

1. Лимарь Т. Ф., Савосыкина А. И. Получение титаната бария и ряда сегнетоэлектрических материалов на его основе методом совместного осаждения.— В кн.: Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М.; Л.: Наука, 1965, с. 276—281.
2. The solubility of  $^{14}\text{C}$ —labelled barium carbonate in aqueous system / D. P. Baccanary, B. A. Bukman, M. M. Yevitz, H. A. Swain.— Talanta, 1968, **15**, N 4, p. 416—417.
3. Nakayama F. S., Rasnik B. A. Bicarbonate complexes of barium and strontium.— J. Inorg., Nucl., Chem., 1969, **31**, N 11, p. 3491—3494.
4. Каракин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.— 408 с.
5. Осачев В. П., Калинченко И. И., Добровольский И. П. Исследование фазообразования и роста кристаллов  $\text{BaTiO}_3$  при термическом разложении титанилоксалата бария.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1976, **12**, № 6, с. 1131—1133.
6. Teicher H. Precipitation of barium carbonate.— Analyt. Chem., 1955, **27**, N 9, p. 1416—1418.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.— 480 с.

Киев. политехн. ин-т

Поступила 20.03.84

УДК 542.921+546.657—546.273

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СМЕСЕЙ ПРОПИЛАТА НЕОДИМА С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ю. Б. Бадаев, Н. А. Костромина

Электрофизические, оптические и люминесцентные свойства боратов РЗЭ были исследованы в работах [1, 2]. В литературе имеются сведения о соединениях РЗЭ с  $\text{B}_2\text{O}_3$  [3]. Ортобораты РЗЭ получают при взаимодействии высших оксидов этих металлов с расплавленной бурой при  $1000^\circ$  в течение 20 ч с последующей отмыкой водой избытка буры

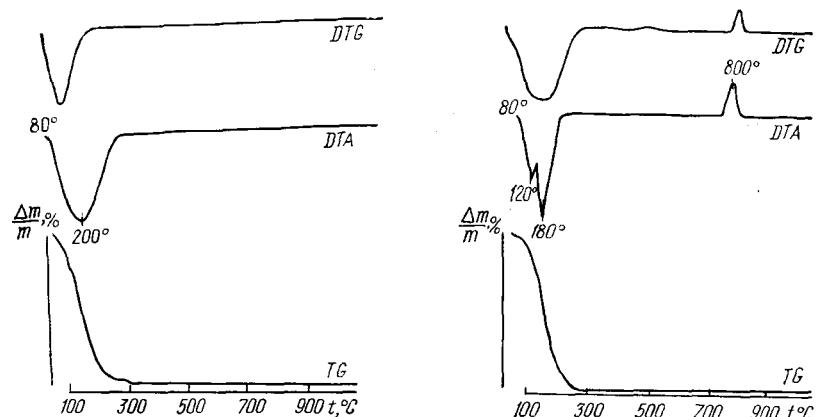


Рис. 1. Дериватограмма термического разложения пропилата неодима  $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ .

Рис. 2. Дериватограмма термического разложения смеси  $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (1 : 1).

[4], но таким способом в лабораторных условиях трудно синтезировать значительное количество вещества. Высокотемпературный синтез из оксидов ( $1200^\circ$ , 20 ч) хотя и приводит к образованию сравнительно хорошо кристаллизованных продуктов, но их чистота оказывается недостаточно высокой [5].

Цель данной работы — исследовать термическое разложение смесей пропилата неодима с борной кислотой. Сведения о термическом разложении алкоголятов РЗЭ с борной кислотой, а также о продуктах термолиза в литературе отсутствуют, вместе с тем эти вопросы могут иметь не только теоретический, но и практический интерес.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности отражения ортобората неодима  $\text{NdBO}_3$ 

Литературные данные [4]		Экспериментальные данные		Литературные данные [4]		Экспериментальные данные	
<i>I</i>	Межплоскостное расстояние, Å	<i>I</i>	Межплоскостное расстояние, Å	<i>I</i>	Межплоскостное расстояние, Å	<i>I</i>	Межплоскостное расстояние, Å
100	3,45	100	3,43	20	2,41	20	2,40
40	3,32	40	3,30	30	2,38	30	2,36
20	2,88	20	2,84	10	2,17	10	2,15
20	2,79	20	2,77	70	2,02	70	2,00
60	2,72	60	2,72	50	1,92	50	1,92
40	2,54	40	2,50	60	1,84	60	1,82

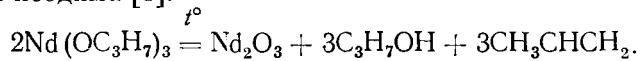
Таблица 2

Фазовый состав продуктов разложения смеси  $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $t=6$  ч)

$\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 : \text{H}_3\text{BO}_3$	<i>t</i> , °C	Состав продуктов
1 : 1	800	$\text{NdBO}_3$
1 : 2	800	$\text{NdBO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$
1 : 3	800	$\text{Nd}(\text{BO}_2)_3 + \text{B}_2\text{O}_3$

Пропилат неодима  $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  синтезировали по методике, приведенной в работе [6], исходя из металлического неодима и абсолютного пропилового спирта. Термическое разложение смесей пропилата неодима с борной кислотой изучали на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрдей». Исходные образцы нагревали со скоростью 10°/мин до 1000° в среде воздуха [7]. Для установления состава конечных продуктов термического разложения смесь пропилата неодима с борной кислотой, взятых в различных молярных соотношениях (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3), выдерживали при 800° до постоянной массы, затем продукты разложения исследовали при помощи рентгенофазового анализа на установке «Дрон-2» методом порошка (фильтрованное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Известно, что термическое разложение индивидуальных алкоголов неодима протекает в интервале 80—200° в одну стадию с образованием оксида неодима [8]:



Термическое разложение пропилата неодима  $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  с борной кислотой (молярное соотношение компонентов 1 : 1) существенно отличается от разложения пропилата неодима, на дериватограмме термического разложения наблюдаются два эндотермических эффекта: первый (в интервале 80—120°) связан с удалением воды от  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при нагревании, второй (в интервале 120—180°) — с частичным гидролизом  $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  — с последующим выделением летучих органических веществ (рис. 1, 2).

Таблица 3

Данные химического анализа продуктов термического разложения

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ , вес. %	$\text{B}_2\text{O}_3$				Состав продуктов	
	связанный		свободный			
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	
39,6	42,2	8,4	8,0	0	0	$\text{NdBO}_3$
33,8	34,4	7,2	6,6	14,5	14,3	$\text{NdBO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$
27,7	28,5	17,6	17,0	18,0	17,7	$\text{Nd}(\text{BO}_2)_3 + \text{B}_2\text{O}_3$

Методом рентгенофазового анализа установлено, что экзотермический эффект при 800° связан с кристаллизацией образовавшегося при нагревании ортобората неодима  $\text{NdBO}_3$  (табл. 1). В зависимости от молярного соотношения исходных веществ (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3) образуются продукты различного состава (табл. 2). Продукты термического разложения исследовали, определяя содержание РЗЭ путем титрования трилоном Б по известной методике [9], содержание бора — титрованием  $\text{NaOH}$  в присутствии маннита [10]. На основании данных химического анализа составлена табл. 3.

Образующиеся продукты термического разложения испытывали на устойчивость воздействия воды и щелочей. Установлено, что ортоборат неодима  $\text{NdBO}_3$  является очень устойчивым веществом: не разлагается водой и растворами щелочей на холоде и при кипячении, в то время как метаборат неодима  $\text{Nd}(\text{BO}_2)_3$  под воздействием щелочей разрушается полностью.

Таким образом, изменяя молярные соотношения компонентов смеси, можно целенаправленно регулировать состав продуктов реакции. При молярном соотношении пропилата неодима и борной кислоты 1 : 1, при нагревании до 800°, образуется однофазовый продукт, состоящий из ортобората неодима  $\text{NdBO}_3$ .

1. Levin E. M., Robbins C. R. Synthesis and some properties of borates.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1961, **44**, N 1, p. 84—89.
2. Джуринский Б. Ф., Гохман Л. З., Осико В. А. Синтез и исследование люминесцентных свойств твердых растворов  $\text{Tb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{BO}_3$ .— Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1982, **18**, № 1, с. 1739—1740.
3. Levin E. M., Roit R. S. Synthesis of borates.— *Amer. Miner.*, 1961, **46**, N 3, p. 1030—1031.
4. Тананаев И. В., Беляков И. М. Взаимодействие окислов неодима и церия с натриево-боратными расплавами.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, **2**, № 1, с. 165—166.
5. Исупова Е. Н., Лилеев И. С. Синтез и некоторые свойства боратов лантана.— Там же, 1965, **1**, № 2, с. 222—224.
6. Masdijasni K. S., Lynch C. T. The preparation and some properties of yttrium, dysprosium and ytterbium alhoxides.— *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, N 3, p. 342—344.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.—528 с.
8. Sinha R. N. Thermal decomposition of alhoxides.— *Sci. and Cult.*, 1960, **25**, N 1, p. 494—495.
9. Методы определения анализа редких элементов / Под ред. А. В. Виноградова.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.—200 с.
10. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М.: Химия, 1965.—976 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,  
Киев

Поступила 16.07.84

УДК 546.742—386:547.497.1

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ (II) С 4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

А. И. Присяжнюк, Т. В. Кокшарова

Сведения о комплексообразовании  $\text{Ni}^{2+}$  с 4-фенилтиосемикарбазидом ( $L$ ) ограничиваются данными о существовании в водном растворе комплексов состава  $\text{Ni} : L = 1 : 2$  [1]. Цель настоящей работы — спектрофотометрическое исследование комплексообразования  $\text{Ni}^{2+}$  с 4-фенилтиосемикарбазидом в смешанных 80 %-ных водно-органических средах (ацетон, ТГФ, ДМФА), а также синтез соответствующих комплексов и изучение донорной способности лиганда по отношению к иону никеля (II).

Нами были использованы хлорид, нитрат никеля (II) и 4-фенилтиосемикарбазид марки «х. ч.». Оптическую плотность растворов изме-