

1. Химия и технология брома и иода.— Л.: Ин-т прикл. химии, 1976.— 67 с.
2. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, иода и их соединений.— М.: Химия, 1979.— 304 с.
3. Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Состояние разработок по извлечению иода, брома и микроэлементов из промышленных вод иодобромных производств жидкими и твердыми сорбентами», 12—13 октября 1982 г., г. Саки. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1982.— 40 с.
4. Николаев В. Г., Стрелко В. В. Гемосорбция на активных углях.— Киев: Наук. думка, 1979.— 286 с.
5. Лоскутов А. И. Получение и исследование свойств азотсодержащих активных углей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1968.— 13 с.
6. Кузин И. А., Лоскутов А. И. Получение и исследование ионообменных свойств азотсодержащего угля.— Журн. прикл. химии, 1966, 39, № 1, с. 100—104.
7. Дубинин М. М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей.— М.: Воен. акад. хим. защиты, 1965.— 115 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 28.01.83

УДК 669.85/86:609.777

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТЕЛЛУРИТОВ РЗЭ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А. Л. Волошина, Л. А. Иванченко, В. А. Оболончик, В. А. Сердюк

Теллуриды РЗЭ состава $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ обладают интересными физическими свойствами и поэтому привлекают внимание исследователей [1]. Они имеют довольно широкую область оптической прозрачности от ультрафиолета до ИК-части спектра [2], могут быть использованы как пигментные добавки к краскам, растворяются в расплавах оптических стекол [3]. Однако процесс образования теллуридов РЗЭ изучен недостаточно. Не исследована природа получаемых из водных растворов осадков, а также процессы, происходящие при нагревании теллуридов РЗЭ. Теллуриды РЗЭ получены из водных растворов при взаимодействии эквивалентных количеств теллурида натрия и нитрата РЗЭ (где РЗЭ — ряд элементов от лантана до лютеция, кроме церия и прометия) по методике, приведенной в работе [4].

Цель настоящего исследования — изучить процессы, происходящие при формировании теллуридов РЗЭ, методом ИК-спектроскопии.

Теллуриды, полученные из водных растворов с последующим высушиванием на воздухе при температуре 20—22°, имеют состав $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=4\div 6$, в соответствии с данными химического анализа [5]. Процесс удаления H_2O изучен на примере $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образцы теллурида лантана выдержаны при температурах 150, 400, 500, 600 и 700° до постоянного веса. Образцы теллуридов всех РЗЭ, выдержанные при температурах 150—400°, рентгеноаморфны, при 500—580° имеют α -модификацию теллуридов РЗЭ, выше 600° — β -модификацию теллуридов РЗЭ.

ИК-спектры исследованных соединений получены на приборе UR-20 и «Хитачи» ФИС-3 в спектральном интервале частот 40—5000 см^{-1} . Образцы для исследования приготавливали методом прессования 2,5 мг исследуемого вещества в 150 мг КВг или запрессовкой в полиэтилен.

На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания $T(\nu)$ теллурида лантана, отожженного при различных температурах. В таблице приведены спектральные положения минимумов ИК-пропускания для теллуридов всех остальных РЗЭ, кроме Се и Рт, высушенных при температуре 150°. Характерной для всех теллуридов РЗЭ является полоса при 705 см^{-1} , соответствующая антисимметричному валентному колебанию аниона TeO_3^{2-} [6, 7]. Во всех спектрах обнаружены минимумы

T при 1390, 1500 и 1640 см^{-1} , которые отнесены нами к деформационным колебаниям воды [6, 8, 9]. Широкая полоса поглощения при 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям воды. Имеющиеся данные позволяют предположить, что вода в системе кристаллизационная, то есть связанная или слабыми координационными связями с металлом, или слабыми водородными связями, либо теми и другими [6].

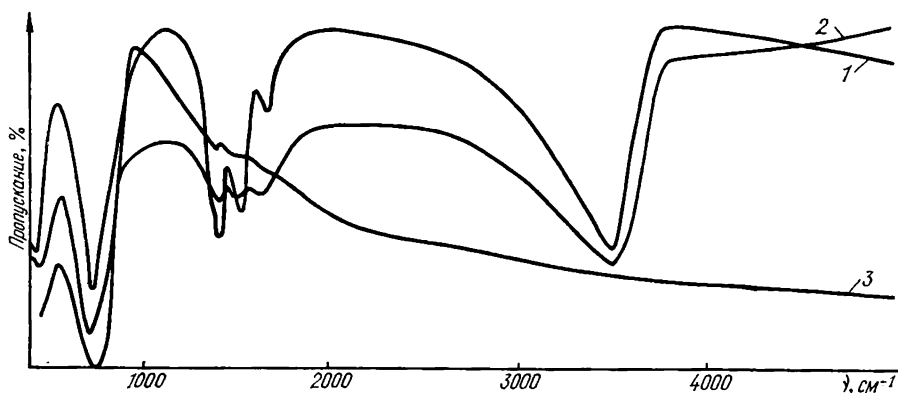


Рис. 1. ИК-спектры пропускания теллуриата лантана, отожженного при различных температурах, °С: 1 — 150; 2 — 400; 3 — 580.

Тогда полосу 1640 см^{-1} можно отнести к $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ воде, связанной водородными связями, а 1390 и 1500 см^{-1} — к слабым координационным связям с металлом [6, 9]. Для РЗЭ от лантана до лютеция заметно возрастает энергия колебания связи H_2O — металл, что обуславливает сдвиг полосы при 1500 см^{-1} для теллуриата лантана до 1540 см^{-1} для теллуриата лютеция.

Спектральные положения минимумов пропускания теллуриатов РЗЭ, высушенных при температуре 150°

Соединение ($n \approx 3$)	Минимумы T , см^{-1}					
$\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	412	705	1395	1490	1650	3440
$\text{Pr}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	413	700	1390	1498	1655	3470
$\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	405	700	1390	1500	1650	3360
$\text{Sm}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	412	700	1395	1500	1650	3430
$\text{Eu}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	412	700	1395	1500	1640	3435
$\text{Gd}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	407	700	1390	1515	1650	3460
$\text{Tb}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	410	700	1394	1515	1640	3360
$\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	413	700	1395	1520	1660	3400
$\text{Ho}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	415	700	1393	1520	1645	3400
$\text{Er}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	420	715	1390	1520	1640	3370
$\text{Tm}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	415	705	1390	1520	1640	3350
$\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	415	710	1395	1535	1640	3370
$\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	410	710	1390	1540	1640	3370

В соответствии с повышением температуры отжига изменяется и интенсивность валентных и деформационных колебаний воды вплоть до полного их исчезновения для образцов, имеющих кристаллическую α -модификацию теллуриатов РЗЭ (см. рис. 1). Неизменной остается полоса при 705 см^{-1} , не обнаружены полосы, характерные для иона TeO_6^{6-} [7], что подтверждает отсутствие окисления теллуриатов РЗЭ при нагревании в данном температурном режиме.

Полосы в интервале 400—500 см^{-1} отнесены нами к колебаниям связей $\text{Me} - \text{O}$ [6]. ИК-спектры β -модификации теллуриатов РЗЭ представлены на рис. 2. Они являются более сложными. Теллуриаты РЗЭ

условно можно поделить на три группы по трем типам структур согласно их β -модификации в соответствии с размером ионного радиуса РЗЭ [10]. ИК-спектры этих групп также имеют некоторые характерные отличия. К первой группе относятся теллуриды лантана, празеодима и неодима. В их ИК-спектрах наблюдается расщепление полосы поглощения иона TeO_3^{2-} на две. В ИК-спектрах второй группы, к которой

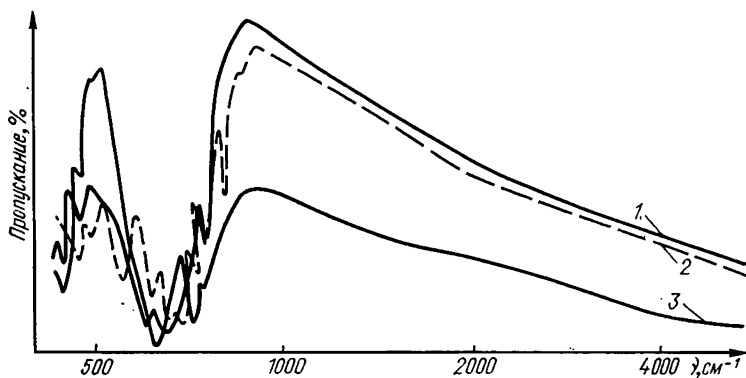


Рис. 2. ИК-спектры пропускания теллуридов лантана (1), самария (2) и иттербия (3) β -модификации.

относятся теллуриды элементов от самария до тулия, полоса поглощения TeO_3^{2-} имеет более сложный характер расщепления. В ИК-спектрах третьей группы максимум поглощения наблюдается при 710—715 cm^{-1} . Расщепление основной полосы колебания иона TeO_3^{2-} зависит от особенностей β -структуры и объясняется влиянием симметрии решетки на симметрию структурной группы TeO_3^{2-} . Отмечено также изменение энергии колебания от 412 до 435 cm^{-1} связи $\text{Me}-\text{O}$ по ряду РЗЭ, что может быть связано с уменьшением радиуса катиона.

Таким образом, впервые исследовав ИК-спектральные характеристики теллуридов РЗЭ, мы установили, что вода, которая входит в состав теллуридов, полученных из водных растворов, является кристаллизационной, и процесс дегидратации вплоть до кристаллизации β -модификации не оказывает существенного влияния на структурную группу TeO_3^{2-} . В результате исследования ИК-спектров β -модификации установлено, что симметрия решетки теллуридов РЗЭ влияет на симметрию структурной группы TeO_3^{2-} .

1. Некоторые оптические характеристики порошков теллуридов редкоземельных элементов / А. Л. Волошина, Л. А. Иванченко, В. А. Оболончик, Е. С. Луговская.— Порошковая металлургия, 1982, № 9, с. 53—56.
2. Волошина А. Л., Оболончик В. А. Изучение условий образования и физико-химических свойств теллуридов РЗЭ.— В кн.: X Республиканская конференция по неорганической химии: Тез. докл. Симферополь: Симферопольск. ун-т, 1981, с. 50.
3. Получение теллуридов РЗМ и их использование в качестве добавок к оптическим стеклам / А. Л. Волошина, Л. А. Иванченко, В. А. Оболончик и др.— В кн.: Всесоюзное совещание «Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство»: Тез. докл. Кемерово; Кемеров. ун-т, 1982, ч. 1, с. 39—40.
4. Волошина А. Л., Оболончик В. А. Физико-химические основы получения теллуридов редкоземельных металлов.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 10, с. 1028—1029.
5. Анализ полупроводниковых сплавов / Под ред. В. А. Оболончика.— М.: Металлургия, 1975.— 204 с.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 411 с.
7. Siebert H. Struktur der Sauerstoffsäuren.— Z. anorg. und allg. Chem. 1955, 275, H. 4—5, S. 225—240.
8. Физико-химические свойства водных гексатанталатов редкоземельных элементов / В. Е. Козель, А. М. Голуб, В. И. Безруков и др.— В кн.: Химические свойства соединений РЗЭ. М.: Наука, 1973, с. 45—47.
9. Макагун В. М., Щегров Л. Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации.— Успехи химии, 1972, 41, вып. 11, с. 1937—1959.

УДК 546.185.47+732

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТОВ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ДВОЙНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦИНКА — КОБАЛЬТА

Л. Н. Щегров, Н. М. Антрапцева, А. С. Костенко

В работе [1] приведены условия образования не описанных ранее двойных трехзамещенных ортофосфатов цинка — кобальта, полученных при взаимодействии механической смеси основных карбонатов цинка и кобальта с ортофосфорной кислотой. Эти фосфаты изоструктурны с орторомбическим гопеитом $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и представляют изоморфный ряд твердых растворов на основе $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Установлен состав фосфатов, отвечающий формуле $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, где $0 < x \leq 1,00$, и конкретизирован интервал значений x , объясняемый неравноценностью координационных возможностей атомов цинка орторомбического гопеита.

Поведение двойных трехзамещенных ортофосфатов цинка — кобальта при нагревании не изучено. Исследования термоллиза индивидуальных трехзамещенных ортофосфатов цинка и кобальта [2—4] показали значительные различия в их поведении при нагревании, обусловленные влиянием природы катиона [5].

Целью данной работы явилось изучение термической дегидратации двойных ортофосфатов $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, синтезированных по методу [1], и установление влияния их состава на характеристики процесса.

Основным объектом исследования служил ортофосфат состава $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($x=1,00$), являющийся предельно насыщенным твердым раствором [1], в котором заменены на кобальт все атомы цинка, способные изоморфно замещаться кобальтом, то есть атомы цинка, находящиеся в $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в октаэдрическом окружении.

Химический анализ и идентификацию синтезированных соединений и продуктов их дегидратации проводили по [1]. Дегидратацию изучали с использованием дериватографа Q-1500 D при нагревании на воздухе до 950° в динамическом (навеска образца 1,0000 г, скорость нагрева 2,5 град/мин, тигли платиновые с крышками, эталон сравнения — свежепрокаленный оксид алюминия) и квази-изотермическом (квазитигель, скорость нагрева 3 град/мин) режимах. Для расшифровки превращений, происходящих на различных стадиях термической дегидратации, отбирали пробы образца и анализировали их по методике, описанной в [3].

Согласно результатам дериватографических исследований, термическая дегидратация ортофосфата $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ протекает в две стадии, характеризующиеся наличием на кривой ДТА двух глубоких эндотермических эффектов (рисунок). Потеря массы образцом на каждом этапе отвечает удалению двух молекул воды.

Процесс обезвоживания индивидуального $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ также протекает с попарным удалением четырех молекул воды, что находится в полном соответствии с энергетическим состоянием молекул координированной воды, обусловленным структурой орторомбического гопеита [6]. Учитывая установленную ранее [1] изоструктурность $Zn_3(PO_4)_2 \times$