

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

Механизм реакций изомеризации  $\alpha$ - и  $\beta$ -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 камфен.

Если каталитическое превращение  $\alpha$ -пинена начинается с присоединения протона к четырехчленному циклу, то образуется  $\alpha$ -терпинилкарбониевый катион. Отщепляя протон, он превращается в смесь дипентена (лимонена) и терпинолена. Последний в результате вторичных реакций переходит в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинены. Реакция перераспределения водорода в  $\alpha$ -терпинене приводит к образованию *n*-цимола и  $\Delta^3$ -*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. Гидрофильность глин и глинистых минералов.— Киев: Изд-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 коллоидной 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 ниобия по своей природе относятся к гомополимерным аквагидроксокомплексам с частичным химическим взаимодействием между компонентами через гетерооксомостики  $A-O-B$ , где молекулы воды преимущественно координированы атомами ниобия [2, 3].

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

СОГ	Соотношение компонентов в осадке		G, %	$E_H$ , 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  $Ln(NO_3)$  и  $NbCl_5$  марки «ч.» с соотношением  $Ln : Nb = 1 : 1$ . Осаждение вели водным раствором путем одновременного сливания растворов при постоянном значении рН 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 ниобия. 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 отмывкой ацетоном и эфиром для удаления адсорбированной воды, представлен в таблице. Степень химического взаимодействия  $G$ , приводящая к образованию гетерооксомостиков  $Ln-O-Nb$  в свежееосажденных СОГ, составляет 25—35 % (см. таблицу). По составу СОГ РЗЭ и ниобия следует отнести к фазам переменного состава, где содержание  $OH$ -групп, молекул  $H_2O$  и гетерооксомостиков  $Ln-O-Nb$  зависит от условий формирования структуры СОГ, времени их старения, температуры и других факторов.

Количество  $OH$ -групп и гетерооксомостиков  $Ln-O-Nb$  взаимосвязано со степенью гидратации системы, однако в среднем на один атом ниобия в СОГ приходится 2—3  $OH$ -группы. Во всех условиях количество  $OH$ -групп меньше, чем это необходимо для заполнения координационной сферы ниобия. 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 ( $\nu_{\text{Nb-O-Nb-O}} = 610\text{--}640\text{ см}^{-1}$ ), в которых октаэдры NbO<sub>6</sub> соединены вершинами либо ребрами. Молекулы воды ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}} \approx 3300\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1630\text{ см}^{-1}$ ) и OH-группы ( $\delta_{\text{Nb-OH}} = 3160\text{ см}^{-1}$ ) координированы преимущественно к атомам ниобия в полимерных цепях. Энергия водородной связи  $E_{\text{H}}$ ,

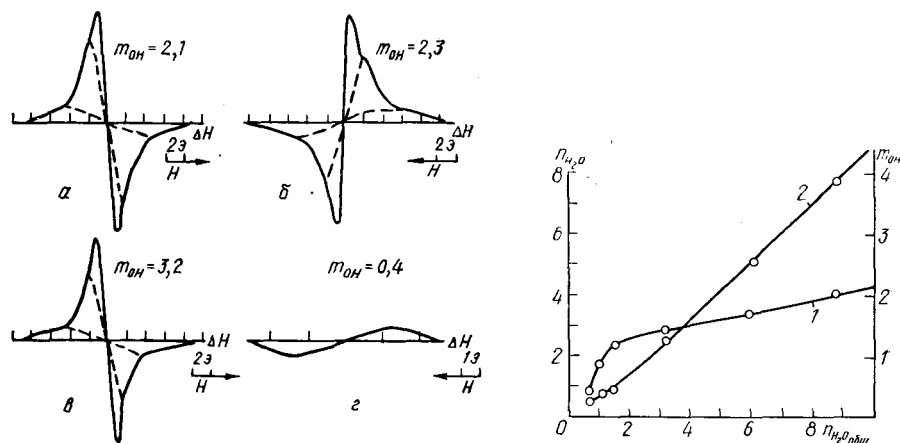


Рис. 1. Спектры ПМР дегидратированных СОГ Ln:Nb=1:1: а — LaNbO<sub>4</sub>·3,4H<sub>2</sub>O; б — PrNbO<sub>4</sub>·1,9H<sub>2</sub>O; в — DyNbO<sub>4</sub>·2,5H<sub>2</sub>O; г — DyNbO<sub>4</sub>·1,9H<sub>2</sub>O.

Рис. 2. Изменение содержания количества OH-групп (1) и молекул H<sub>2</sub>O (2) от общего содержания протонов в СОГ Ln:Nb=1:1 при нагревании.

определенная по сдвигу частот валентных колебаний  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  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 ( $\Delta H = 0,1\text{--}0,2\text{ мТ}$ ) характерна для молекул подвижной воды, обладающих вращательными и поступательными степенями свободы, либо диффундирующей 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  $\Delta H = 0,34\text{--}0,38\text{ мТ}$  соответствует изолированным протонам, а широкая линия  $\Delta H = 1,1\text{--}1,3\text{ мТ}$  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<sub>4</sub>, 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)<sub>2</sub>), 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  $\text{Nb}-\text{OH}\cdots\text{O}\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$  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  $\text{Ln}:\text{Nb}=1:1$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Dy}$ ), 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 ниобия. В связи с этим в СОГ РЗЭ и ниобия диоловые

связи типа  $\text{La}\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}\text{Nb}$  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 ниобия, относятся как 1 : 8.

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

образованием диоловых связей  $\text{Nb}\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}\text{Nb}$ . 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 ниобия 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  $\text{LnNbO}_4$  (1020—1070 К). Из этого следует, что атомы РЗЭ, координированные через аквогидроксостомостики, равномерно распределены вдоль полимерных цепей и фиксированы системой прочных Н-связей.

Указанные особенности строения отличают бинарные СОГ РЗЭ и ниобия, относящиеся к группе СОГ типа гомополимерных аквогидроксокомплексов с частичным химическим взаимодействием между компонентами через гетерооксостомостики, от полимерных аквогидроксокомплексов типа твердых растворов, например СОГ хрома (III), железа (III) и ниобия [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., Мохосоев 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. Калининченко, В. Д. Кушков.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 10, с. 1056—1062.
7. О диссоциации координированной воды в твердых телах / В. Н. Макадун, Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский, 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 Cu-ФОРМАМИ ХЕЛАТНЫХ КАТИОНИТОВ 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 Cu-форм гелевого и макропористого монофункционального полиамфолита ХКА-2 с парами воды. Для получения Na- и Cu-формы использовали Н-форму катионита, которую в первом случае обрабатывали раствором NaOH, во втором — 0,1 н. раствором  $\text{CuCl}_2$  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