойствами имеет ряд преимуществ перед обычным керамическим методом. Кроме снижения энергетических затрат указанный вариант синтеза позволяет значительно улучшить гомогенность конечного продукта и обеспечивает хорошую воспроизводимость заданных свойств. Особенности строения СОГ в основном зависят от двух факторов: высокого диспергирования исходных компонентов на ионно-молекулярном уровне и глубокого химического взаимодействия между компонентами на различных уровнях в процессе формирования СОГ [1].

Природа бинарных СОГ на основе высоковалентных *d*-элементов состава $A_xB_y(O, OH, H_2O)_z \cdot nH_2O$; $A=M^{II}, M^{III}$; $B=Ti^{IV}, Zr^{IV}, Nb^{V}$, Ta^{V} во многом определяется состоянием воды в их структуре, соотношением молекул H_2O , OH -групп и других протонных форм и способами их координации к атомам A и B .

Ранее было показано, что СОГ РЗЭ и ниobia по своей природе относятся к гомополимерным аквогидроксокомплексам с частичным химическим взаимодействием между компонентами через гетерооксомостики $A-O-B$, где молекулы воды преимущественно координированы атомами ниobia [2, 3].

Совместноосажденные гидроксиды РЗЭ и ниobia ($Ln : Nb = 1 : 1$)

СОГ	Соотношение компонентов в осадке		$G, \%$	$E_H, \text{ кДж/моль}$
	ОН	H_2O		
La:Nb	2,0	7,6	32	28,5
Pr:Nb	1,8	6,9	34	28,0
Sm:Nb	1,8	10,0	25	28,5
Dy:Nb	3,0	17,0	25	27,5

В данной работе продолжены исследования структурных особенностей СОГ бинарного типа. Основное внимание уделялось изучению состояния воды в СОГ $Ln : Nb = 1 : 1$ ($Ln = La, Pr, Sm, Dy$) методом протонного парамагнитного резонанса (ПМР).

Наиболее достоверные данные о состоянии протонов в СОГ могут быть получены при анализе спектров ПМР. Метод ПМР неоднократно использовали для изучения состояния протонов в гидратированных системах [4—5], в том числе и в СОГ переходных металлов [6]. Применение метода ПМР особенно эффективно для аморфных систем, где другие методы исследования протонных группировок неэффективны. Спектры ПМР СОГ с различной степенью гидратации записывали на спектрометре широких линий РЯ-2301. Образцы СОГ получали из водно-спиртовых растворов $Ln(NO_3)_3$ и $NbCl_5$ марки «ч.» с соотношением $Ln : Nb = 1 : 1$. Осаджение вели водным раствором путем одновременного слияния растворов при постоянном значении pH 9,0 либо при быстром вливании раствора смеси компонентов в осадитель. Приливание осадителя к раствору смеси компонентов не применяли, поскольку возможно раздельное осаждение гидроксидов РЗЭ и ниobia. Исследование СОГ методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа, включая определение OH -групп, проводили, как описано ранее [3].

В качестве объектов исследования были выбраны СОГ $Ln : Nb = 1 : 1$, содержащие парамагнитные и диамагнитные РЗЭ с различным эффективным магнитным моментом ($Ln = La, Sm, Pr, Dy$). Средний валовый состав СОГ, высушенных отмыкой ацетоном и эфиrom для удаления адсорбированной воды, представлен в таблице. Степень химического взаимодействия G , приводящая к образованию гетерооксомостики $Ln-O-Nb$ в свежеосажденных СОГ, составляет 25—35 % (см. таблицу). По составу СОГ РЗЭ и ниobia следует отнести к фазам переменного состава, где содержание OH -групп, молекул H_2O и гетерооксомостики $Ln-O-Nb$ зависит от условий формирования структуры СОГ, времени их старения, температуры и других факторов.

Количество OH -групп и гетерооксомостики $Ln-O-Nb$ взаимосвязано со степенью гидратации системы, однако в среднем на один атом ниobia в СОГ приходится 2—3 OH -группы. Во всех условиях количество OH -групп меньше, чем это необходимо для заполнения координационной сферы ниobia. Очевидно, часть мест в координационной сфере

ниобия занята оксолигандами, в том числе мостиковыми, типа Nb—O—Nb и молекулами воды. По данным ИК-спектров СОГ РЗЭ и ниобия содержат полимерные структуры цепочного строения ($\nu_{Nb-O-Nb}=610-640 \text{ см}^{-1}$), в которых октаэдры NbO_6 соединены вершинами либо ребрами. Молекулы воды ($\nu_{H_2O}\approx 3300 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{H_2O}=1630 \text{ см}^{-1}$) и OH-группы ($\delta_{Nb-OH}=3160 \text{ см}^{-1}$) координированы преимущественно к атомам ниобия в полимерных цепях. Энергия водородной связи E_H ,

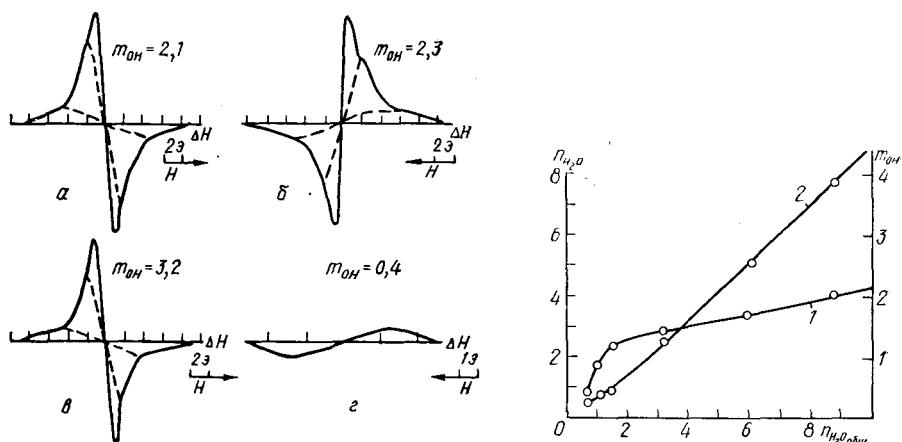


Рис. 1. Спектры ПМР дегидратированных СОГ $Ln : Nb = 1 : 1$: a — $LaNbO_4 \cdot 3,4H_2O$; b — $PrNbO_4 \cdot 1,9H_2O$; c — $DyNbO_4 \cdot 2,5H_2O$; d — $DyNbO_4 \cdot 1,9H_2O$.

Рис. 2. Изменение содержания количества OH-групп (1) и молекул H_2O (2) от общего содержания протонов в СОГ $Ln : Nb = 1 : 1$ при нагревании.

определенная по сдвигу частот валентных колебаний ν_{H_2O} координированных молекул воды, достаточно высока и составляет 28,0 кДж/моль (см. таблицу).

Основная информация о состоянии протонов в бинарных СОГ РЗЭ и ниобия получена из спектров ПМР. Спектры ПМР воздушно-сухих СОГ $Ln : Nb = 1 : 1$, записанные при комнатной температуре, состоят из узкой центральной линии и неразрешенных широких линий. Центральная узкая линия ($\Delta H = 0,1-0,2 \text{ мТ}$) характерна для молекул подвижной воды, обладающих вращательными и поступательными степенями свободы, либо диффундирующими по дефектам структуры [4], как, например, в цеолитах. Удаление подвижной воды сопровождается уменьшением интенсивности узкой компоненты. Спектры ПМР СОГ РЗЭ и ниобия, нагретых до удаления основной части воды, кроме узких компонент содержат еще две линии: относительно интенсивная линия $\Delta H = 0,34-0,38 \text{ мТ}$ соответствует изолированным протонам, а широкая линия $\Delta H = 1,1-1,3 \text{ мТ}$ в виде крыльев — молекулам кристаллогидратной воды (рис. 1). Общее количество жесткосвязанной воды невелико и составляет в СОГ 0,5—0,6 моля на моль $LnNbO_4$, а отношение молекул подвижной и жесткосвязанной воды составляет 15 : 1 : 25 : 1.

Анализ спектров ПМР СОГ и индивидуальных гидроксидов РЗЭ показывает, что жесткосвязанная вода в СОГ координирована к атомам РЗЭ. Количество изолированных протонов (рис. 1), по данным спектров ПМР (эталон $Ca(OH)_2$), удовлетворительно совпадает с числом OH-групп, определенных химическим анализом. В связи с этим, учитывая данные ИК-спектроскопии, можно считать, что изолированные протоны входят в состав СОГ в виде OH-групп. Характерной особенностью СОГ РЗЭ и ниобия является одновременное удаление молекул воды и OH-групп при нагревании (рис. 2). Сначала до температуры 470 К скорость отщепления молекул воды превышает скорость оксоляции и лишь выше 530 К дегидратация СОГ в основном обусловлена процессом оксоляции. В обоих случаях количество OH-групп в СОГ

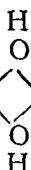
коррелируется с изменением степени химического взаимодействия между компонентами.

Наблюдаемая экспериментально одновременная дегидратация и оксоляция при нагревании (рис. 2) и старении СОГ возможна за счет диссоциации части молекул координированной воды и движения протона по линии водородной связи. Наличие в СОГ сильной водородной


связи и $\text{Nb}—\text{OH}...\text{O}$ и высокая акцепторная способность аквогид-

роксокомплексов ниобия $\text{Nb}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ способствуют поляризации молекул воды с последующей их диссоциацией и переносом протона по линии водородной связи, как это наблюдалось ранее для некоторых твердых кристаллогидратов [7]. Указанное предположение подтверждается наличием в спектрах ПМР дегидратированных СОГ с различным содержанием молекул воды узкой компоненты $\Delta H=0,1—0,2$ мТ.

Необходимо отметить, что линии от гидроксильных протонов $\Delta H=0,34—0,38$ мТ (рис. 1) не испытывают парамагнитного влияния РЗЭ. Так, формы линий для СОГ $\text{Ln}:\text{Nb}=1:1$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Dy}$), содержащих РЗЭ с различным эффективным магнитным моментом, практически идентичны. Отсутствие парамагнитного уширения линий от ОН-групп говорит о том, что последние находятся во второй либо третьей координационной сфере атомов РЗЭ и координированы преимущественно к атомам ниobia. В связи с этим в СОГ РЗЭ и ниobia диоловые


связи типа $\text{La}—\text{Nb}$ практически полностью отсутствуют, в отличие

от СОГ $\text{Fe}(\text{Cr}) : \text{Nb}=1 : 1$ типа твердых растворов, где последние преобладают над концевыми ОН-группами [6, 8]. Однако полностью исключить наличие ОН-групп, координированных атомами РЗЭ, нельзя. В спектрах ПМР СОГ, содержащих парамагнитные ионы, нагретых до удаления основной части ОН-групп, наблюдаются широкие линии $\Delta H=0,65$ мТ (рис. 1) от ОН-групп, координированных непосредственно к атомам РЗЭ. Сравнение интегральных интенсивностей показывает, что количество ОН-групп, координированных атомами РЗЭ и ниobia, относятся как 1 : 8.

В основе структуры СОГ РЗЭ и ниobia лежат аквогидроксокомплексы цепочного либо слоистого типа. Координационный полиэдр ниobia $\text{Nb}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ — искаженный октаэдр, содержит переменное количество ОН-групп и молекул воды. ОН-группы в СОГ преимущественно координированы атомами ниobia в металлоксогидрооксоцепях с


образованием диоловых связей $\text{Nb}—\text{Nb}$. В среднем каждый октаэдр

$\text{Nb}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ содержит две ОН-группы и до трех молекул воды. Полиэдры аквогидроксокомплексов ниobia в полимерной структуре СОГ могут соединяться между собой не только ребрами с образованием диоловых связей, но и вершинами через оксомостики $\text{Nb}—\text{O}—\text{Nb}$.

Атомы РЗЭ в СОГ координированы к полимерным цепям двумя путями: через оксомостики $\text{Ln}—\text{O}—\text{Nb}$ (химически связанный гидроксид РЗЭ) и через аквогидроксомостики (так называемый свободный гидроксид РЗЭ). По данным рентгенографии, ИК-спектроскопии, спектров ПМР и термогравиметрии, свободный гидроксид РЗЭ самостоятельной фазы в СОГ не образует. Не обнаружено появление индивидуальной

фазы при нагревании СОГ вплоть до температур образования ортониобатов РЗЭ LnNbO_4 (1020—1070 К). Из этого следует, что атомы РЗЭ, координированные через аквогидроксомостики, равномерно распределены вдоль полимерных цепей и фиксированы системой прочных Н-связей.

Указанные особенности строения отличают бинарные СОГ РЗЭ и ниobia, относящиеся к группе СОГ типа гомополимерных аквогидроксокомплексов с частичным химическим взаимодействием между компонентами через гетерооксомостики, от полимерных аквогидроксокомплексов типа твердых растворов, например СОГ хрома (III), железа (III) и ниobia [6, 8] и фаз без химического взаимодействия, например СОГ сурьмы (III) и титана [9].

1. Сыч А. М., Голуб А. М. Ниобаты и танталаты трехвалентных элементов.— Успехи химии, 1977, **44**, № 3, с. 417—444.
2. Механизм образования метаниобатов РЗЭ из совместноосажденных гидроксидов / А. М. Сыч, Т. В. Новик, Л. А. Еременко, В. Д. Кушков.— Укр. хим. журн., 1978, **43**, № 8, с. 794—798.
3. Сыч А. М., Новик Т. В., Еременко Л. А. Механизм образования ортониобатов РЗЭ цериевой группы из совместноосажденных гидроксидов.— Неорган. материалы, 1977, **13**, № 11, с. 2046—2051.
4. Габуда С. П., Ржавин А. Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках.— Новосибирск : Наука, 1978.— 159 с.
5. Пицюга В. Г., Мохосеев М. В., Пожарская Л. А. Протонный магнитный резонанс в гидратах молибдатов и вольфраматов.— Новосибирск : Наука, 1981.— 142 с.
6. Механизм образования ниобатов железа (III) из продуктов совместного осаждения / А. М. Сыч, Р. В. Максакова, А. М. Каиличенко, В. Д. Кушков.— Укр. хим. журн., 1980, **46**, № 10, с. 1056—1062.
7. О диссоциации координированной воды в твердых телах / В. Н. Макатун, Р. Я. Мельникова, В. В. Пенковский, М. А. Афанасьев.— Докл. АН СССР, 1973, **213**, № 2, с. 353—355.
8. Сыч А. М., Максакова Р. В., Кушков В. Д. Образование ниобатов хрома из продуктов совместного осаждения их гидроксидов.— Журн. неорган. химии, 1976, **23**, № 9, с. 2383—2389.
9. Сыч А. М., Титов Ю. А. Взаимодействие совместноосажденных гидроксидов стибия и титана.— Укр. хим. журн., 1976, **42**, № 11, с. 1144—1146.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
6 июня 1982 г.

УДК 541.183.5

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ Na^- И Си-ФОРМАМИ ХЕЛАТНЫХ КАТИОННОВ ХКА-2

Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, Н. Б. Короленко,
В. Г. Синявский, Р. А. Корниенко, О. Д. Куриленко

Для разделения и концентрирования катионов *d*- и *f*-металлов перспективно применение ионитов, ионогенные группы которых не только ионизируют, но и являются носителями неподеленных электронных пар. К таким ионитам относится и монофункциональная иминодиуксусная смола ХКА-2, полученная методом полимераналогичных превращений [1]. Гидратация подобных соединений изучена недостаточно.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия Na^- и Си-форм гелевого и макропористого монофункционального полiam-фолита ХКА-2 с парами воды. Для получения Na^- - и Си-формы использовали Н-форму катионита, которую в первом случае обрабатывали раствором NaOH , во втором — 0,1 н. раствором CuCl_2 в аммиачно-ацетатном буфере при pH 4,8, а затем промывали дистиллированной водой. Изотермы сорбции снимали на вакуумной сорбционной установке с весами Мак-Бэна — Бакра при температуре 293 К по методике, описанной в [2]. Температура предварительного вакуумирования составляла 373 К. Значения удельной поверхности *S* исследуемых гелевых