

1. *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов* / Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова.— Киев : Наук. думка, 1989.— 254 с.
2. *Kropp J. L., Windsor M. W.* Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water // *J. Chem. Phys.*— 1963.— 39, N 4.— P. 2769—2770.
3. *Heller A.* Formation of hot OH bonds in the radiationless relaxations of excited rare-earth aqueous solutions // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1966.— 88, N 9.— P. 2058—2059.
4. *Русакова Н. В., Мешкова С. Б., Полуэктов Н. С.* Возбуждение люминесценции иона неодима в растворах его комплексов путем внутримолекулярного переноса энергии // *Докл. АН СССР.*— 1984.— 279, № 2.— С. 404—407.
5. *Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Коровин Ю. В.* Возбуждение люминесценции иона иттербия путем внутримолекулярного переноса энергии // *Там же.*— 1983.— 273, № 6.— С. 1422—1424.
6. *Tanaka Fujio, Kawasaki Yoshiko.* Preferential solvation of the europium (III) ion in water-non-aqueous solvent mixtures. A luminescence lifetime study // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*— 1988.— Pt 1.— 84, N 4.— P. 1083—1090.
7. *Haas Y., Stein G.* Pathways of radiative and radiationless transitions in europium (III) // *J. Phys. Chem.*— 1971.— 75, N 24.— P. 3677—3681.
8. *Chrysochoos J.* Secondary fluorescence quenching of Eu^{3+} in organic solvents // *Chem. Phys. Lett.*— 1972.— 14, N 2.— P. 270—273.
9. *Термодинамические аспекты сольватации ионов лантаноидов иттриевой группы в водно-органических средах* / В. Ф. Сафина, Ф. В. Девятов, Ю. И. Сальников, С. Г. Вульфсон // *Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соединений.*— Минск, 1990.— Ч. 2.— С. 223.
10. *Борина А. Ф.* Сольватация празеодима (III) в водно-диметилсульфоксидных растворах // *Журн. неорганич. химии.*— 1988.— 33, № 7.— С. 1696—1701.
11. *Лугина Л. Н., Давиденко Л. К., Яцимирский К. Б.* Исследование сольватации иона неодима в водно-диметилсульфоксидных и водно-диметилформамидных растворах спектральным методом // *Там же.*— 1973.— 18, № 10.— С. 2735—2740.
12. *Химический энциклопедический словарь.*— М.: Сов. энциклопедия, 1983.— С. 533.
13. *Munakata M., Kitagawa S., Miyazima M.* Classification of solvents based on their coordination power to nickel (II) ion. A new measure for solvent donor ability // *Inorg. Chem.*— 1985.— 24, N 11.— P. 1638—1643.
14. *Vavruch I.* Lösemittelleffekte und Lösemittelauswahl // *Chem. Lab. und Betr.*— 1984.— 35, N 11.— S. 536—538, 541—543.
15. *Коптель И. А., Паю А. И.* Реакционная способность орг. соединений.— Тарту : Изд-во Тарт. ун-та, 1974.— 11, № 1(39).— С. 121
16. *Stolarová M., Buchtová M., Bekarék V.* Solvent polarity parameters and their mutual interrelations // *Acta Univ. palack. olomuc. Fac. rerum natur. Chem.*— 1984.— 79, N 23.— P. 77—88.
17. *Русакова Н. В., Мешкова С. Б.* Селективное люминесцентное определение неодима в комплексах с окрашенными реагентами // *Журн. аналит. химии.*— 1990.— 45, № 10.— С. 1914—1921.

Физико-хим. ин-т АН Украины, Киев

Поступила 23.04 91

УДК 541.49+54—143:546.31

В. Д. Присяжный, А. Н. Дорошенко, И. М. Петрушина

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ТИОЦИАНАТ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА — КРАУН-ЭФИР

Измерена температурная и концентрационная зависимости удельной электропроводности расплавов бинарных систем тиоцианат щелочного металла — краун-эфир (дибензо-18-краун-6, 18-краун-6, бензо-15-краун-5) в области составов 0,5—1,0 мол. доли краун-эфира. Изотерма электропроводности расплавов тиоцианат калия — 18К6 линейная, а для других систем (18К6 — тиоцианат натрия, рубидия и цезия) наблюдается область постоянных значений (0,5—0,7 мол. доли краун-эфира) и последующее уменьшение проводимости. При заданной температуре и составе электропроводность убывает в ряду 18К6, Б15К5 и ДБ18К6.

Свойства и строение комплексных соединений краун-эфир — соль описаны достаточно подробно [1, 2], однако основное число работ посвящено свойствам и строению растворов комплексных соединений или структуре их кристаллов. Сведения о свойствах и строении расплавов

© В. Д. Присяжный, А. Н. Дорошенко, И. М. Петрушина, 1992

и отчасти кристаллов координационных соединений крайне ограничены [3—6].

В работе [1] и в ряде оригинальных статей описаны состав и строение кристаллических соединений краун-эфиров с солями щелочных и щелочноземельных металлов в зависимости от природы краун-эфира (химическое строение, размер полости эфирного кольца) и соли (размер катиона, строение и заряд противоиона). Для комплексных соединений краун-эфир — соль щелочного металла (ЩМ) установлен достаточно широкий интервал температур плавления (от комнатной до более 300 °С) [1]. В работах [3, 4] изучена электропроводность поликристаллических образцов комплексов некоторых краун-эфиров с галогенидами ЩМ и щелочноземельных металлов, сделан вывод об униполярной анионной проводимости, а соединения предложено использовать как анионселективные электроды. Информация, касающаяся расплавов систем соль ЩМ — краун-эфир, приведена в работах [5, 6]. Так, в [5] была изучена диаграмма состояния системы тиоцианат калия — ДБ18К6, показано, что гомогенный расплав двух компонентов существует для системы комплексное соединение (1 : 1) — краун-эфир, а расплав тиоцианата калия и его соединения с ДБ18К6 образуют двухфазную систему. Авторы работы [6] измерили спектры комбинационного рассеяния кристаллов и расплавов 18К6 и 15К5 с галогенидами и тиоцианатом натрия и калия. Сравнение колебательных спектров растворов, переохлажденных расплавов и кристаллов координационных соединений краун-эфир — соль позволило сделать ряд выводов, касающихся образования комплексного катиона, включающего ион ЩМ и краун-эфир. Связывание иона ЩМ приводит к формированию более жесткой конформации краун-эфира и появлению интенсивной поляризованной линии в области 865—870 см⁻¹, других существенных отличий колебательного спектра «свободного» краун-эфира и его комплекса обнаружить не удалось. К сожалению, в работе [6] приведены обзорные колебательные спектры и отсутствуют другие количественные параметры (полуширины, интенсивности) колебательных линий, позволяющие сделать более обоснованные выводы о строении расплавов и кристаллов комплексов с макроциклическим лигандом.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном исследовании электропроводности расплавов бинарных систем тиоцианат ЩМ — краун-эфир в зависимости от состава, природы макроциклического полиэфира (ДБ18К6, 18К6 и Б15К5), радиуса катиона ЩМ (ионы натрия, калия, рубидия и цезия) и строения образующегося комплексного катиона. Выбор объектов исследования определялся также различной устойчивостью и стехиометрическим составом комплексных катионов (мольное отношение компонентов краун-эфир — соль 1 : 1 или 2 : 1). Нами предполагалось также, что при образовании бинарного расплава наряду с участием анионов возможно включение катионов за счет несвязанных макроциклических лигандов.

Для синтеза комплексных соединений краун-эфир — соль использовали методики, описанные в работах [1, 2]; очистку краун-эфиров проводили вакуумной перегонкой или зонной плавкой. Соли квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» кристаллизовали из бидистиллята, обезвоживание осуществляли по общепринятым методикам. Все операции по подготовке исходных смесей проводили в сухом боксе, а измерения — под осушенным аргоном. Применяемая методика измерения электропроводности и ячейка описаны ранее [7]. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой с точностью 0,1 град.

Наиболее полно нами изучен ряд расплавов бинарных систем краун-эфир — тиоцианат ЩМ для 18К6 (рис. 1), а для бензо-15-краун-5 и дибензо-18-краун-6 — лишь расплавы, содержащие тиоцианаты натрия и калия (рис. 2, 3). Изученный интервал концентраций для всех бинарных систем составляла 0,5—1,0 мол. доли краун-эфира, а значения удельной электропроводности расплавов в зависимости от природы соли и краун-эфира (при заданной температуре и составе) из-

менялись в пределах $0,04—0,01 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, что сопоставимо по порядку величин с проводимостью расплава тиоцианата тетрааммиламмония ($0,066 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) и значительно ниже проводимости тиоцианата калия ($0,198 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 473 К). Столь значительное различие электропроводности тиоцианата калия и его комплексных соединений с 18К6 и ДБ18К6, имеющих полость полиэфирного кольца близкого размера с ионным радиусом катиона, видимо, следует связывать с образованием прочного комплексного иона краун-эфир $\cdot\text{K}^+$. Образование прочного соединения практически исключает участие ионов калия в переносе

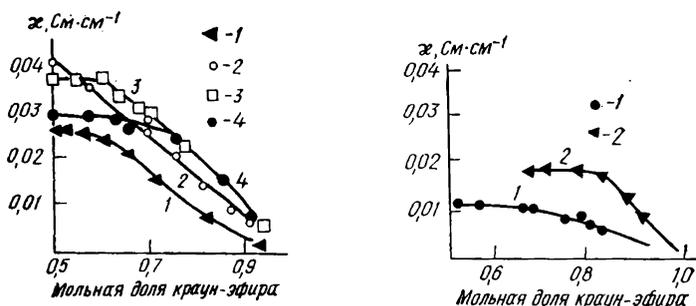


Рис. 1. Изотерма удельной электропроводности расплавов 18К6 с тиоцианатами натрия (1), калия (2), рубидия (3) и цезия (4) при 473 К .

Рис. 2. Изотерма удельной электропроводности расплавов Б15К5 с тиоцианатами натрия (1) и калия (2) при 473 К .

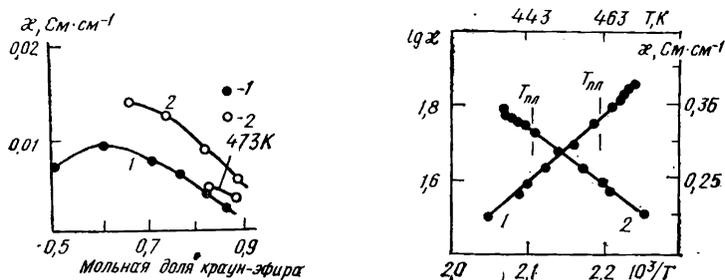


Рис. 3. Изотерма удельной электропроводности расплавов ДБ18К6 с тиоцианатами натрия (1) и калия (2) при 503 К .

Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности расплава комплексного соединения 18К6·RbSCN: 1 — κ ; 2 — $\lg \kappa$.

заряда, и электропроводность расплава всецело определяется анионами. С этим согласуется близкое значение проводимости расплавов 18К6 с тиоцианатами калия, рубидия и цезия (см. рис. 1) с высоким содержанием краун-эфира. Аналогичное объяснение дано проводимости растворов и поликристаллов комплексных соединений соль ЩМ и ЩЗМ [3, 4].

Униполярный анионный характер электропроводности расплавов соль — краун-эфир отражается на температурной зависимости свойства (рис. 4). Политерма κ и зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ существенно отличаются от таковых для солевых расплавов, особенно в области переохлаждения. Для всех известных систем переход расплав — стекло характеризуется значительным уменьшением проводимости и нарушением линейной зависимости $\lg \kappa — 1/T$ [8]. Видимо, «рыхлая» квазирешетка, включающая объемные комплексные катионы краун-эфир-ион ЩМ, является структурно определяющей и при переохлаждении расплава изменяется незначительно, обеспечивая тем самым высокую подвижность анионов.

При объяснении наблюдаемых закономерностей для изотерм удельной электропроводности расплавов бинарных систем краун-эфир — тιο-

цианат ЦМ необходимо учитывать устойчивость ионных пар комплексный катион $[M^+ \cdot \text{краун-эфир}]$ — анион, а также исходить из возможности образования комплексных катионов различного стехиометрического состава (мольное отношение макроциклический полиэфир и M^+ 1 : 1 или 2 : 1) в зависимости от краун-эфира и размера иона ЦМ. При этом становится понятным линейное концентрационное изменение удельной электропроводности расплавов тиоцианат калия — 18К6. В работе [9], основываясь на структурных данных, предложен ряд последовательного уменьшения аниофильности комплексных катионов $\text{ДБ18К6} \cdot \text{Na}^+ — \text{ДБ18К6} \cdot \text{K}^+ — 18\text{К6} \cdot \text{Rb}^+ — 18\text{К6} \cdot \text{Cs}^+ — 18\text{К6} \cdot \text{K}^+, \text{Na}^+$. В этом ряду состояние аниона последовательно изменяется от моно- к бидентатной координации и, наконец, до некоординированного по отношению к катиону тиоцианат-иона. Исходя из этой последовательности расплав координационного соединения $18\text{К6} \cdot \text{KSCN}$ следует рассматривать как ионную систему, включающую координационно разделенные ионы — $[18\text{К6} \cdot \text{K}^+]$ и тиоцианат-ион. В этом случае прочность комплексного катиона наибольшая в ряду $M^+ \cdot \text{краун-эфир}$ (M^+ — ион ЦМ) вследствие соответствия полости полиэфирного кольца 18К6 и диаметра иона калия, а анион координационно разделен и поэтому вносит определяющий вклад в проводимость. В результате реализуется линейная изотерма удельной электропроводности как постепенное уменьшение числа переносчиков тока при увеличении содержания краун-эфира.

Электропроводность других изученных нами систем обусловлена различной диссоциацией ионных пар комплексный катион — анион и образованием свободных анионов, с чем связан участок изотермы с практически постоянным значением электропроводности, последующее уменьшение проводимости — результат эффекта разбавления.

Сопоставление проводимости систем 18К6 — тиоцианат ЦМ показывает, что для тиоцианатов калия, рубидия и цезия изотермы электропроводности в области с высоким содержанием краун-эфира сближаются (см. рис. 1). Этот факт можно объяснить практически полной диссоциацией ионных пар ($M^+ \cdot \text{краун-эфир} — \text{тиоцианат-ион}$), для систем 18К6 — тиоцианат натрия полная диссоциация, видимо, не достигается даже при сильном разбавлении.

Более низкая проводимость расплавов ДБ18К6 и Б15К5 с тиоцианатами натрия и калия также обусловлена образованием координационно связанных ионных пар (см. рис. 2, 3). В частности, для растворов, содержащих комплексные соединения соль ЦМ — ДБ18К6, уменьшение электропроводности (по сравнению с растворами с 18К6) связывается дополнительным взаимодействием компланарно π -сопряженных систем краун-эфира с анионом [10].

РЕЗЮМЕ. Виміряно температурну і концентраційну залежність питомої електропровідності розтопів бінарних систем тиоціанат лужного металу — краун-ефір (добензо-18-краун-6, 18-краун-6, бензо-15-краун-5) в інтервалі 0,5—1,0 мол. долі краун-ефіру. Ізотерма електропровідності розтопів тиоціанат калію — 18К лінійна, а для інших систем (18К6 — тиоціанат натрію, рубідію і цезію) має місце інтервал постійних значень (0,5—0,7 мол. долі краун-ефіру) і наступне зменшення провідності. При вибраній температурі і складі електропровідність зменшується послідовно 18К6, Б15К5 і ДБ18К6.

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение.— М.: Мир, 1986.— 363 с.
2. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами.— Киев: Наук. думка, 1985.— 265 с.
3. Newton D. S., Hazlett D., Mucker K. F. // Solid State Ion.— 1981.— 3/4.— S. 389—392.
4. Fujimoto M., Nogami T., Mikawa H. // Chem. Let.— 1982.— S. 547—550.
5. Bianchi A., Giusti J., Paoletti P. // Thermochim. Acta.— 1985.— 90.— S. 109—114.
6. Sato H., Kusumoto Y. // Chem. Let.— 1978.— S. 635—638.
7. Лесничая Т. В., Присяжный В. Д., Самандасюк А. Н. и др. // Укр. хим. журн.— 1981.— 47, № 9.— С. 913—915.

8. Косов Ю. В., Присяжный В. Д., Гафуров М. М. и др. // Там же.— 1989.— 55, № 1.— С. 19—22.
9. Poonia N. S., Vajaj A. V. // Chem. Rev.— 1979.— 79, N 5.— S. 389—445.
10. Яцимирский К. Б., Таланова Г. Г. // Докл. АН СССР.— 1983.— 273, № 4.— С. 903—905.

Ин-т общ. и неорганич. химии АН Украины,
Киев

Поступила 23.05.91

УДК 536.722+546.271

А. В. Блиндер, А. С. Болгар, Н. В. Моисеев

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДА ВАНАДИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Впервые исследованы теплоемкость и энтальпия диборида ванадия в широкой области температур. Рассчитаны и протабулированы термодинамические функции VB_2 в интервале 5—300 К и рассчитаны параметры их температурных зависимостей до 2300 К.

Высокая температура плавления и широкое сечение захвата тепловых нейтронов [1] делают диборид ванадия перспективным материалом для использования в ядерной энергетике.

Термодинамические свойства боридов ванадия практически не исследованы. Авторы работы [2] при измерении теплоемкости VB_2 в интервале 1,5—15 К (химический состав образца не приведен) обнаружили аномалию функции $C_p=f(T)$ примерно при 4 К. В работах [3, 4] сделаны попытки рассчитать теплоемкость боридов ванадия. Однако, по нашему мнению, эти данные могут рассматриваться лишь в качестве грубых оценок.

Цель настоящей работы — исследование теплоемкости и энтальпии диборида ванадия в интервале температур 5—2300 К и расчет некоторых термодинамических функций VB_2 в указанной области температур.

Изучаемый препарат получали дуговой плавкой в атмосфере очищенного аргона смеси компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Синтезированный образец отжигали в вакууме не ниже $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 2100 К в течение 8 ч. Согласно результатам рентгенофазового анализа*, борид был однофазен и имел периоды решетки (нм): $a=0,3002$, $c=0,3051$, удовлетворительно согласующиеся с данными работы [1]. Химический анализ показал, что препарат имеет следующий состав (% (мас.)): V — 69,7, В — 29,7, О — 0,4, С — 0,14, Fe — 0,04.

На основании результатов рентгеновского и химического анализов для синтезированного соединения было принято стехиометрическое формульное выражение.

Теплоемкость боридов измеряли адиабатическим методом на стандартной установке УНТО (установка низкотемпературная теплофизическая образцовая), модифицированной для работы от 5 К. Аттестация УНТО, проведенная по бензойной кислоте, показала, что погрешность определения теплоемкости твердых тел на данной установке составляет 5 % при 5 К, 1 % при 30 К и 0,4 % при температуре выше 80 К. Результаты экспериментального определения теплоемкости VB_2 приведены в табл. 1. Масса использованного образца составила $1,1442 \cdot 10^{-2}$ кг. В целом в температурном интервале 5—300 К было проведено 112 экспериментальных определений удельной теплоемкости VB_2 . Определенные нами значения $C_p VB_2$ лежат на 15 % выше при 5 К и на 24 % выше при 15 К, чем приведенные в работе [2]. Мы не можем однозначно объяснить столь существенные различия, поскольку

* Рентгенофазовый анализ проведен О. Т. Хорпяковым.