

1. Коган В. А., Луков В. В. // Координац. химия. -1993. -19, № 6. С. 476—486.
2. Ларин Г. М., Умаров Б. Б., Мишин В. В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -303, № 1. С. 139—144.
3. Ракишин Ю. В., Ларин Г. М., Мишин В. В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
4. Шульгин В. Ф., Сарнит Е. А., Ларин Г. М. // Координац.

химия. -1998. -24, № 3. -С. 222—227.

5. Коган В. А., Зеленцов В. В., Ларин Г. М., Луков В. В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. -М.: Наука, 1990.
6. Пармон В. Н., Кокорин А. И., Жидомиров Г. И. Стабильные бирадикалы. -М.: Наука, 1980.
7. Шульгин В. Ф., Конник О. В., Работягов К. В. и др. // Координац. химия. -1994. -20, № 9. -С. 703—706.

Симферопольский государственный университет

Поступила 23.10.98

УДК 546.07:661.49:543.22

А. Н. Гороховский, В. В. Шаповалов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРОКСИДА И НАДПЕРОКСИДА НАТРИЯ С СУЛЬФАТОМ МЕДИ

Методами термического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и калориметрии изучено взаимодействие между CuSO_4 и пероксидными соединениями натрия — Na_2O_2 и NaO_2 . Установлено, что взаимодействие начинается при 260°C и протекает через ряд экзотермических стадий с образованием промежуточного продукта $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ и основных конечных веществ — CuO , Na_2SO_4 , O_2 . Обнаружена возможность протекания самораспространяющегося синтеза (СРС) в системах $\text{CuSO}_4\text{—Na}_2\text{O}_2$ и $\text{CuSO}_4\text{—NaO}_2$. Установлено, что основными продуктами СРС являются CuO , Na_2SO_4 , O_2 , а при избыточном содержании CuSO_4 — $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Рассмотрены возможные схемы химических реакций.

Изучение сложных реакций, протекающих в режиме самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) или синтеза (СРС), представляет значительный интерес для развития новых методов получения неорганических соединений или простых веществ. Одним из основных преимуществ СРС является то, что получение целевого продукта можно осуществить за счет выделяющегося в процессе тепла без использования внешних источников энергии и сложного оборудования. Однако, вследствие высоких скоростей и температур, управление самораспространяющимся синтезом представляет собой достаточно сложную задачу. Ее решение маловероятно без ясного представления об особенностях осуществляемого процесса. По этой причине поиск новых систем, способных реагировать в режиме СРС, а также изучение особенностей протекания такого рода реакций является актуальной задачей. Особый интерес представляют реакции с участием пероксидных соединений щелочных металлов, которые характеризуются высокой реакционной способностью, а самораспространяющиеся реакции с их участием имеют не только теоретическое, но и прикладное значение [1]. Вместе с тем, в отличие от систем, содержащих пероксиды щелочных металлов и оксиды ряда элементов [2], реакции между пероксидами и солями изучены недостаточно. Ранее [3] нами были обнаружены реакции между пероксидными соединениями щелочных металлов и солями ряда металлов, которые способны протекать в режиме СРС.

Настоящая работа посвящена изучению процесса взаимодействия между пероксидными соединениями натрия и безводным сульфатом меди.

В работе использовали пятиводный сульфат меди квалификации "ч.", который перекристаллизовывали и сушили под вакуумом при температуре 300°C . Na_2SO_4 квалификации "х.ч." сушили при температуре 200°C . Пероксид натрия Na_2O_2 с содержанием активного кислорода 20 % и надпероксид натрия NaO_2 с содержанием активного кислорода 41 % использовали без дополнительной подготовки. В качестве инертного разбавителя использовали оксид магния в виде периклаза, который в исследуемой температурной области практически не взаимодействует с пероксидными соединениями натрия. Для термического анализа синтезировали двойной сульфат $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, который, согласно методике [4], образуется при эквимолярном соотношении сульфатов меди и натрия. Получение $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ включало этапы прессования при давлении 100 МПа смеси безводных CuSO_4 и Na_2SO_4 и последовательного выдерживания при температуре 450 и 550°C . Контроль за полнотой протекания процесса осуществляли методом ДТА по исчезновению эндотермического эффекта фазового перехода сульфата натрия при температуре 241°C . ИК-спектры полученного соединения и исходных веществ приведены на рис. 1. Образцы для исследования процесса СРС диаметром 30 мм и высотой 60 мм изготавливались прессованием порошкообразных композиций при удельном давлении

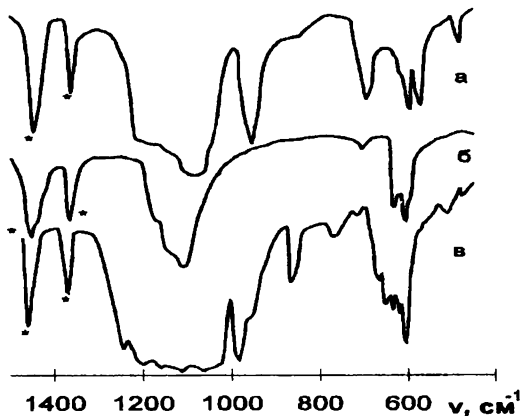


Рис. 1. ИК-спектры поглощения CuSO_4 (а), Na_2SO_4 (б) и продукта их взаимодействия $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (в).

100 МПа. Плотность образцов составляла 1.65—1.7 г/см³. Линейную скорость СРС определяли исходя из длины образца и времени реакции после инициирования процесса керамической пластинкой, разогретой до 800 °С. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой диаметром 0.1 мм и осциллографом типа "Н117". Рентгенограммы регистрировались на установке "ДРОН-1УМ" с использованием рентгеновской трубки с медным анодом. ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord-75IR". Тепловые эффекты определялись на адиабатическом калориметре "Q-202". Кривые ДТА и ТГ записывали при скорости нагрева 15 град/мин с использованием стеклянных и никелевых тиглей и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона. Во избежание влияния влаги воздуха образцы для исследований готовили в изолированном боксе с безводным перхлоратом магния в качестве осушителя.

При нагревании смесей CuSO_4 с Na_2O_2 со скоростью 15 град/мин взаимодействие между компонентами начинается при температуре 260 °С и сопровождается сильным экзотермическим эффектом и скачкообразным изменением массы (рис. 2, а). Отличие систем (рис. 2, б), содержащих NaO_2 , состоит в том, что экзотермическому эффекту при температуре 260 °С предшествует эндотермический эффект в интервале температур 140—200 °С. На кривых ТГ данному эффекту соответствует потеря массы. Наблюдаемое отличие объясняется процессом разложения NaO_2 сначала до предельного твердого раствора состава $\text{Na}_2\text{O}_{3.6}$ и дальнейшим переходом последнего в Na_2O_2 [5]. Поскольку данные превращения происходят в интервале температур, предшествующих температуре взаимодействия пероксидных соединений натрия с CuSO_4 , можно полагать, что экзотермический эффект при температуре 260 °С обусловлен взаимодействием CuSO_4 с Na_2O_2 . Кривая зависимости величины теплового эффекта от мольного соотно-

шения $\text{NaO}_2:\text{CuSO}_4$ имеет максимум тепловыделения при соотношении компонентов, близком к 2:1 (рис. 3, кривая 1). Для системы $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—CuSO}_4$ максимум достигается при соотношении, близком к 1:1 (рис. 3, кривая 2). При данных соотношениях компонентов потеря массы составляет 6.5 и 16.7 % соответственно для систем, содержащих Na_2O_2 и NaO_2 . Цвет исследуемых композиций после превращений изменяется от светло-желтого до черного, характерного для оксидных соединений меди (II). На ИК-спектрах продуктов взаимодействия CuSO_4 с пероксидными соединениями натрия присутствуют полосы поглощения в областях 1100 и 615 см⁻¹, свидетельствующие о наличии $(\text{SO}_4)^{2-}$ -иона. На кривых ДТА продуктов реакции при температуре 241 °С проявляется эндотермический эффект без потери массы, который может быть отнесен к фазовому превращению Na_2SO_4 . Осадок, после растворения продукта реакции в воде, идентифицируется ИК-спектроскопически и рентгенографически как CuO . Наличие в продуктах CuO не исключает возможность образования купратов меди (II) или меди (III) в качестве вторичных или примесных веществ при избытке в системе пероксидных соединений натрия, что может представлять интерес для получения соединений меди в необычных степенях окисления.

Учитывая полученные результаты, основную схему взаимодействия между CuSO_4 и пероксидными соединениями натрия суммарно можно представить следующим образом:

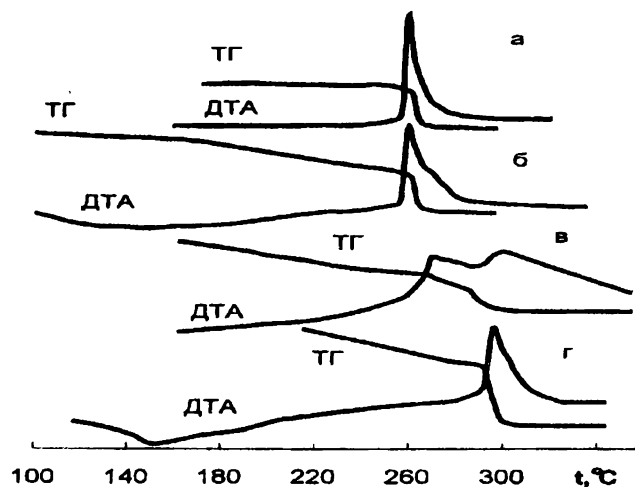
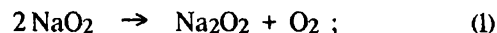


Рис. 2. Термограммы смесей Na_2O_2 и NaO_2 с CuSO_4 и $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Мольные соотношения: $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{CuSO}_4=1:1$ (а); $\text{NaO}_2:\text{CuSO}_4=2:1$ (б); $\text{NaO}_2:\text{CuSO}_4=2:1$, в присутствии пероксида (в); $\text{NaO}_2:\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2=2:1$ (г).

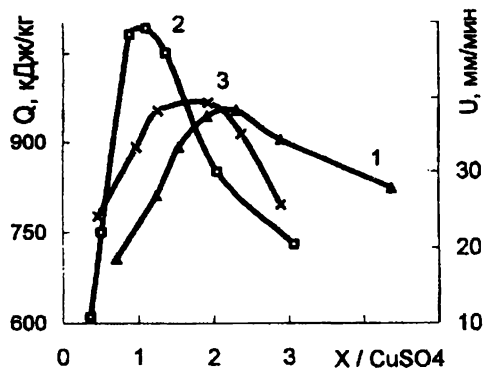
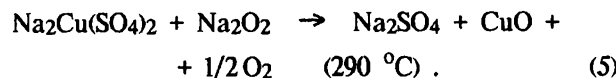
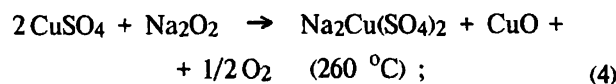
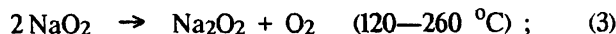


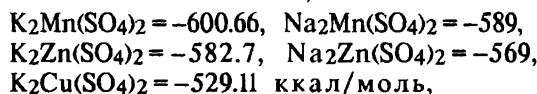
Рис. 3. Зависимость теплового эффекта (1, 2) для систем $\text{NaO}_2\text{—CuSO}_4$ и $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—CuSO}_4$ соответственно и линейной скорости СРС (3) для системы $\text{NaO}_2\text{—CuSO}_4$ от соотношения компонентов. $X = \text{NaO}_2$ или Na_2O_2 .

Термохимические расчеты показывают, что реакция (1) является эндотермической с тепловым эффектом, равным 10 кДж/моль, а реакция (2) протекает с выделением ≈ 270 кДж/моль тепла. Если принять, что удельная теплоемкость продуктов реакции, в зависимости от соотношения и температуры, составляет обычную величину порядка 1–2 Дж/(г·К), то не трудно подсчитать, что температура саморазогрева смесей CuSO_4 с пероксидными соединениями натрия, взаимодействующих по схеме (1)—(2), пресвышает 700 °С. Значительное повышение температуры приводит к тому, что в обычных условиях с помощью термографического анализа не удастся зарегистрировать промежуточные стадии процесса. Однако при разбавлении стехиометрических смесей CuSO_4 с NaO_2 или Na_2O_2 периклазом, вследствие понижения температуры саморазогрева, вид кривых ДТА и ТГ существенно изменяется. Пик, соответствующий экзотермическому эффекту при температуре 260 °С, расщепляется на две примерно одинаковые по площади и высоте компоненты — одну при температуре 260 и вторую при 290 °С (рис. 2, в). При этом одноступенчатая скачкообразная ТГ-кривая трансформируется в кривую, содержащую две одинаковые ступени. Рентгенограммы образцов после первого экзоэффекта имеют вид, отличающийся от рентгенограммы механической смеси CuO и Na_2SO_4 и периклаза. Это свидетельствует о том, что уравнение (2) является суммарным, а взаимодействие CuSO_4 с пероксидными соединениями натрия протекает, по крайней мере, в две стадии. Данное предположение подтверждается результатами термического анализа систем, содержащих вместо CuSO_4 двойную соль $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. На кривых ДТА (рис. 2, г) этих систем отсутствует пик при температуре 260 °С, но остается экзотермический эффект при температуре 290 °С. Соответствующая эффекту потеря массы

происходит в одну стадию. Ни разбавление смесей пероксидных соединений натрия с $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ периклазом, ни уменьшение скорости нагрева не приводит к расщеплению пика. Исходя из этого можно предположить, что схема взаимодействия CuSO_4 с пероксидными соединениями натрия сводится к следующим уравнениям:



Естественно, что при наличии в смесях только Na_2O_2 уравнение (3) исключается. Совместное протекание реакций (4) и (5) сопровождается выделением значительного количества тепла. Вклад каждой из этих реакций в общее тепловыделение может быть определен с помощью известных [6] значений стандартных теплот образования исходных веществ и продуктов реакции. Для оценки отсутствующего значения теплоты образования $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ был использован сравнительный эмпирический метод расчета теплот образования подобных соединений [7, 8], согласно которому в рядах соединений, сходных по своим свойствам и структуре молекул, величины теплот образования в стандартных условиях находятся в линейной зависимости между собой. На основании сопоставления данных для двойных сульфатов, образованных щелочными и двухвалентными металлами, а именно:



теплоты образования $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ можно оценить как равную -520 ккал/моль (-2176 кДж/моль). В соответствии с имеющимися и найденными значениями теплот образования, тепловые эффекты для реакций (4) и (5) составляют -66.7 ккал/моль (-279 кДж/моль) и -62 ккал/моль (-260 кДж/моль) соответственно. Близкие значения тепловых эффектов объясняют примерное равенство величин экзотермических эффектов, наблюдающихся на ДТА-кривых при температурах 260 и 290 °С (рис. 2, в).

Вследствие высоких значений тепловых эффектов в композициях пероксидных соединений натрия с сульфатом меди и в порошкообразном и в прессованном состоянии после точечного теплового инициирования образуется узкий высокотемпературный фронт, который самостоятельно распространяется по образцам, обеспечивая самораспространяющийся синтез (СРС). Измерение линейной ско-

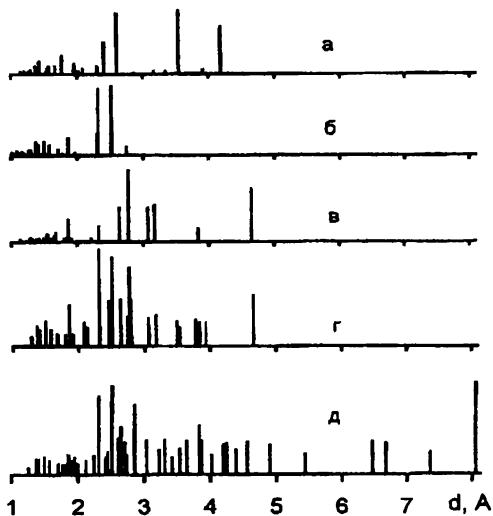


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов взаимодействия Na_2O_2 с CuSO_4 : CuSO_4 (а); CuO (б); Na_2SO_4 (в); мольное соотношение $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{CuSO}_4 = 2:1$ (з) и $3:2$ (д).

рости CPC и развиваемой в процессе температуры от соотношения CuSO_4 и Na_2O_2 показали, что максимальная температура, так же, как и тепловой эффект, достигается при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{CuSO}_4$, равном 2:1. Максимум скорости CPC зависит от размера частиц CuSO_4 и при их увеличении смещается в область составов с большим содержанием CuSO_4 . Последнее свидетельствует о том, что взаимодействие между Na_2O_2 и CuSO_4 лимитируется площадью поверхности частиц сульфата меди. Скорость CPC композиций, приготовленных путем длительного измельчения компонентов в шаровой мельнице, достигает предельного значения ~ 40 мм/мин при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{CuSO}_4$, близком к 2:1 (рис. 3, кривая 3) и не изменяется при увеличении времени измельчения. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в зависимости от соотношения компонентов в процессе CPC образуются различные конечные продукты. На рис. 4 представлены рентгенограммы остатка взаимодействия Na_2O_2 с CuSO_4 , взятые как при стехиометрическом соотношении 2:1, так и при избытке CuSO_4 . Для сравнения на этом же рисунке даны рентгенограммы CuSO_4 , CuO и Na_2SO_4 . Как видно, основными твердыми продуктами взаимодействия стехиометрической композиции являются Na_2SO_4 и CuO . Вместе с тем, на рентгенограммах проявляются рефлексы, принадлежащие Cu_2O . Вполне вероятно, что последний оксид образуется вследствие термического разложения CuO при температурах, развивающихся в CPC. При увеличенном содержании в системах CuSO_4 на рентгенограммах, кроме Na_2SO_4 и CuO , появляются рефлексы, соответствующие $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ и $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CuO}$.

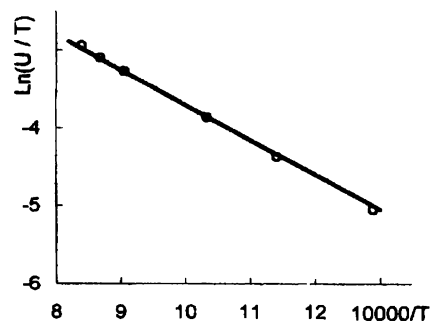


Рис. 5. Зависимость скорости CPC от температуры для системы $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{CuSO}_4$. Мольное соотношение 1:1; T — максимальная температура во фронте реакции, К; U — линейная скорость CPC, м/с.

Образование последнего продукта, по всей видимости, происходит при охлаждении образцов после CPC. Согласно [4, 9], при температурах больших ≈ 450 °С, а именно они сопровождают процесс CPC, единственной двойной солью в системе $\text{CuSO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ является $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Образование комплексных солей вполне объясняется схемой (4)—(5), согласно которой при недостатке пероксидных соединений в качестве конечных продуктов образуется оксид меди (II) и $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$.

Для определения эффективных кинетических характеристик суммарной реакции (2) изучена зависимость скорости CPC системы $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{CuSO}_4$ при мольном соотношении 1:1 от максимальной температуры во фронте реакции. Изменение температуры достигалось внесением в стехиометрическую композицию периклаза, выполняющего роль инертного разбавителя. На рис. 5 представлена зависимость скорости CPC от температуры в координатах $\ln(U/T)-1/T$. Согласно [10], наклон этой прямой позволяет оценить эффективное значение энергии активации самораспространяющегося процесса. Для суммарной реакции (2) получена энергия активации ≈ 77.8 кДж/моль ($E/R=9360$ К).

Таким образом, установлено, что высокотемпературное твердофазное взаимодействие между пероксидными соединениями натрия и безводным сульфатом меди протекает через ряд промежуточных стадий. Это взаимодействие можно осуществить как самораспространяющийся процесс.

РЕЗЮМЕ. Методами термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу та калориметрії досліджено взаємодію CuSO_4 з Na_2O_2 і Na_2O . Встановлено, що взаємодія починається при 260 °С і здійснюється через ряд екзотермічних стадій з утворенням проміжного продукту $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ і кінцевих речовин — CuO , Na_2SO_4 і O_2 . Виявлено можливість здійснення саморозповсюджуючого синтезу (CPC) у системах $\text{CuSO}_4-\text{Na}_2\text{O}_2$ і $\text{CuSO}_4-\text{Na}_2\text{O}$. Встановлено, що основними продуктами CPC є CuO , Na_2SO_4 , O_2 , а в разі надлишку вмісту CuSO_4 — $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Розглянуто можливі схеми хімічних реакцій.

SUMMARY. The interaction of CuSO_4 with Na_2O and Na_2O_2 was investigated by Thermal Analysis, IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and calorimetry. It is established, that the interaction begins with 260°C and proceeds through a number of stages with formation as an intermediate product $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, and CuO , Na_2SO_4 and O_2 — as the basic final substances. The opportunity of course self-spreading interaction (SSI) in systems CuSO_4 — Na_2O_2 and CuSO_4 — Na_2O is found out. It is established, that the basic products SSI are CuO , Na_2SO_4 , O_2 , and with the superfluous contents CuSO_4 — $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. The possible schemes of chemical reactions are considered.

1. Пат. РФ № 2029112 / В. В. Шаповалов, В. С. Масляев, В. И. Ванин и др. -Открытия. Изобрет. -1995. -№ 5.
2. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. -М.: Наука, 1980.
3. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. // Сб. докл. междунар.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 14.07.98

УДК 543.422.8 + 548.3:546.659'221'161

В. Ф. Зінченко, Н. П. Єфрюшина, В. П. Антонович, О. Г. Єрьомін, О. В. Стамікосто, І. П. Ковалевська

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФОФТОРИДІВ РЗМ

Синтезовано сульфотториди ітрію, лантану та деяких лантанідів загальною формулою $\text{LnSF}(\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Lu})$ нагріванням суміші сесквисульфідів і фторидів металів. Температура синтезу становить $600\text{—}1000^\circ\text{C}$ у залежності від природи РЗМ. Оптичні властивості (колір, спектри дифузного відбиття) продуктів синтезу відрізняються від характеристик вихідних реагентів. Встановлено помітний гіпсохромний зсув (0.1 ± 0.15 мкм) межі області прозорості сульфотторидів неодиму, гадолінію та диспрозію по відношенню до сульфідів відповідних металів. Показано принципову можливість отримання змішаних сульфотторидів.

Донедавна халькогалогеніди рідкісноземельних металів майже не були вивчені. За останні роки з'явилася низка публікацій [1—6], у яких наведені дані щодо синтезу та фізико-хімічних властивостей зазначених сполук. Сульфотториди РЗМ отримують переважно методом прямого синтезу — прожарюванням суміші сесквисульфідів та фторидів РЗМ при достатньо високих температурах. Більшість сульфотторидів кристалізується у тетрагональній сингонії типу PbFCl ; високотемпературні модифікації YSF , HoSF , ErSF , а також YbSF , LuSF кристалізуються у гексагональній сингонії.

У той час, як кристалохімія сульфотторидів є досить добре вивченою, цього не можна сказати про їх фізико-хімічні властивості. Так, немає відомостей про термодинамічні, електрофізичні властивості, температури топлення або розкладу сполук. Якщо коливальні спектри деяких сульфотторидів (і халькофторидів взагалі) вивчалися декількома авторами [4—6], то дані про електронні спектри відсутні у літературі. В даній роботі вивчено оптичні властивості сульфотторидів РЗМ у видимому, близькому ІЧ- та УФ-діапазонах спектру.

Сульфотториди РЗМ отримували методом

научно-техн. конф. "Актуальные проблемы фундаментальных наук". -М.: МГУ. -1991. -5. -С. 48.

4. Большаков К. А., Федоров П. И., Ильина Н. И. // Журн. неорганической химии. -1963. -8, № 11. -С. 2577.
5. Роде Т. В., Гольдер Г. А. // Изв. АН СССР, ОХН. -1956. -№ 3. -С. 299.
6. Глушко В. П. Термические константы веществ. -М., 1981. -Вып. 10. -Ч. 1, 2.
7. Карапетьянц М. Х. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та. им. Д. И. Менделеева. -1955. -Вып. 20. -С. 10.
8. Карапетьянц М. Х. // Журн. физ. химии. -1956. -30. -С. 593.
9. Bellanca A, Carapezza M. Periodico di Mineralogia. -1951. -20, № 2-3. -P. 271
10. Боровицкая И. П., Новиков Н. П. // Сб.: "Процессы горения в химической технологии и металлургии". -1975. Черноголовка. -С. 131—136.

прямого синтезу за твердофазною реакцією $\text{Ln}_2\text{S}_3 + \text{LnF}_3 \rightarrow 3\text{LnSF}$ шляхом прожарювання пресованих таблеток з тісної суміші сульфідів та фторидів. Таблетки вміщували в тигель із скловуглецю, який, у свою чергу, — у реактор, заповнений інертним газом (гелієм).

Сполуки ідентифіковано методами рентгенофазового аналізу на установці "ДРОН ЗМ" із застосуванням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Умови синтезу сульфотторидів та результати РФА наведені у табл. 1. Як впливає з наведених даних, сульфотториди деяких РЗМ (GdSF , LuSF) утворюються без сторонніх домішок; у випадку сполук інших металів (LaSF , NdSF , DySF , YSF , TmSF) наявні домішки сторонніх фаз, і, нарешті, ScSF не утворюються зовсім. Температура початку реакції синтезу сульфотториду помітно залежить від природи РЗМ. Так, синтез NdSF , SmSF , GdSF , DySF відбувається при $600\text{—}700^\circ\text{C}$, у той час як для синтезу LaSF , YSF , TmSF , LuSF потрібні вищі температури ($900\text{—}1000^\circ\text{C}$).

Для деяких сульфотторидів проведений елементний хімічний аналіз (табл. 2). Вміст компонентів (метал, сірка, фтор) у випадку NdSF майже