

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ 57

ХИМИЯ



РИГА, 1964

*РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ*

Канд. химических наук *Г. К. Голдс*

Канд. химических наук *Э. Ю. Янсон*

Канд. химических наук *В. П. Ошкая*

*Посвящается  
историческому декабрьскому Плену-  
му ЦК КПСС, наметившему вели-  
кие планы ускорения развития химии  
в нашей стране*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Последний выпуск (VI) научных работ химического факультета Латвийского Государственного Университета вышел в 1958 году как 22 том Ученых записок. В том же году химический факультет в полном составе перешел во вновь организованный Рижский политехнический институт и там продолжает начатую нумерацию выпусков сборников своих научных работ, но уже как Ученые записки Рижского политехнического института.

С 1959 года при Латвийском Государственном Университете им. П. Стучки начинает создаваться химический факультет; производится ежегодный прием студентов для обучения различным химическим специальностям по программам химических факультетов госуниверситета.

Наряду с педагогической, методической и большой организационной работы химики университета ведут и научно-исследовательскую экспериментальную работу, частично в творческом содружестве с учеными из других организаций Риги и Москвы.

Коллектив наших химиков воодушевленный историческим решением Коммунистической Партии Советского Союза взять курс на крутой подъем химической промышленности, химизацию всего народного хозяйства и всемерное развитие химической науки, решил возобновить традиционное периодическое издание сборников научных работ химиков университета.

*Редколлегия*

г. Рига, декабрь 1963 года.

А. А. Апсит, Г. К. Годе

## РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИЛОНАТОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Как известно, рефрактометрия уже давно используется в химии для определения строения, идентификации и количественного анализа. Однако сравнительно мало работ о применении ее в изучении комплексных соединений.

Применение рефрактометрии как метода физико-химического анализа при изучении комплексных соединений обсуждается в статье Ермоленко и Левитан [1]. В этой работе также исследовались нестойкие молекулярные соединения, образующиеся в достаточно концентрированных растворах. Методом рефрактометрии на основе отклонения от аддитивности в показателях преломления растворов обнаружены следующие соединения:  $K[MgCl_3]$ ,  $NH_4[SrBr_3]$ ,  $K[SrCl_3]$ ,  $H[SrCl_3]$ ,  $NH_4[Pb(NO_3)_3]$  и др.

С другой стороны для таких систем, как, например  $KCl - NaCl - H_2O$ , где не обнаружено молекулярных соединений другими методами, показатели преломления также оказались аддитивными. Для ряда солевых систем авторам [1] удалось методом рефрактометрии установить молекулярные соединения и определить их состав, что подтвердилось применяя и другие методы.

В обзорной статье Иоффе [2] изложен критический разбор рефрактометрического метода физико-химического анализа органических систем.

В другой работе [3] проведены рефрактометрические исследования фторидов щелочноземельных металлов в водных растворах, применяя метод изомолярных концентраций Остромысленского-Жоба.

В исследованиях Свиарски и Брандел [4] в системах  $Pb(NO_3)_2 - CH_3COONa - H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 - CH_3COOK - H_2O$  и  $Cd(NO_3)_2 - CH_3COOK - H_2O$  рефрактометрическим путем установлен ряд комплексных ионов и рассчитаны их константы нестойкости.

В упомянутых работах исследовались главным образом мало стабильные комплексные соединения. В связи с этим, нами избрано такое хорошее комплексообразующее вещество как трилон Б — динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O - Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ) и рефрактометрически исследовались трилонаты магния, кальция, галлия и празеодима.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для рефрактометрического исследования трилонатов применяли метод изомолярных концентраций Остромысленского-Жоба [3—6]. Концентрации исходных растворов хлорида магния, хлорида кальция и трилона Б устанавливались комплексометрическим титрованием в присутствии эриохрома черного при pH 10 [7]. Концентрации исходных растворов

хлоридов гадолиния и празеодима определялись путем осаждения  $Gd^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  в виде оксалатов, которые прокальивались до окислов при определенных температурах [8]. В некоторых случаях определялась относительная плотность исходных растворов.

Показатели преломления определялись на рефрактометре ИРФ — 23 при 20,0°C. Теоретический показатель преломления для приготовленных растворов определялся по известному правилу аддитивности [1, 4].

$$n_{\text{теор}} = \frac{p \cdot d_1 \cdot n_1 + q \cdot d_2 \cdot n_2}{p d_1 + q \cdot d_2}$$

где  $n_{\text{теор}}$  — показатель преломления смеси двух между собой не взаимодействующих растворов,

$n_1, n_2$  — показатели преломления исходных растворов,

$d_1, d_2$  — плотность исходных растворов,

$p, q$  — объем в миллилитрах исходных растворов.

Отклонение от аддитивности  $\Delta n$  составляет разность между значениями показателей преломления, рассчитанных по правилу аддитивности ( $n_{\text{теор}}$ ) и показателей преломления, находимых экспериментально  $\Delta n = n_{\text{теор}} - n_{\text{эксп}}$ .

Максимальные значения  $\Delta n$  характеризуют взаимодействия между отдельными компонентами.

#### СИСТЕМЫ $CaCl_2 - Na_2H_2Y - H_2O$ и $MgCl_2 - Na_2H_2Y - H_2O$

Как известно, ионы магния и кальция образуют с трилоном Б ( $Na_2H_2Y$ ) устойчивые трилонаты (для  $MgY^{2-}$   $pK=8,69$  и для  $CaY^{2-}$   $pK=10,96$ ) [9]. Кроме того, комплексообразование не связано с образованием осадка. Растворы солей исследованных нами металлов смешивались с растворами трилона Б примерно одинаковой молярности (табл. 1)

Таблица 1

Молярная концентрация и относительная плотность исходных растворов

Система	Отдельные растворы	Концентрация в моль/л	$d_4^{20}$
$MgCl_2 - Na_2H_2Y - H_2O$	$MgCl_2$	0,100	1,011690
	$Na_2H_2Y$	0,099	1,017590
$CaCl_2 - Na_2H_2Y - H_2O$	$CaCl_2$	0,093	1,008590
	$Na_2H_2Y$	0,099	1,017590
$GdCl_3 - Na_2H_2Y - H_2O$	$GdCl_3$	0,101	—
	$Na_2H_2Y$	0,095	—
$PrCl_3 - Na_2H_2Y - H_2O$	$PrCl_3$	0,095	—
	$Na_2H_2Y$	0,0961	—

в разных объемных отношениях при постоянном суммарном объеме 10 мл. В случае ионов кальция и магния сверх этого объема добавлялся еще 1 мл аммиачного буферного раствора, который создает  $pH=10$ . Полученные смеси встряхивались в течение одного часа, после чего производилось определение показателя преломления. На основании полученных данных строились рефрактограммы, где на ось абсцисс наносился состав в миллилитрах исходных растворов, а на ось ординат от-

клонение от аддитивности показателей преломления  $\Delta n$  (пунктиром) и также величины показателей преломления (сплошная линия).

Как видно из рисунков 1 и 2, то в обеих системах максимум  $\Delta n$  показывает, что  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  взаимодействуют с  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  в соотношениях

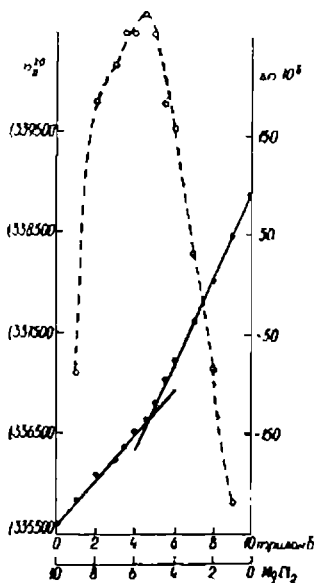


Рис. 1. Зависимость  $\Delta n$  и  $n_D^{20}$  от молярной концентрации компонентов для системы  $\text{MgCl}_2$  — трилон Б —  $\text{H}_2\text{O}$ .

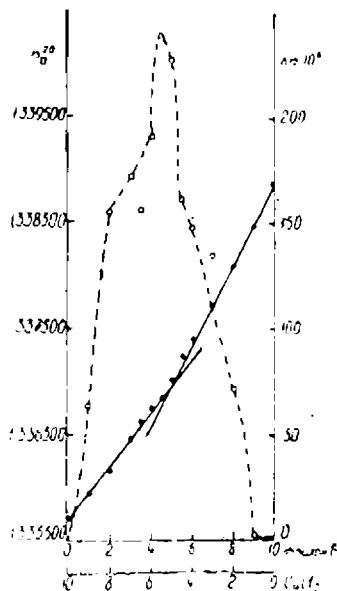


Рис. 2. Зависимость  $\Delta n$  и  $n_D^{20}$  от молярной концентрации компонентов для системы  $\text{CaCl}_2$  — трилон Б —  $\text{H}_2\text{O}$ .

1:1. Изотермы  $n_D^{20}$  получаются в виде двух прямых, пересекающихся в точке, отвечающей соединению  $\text{MgY}^{2-}$  и  $\text{CaY}^{2-}$ . Следовательно, в данном случае рефрактограммы полностью подтверждают образование трилонатов магния и кальция известного состава.

Таблица 2

Экспериментальные данные для системы  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} - \text{H}_2\text{O}$

$\frac{p+q}{\text{Na H}_2\text{Y} + \text{CaCl}_2}$	$n_{\text{эксп}}$	$n_{\text{теор}}$	$n_{\text{экстр}}$	$(n_{\text{теор}} - n_{\text{экстр}}) \cdot 10^4$
0 + 10	1.335703			
1 + 9	1.335950	1.336014	1.336012	2
2 + 8	1.336170	1.336325	1.336321	4
3 + 7	1.336468	1.336535	1.336629	6
3,5 + 6,5	1.336634	1.336790	1.336784	6
4 + 6	1.336757	1.336948	1.336938	10
4,5 + 5,5	1.336860	1.337099	1.337093	6
5 + 5	1.337026	1.337254	1.337247	7
5,5 + 4,5	1.337247	1.337408	1.337401	7
6 + 4	1.337415	1.337563	1.337556	7
7 + 3	1.337725	1.337868	1.337864	4
8 + 2	1.338105	1.338177	1.338173	4
9 + 1	1.338487	1.338485	1.338482	3
10 + 0	1.338791			

При обработке и расчетах экспериментальных данных выяснилось, что вычисление  $n_{\text{теор}}$  в нашем случае не обязательно.

Из таблицы 2 видно, что приближенное  $n_{\text{теор}}$  можно определить путем экстраполяции разности показателей преломления исходных растворов. Судя по данным другой работы [4], экстраполяция разности показателей преломления исходных растворов неприемлема в случаях более концентрированных растворов, где плотность растворов сильно отличается от единицы и между собой.

### СИСТЕМЫ $\text{GdCl}_3 - \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrCl}_3 - \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} - \text{H}_2\text{O}$

В последние годы бурно развиваются исследования трилонатов редкоземельных элементов (р. з. э.) [9—14]. Поскольку трилонаты р. з. э. характеризуются высокой устойчивостью в широком интервале значений рН, например (для празеодима —  $\text{PrY}^-$   $pK=16,40$ ; для гадолиния —  $\text{GdY}^-$   $pK=17,37$  [9]), мы сделали попытку применить рефрактометрию как физико-химический метод при изучении трилонатов некоторых р. з. э. При сливании исходных растворов образовывались осадки и менялось рН среды в пределах от 5 до 1, что очевидно связано с образованием кислоты  $\text{H}[\text{GdY}]$  и  $\text{H}[\text{PrY}]$  [10, 12].

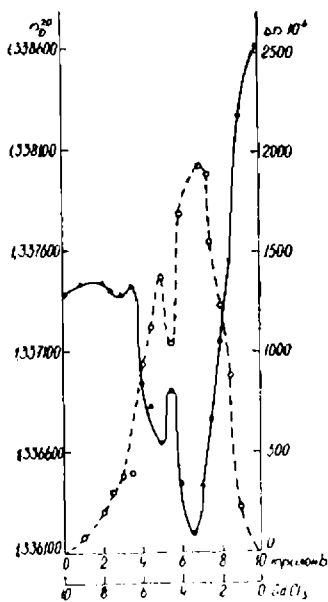


Рис. 3. Зависимость  $n_D^{20}$  и  $\Delta n$  от молярной концентрации компонентов для системы  $\text{GdCl}_3$  — трилон В —  $\text{H}_2\text{O}$ .

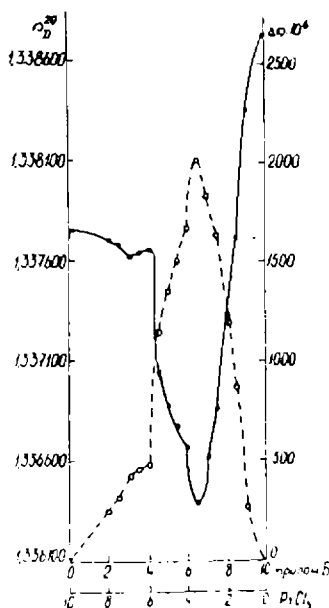


Рис. 4. Зависимость  $n_D^{20}$  и  $\Delta n$  от молярной концентрации компонентов для системы  $\text{PrCl}_3$  — трилон В —  $\text{H}_2\text{O}$ .

Изотермы (рис. 3, 4) показателей преломления и  $\Delta n$  жидкой фазы свидетельствуют о сложном характере взаимодействия  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  с ионами  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . Только в случае гадолиния (рис. 4) четко вырисовывается минимум на кривой  $n/\text{состав}$  (сплошная линия) и соответственно максимум на кривой  $\Delta n/\text{состав}$  (пунктирная линия) при соотношении ис-

ходных компонентов 1:1. На кривых показатель преломления/состав наблюдается сильно выраженный минимум при соотношении  $\text{PrCl}_3 : \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} = 1:2$  и  $\text{GdCl}_3 : \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} = 1:2$ . Образование трилонатов р. з. э. такого состава не противоречит литературным данным [13, 14]. Анализом осадка установлено, что твердая фаза содержит р. з. э. Для выяснения причины отсутствия минимума и в случае празеодима (рис. 4) при соотношении 1:1 необходимы дополнительные исследования.

### ВЫВОДЫ

1. Рефрактометрически по методу изомолярных концентраций Остромысленского-Жоба исследовались трилонаты кальция, магния, гадолиния, празеодима.
2. Установлено, что данные рефрактометрии полностью подтверждают образования трилонатов кальция и магния.
3. В системах  $\text{GdCl}_3$  — трилон Б —  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PrCl}_3$  — трилон Б —  $\text{H}_2\text{O}$ , где образуются осадки и прочные трилонаты р. з. э., изучение зависимости  $n_D^{20}$  от состава дает возможность судить о ходе химического взаимодействия и в сочетании с другими методами позволяет установить состав образующихся соединений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Ермоленко, Х. Я. Левитман, ЖНХ 1, 1956, 1162.
2. Б. В. Иоффе, Усп. хим. 29, 1960, 137.
3. Е. И. Петрова, ЖНХ 7, 1962, 935.
4. A. Swinarski, W. Brandel, Z. anorg. Chem. 315, 1962, 19.
5. J. Ostromislenski, Ber. 44, 1911, 268.
6. P. Job, Ann. Chim., 9, 1928, 113.
7. F. Kerckow, Z. analyt. Chem. 133, 1951, 281.
8. S. S. Moosath, J. Abraham, T. V. Swaminatham, Z. anorg. Chem. 324, 1963, 90.
9. Ф. Б. Агрест, Спектрофотометрическое исследование трилонатов металлов и возможности их применения в фотометрическом анализе, автореферат, Ленинград, 1963.
10. И. В. Тананаев, Г. В. Шевченко, ЖНХ 6, 1961, 1909.
11. Г. С. Терешин, И. В. Тананаев, ЖАХ, 17, 1962, 526.
12. С. М. Петушкова, И. В. Тананаев, ЖНХ 8, 1963, 434.
13. Ю. П. Галактионов, К. В. Астахов, ЖНХ 8, 1963, 896.
14. Ю. П. Галактионов, К. В. Астахов, ЖНХ 8, 1963, 1395.

### REFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN VON TRILONATEN EINIGER METALLE

A. Apsit und H. Gode

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Bildung von Trilonaten des Calciums, Magnesiums, Gadoliniums und Praseodyms wurden refraktometrisch mittels der Methode der isomolaren Lösungen nach Ostromislensky-Job untersucht.

2. Auf Grund von refraktometrischen Messungen wurde die Bildung von Trilonaten des Calciums und Magnesiums bestätigt.

3. In den Systemen  $\text{GdCl}_3$  — Trilon B —  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PrCl}_3$  — Trilon B —  $\text{H}_2\text{O}$  gibt (neben anderen Methoden) die Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsquotienten  $n_D^{20}$  von der Zusammensetzung eine Möglichkeit zur Bestimmung der Zusammensetzung der sich bildenden festen Phasen, die aus Trilonaten der Seltenen Erden bestehen.



Г. К. Годс, А. А. Аписит

## ОБРАЗОВАНИЕ БОРАТОВ МАГНИЯ

Для синтеза боратов магния, кальция, стронция и бария обычно применяют способ двойного обмена, который заключается в том, что какой-то растворимый борат натрия, калия или аммония воздействует на растворимую соль выше перечисленных металлов [1]. Этот процесс однако сложнее, чем обычные реакции двойного обмена, ибо реакции не идут до конца и, кроме того состав боратина зависит от рН раствора. В самых кислых средах полиборатионы имеют наиболее сложный состав: анионы содержат 6, 10 и более атомов бора. По мере повышения рН, полиборатионы постепенно распадаются и образуются анионы, которые содержат меньше атомов бора. Наконец, в сильно щелочной среде, при рН около 12, в растворе имеются самые простые ионы — диборатионы  $B_2O_4^{2-}$ ,  $BO_2^-$  или  $[B(OH)_4]^-$  [2].

При синтезе определенных боратов учитывают обычно два обстоятельства:

1. Большое значение при синтезе боратов имеет состав растворимого бората или соотношение  $B_2O_3 : Me_2O$  [3]. Это соотношение может оставаться постоянным, а в ряде случаев оно может изменяться. При воздействии хлористого кальция на диборат натрия образуется диборат кальция с соотношением  $B_2O_3 : CaO = 1$ , таким образом не изменилось

Таблица 1

Воздействие боратов калия с различными соотношениями  $B_2O_3 : K_2O$  на хлористый кальций

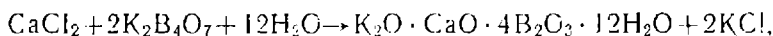
Соотношение бората $B_2O_3$ / $K_2O$	Жидкая фаза рН	Состав твердой фазы
1,32	13,92	некристаллические осадки
1,49	10,67	$K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$
1,62	10,37	тоже
1,85	9,96	тоже
2,00	9,75	тоже
2,07	9,56	тоже
2,28	9,21	тоже
2,53	8,92	тоже
2,90	8,80	некристаллические осадки

в этом случае соотношение. Но диборат кальция образуется также, если к диборату натрия прибавлено столько гидроксида натрия, что соотношение  $B_2O_3 : Na_2O$  понижается до 0,6. При воздействии буры (соотношение 2) на хлористый магний, не получается тетраборат магния  $MgB_4O_7$ .

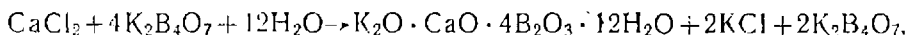
а индерит с соотношением 1,5. При воздействии тетрабората калия на хлористый кальций, образуется октоборат калия кальция  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ . Как в исходном, так и в полученном борате соотношения одинаковые, т. е. 2. Но октоборат калия кальция образуется также, если к тетраборату калия прибавляют гидроксид калия или борную кислоту, см. табл. 1.

Из приведенных данных видно, что октоборат калия кальция образуется, если исходный раствор бората калия имеет соотношение в пределах от 1,49 до 2,53. При дальнейшем понижении или увеличении этого соотношения образовавшиеся некристаллические осадки не превращаются в кристаллический октоборат калия кальция.

2. При синтезе некоторых боратов было установлено, что необходим большой избыток боратионов. Считают, что избыток боратионов действует как буфер, который поддерживает определенный pH в жидкой фазе во время образования кристаллического бората. Так найдено, что для синтеза октобората калия кальция недостаточно теоретическое количество тетрабората калия:



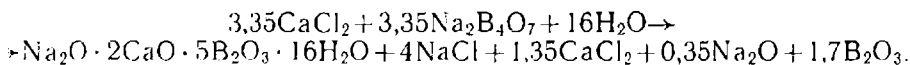
так как в подобном случае образуются лишь некристаллические осадки. Однако, октоборат калия кальция получается в том случае, если тетраборат калия имеется в избытке. По уравнению:



действительно получается октоборат калия кальция [4].

При воздействии тетрабората калия на сульфат магния образуется гексаборат калия магния в том случае, если тетраборат калия взят в большом избытке. А если тетраборат калия взят в теоретическом количестве, то образуется индерит [5].

Но имеется случаи, когда образуется кристаллические бораты при небольших концентрациях боратионов в жидкой фазе. При воздействии эквимольных количеств буры и хлористого кальция образуется боронатрокальцит. На основании анализа жидкой фазы и выхода боронатрокальцита, исходные вещества реагируют по следующему уравнению:



В данном случае в жидкой фазе присутствуют все исходные компоненты.

Иньонт,  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$ , также образуется при незначительных концентрациях  $B_2O_3$ . Этот борат образуется воздействием воды на некристаллические осадки бората кальция. При наличии в растворе одновалентных ионов, вместо иньонта, образуются сложные бораты. Хорошо получается иньонт, если в жидкой фазе около 0,3%  $B_2O_3$  [6].

Если для синтеза боратов многих металлов выработаны надежные способы их синтеза [1], то относительно процессов, которые протекают при их образовании, мы пока знаем мало.

#### ПРИМЕНЕНИЕ РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СИСТЕМ С БОРАТАМИ

С целью выяснения процессов, протекающих при образовании боратов магния, соответствующие системы были исследованы рефрактометрическим способом, применяя метод изомольных концентраций Остромысленского-Жоба. Для этого были приготовлены растворы хлористого магния, тетраборатов калия, натрия, а также растворы с составом

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot 1,5\text{B}_2\text{O}_3$ . Все приготовленные растворы были эквимолярны.

Коэффициенты преломления были определены по истечению нескольких суток, так как в литературе указано, что сразу после сливания коэффициенты преломления следуют закону аддитивности [7].

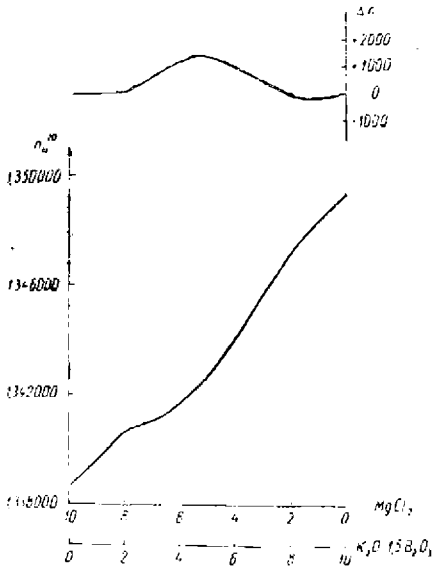


Рис. 1. Рефрактограмма системы  $\text{K}_2\text{O} \cdot 1,5\text{B}_2\text{O}_3$  —  $\text{MgCl}_2$ .

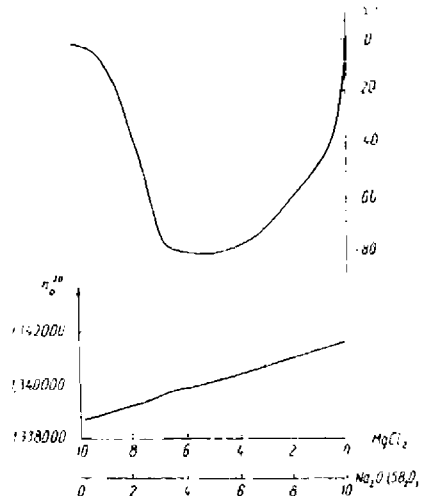


Рис. 2. Рефрактограмма системы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5\text{B}_2\text{O}_3$  —  $\text{MgCl}_2$ .

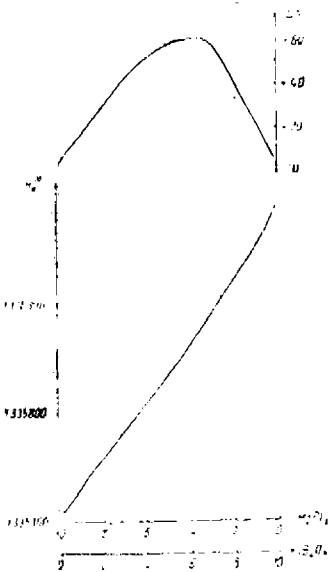


Рис. 3. Рефрактограмма системы  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  —  $\text{MgCl}_2$ .

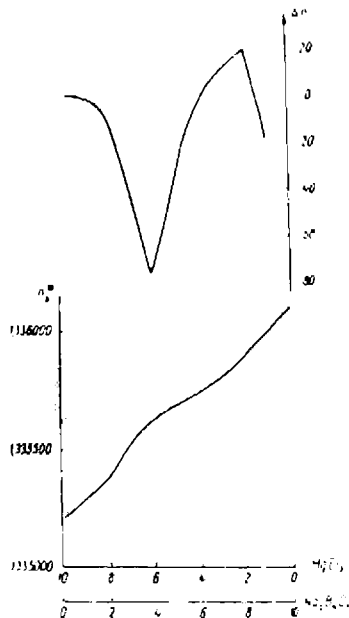
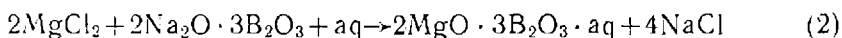
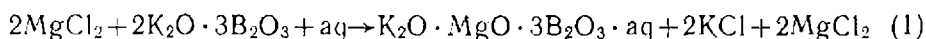


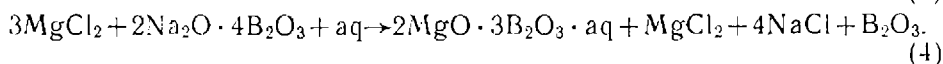
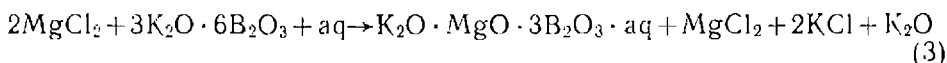
Рис. 4. Рефрактограмма системы  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  —  $\text{MgCl}_2$ .

Из прилагаемых рефрактограмм (рис. 1—4) видно, что кривые  $n_D^{20}$  мало отличаются от прямой. Поэтому все рефрактограммы были дополнены значениями  $\Delta n$ . Для определения  $\Delta n$  согласно закону аддитивности были вычислены теоретические значения  $n_D^{20}$ . От теоретических значений  $n$  были вычтены экспериментально найденные [8]. При отсутствии осадка,  $\Delta n$  имело отрицательное значение, что свидетельствует о наличии соединения с более высоким коэффициентом преломления. Когда выпадает осадок, жидкая фаза становилась менее концентрированной и, следовательно, уменьшался коэффициент преломления, в результате чего  $\Delta n$  приобретало положительное значение.

Из кривых  $\Delta n$  вытекает, что в системах с боратами типа  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 1,5\text{B}_2\text{O}_3$ , одна молекула бората реагирует с одной молекулой хлористого магния. Принимая как продукты реакции гексаборат калия магния и индерит, соответствующие процессы могут быть представлены следующими уравнениями:



В случае тетраборатов в рефрактограммах видно отступление от отношения борат : соль магния как 1 : 1. Рефрактограммы показывают, что 3 молекулы хлористого магния реагируют с 2 молекулами буры. В системе с тетраборатом калия, наоборот: две молекулы хлористого магния реагируют с 3 молекулами тетрабората калия:



При исследовании жидких фаз при синтезе индерита и гексабората калия магния были обнаружены следующие пределы рН, при которых эти соединения образуются, см. табл. 2.

Таблица 2

Пределы рН жидкой фазы, в которых образуются кристаллические бораты магния

Наименование бората	Пределы рН в жидкой фазе	
	нижний	верхний
Индерит	8,2	9,7
Гексаборат калия магния	9,0	11,0

Индерит образуется таким образом в более кислых средах, чем гексаборат калия магния.

Эти данные находятся в согласии с уравнениями, построенными на основании рефрактометрических измерений. При реакции буры с хлористым магнием уравнение (4) в жидкой фазе остается избыток борной кислоты. Тетраборат калия реагирует с ионами магния по уравнению (3) — в жидкой фазе остается избыток гидроокиси калия.

Уравнения (1—4) не являются окончательными. В конечной форме каждое из них следует умножить на пока еще не определенный коэффициент, как это было сделано в случае боронатрокальцита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, 1955.
2. М. Г. Валяшко, Г. К. Года, ЖНХ 5 (1960), 1316.
3. Г. К. Года, А. Д. Кешан, Сб. Химия боратов, Рига, 1953, 31.
4. Г. К. Года, Изв. АН Латв. ССР (1952) № 1, 89.
5. А. Д. Кешан, Е. М. Шварц, Изв. АН Латв. ССР (1953), № 8, 107.
6. Г. К. Года, Материалы XXIII научно-методической конференции Латв. Гос. Университета им. П. Стучки, Рига, 1963, 86.
7. Е. М. Колесникова, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук (1961) № 3, 84.
8. A. Swinarski, W. Brandel, Z. anorg. Chem. 315 (1962), 19.

## DIE BILDUNG VON MAGNESIUMBORATEN

H. Gode und A. Apsit

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Vorgänge, die sich bei der Bildung von Magnesiumboraten durch Einwirkung von Kalium — oder Natriumboratlösungen auf Magnesiumchloridlösung vollziehen, lassen sich nicht eindeutig festlegen. In den meisten Fällen bilden sich zuerst übersättigte Lösungen, aus denen sich später Kaliummagnesiumhexaborat,  $K_2O \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot aq$  oder Inderit,  $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot aq$  in kristallisierter Form abscheiden. Im allgemeinen bilden sich kristallisierte Borate je schneller, je größer die Konzentration von Borationen in der Lösung ist. Demgegenüber sind aber Fälle bekannt, wo sich kristallisierte Borate auch bei einem Überschusse von Erdalkalitionen bilden.

In diesem Zusammenhange ist der Versuch unternommen worden, die Vorgänge bei der Bildung von Magnesiumboraten mittels der Methode der Refraktometrie zu untersuchen. Auf Grund der Messungen von  $n_D^{20}$  und der Errechnung von  $\Delta n$ , kann angenommen werden, daß die Tetraborate von Natrium und Kalium mit Magnesiumchlorid im Molverhältnis 1:1 reagieren. Mit stärker basischen Boratlösungen reagiert  $MgCl_2$  verschiedenartig. Bildet sich Kaliummagnesiumhexaborat so bleibt Base übrig, bei der Bildung von Inderit dagegen ein Überschuß von Borsäure. Unabhängig davon wurden pH-Messungen der flüssigen Phase nach Bildung der genannten kristallisierten Borate ausgeführt. Dabei ergab es sich, daß Kaliummagnesiumhexaborat sich in basischeren Lösungen als Inderit bildet, was im Einklang mit den refraktometrischen Messungen ist.

Г. К. Года

### СИНТЕТИЧЕСКИЙ ИНЬОИТ, $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Иньоит принадлежит к кальциевым боратам с отношением  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1,5$ . Кальциевые бораты с таким отношением встречаются в природе. Они отличаются друг от друга по содержанию кристаллизационной воды. К природным боратам относятся следующие кальциевые бораты с отношением  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1,5$  [1].

колеманит	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
мейергофферит	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
иньоит	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

При изучении системы  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ$  Сборджи [2] обнаружил в твердой фазе девятиводный борат  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Впервые А. В. Николаев и А. Г. Курнакова [3, 4] получили синтетический иньоит при исследовании системы  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ .

Иньоит в виде отдельных хорошо развитых мелких кристаллов был получен в результате синтеза, который длился 5 месяцев. Идентичность полученной твердой фазы с природным иньоитом была доказана кристаллооптическим путем [4].

В настоящее время разработаны способы синтеза многих боратов кальция, однако ускоренного метода синтеза иньонита до сих пор не было.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходя из состава иньонита можно ожидать, что это соединение должно образоваться при воздействии ионов кальция на растворимый борат, в котором отношение  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Me}_2\text{O}$  равно 1,5 или было бы близким к этому значению. Однако в систематических опытах, в которых отношение  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Me}_2\text{O}$  было вариировано в пределах от 1,2 до 2,2, а боратионы были введены в виде боратов натрия, калия, аммония или лития — кристаллы иньонита никогда не обнаруживались. Во всех случаях, сначала образовывались некристаллические осадки примерного состава  $\text{CaO} \cdot 1,6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  [6]. В зависимости от природы катиона через некоторый промежуток времени образовывались кристаллические бораты сложного состава: октобораты калия-кальция или аммония-кальция или боронатрокальцит, а при наличии ионов лития осадки оставались некристаллическими.

На основании измерения величины рН, установлено, что иньоит и три вышеуказанных сложных бората кальция образуются при близких значениях рН — в интервале от 8 до 10 [7]. При благоприятных условиях процесс кристаллизации октоборатов завершается в течение нескольких часов, для боронатрокальцита же требуется более двух-трех суток.

Синтез иньонита удался тогда, когда была исключена возможность образования комплексных боратов кальция. Это было достигнуто путем

удаления посторонних ионов [8]. Некристаллические осадки, которые образуются воздействием ионов кальция на раствор буры, были отфильтрованы и обработаны водой при комнатной температуре. При этом было обнаружено, что аморфный осадок уплотнялся и появлялись кристаллы, которые были идентифицированы как иньонт.

Синтез иньонта в лабораторных условиях. В 300 мл воды растворяют при нагревании 21 г буры, в небольшом объеме воды растворяют 11 г кристаллического хлористого кальция. Оба раствора сливают вместе. Образовавшийся белый аморфный осадок отфильтровывают, моют небольшими количествами воды и отжимают, затем переносят в колбу с 200 мл воды и встряхивают до получения однородной суспензии. Для ускорения процесса кристаллизации можно ввести затравку — природный иньонт. Но и при отсутствии затравки, процесс кристаллизации заканчивается в течение нескольких суток. При этом дно сосуда покрывается тонким слоем кристаллического иньонта.

Данные анализа некоторых препаратов синтетического иньонта представлены в таблице 1.

Таблица 1  
Результаты анализа препаратов синтетического иньонта

№ п/п	CaO %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	H <sub>2</sub> O %	Сумма %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO
1	20,11	37,32	42,64	100,07	1,49
2	20,14	37,52	42,49	100,15	1,50
3	20,15	37,47	42,70	100,12	1,50
4	20,28	38,03	41,41	99,72	1,51
5	20,37	37,67	42,59	100,63	1,49
теорет. состав	20,20	37,62	42,18	100,00	1,50

Состав жидкой фазы. По литературным данным иньонт образуется в системе CaO — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O, если отношение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO в пределах от 1,12 до 14,94 [3], что соответствует значениям pH от 9,62 до 7,36 [7].

При синтезе иньонта по описанному нами способу, жидкие фазы имели pH в более узких границах: наибольшее значение pH 9,32, а наименьшее — 8,11. Среднее значение отношения B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO было около 2.

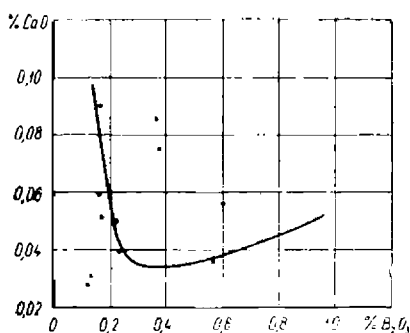


Рис. 1. Составы жидкой фазы при воздействии воды на аморфный борат кальция.



Рис. 2. Кристаллы синтетического иньонта, 2CaO · 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 13H<sub>2</sub>O.

На рисунке 1 помещены данные анализа жидких фаз. Вычерченная линия соответствует литературным данным, а автором найденные составы жидких фаз отмечены точками. Видно, что жидкие фазы не всегда являются насыщенными растворами. По своему составу жидкие фазы близки к минимуму растворения иньонта.

Таблица 2

Образование кристаллического иньонта в растворах солей  
Сокращения: И — иньонт; Б — боронатрокальцит, Г — гидроборацит

№	Среда	Затравка	Продолж. в сутках	Твердая фаза	Жидкая фаза Нр
209	8% NaCl	Б + И	1	почти чистый Б	8,73
210	4% NaCl	Б + И	4 32	много Б + И преобладает Б	8,90 8,64
211	2% NaCl	Б	1	аморфн. + И	8,92
212	2% NaCl	И	20	И + следы Б	8,51
			1 32	И И	8,89 8,80
237	1% CaCl <sub>2</sub>	И	7	И	8,56
238	2% CaCl <sub>2</sub>	И	3	И	8,32
239	5% CaCl <sub>2</sub>	И	7	И	8,11
240	1% MgCl <sub>2</sub>	И + Г	7	И	9,00
241	2% MgCl <sub>2</sub>	И + Г	13	И	8,62
242	5% MgCl <sub>2</sub>	И + Г	13	И	8,36
254	Na <sub>2</sub> O · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,2% Na <sub>2</sub> O)	И	10	И	9,32
255	Na <sub>2</sub> O · 2,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,2% Na <sub>2</sub> O)	И	10	И	8,94
256	Na <sub>2</sub> O · 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,2% Na <sub>2</sub> O)	И	10	И	8,97
257	Na <sub>2</sub> O · 3,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,2% Na <sub>2</sub> O)	И	10	И	8,62
258	Na <sub>2</sub> O · 5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,2% Na <sub>2</sub> O)	И	2	И	8,46

Условия образования иньонта. Некристаллические осадки были также обработаны растворами различных солей. В растворах хлористого натрия было изучено, как влияют затравки и концентрация на состав твердой фазы. Кроме того было изучено, как влияют на состав твердой фазы соли магния и кальция. К раствору хлористого магния был прибавлен как затравка природный гидроборацит с целью получения синтетического гидроборацита. Кроме того было изучено воздействие растворов боратов натрия с различным отношением B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Экспериментальные данные этих опытов представлены в таблице 2.

Таблица 3

Коэффициенты преломления синтетического и природного иньонта

	$n_D$	$n_m$	$n_p$
Синтетический иньонт	1,517	1,505	1,490
Природный иньонт	1,518	1,505	1,491

Из таблицы 2 видно, что в растворах хлористого натрия, содержащих свыше 2%, начинает образовываться боронатрокальцит, а если концентрация меньше, то образуется иньонт. В разбавленных растворах боратов натрия, с содержанием не свыше 0,2%, также образуется иньонт. Иньонт также образуется в растворах хлористого кальция или



магния, если концентрации этих солей не превышают 5%, считая на безводную соль.

**Форма кристаллов.** Иньбит кристаллизуется в виде прозрачных кристаллов, которые имеют косое погасание. См. рис. 2.

**Коэффициенты преломления.** Для установления идентичности синтетического и природного иньбита, иммерсионным способом были определены коэффициенты преломления и сопоставлены с литературными данными [9]. Коэффициенты преломления в обоих случаях оказались одинаковыми, см. табл. 3.

**Кривая нагревания.** Челищева [10] сняла термограмму препарата полученного при изучении системы  $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ . В литера-

Таблица 4

Температуры эффектов на кривых нагревания препаратов природного и синтетического иньбита

Препарат	Эндотермические эффекты					Экзотермические эффекты	
	1	2	3	4	5	1	2
Природный	100—175	410—420	630—650	905—915	935—970	740—760	770—780
Синтетический	95—160	400—420	630—650	—	940—960	720—760	765—770

туре также имеется термограмма природного иньбита [1]. Для сравнения нами были сняты термограммы синтетического и природного иньбита, см. табл. 4 и рис. 3.

Как видно из термограммы и таблицы термические эффекты достаточно хорошо совпадают.

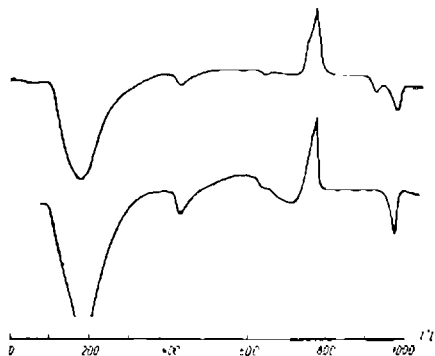


Рис. 3. Термограммы природного (1) и синтетического (2) иньбита.

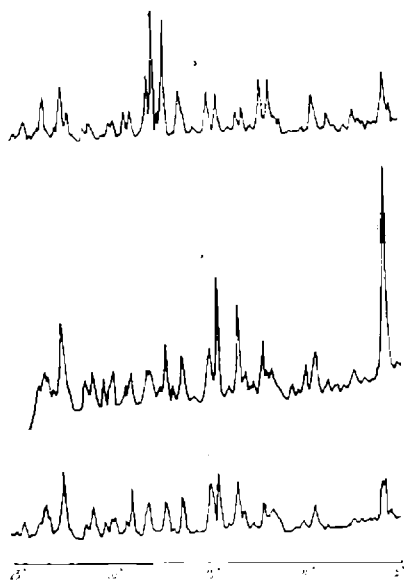


Рис. 4. Рентгенодифрактограмма природного (1) и синтетического (2) иньбита.

Рентгенодифрактограмма. Снятые рентгенодифрактограммы (медное излучение) природного и синтетического иньойта, см. рис. 4.

### ВЫВОДЫ

1. Описан способ синтеза кристаллического иньойта.
2. Изучено влияние некоторых посторонних солей на процесс образования иньойта.
3. Кристаллооптическим и термографическим методами установлена идентичность синтетического и природного иньойта.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Николаев. Физико-химическое исследование природных боратов. Москва, 1947.
2. Справочник по растворимости солевых систем. Том. I. ВНИИГ, 1953, 651.
3. А. Г. Курякова. Сборник «Химия боратов» АН Латв. ССР, Рига, 1953, 45.
4. А. В. Николаев, А. Г. Челищева. ДАН 18 (1938) № 7, 431.
5. А. Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. АН Латв. ССР, Рига, 1955, 81.
6. Г. К. Года. Изв. АН Латв. ССР (1950), № 8, 101.
7. М. Г. Валяшко, Г. К. Года. ЖНХ 5 (1960) № 6, 1324.
8. Г. К. Года. Материалы XXIII научно-методической конференции Латв. Гос. Университета им. П. Стучки, Рига, 1963, 86.
9. Г. Б. Бокый. Кристаллографическое изучение иньойских боратов. Известия химгруппы АН СССР, IV, 1937.
10. А. Г. Челищева. ДАН 28 (1940) № 6, 509.

### SYNTHETISCHER INYOIT, $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

H. Gode

### ZUSAMMENFASSUNG

Inyoit läßt sich leicht synthetisch herstellen, wenn man aus Lösungen von Borax und Calciumchlorid amorphes Calciumborat ausfällt, dasselbe abfiltriert, gut auswäscht und mit Wasser schüttelt, bis sich eine homogene Suspension bildet, die man dann sich selbst überläßt. Schon nach einigen Tagen hat sich die amorphe Masse in Inyoit verwandelt. Zur Beschleunigung des Kristallisationsvorganges, kann man mit natürlichem oder synthetischem Inyoit impfen. Der pH-Wert der flüssigen Phase liegt zwischen 8,1 und 9,3.

Ferner wurde festgestellt, daß sich Inyoit auf diese Weise auch in  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen (bis 5% Salzgehalt) bildet, desgleichen auch in verdünnten Lösungen von Natriumboraten. Dagegen bildet sich Ulexit, falls der Gehalt einer Natriumchloridlösung 2% übersteigt.

Bestimmung der optischen Eigenschaften und Thermogramme haben die Identität des nach dieser Vorschrift hergestellten Inyoits mit dem natürlichen bewiesen.

Р. К. Буман, Г. К. Годе

## ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРАТА КАЛЬЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БОРАТЫ КАЛЬЦИЯ

При взаимодействии растворов боратов натрия, калия или аммония с растворами хлористого кальция сначала образуются некристаллические, объемистые осадки, которые, однако, не являются окончательными продуктами реакции. При определенных условиях эти осадки превращаются в следующие кристаллические бораты, а именно:

диборат кальция	$\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
боронатрокальцит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
октоборат калия кальция	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
октоборат аммония кальция	$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Данные об условиях образования этих боратов описаны в литературе [1—5].

Несколько позднее было установлено, что кристаллические бораты также образуются при действии боратовых растворов определенного состава на свежотфильтрованные осадки некристаллического бората кальция [6]. При этом, однако, не было исследовано, как долго некристаллические бораты сохраняют способность кристаллизоваться. Этому вопросу посвящена настоящая работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При смешивании растворов буры и хлористого кальция был получен некристаллический борат кальция. Осадок многократно промывался водой до отрицательной реакции на хлориды в фильтрате. После этого осадок окончательно отфильтровывался, отжимался между листами фильтровальной бумаги и высушивался в сушильном шкафу при 60°. В табл. 1 указан химический состав полученного продукта.

Таблица 1

Химический состав  
некристаллического бората  
кальция

CaO	24,14%
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,53%
H <sub>2</sub> O	31,39%
Сумма	100,06%

$$\frac{\text{V}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 1,49$$

По данным табл. 1 состав некристаллического бората кальция соответствует формуле  $\text{CaO} \cdot 1,49\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 4,05\text{H}_2\text{O}$  или, после округления,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Для выяснения влияния различных факторов на способность аморфного бората кальция переходить в кристаллические бораты желаемого состава, некристаллический борат был прокален в течение 2 часов при различных температурах и потом обработан боросодержащими растворами (см. табл. 3). Для выяснения влияния времени старения один препарат аморфного бората кальция 4 месяца выдерживался в сухом состоянии, а затем он был сопоставлен по способности кристаллизоваться со свежесажленным, еще влажным осадком бората кальция.

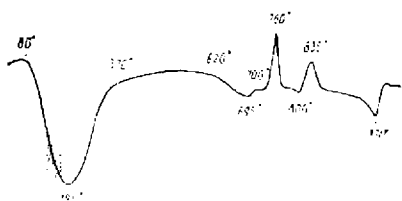


Рис. 1. Термограмма аморфного бората кальция, высушенного при 60° С.

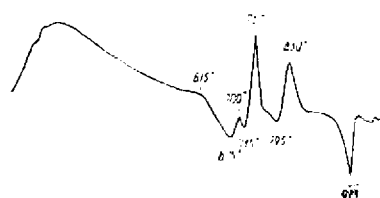


Рис. 2. Термограмма аморфного бората кальция, прокаленного в течение 2 часов при 520° С.

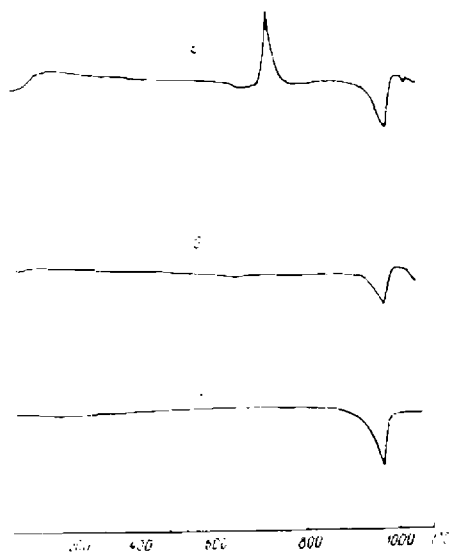


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания прокаленных препаратов аморфного бората кальция:

- 1 — при 730°С
- 2 — при 800°С
- 3 — при 900°С

Термограммы. Для всех препаратов были сняты термограммы — см. рис. 1, 2, 3.

Непрокаленный препарат (рис. 1) имеет термограмму, характерную для многих боратов. В интервале 80—195° имеется эндотермический эффект, связанный с обезвоживанием. При 760° и 835° имеются два экзотермических эффекта. Первый из них вероятно связан с образованием безводного кристаллического бората, что в литературе известно под на-

званием боратовой перегруппировки [7]. Второй эффект может соответствовать полиморфному превращению. Эндотермический эффект при  $970^{\circ}$  указывает на плавление кристаллического вещества.

Эта термограмма была руководящей при выборе температур предварительной обработки некристаллического препарата. При температуре около  $500^{\circ}$  имеется большая область без термических эффектов, вода здесь уже почти вся удалена. Препарат, прокаленный при  $520^{\circ}$  (препарат «520») содержал только 1,4% воды.

Следующий препарат («730») был получен прокаливанием при  $730^{\circ}$ , то есть при температуре близкой к началу первого экзотермического эффекта.

Четвертый препарат «800» был получен при  $800^{\circ}$ , т. е. при температуре между обоими экзотермическими эффектами.

Последний препарат «900» получен прокаливанием некристаллического бората кальция при  $900^{\circ}$ , т. е. при температуре, когда борат уже претерпел превращения, связанные с экзотермическими эффектами, но температура плавления еще не была достигнута.

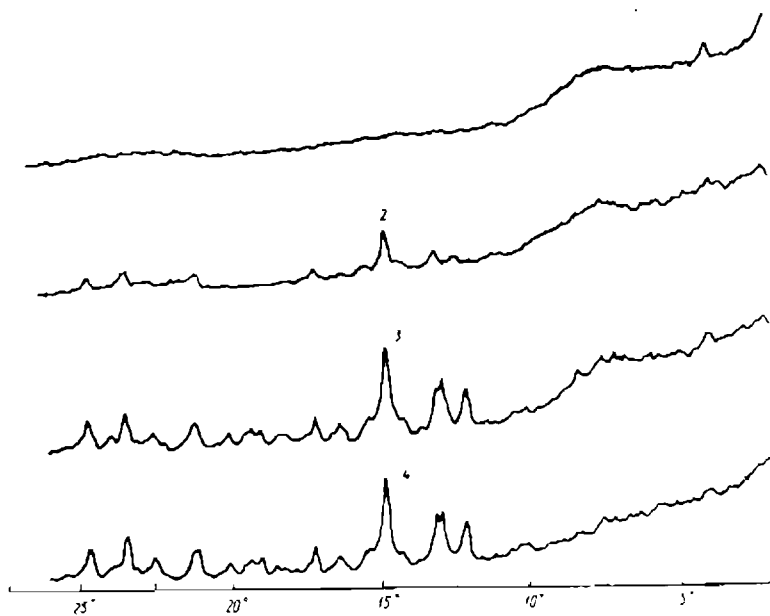


Рис. 4. Рентгенограмма препаратов аморфного бората кальция:

- 1 — высушенного при  $60^{\circ}\text{C}$ , а также прокаленного при  $520^{\circ}\text{C}$
- 2 — прокаленного при  $730^{\circ}\text{C}$
- 3 — прокаленного при  $800^{\circ}\text{C}$
- 4 — прокаленного при  $900^{\circ}\text{C}$

Термограмма препарата «520» (рис. 2) не имеет эндотермического эффекта при низкой температуре, так как вода удалена. Остальная часть термограммы идентична с термограммой непрокаленного препарата.

Дифференциальная кривая нагревания препарата «730» (рис. 3, кривая 1) имеет уже другой вид. Отсутствуют мелкие термические эффекты около  $700^{\circ}$ , которые были обнаружены в предыдущих термограммах. Первый экзотермический эффект находится на обычном месте, но второй экзотермический эффект исчез. Причина этого явления пока не известна.

Плавление, как у предыдущих препаратов, сопровождается эндотермическим эффектом при  $970^{\circ}$ .

Термограммы препаратов «800» и «900» (рис. 3, кривые 2 и 3) имеют одинаковый вид. Отсутствуют все термические эффекты, кроме эндотермического эффекта связанного с плавлением кристаллического бората при  $960^{\circ}$ . Интересно отметить, что у препарата «800», также как у препарата «730» отсутствует экзотермический эффект при  $835^{\circ}$ .

Рентгенодифрактограммы (рис. 4) были засняты для всех препаратов на аппарате УРС-50 И с ионизационной регистрацией спектра на излучении  $\text{Cu—K}\alpha$  с применением никелевого фильтра. Углы скольжения на рентгенодифрактограмме даны в градусах. Непрокаленный препарат, а также препарат «520» оказались аморфными. Признаки кристаллизации заметны в препарате «730». В следующих двух препаратах характер кристаллического вещества выражен уже сильнее.

Кристаллооптическая характеристика. По внешнему виду все пять препаратов являются белыми порошками. Первые два являются оптически изотропными. После прокалывания при  $730^{\circ}$  под микроскопом со скрещенными николями видны отдельные анизотропные кристаллы и аморфное вещество. Препараты, прокаленные при  $800^{\circ}$  и  $900^{\circ}$ , оказались полностью анизотропными. Для всех этих препаратов были определены коэффициенты преломления. Для анизотропных кристаллов препарата «730» удалось определить только один показатель преломления, см. табл. 2.

Таблица 2

Показатели преломления термически обработанных препаратов бората кальция

Температура обработки	$n$	$n_g$	$n_p$
Высушенный при $60^{\circ}$	1,466		
Прокален. при $520^{\circ}$	1,464		
" " $730^{\circ}$	1,589		
" " $800^{\circ}$		1,611	1,607
" " $900^{\circ}$		1,616	1,609

Таким образом первые два препарата по оптическим свойствам одинаковы, препарат «730» является переходным веществом, а препараты «800» и «900» являются новыми веществами, которые кристаллооптически между собой идентичны.

Коллоидно-сорбционные свойства. В связи с мелкой зернистостью аморфного бората кальция представлялось интересным выявить его сорбционные свойства и, если окажется возможным, проследить их изменение в результате прокалывания при различных температурах. Так как в присутствии воды идет процесс старения, для изучения сорбции была избрана неводная система  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$ . Оказалось, что высушенный при  $60^{\circ}$  аморфный препарат в этой системе сильно набухает. В случае смешивания с небольшим количеством раствора  $\text{CH}_3\text{OH}$  в четыреххлористом углероде наблюдалось превращение всей смеси в густой тиксотропный гель. Если же этого раствора брать много, то наблюдается значительная лентизация осадка. Рефрактометрически было замечено понижение концентрации метилового спирта, что указывает на способность аморфного бората кальция связывать заметные количества метилового спирта. Прокаленные образцы бората кальция по мере по-

вышения температуры прокаливания все в большей степени теряли способность набухать.

Процесс кристаллизации. Для изучения способности к кристаллизации были приготовлены из буры, гидроокисей калия и натрия, аммиака и борной кислоты растворы с составами, указанными в табл. 3.

Таблица 3

Составы боросодержащих растворов для превращения некристаллического бората кальция в кристаллические бораты желаемого состава

Состав твердой фазы	Состав жидкой фазы				$\frac{B_2O_3}{Me_2O}$
	Na <sub>2</sub> O%	K <sub>2</sub> O%	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	
Диборат Са	4,42	—	—	4,73	0,95
Боронатрокальцит	0,82	—	—	1,54	1,68
Октоборат К — Са	—	3,73	—	5,88	2,13
Октоборат NH <sub>4</sub> — Са	—	—	2,05	5,02	1,89

Для каждого опыта был взят 1 г некристаллического бората кальция высушенного при 60° или 0,7 г прокаленного препарата. Это количество было обработано 50 мл соответствующего боратового раствора. Кроме того некристаллические бораты были обработаны также чистой водой, так как ранее было установлено, что при этом образуется иньонт, — 2СаО · 3В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> · 13Н<sub>2</sub>О [6].

Для получения сравнимых результатов, при каждом опыте была при- бавлена затравка соответствующего бората. Опыты производились в закрытых колбах, которые находились в движении на наклонном круге [1].

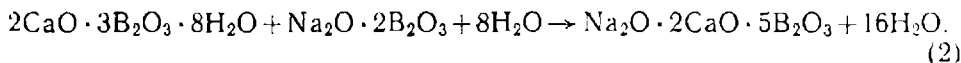
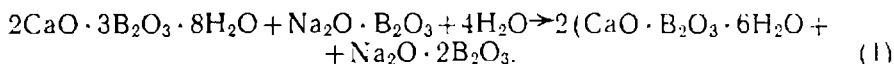
За ходом кристаллизации следили с помощью микроскопа. Некристаллические осадки постепенно превратились в кристаллы: шестигранники дибората кальция, иголки боронатрокальцита, длинноватые призмы октоборатов или изометрические кристаллы иньонта. Окончательное идентифицирование кристаллов было произведено по коэффициентам преломления иммерсионным методом, см. табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты преломления кристаллических боратов кальция

Формула бората кальция	n <sub>g</sub>	n <sub>p</sub>
СаО · В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> · 6Н <sub>2</sub> О	1,510	1,507
Na <sub>2</sub> O · 2СаО · 5В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> · 16Н <sub>2</sub> О	1,513	1,494
K <sub>2</sub> O · СаО · 4В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> · 12Н <sub>2</sub> О	1,476	1,449
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O · СаО · 4В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> · 12Н <sub>2</sub> О	1,480	1,461
2СаО · 3В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> · 13Н <sub>2</sub> О	1,518	1,491

Образование этих кристаллических боратов можно изобразить следующими уравнениями



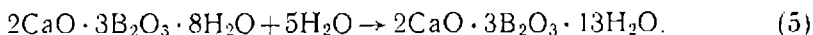
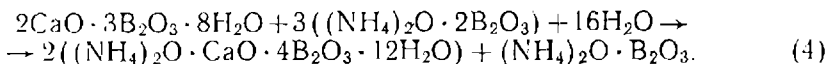
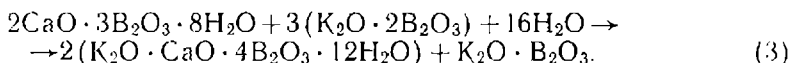


Таблица 5

Время необходимое для превращения некристаллического бората кальция в кристаллические бораты кальция в зависимости от предварительной обработки

Предварительная обработка некристаллического бората кальция	Состав кристаллического бората				
	Диборат Са	Боронатро-кальцит	Октобораты К-Са   NH <sub>4</sub> -Са		Иньонт
Только что осажденный влажный осадок	2 часа	2—3 суток	2 часа	2 часа	2—3 суток
Сухой препарат возраста 4 месяца	2 часа	3 суток	2 часа	2 часа	3 суток
Высушенный при 60°	2 часа	2—3 суток	2 часа	2 часа	2—3 суток
Прокаленный при 520°	2 часа	3—4 суток	2 часа	2 часа	3—4 суток
Прокаленный при 730°	некрист.	2 суток	2 суток	2 суток	3 суток
Прокаленный при 800°	некрист.	10 суток	некрист.	некрист.	10 суток
Прокаленный при 900°	некрист.	10 суток	некрист.	некрист.	частично некрист.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных (см. табл. 5) вытекает, что аморфный борат кальция примерного состава  $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  долгое время сохраняет свою способность превращаться в пять различных простых и сложных боратов кальция.

Так препараты 4 месячного возраста, влажный препарат и прокаленный при  $520^\circ$  — относительно этой кристаллизации вполне идентичны, также как идентичны они по коэффициенту преломления, термограммам и рентгенодифрактограммам.

При  $730^\circ$  прокаленный препарат имеет уже некоторые особенности: замедляется образование октоборатов — вместо нескольких часов, процесс кристаллизации длится несколько суток, диборат кальция совсем не образуется. С другой стороны, прокаливание при  $730^\circ$  существенно не влияет на скорость образования боронатрокальцита и иньонта. Препарат «730» состоит из двух фаз — кристаллической и некристаллической. По-видимому сперва превращается аморфная часть и только затем кристаллическая.

Препараты, которые прокалены выше температуры боратовой перегруппировки, изменились существенно и это коренным образом влияет на способность кристаллизоваться. Они сохранили способность превратиться только в боронатрокальцит и частично в иньонт.

Согласно данным Карлсона [8] при сплавлении  $\text{CaO}$  с  $\text{V}_2\text{O}_3$  в холодном конце образуются соединения  $\text{CaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ . Анизотропное вещество препаратов «800» и «900» является смесью выше указанных соединений.

Кристаллизация боратов происходит самопроизвольно, следовательно это — экзотермический процесс. Самым богатым химической энергией является аморфный борат, который выше  $730^\circ$  начинает терять ее



в связи с переходом в кристаллическое состояние при боратовой перегруппировке.

Из данных скорости кристаллизации вытекает, что из рассмотренных боратов самым стабильным должен быть боронатрокальцит и иньойт, ибо они могут образоваться даже из такого бората, который уже потерял часть своей химической энергии. За ними следуют октобораты и наконец диборат кальция. Последние три соединения могут образоваться очень быстро, но являются, как это часто бывает, и в других случаях мало устойчивыми.

В отсутствие воды старение аморфного бората кальция не наблюдается. Аналогичное поведение мы наблюдали также на аморфных и кристаллических модификациях гидроокиси алюминия. Такое же положение описано в литературе [9] для многих гидроокислов металлов. Борат кальция, прокаленный до  $520^\circ$  (вероятно и прокаленный до  $700^\circ$ ), является в такой же мере реакционноспособным, как и свежеприготовленный, еще влажный осадок бората кальция.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование, Рига, 1955.
2. Г. К. Года, Изв. АН Латв. ССР, 1950, № 8, 95.
3. Г. К. Года, Изв. АН Латв. ССР, 1952, № 1, 89.
4. Г. К. Года, А. Д. Кешан, Сборник Химия боратов, Рига, 1953, 29.
5. А. Ф. Иевиньш, Я. К. Озол, С. Г. Вимба, ЖОХ 1956, 17.
6. Г. К. Года, Материалы XIII научно-методической конференции Латв. Гос. Университета им. П. Стучки, Рига, 1963, 86.
7. А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Москва, 1947, 154.
8. Цитировано по книге: Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов; Физико-химические системы силикатной технологии, Москва, 1954, 117.
9. В. П. Чалый, ЖНХ 8, 1963, 269.

#### DIE UMWANDLUNG VON AMORPHEM CALCIUMBORAT IN KRISTALLISIERTE CALCIUMBORATE

R. Buman und H. Gode

#### ZUSAMMENFASSUNG

In einer früheren Arbeit [6] wurde mitgeteilt, daß amorphe Niederschläge von Calciumboraten in Lösungen von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumboraten oder durch Einwirkung von Wasser, sich in kristallisierte Calciumborate umwandeln.

Wie unsere jetzigen Untersuchungen ergeben haben, vollzieht sich dieser Vorgang nicht nur an solchen hergestellten, noch feuchten Niederschlägen, sondern auch dann, wenn dieselben vorher auf höhere Temperaturen erhitzt worden waren.

Zu diesem Behufe wurden, durch Erhitzung auf Temperaturen von  $520^\circ$ ,  $730^\circ$ ,  $800^\circ$  und  $900^\circ\text{C}$ , entwässerte Präparate von Calciumborat hergestellt. Untersuchungen ergaben, daß bis  $520^\circ\text{C}$  erhitzte Präparate nicht an Kristallisationsfähigkeit eingebüßt haben. Erhitzen auf  $730^\circ\text{C}$  verhinderte die Bildung von Calciumdiborat und verzögerte die der Oktoborate, beeinflusste aber nicht die Bildung von Ulexit und Inyoit. Überschritt die vorhergehende Erhitzung  $800^\circ\text{C}$ , so waren die Präparate nur noch langsam und dabei unvollständig in die letztgenannten kristallisierten Borate verwandelbar.

Thermogramme, Röntgenogramme und Messung von optischen Konstanten nach der Immersionsmethode ergaben, daß sich beim Erhitzen über  $730^\circ$  kristallisierte wasserfreie Calciumborate bilden, welche sich nur schwierig in wasserhaltige Borate umwandeln lassen.

Р. К. Буман, А. А. Руплис, А. Р. Вейс

## ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАРГИЛЛИТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ЕГО ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Величина удельной поверхности окиси алюминия, которая играет важную роль в промышленных процессах сорбции и катализа, зависит от ряда факторов и прежде всего от того, из какого исходного материала, т. е. из аморфной гидроокиси алюминия или его кристаллических модификаций (бемита, байерита, гидраргиллита) он получается, а также от температуры и давления, при которых проводится дегидратация этих материалов. Так, продукт дегидратации байерита при  $400^{\circ}$  и обычном давлении имел удельную поверхность  $431 \text{ м}^2/\text{г}$ , а продукт дегидратации бемита в тех же условиях — только  $211 \text{ м}^2/\text{г}$  [1]. Позже было показано [2], что дегидратация бемита при  $120^{\circ}$  в условиях вакуума приводит к продукту, который имел удельную поверхность  $430 \text{ м}^2/\text{г}$ . При этом оказалось, что температура фазового превращения бемита в вакууме на  $180^{\circ}$  ниже, чем при обычном давлении, а удельная поверхность продуктов обезвоживания бемита в вакууме при  $280^{\circ}$  и  $420^{\circ}$  практически не изменялась. В настоящем сообщении излагается попытка получить ответ на вопрос, наблюдаются ли подобные явления в случае дегидратации другой модификации гидроокиси алюминия — гидраргиллита при температурах его термических эффектов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидраргиллита. Смешением 10%-ного раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  с 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  получалась аморфная гидроокись алюминия, которая после промывания водой и высушивания растворялась в минимальном количестве горячего, насыщенного на холоду, раствора  $\text{NaOH}$ . Полученный раствор алюмината натрия охлаждался и разбавлялся до относительной плотности 1,265. Через этот раствор при  $90^{\circ}$  в течение 48 часов пропускался углекислый газ [3]. Образовавшийся осадок гидраргиллита промывался водой до снижения рН в фильтрате до 7 [4] и высушивался в сушильном шкафу при  $110^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса.

Идентификация синтезированного гидраргиллита производилась по потере в весе при прокаливании, а также по рентгенограммам и термограммам.

Потеря в весе при прокаливании при  $1100^{\circ}$  составила 36,5%, теоретически вычисленная потеря в весе в соответствии с формулой гидраргиллита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  должна быть 34,59% [5].

Термограммы гидраргиллита и продуктов его дегидратации (рис. 1, 2) были засняты на фоторегистрирующем термографе типа пирометра Курнакова с дополнительным шунтирующим сопротивлением дифферен-

циальной терморпары [6]. Стандартным веществом служила окись алюминия. Скорость нагревания образца была  $14^\circ$  в минуту, навески эталона и исследуемого вещества — 0,5 г. Скорость продвижения фотобумаги — 2,2 мм/мин.

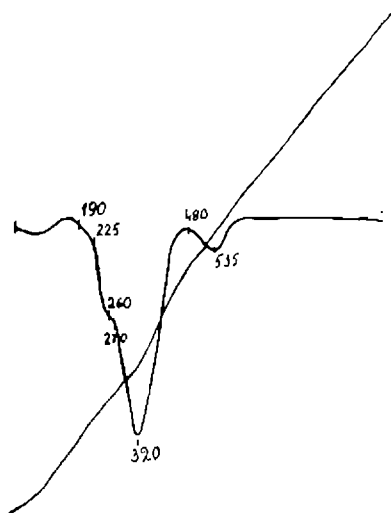


Рис. 1. Термограмма гидраргиллита.

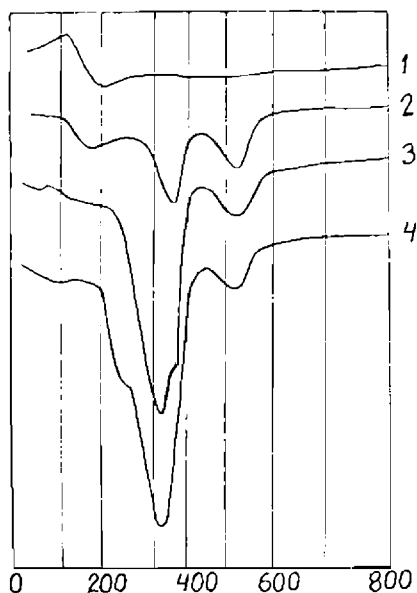


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания продуктов термической обработки гидраргиллита при обычном давлении: 1 — при  $530^\circ\text{C}$ ; 2 — при  $300^\circ\text{C}$ ; 3 — при  $230^\circ\text{C}$ ; 4 — при  $180^\circ\text{C}$ .

Рентгенограмма гидраргиллита (рис. 3) получена на рентгенодифрактометре УРС-50И на излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  (при никелевом фильтре). Рентгенограммы продуктов дегидратации гидраргиллита (рис. 4) получены на этом же приборе, но на  $\text{Fe-K}\alpha$  излучения (при марганцевом фильтре).

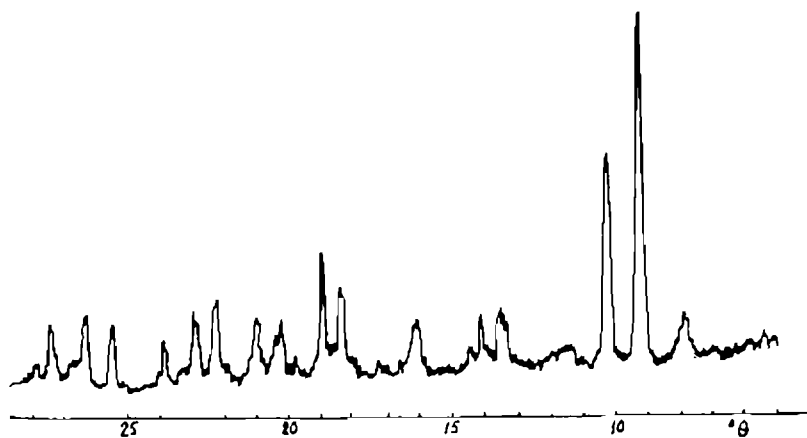


Рис. 3. Рентгенограмма гидраргиллита. Углы скольжения  $\theta$  даны в градусах.

Дегидратация гидраргиллита при обычном давлении производилась в открытых фарфоровых чашечках, которые выдерживались в течение 2 часов в муфельной печи с автоматически регулируемой заданной тем-

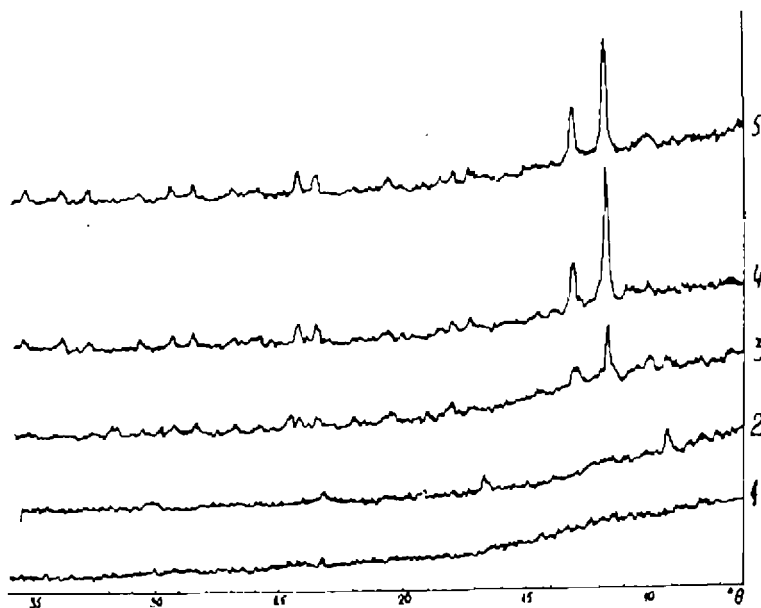


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов термической обработки гидраргиллита при обычном давлении:  
 5 — непрокаленный гидраргиллит,  
 4 — прокаленный при 180° С,  
 3 — прокаленный при 230° С,  
 2 — прокаленный при 300° С,  
 1 — прокаленный при 530° С.

пературой. Кроме того температура контролировалась с помощью термометра потенциометрически. Максимальные отклонения от заданной температуры не превышали ± 20°.

Таблица  
 Изменение состава и удельной поверхности при прокаливании гидраргиллита

Температура прокаливания, °С	2 часа при обычном давлении			1 час в условиях вакуума		
	Убыль веса, %	Состав остатка	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Убыль веса, %	Состав остатка	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
110	0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,25H <sub>2</sub> O	18,5	—	—	—
180	1,31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,13H <sub>2</sub> O	21,8	2,25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3,05H <sub>2</sub> O	17,5
230	13,40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,06H <sub>2</sub> O	48	13,40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,06H <sub>2</sub> O	19,6
300	24,78	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 1,04H <sub>2</sub> O	192	20,70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 1,41H <sub>2</sub> O	28,1
530	34,50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0,18H <sub>2</sub> O	165,5	—	—	—
1100	36,50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—

Гидраргиллит до прокаливания и после прокаливания взвешивался (см. табл.).

Для определения удельной поверхности гидраргиллита и продуктов его термической обработки были измерены изотермы абсорбции азота

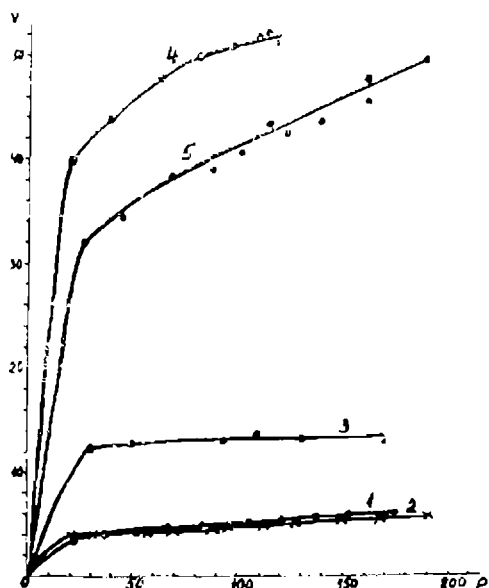


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров азота на гидразинилите (1) и продуктах его термической обработки при обычном давлении: 2 — при 180° С, 3 — при 240° С, 4 — при 300° С и 5 — при 530° С.

$V$  — количество адсорбированного азота в  $\text{см}^3$  при нормальных условиях на 1 г сорбента,

$P$  — равновесное давление паров азота в мм рт. ст.

(рис. 5, 6) при температуре кипения жидкого азота ( $-195,6^\circ\text{C}$ ) на объемной вакуумной установке [7, 8] в интервале относительных давлений от 0,05 до 0,30. Расчет удельной поверхности производился методом БЭТ [7]. Посадочная площадка для молекулы азота была принята равной  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

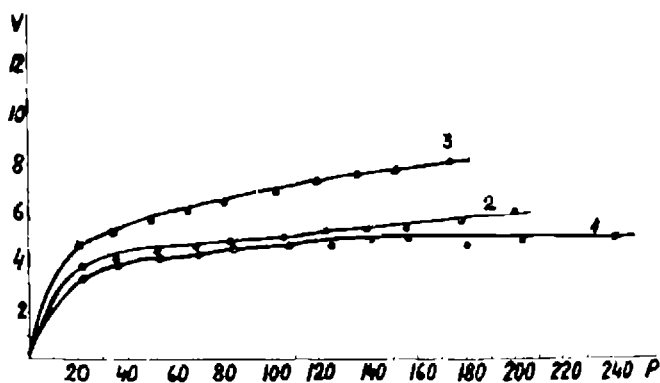


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров азота на продуктах термической обработки гидразинилита в вакууме; 1 — при 180° С, 2 — при 230° С и 3 — при 300° С.

$V$  — количество адсорбированного азота в  $\text{см}^3$  при нормальных условиях на 1 г сорбента,

$P$  — равновесное давление паров азота в мм рт. ст.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термограмма синтезированного гидраргиллита (рис. 1) вполне сходна с описанными в литературе термограммами гидраргиллита [9, 10, 11]. Этой термограммой мы руководствовались при выборе температур термической обработки. В качестве таковых мы избрали: 180°C — температуру непосредственно предшествующую первому эндотермическому эффекту гидраргиллита, 230°C — температуру первого эндотермического эффекта, 300°C — температуру второго, «главного» [10], эндотермического эффекта и 530°C — температуру третьего эндотермического эффекта гидраргиллита.

Рентгенограмма гидраргиллита (рис. 3) также вполне удовлетворительно сходна с литературными данными после пересчета углов скольжения по таблице [12] на  $\text{Co—K}\alpha$  [13] или на  $\text{Fe—K}\alpha$  [10].

Из таблицы видно, что прокаливание в течение 2 часов при обычном давлении или 1 час в вакууме до 180°C, т. е. до начала первого эндотермического эффекта, приводит к удалению лишь неконституционной воды, так как содержание воды не падает ниже количества, которое соответствует теоретическому составу гидраргиллита —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . По сравнению с бемитом, который терял около 25% конституционной воды уже при нагревании до 120° в вакууме [2], наш препарат гидраргиллита оказался значительно стабильнее к воздействию вакуума даже при 180°C. При этих условиях можно проводить высушивание гидраргиллита в течение 1 часа до такого состояния, когда он практически свободен от неконституционной воды.

Из промежуточных продуктов разложения гидраргиллита при нагревании до 230° в вакууме или при обычном давлении выделяется (см. табл.) продукт с составом, который очень близок к  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Можно предположить, что эндотермический эффект при 355°, появившийся на термограмме после прокалывания при 230°, связан с распадом именно этого мало стабильного промежуточного продукта. Это находит подтверждение и в том, что этот эффект сохраняется и на термограмме образца, который был прокален при 300°C. Вероятная область относительной устойчивости этого продукта находится в интервале температур 230—355°C. Однако, на рентгенограмме (рис. 4, кривая 3) не появились новые дифракционные максимумы, которые можно бы уверенно приписать этому составу.

Продукт, полученный прокалыванием при обычном давлении при 300°C, по составу соответствует бемиту, однако очень малые интенсивности дифракционных максимумов бемита на рентгенограмме (см. рис. 4, кривая 2) и дифференциальная кривая нагревания (рис. 2, кривая 2) свидетельствуют о том, что этот продукт не является чистым бемитом.

Исчезновение эндотермического эффекта бемита при 530°C на термограмме продукта, который прокалывался при этой температуре (рис. 2, кривая 1), указывает на то, что при этой температуре в основном заканчивается процесс дегидратации (см. табл.).

Резкое увеличение удельной поверхности при термической обработке гидраргиллита при обычном давлении может быть объяснено возникновением трещин и полостей в результате удаления воды из объемной фазы. При дегидратации в вакууме (см. табл.) удаление воды и процесс фазового превращения начинается с поверхности частиц гидраргиллита, что не приводит к столь резким изменениям пористости и удельной поверхности. Этим и объясняется меньшая (в отличие от бемита [1, 2]) удельная поверхность продуктов прокалывания гидраргиллита до 300°C в вакууме, нежели при обычном давлении.

Повышение температуры прокаливания до 530°C приводит к понижению удельной поверхности, что объясняется началом процесса спекания частиц.

### ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение состава и удельной поверхности продуктов дегидратации гидраргиллита, проведенной при температурах его термических эффектов (230°, 300° и 530°) и температуре предшествующей первому термическому эффекту (180°) при обычном давлении и в условиях вакуума.

2. Термографически, рентгенографически и по убыли в весе прослежено изменение состава продуктов прокаливания гидраргиллита при указанных температурах.

3. Гидраргиллит, осажденный углекислым газом из алюминатного раствора, практически не разлагается при 2-х часовом прокаливании при 180° при обычном давлении и в течение 1 часа в условиях вакуума. Удельная поверхность, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, при этом также практически не изменяется.

4. Непрокаленный гидраргиллит имел удельную поверхность 18,5 м<sup>2</sup>/г. Наибольшую удельную поверхность имел продукт, полученный прокаливанием гидраргиллита при обычном давлении при 300°C (192 м<sup>2</sup>/г).

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fricke, K. Jockers. Z. anorg. allg. Chem., 1951., 265, 41.
2. Ю. А. Эльтеков, В. М. Акимов, А. И. Рубинштейн. Изв. АН СССР. ОХН, 1959, № 11, 2044.
3. H. Ginsberg, V. Hüttig, H. Stiehl. Z. anorg. allg. Chem., 1961, 309, 233.
4. Л. Лепинь, А. Вейс, В. Брейцис. Изв. АН Латв. ССР, 1959, № 4, 49.
5. R. Fricke, H. Sewerin. Z. anorg. allg. Chem., 1932, 205, 287.
6. Л. Г. Берг. Введение в термографию. Изд. Академии Наук СССР, М., 1961, стр. 32.
7. Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков. Прибор для определения удельных поверхностей дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота. Научное сообщение № 29, М., Промстройиздат, 1957.
8. Л. К. Лепинь, А. А. Руплис. Изв. АН Латв. ССР (сер. хим.), 1964.
9. К. М. Феодотьев. Труды института геологических наук, 1949, Вып. 120, 86.
10. А. И. Цветков, Е. П. Вальяшихина, А. Д. Ласькова. Труды института геологии, рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, 1960, вып. 42, 32.
11. Л. Лепинь. Э. Турауска. Изв. АН Латв. ССР (сер. хим.), 1963, № 3, 305.
12. С. С. Толкачев. Таблицы межплоскостных расстояний. Изд. Ленинградского университета, 1955.
13. H. Ginsberg, V. Hüttig, H. Stiehl. Z. anorg. allg. Chem., 1962, 318, 238.

### VERÄNDERUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE AN ENTWASSERUNGS- PRODUKTEN DES HYDRARGILLITS BEI TEMPERATUREN VON THERMISCHEN EFFEKTEN

R. Buman, A. Ruplis und A. Veiss

### ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden untersucht die Veränderungen der Zusammensetzung und der spezifischen Oberfläche an Entwässerungsprodukten, die erhalten worden waren beim Erhitzen von Hydrargillit auf Temperaturen entsprechend den thermischen Effekten (230°, 300°

und 530°C) und einer Temperatur unterhalb des ersten thermischen Effekts, unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum.

2. Die Vorgänge, die sich beim Erhitzen von Hydrargillit bei den angegebenen Temperaturen vollziehen, werden thermographisch, röntgenographisch und durch Bestimmung des Gewichtsverlustes verfolgt.

3. Hydrargillit, erhalten durch Einwirkung von CO<sub>2</sub> auf eine Aluminatlösung, verändert sich nicht bei zweistündigem Erhitzen auf 180°C unter gewöhnlichem Druck und beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur im Vakuum im Laufe einer Stunde.

4. Thermisch nicht behandelter Hydrargillit hat eine spezifische Oberfläche von 18,5 m<sup>2</sup>/g. Die größte spezifische Oberfläche (192 m<sup>2</sup>/g) hatte ein Produkt, erhalten beim Erhitzen von Hydrargillit bei 300°C unter gewöhnlichem Druck.



Р. К. Буман, А. Р. Вейс

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГИДРООКСИДЫ АЛЮМИНИЯ КАК НОСИТЕЛИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПЕРОКСИДАЗНОГО ТИПА

В литературе [1] описано много примеров использования каталитического метода для испытания и идентификации твердых тел. Сущность этого метода сводится к тому, что данное твердое тело (носитель), которое не проявляет каталитической активности по отношению к определенной реакции или проявляет ее в очень малой степени, становится активным катализатором после сорбции на его поверхности определенных газов (промоторов). Для этой цели очень удобна реакция обесцвечивания раствора индигокармина раствором перекиси водорода. Без катализатора она протекает сравнительно медленно (несколько часов), а за ее ходом можно легко следить без каких-либо приборов, наблюдая обесцвечивание синего раствора.

Разные твердые вещества в сочетании с газом-промотором образуют сложные катализаторы пероксидазного типа, которые обуславливают различное время обесцвечивания индигокармина. Этим различием времени реакции и пользуются для идентификации твердых тел [2].

Аморфный гидроксид алюминия образует с газом кобальта  $Co^{++}$  весьма активный такой катализатор [3] пероксидазного типа.

Позже было установлено [4], что кристаллические гидроксиды алюминия также обладают каталитической активностью в этом смысле. В настоящей работе изучалась возможность применения разработанного А. Краузе [5] «скоростного каталитического метода» для оценки активности кристаллических модификаций гидроксидов алюминия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бемит (препарат «Ag») был синтезирован из гидроксида алюминия, осажденного из раствора сульфата алюминия аммиачным раствором. Гидроксид алюминия выдерживали в течение 10 часов в автоклаве в серебряном сосуде при температуре  $350^{\circ}C$  и давлении водяного пара — 200 атмосфер [6]. Полученный продукт высушивался при  $110^{\circ}$  до постоянного веса. Потеря в весе при прокаливании полученного бемита оказалась равной 15,3% (при теоретической — 15,02%). Термограмма нашего бемита вполне сходна с описанной в литературе [7], а рентгенограмма, снятая на рентгенодифрактометре УРС-5011 — вполне идентична с приводимой в работе [8].

Байерит (т-75) синтезирован по методике, описанной в работе [9]. Гидроксид алюминия, приготовленная также, как при синтезе бемита, высушивалась при  $110^{\circ}C$  и растворялась при нагревании в насыщенном на холоду растворе КОН. Этот раствор охлаждался, разбавлялся до относительной плотности 1,15 и фильтровался, а затем через него в тече-

ние 48 часов пропускался углекислый газ при 20° С. Осадок байерита отсасывался и промывался пока рН в промывных водах не становился равным 7. Промытый байерит высушивался до постоянного веса при 110° С. Потеря в весе при прокаливании до 1100° — 34,99% (теоретически — 34,59%). Термографически и рентгенографически была установлена идентичность синтезированного препарата с байеритом, описанным в литературе [8, 10, 11].

Синтез гидраргиллита (т-64) описан в работе [12].

Раствор нитрата кобальта содержал  $1 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{Co}^{++}$  в мл.

Раствор индигокармина имел концентрацию 0,32 мг/мл.

Раствор перекиси водорода по результатам титрования перманганатом калия [13] содержал 3,0%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Для определения активности кристаллических модификаций гидроокиси алюминия брали 70 мг соответствующей кристаллической гидроокиси, добавляли 1 мл раствора нитрата кобальта (или 1 мл воды в случае изучения активности носителя без промотора). Через 12 минут добавляли 20 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 3 мл раствора индигокармина. Вся масса энергично перемешивалась, и помещалась в термостат с температурой 37° С и измерялось время от момента внесения индигокармина до его обесцвечивания. Результаты определения представлены в таблице. Время обесцвечивания без носителя и  $\text{Co}^{++}$  — 308 мин.

Носители предварительно просеивались через сита, указанные в таблице.

Таблица

Влияние различных катализаторов на скорость окисления индигокармина перекисью водорода

Носитель	Ширина отверстий сита, мм	Время обесцвечивания, мин.	
		Без $\text{Co}^{++}$	С добавлением 1 мл раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ( $= 1 \cdot 10^{-4}$ г $\text{Co}^{++}$ )
Байерит (т-75)	0,075	293	27
Гидраргиллит (т-64)	0,075	245	41
Бемит (Ag)	0,075	392	496
Бемит (Ag)	0,1 — 0,25	431	515

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

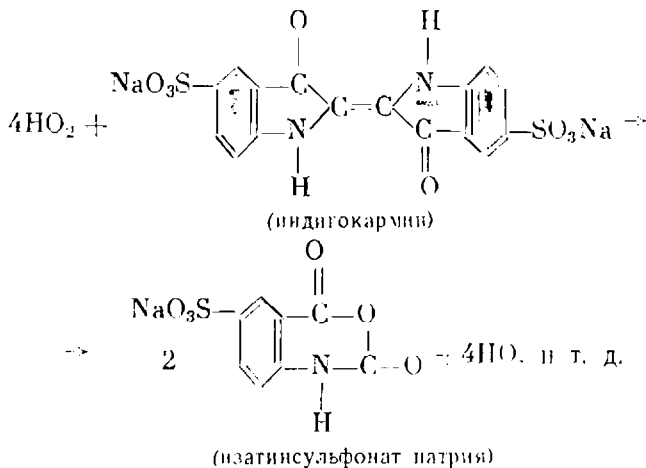
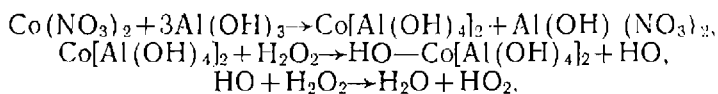
Байерит (т-75) без добавления  $\text{Co}^{++}$  проявляет свойства слабого положительного катализатора (см. табл.). Однако, после внесения  $\text{Co}^{++}$  реакция окисления индигокармина уже идет почти в 11 раз быстрее. Следовательно, сложный катализатор байерит/ $\text{Co}^{++}$  подобно аморфной гидроокиси алюминия [4] отчетливо проявляет в данных условиях свойства положительного катализатора с пероксидажным характером.

Гидраргиллит (Т-64) даже без промотора проявляет свойства положительного пероксидажного катализатора. После внесения промотора его активность еще более увеличивается, приближаясь к активности байерита.

Оба образца бемита без промотора являются замедлителями реакции окисления индигокармина перекисью водорода. По-видимому это можно объяснить более сильной сорбцией индигокармина на поверхности бемита, равной 36 м<sup>2</sup>/г (Методика определения описана в работе [12]). Эта поверхность почти вдвое больше, чем у гидраргиллита

(18,5 м<sup>2</sup>/г). Адсорбированный же индигокармин окисляется медленнее, чем находящийся в растворе [5]. Ингибиторные свойства бемита еще более усиливаются после добавления промотора. Это означает, что на поверхности бемита в силу особенностей его кристаллической структуры нет необходимых условий для образования пероксидазного катализатора, который образуется на поверхности аморфной гидроокиси алюминия [14], а также байерита и гидраргиллита, но есть условия для образования комплекса бемита/Co<sup>++</sup>, обладающего ингибиторными свойствами. Без промотора медленнее идет обесцвечивание в случае более крупных зерен бемита (сито с отверстиями 0,1—0,25 мм), нежели в случае более мелких зерен. Это следует объяснить тем, что в крупных зернах больше глубоких пор, затрудняющих процесс диффузии реагирующих веществ. В случае введения промотора на первый план выступает замедляющее действие образовавшегося ингибитора, а поэтому время обесцвечивания уже не определяется фактором пористости и становится почти одинаковым в обоих случаях.

Механизм пероксидазного действия катализаторов байерит/Co<sup>++</sup> и гидраргиллит/Co<sup>++</sup> можно объяснить как и в случае аморфной гидроокиси алюминия [14], тем, что ионы Co<sup>++</sup>, адсорбируясь на поверхности этих носителей, образуют активное соединение — гидроксоалюминат кобальта — Co[Al(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, которое, будучи по отношению к кобальту координационно ненасыщенным, обладает электронодонорными свойствами. На этих точках поверхности и происходит возникновение цепной реакции [1], схему которой в случае байерита и гидраргиллита можно изобразить следующим образом:



Цепным характером этой реакции можно объяснить сильное ее замедление в конце процесса, когда сильно уменьшаются концентрации реагирующих веществ и создаются тем самым благоприятные условия для обрыва цепи.

### ВЫВОДЫ

1. Синтезированные кристаллические модификации гидроокисей алюминия — бемит, байерит и гидраргиллит — испытаны по скоростному каталитическому методу Краузе. Байерит и гидраргиллит несколько

ускоряют реакцию окисления индигокармина перекисью водорода, бемит же — замедляет. В сочетании с ионом  $\text{Co}^{++}$  байерит и гидраргиллит еще больше ускоряют, а бемит еще больше замедляет эту реакцию.

Небольшое измельчение бемита практически не влияет на его ингибиторное действие в этой реакции.

2. Показана возможность применения метода Краузе для отличия бемита от гидраргиллита и байерита. Применение этого метода для отличия байерита от гидраргиллита требует проведения дополнительных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Krause, M. Bławańska, J. Obłikowska, J. Sławek, S. Zieliński, *Naturw.*, 1962, **49**, 347.
2. A. Krause, F. Domka, J. Sławek, *Z. anorg. Chem.*, 1961, **311**, 76.
3. A. Krause, S. Graniczky, W. Wolski, *Roczn. Chem.*, 1951, **28**, 377.
4. Р. Буманис. Материалы XXIII научно-методической конференции. Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1963, 81.
5. A. Krause, S. Zieliński, *Przem. chem.*, 1957, **13**, Nr. 2, 87 (цитировано по РЖХим, 1958, № 4, 10634).
6. R. Fricke, H. Sewerin, *Z. anorg. Chem.*, 1932, **205**, 287.
7. К. М. Феодотьев. Труды института геологических наук, 1949, вып. 120, 86.
8. H. Ginsberg, V. Hüttig, H. Stiehl, *Z. anorg. Chem.*, 1962, **318**, 238.
9. H. Ginsberg, V. Hüttig, H. Stiehl, *Z. anorg. Chem.*, 1961, **309**, 16.
10. А. Делинь, Э. Турауска, Изв. АН Латв. ССР (сер. хим.), 1963, № 3, 305.
11. А. И. Цветков, Е. П. Вальяшихина, А. Д. Ласькова, Труды института геологии, рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, 1960, вып. 42, 32.
12. Р. К. Буман, А. А. Руплис, А. Р. Вейс. Настоящий сборник, стр. 31.
13. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. Н. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу, М., 1957, стр. 59.
14. А. Краузе, Проблемы кинетики и катализа, X. Физика и физико-химия катализа, изд. АН СССР, 1960, стр. 381.

#### KRISTALLISIERTE HYDROXIDE DES ALUMINIUMS ALS TRÄGERSUBSTANZEN IN ZWEISTOFFKATALYSATOREN DES PEROXYDASE-TYPUS

R. Buman und A. Weiss

#### ZU SAMMENFASSUNG

1) Synthetische Modifikationen des Aluminiumhydroxides — Böhmit, Bayerit und Hydrargillit wurden untersucht nach der katalytischen Methode von Krause. Bayerit und Hydrargillit beschleunigen etwas die Oxydation des Indigocarmins mit Wasserstoffperoxid, Böhmit verzögert dieselbe. In Verbindung mit  $\text{Co}^{++}$  — Ionen wird diese Reaktion durch Bayerit und Hydrargillit noch mehr beschleunigt, dagegen durch Böhmit noch weiter verzögert.

Eine unbedeutliche Zerkleinerung des Böhmits hat keinen Einfluß auf die verzögernde Wirkung desselben.

2) Es wurde gezeigt, daß die Methode von Krause verwendbar ist zur Unterscheidung des Böhmits vom Hydrargillit und Bayerit. Die Anwendung dieser Methode zur Unterscheidung des Bayerits vom Hydrargillit erfordert die Ausführung weiterer Untersuchungen.

Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев

## БЕЗЛАМЕЛЬНЫЙ ОКИСНОНИКЕЛЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД

В настоящее время большое распространение получили аккумуляторы с окисно-никелевым электродом (Ni—Cd, Ni—Fe, Ni—Zn и др.). В литературе (1—19) в основном имеются данные, которые относятся к ламельному окисноникелевому электроду. Относительно поведения безламельного электрода, широко используемого в современных типах аккумуляторов, имеется сравнительно мало сведений (19). Поэтому представляет интерес получить более подробные данные по безламельному окисноникелевому электроду и сопоставить их с ранее полученными данными для ламельного окисноникелевого электрода.

### 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основа электрода изготовлялась из Ni порошка с размером зерен:  $0,5 \div 10 \mu$ , который содержал: Fe — 0,8%, C — 0,7%,  $O_2$  — 0,5%, Ca — 0,03%, Mg — 0,015%.

Исходная масса (70% Ni порошка и 30%  $NH_4HCO_3$ ) тщательно перемешивалась, отпрессовалась в форме электрода, и затем спекалась в атмосфере водорода при  $600^\circ C$  в течение одного часа. При этом получались пористые никелевые основы с размером пор 10—15  $\mu$ .

Далее основы заполнялись активной массой: для этого погружались в насыщенный раствор  $Ni(NO_3)_2$  при  $60^\circ C$  и выдерживались там два часа. Для приготовления раствора  $Ni(NO_3)_2$  использовался перекристаллизованный  $Ni(NO_3)_2$  и дважды перегнанная вода. После пропитки в растворе  $Ni(NO_3)_2$ , электроды выдерживались 1,5 часа на воздухе, а потом погружались в 4 норм. раствор KOH при  $90$ — $100^\circ C$  и выдерживались там 2 часа. Раствор KOH был приготовлен из KOH ч. д. а. и дважды перегнанной воды. После обработки щелочью электроды промывались несколько раз дважды перегнанной водой и сушились при  $90^\circ C$ . По разности веса после пропитки и до пропитки определялось количество активной массы в данном электроде. Таким путем пропитка повторялась пять раз.

Условия проведения опытов были выбраны такими, чтобы они мало отличались от условий работы активного окисла в реальном электроде химического источника тока, и чтобы в максимальной степени уменьшить омические потери и концентрационную поляризацию в электроде. Вследствие этого, опыты проводились в концентрированных растворах щелочи (4 норм. KOH и 4 норм. KOH + 10 г/л LiOH) с электродами в виде тонких брикетов ( $27,0 \times 15,5 \times 1,3$  мм). Внешняя поверхность электродов (измеренная со всех сторон) равнялась  $9,46$  см<sup>2</sup>. Токоотводом служила никелевая фольга, впресованная в электрод.

Для приготовления электролита использовался KOH ч. д. а. и дважды перегнанная вода. Перед опытом электролит подвергался предварительной очистке в специальном стеклянном сосуде, где катодом служила Hg.

а анодом — Pt. Электролит очищался 15 часов силой тока 20 мА ( $i_{\infty} \approx 1 \text{ мА/см}^2$ ).

Поляризационные опыты производились в стеклянном приборе (см. рис. 1), состоящем из трех закрытых сосудов, разделенных друг от друга кранами. В среднем сосуде помещался исследуемый электрод, а в двух крайних — вспомогательные электроды — пористые никелевые основы.

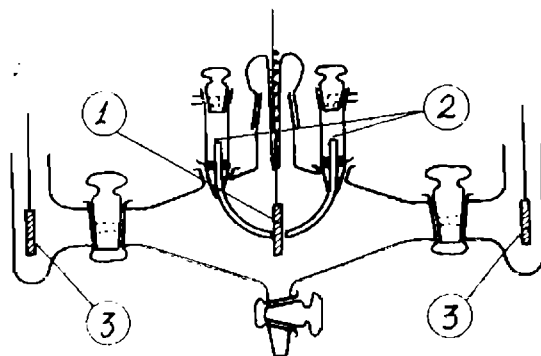


Рис. 1. Схема прибора: 1 — исследуемый электрод; 2 — электроды сравнения (Hg/HgO в том же растворе); 3 — вспомогательные электроды.

спеченные из Ni порошка. Это обеспечивало равномерную поляризацию электрода с обеих сторон. В среднюю часть с обеих сторон исследуемого электрода помещены электроды сравнения (окисно-ртутный электрод в том же растворе). Потенциал исследуемых электродов измерялся при помощи потенциометра ППТВ-1. Исследование производилось в воздушном термостате при  $+22 \pm 1^\circ \text{C}$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 дано семейство кривых разряда, т. е. кривых зависимости потенциала окисноникелевого электрода относительно Hg/HgO электрода  $E$  от количества электричества  $Q_k$ , прошедшего через электрод при катодной поляризации токами разной силы (20, 40, 80 и 160 мА), а также кривая (кривая № 1) в отсутствие тока через 2 минуты после выключения тока в 4 норм. растворе КОН (электролит I). Перед снятием кривых свежеприготовленный электрод подвергался формовочным циклам (три цикла заряд-разряд; разряд до нуля относительно Hg/HgO электрода сравнения). Непосредственно перед снятием катодных кривых электрод всегда заряжался стандартным методом: 2 часа током 40 мА и один час 20 мА\*.

На рис. 3 представлены аналогичные кривые в случае разряда в 4 норм.: КОН + 10 г/л LiOH (электролит II).

Из рис. 2 и 3 видно, что при поляризации электрода постоянным током его потенциал непрерывно изменяется. С увеличением тока разряда размытая площадка разряда передвигается в область более отрицательных потенциалов. При переходе от электролита I к электролиту II (рис. 3), все семейство разрядных кривых смещается в сторону более отрицательных потенциалов.

\* После зарядки электрод 2 мин. стоял без тока, после чего снимались кривые разряда.

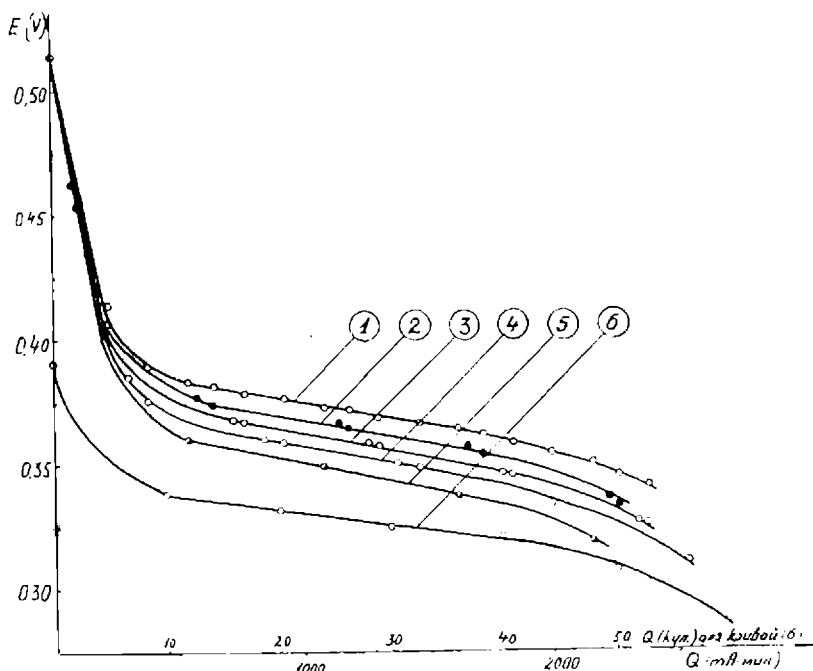


Рис. 2. Зависимость потенциала окисноникелевого электрода от количества прошедшего электричества  $Q_k$  при катодной поляризации токами разной силы в 4 норм. КОН при  $22 \pm 1^\circ \text{C}$ : 1 — без тока; 2 — 20 мА; 3 — 40 мА; 4 — 80 мА; 5 — 160 мА; 6 — для ламельного электрода [6].

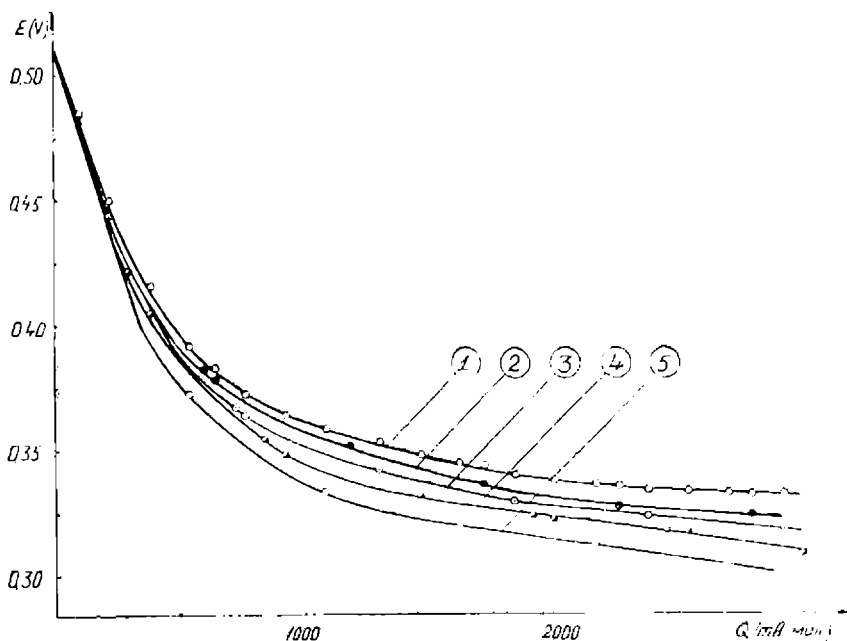


Рис. 3. Зависимость потенциала окисноникелевого электрода от количества прошедшего электричества  $Q_k$  при катодной поляризации токами разной силы в 4 норм. КОН при  $22 \pm 1^\circ \text{C}$ : 1 — для ламельного электрода; 2 — 20 мА; 3 — 40 мА; 4 — 80 мА; 5 — 160 мА.

На рис. 4 дана зависимость потенциала от силы тока для окисноникелевого электрода разряженного на одну и ту же долю практически неиспользуемой емкости. Из рис. 4 видно, что кривые  $E-I$  имеют два наклона: начальный (от  $I=0$  до  $I=40$  мА) более крутой, а последующий более пологий (от  $I=40$  до  $I=160$  мА). Из этого рис. также видно, что точки пересечения кривых  $E-I$  с осью потенциалов ( $I=0$ ) для разной степени разряженности электрода лежат при потенциалах более отрицательных, чем потенциал электрода в начале разряда. Это дает возможность заключить, что как и для ламельного электрода (6) падение потенциала электрода при разряде состоит по крайней мере из двух частей:

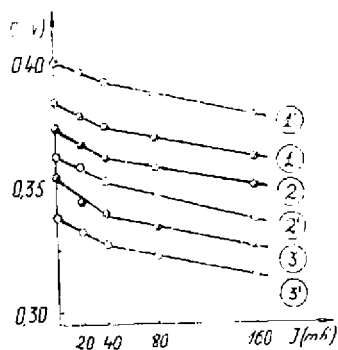


Рис. 4. Зависимость потенциала окисноникелевого электрода от силы тока при разной степени разряженности электрода в 4 норм. КОН: 1 —  $Q_k = 500$  мА  $\times$  мин.; 2 —  $Q_k = 1000$  мА  $\times$  мин.; 3 —  $Q_k = 2000$  мА  $\times$  мин.; 1', 2' и 3' — то же самое для 4 норм. КОН + LiOH (10 г/л).

1) Из изменений потенциала, связанных с прохождением в данный момент через электрод тока  $I$  (перенапряжение при разряде —  $\eta_k$ );

2) из изменений потенциала электрода  $E_E$ , обусловленных изменением его состояния в связи с отдачей им полезной емкости.

На рис. 5 представлены кривые заряда, т. е. кривые зависимости потенциала окисноникелевого электрода  $E$  от количества электричества  $Q_A$ , прошедшего через электрод при анодной поляризации токами разной силы (20, 40, 80 и 160 мА), а также кривая без тока (кривая — 6), снятая через

один и тот же электрод.

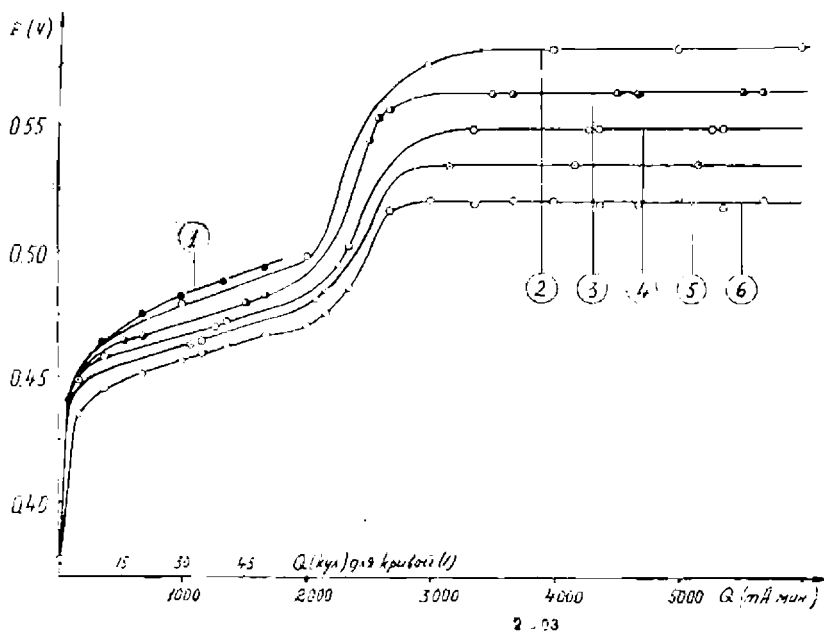
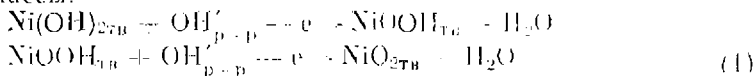


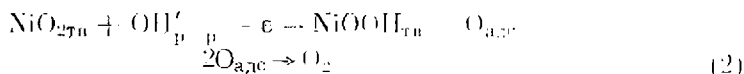
Рис. 5. Зависимость потенциала окисноникелевого электрода от количества прошедшего электричества  $Q_A$  при анодной поляризации токами разной силы в 4 норм. КОН при  $22^\circ \text{C}$ ; 1 — для ламельного электрода [6], 2 — 160 мА, 3 — 80 мА, 4 — 40 мА, 5 — 20 мА, 6 — без тока.



2 минуты после выключения тока в электролите I. Как видно из рис. 5, при заряде наблюдаются кривые с двумя площадками, что связано с последовательным прохождением двух процессов, собственно зарядки активной массы:



и побочного процесса, выделения молекулярного кислорода:



Зарядный ток I можно разделить на две части: на ток  $I_1$ , идущий на зарядку активной массы (уравнение 1), и на ток  $I_2$ , идущий на выделение молекулярного кислорода (уравнение 2). На первой площадке, где превалирует процесс собственно зарядки активной массы (1):  $I_1 \gg I_2$ , а на второй площадке, где в основном ток расходуется на выделение кислорода (2):  $I_2 \gg I_1$ .

Аналогичные кривые (рис. 6) получены в электролите II. Из сопоставления рис. 5 и рис. 6 видно, что вторая площадка кривых заряда для соответствующих токов в случае электролита II (рис. 6) выше, чем в

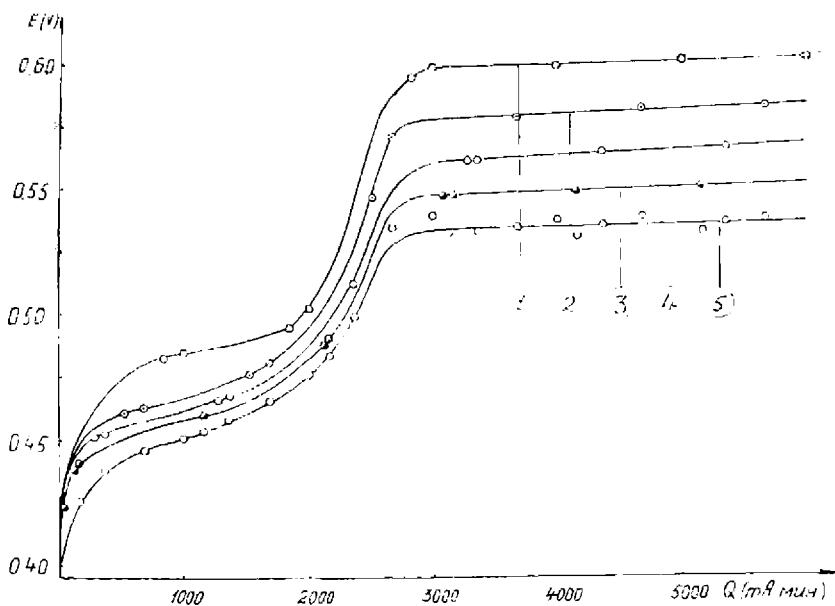


Рис. 6. Зависимость потенциала окисноникелевого электрода от количества прошедшего электричества  $Q_d$  при анодной поляризации токами разной силы в 4 норм. KOH+LiOH (10 г/л) при  $22 \pm 1^\circ \text{C}$ : 1 — 160 мА; 2 — 80 мА; 3 — 40 мА; 4 — 20 мА; 5 — без тока.

случае электролита I (рис. 5). Этого и следовало ожидать, поскольку известно, что добавление LiOH повышает перенапряжение при выделении кислорода.

На рис. 7. представлены кривые  $E - I$  для окисноникелевого электрода заряженного на одну и ту же долю практически используемой емкости. Из рис. 7 видно, что кривые имеют два наклона — первоначальный более крутой чем последующий. Из рис. 7 также видно, что кривые  $E - I$  в электролите II в случае, когда электроду сообщено 2000 мА × мин. и

400 мА × мин. лежат при более положительных потенциалах чем в электролите I и только в случае, когда электроду сообщено 1000 мА × мин., эти кривые пересекаются. Из этого рис. еще видно, что точки пересечения кривых E—I с осью потенциалов (I=0) для разной степени заряженности электрода лежат при потенциалах более положительных, чем потенциал электрода в начале заряда.

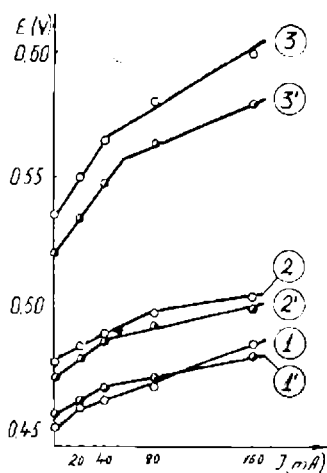


Рис. 7. Зависимость потенциала оксидоникелевого электрода от силы тока при разной степени заряженности в 4 норм. КОН: 1' —  $Q_A = 1000 \text{ мА} \times \text{мин.}$ ; 2' —  $Q_A = 2000 \text{ мА} \times \text{мин.}$ ; 3' —  $Q_A = 4000 \text{ мА} \times \text{мин.}$ ; 1, 2 и 3 то же самое для 4 норм. КОН + LiOH (10 г/л).

ворот — от больших токов к малым (обратный ход). Как прямой, такой и обратный ходы хорошо совпадают.

Исследование перенапряжения при выделении кислорода производилось на том же электроде, на котором до этого были сняты кривые

перенапряжения при выделении кислорода на полностью заряженном оксидоникелевом электроде от логарифма силы анодного тока, поляризующего электрод, для электролита I и для электролита II при  $22 \pm 1^\circ \text{C}$ . Полностью заряженный оксидоникелевый электрод является удобным объектом для исследования процесса выделения кислорода, так как при анодной поляризации оксидоникелевого электрода в этих условиях практически не происходит никаких других электрохимических реакций. Величина перенапряжения отсчитана от потенциала обратимого кислородного электролита в том же растворе, т. е.  $\eta = \varphi - \varphi_0$ , где  $\varphi_0 = 0,303$  вольта относительно оксидртутного электрода в том же растворе. Измерения производились переходя от малых токов к большим (прямой ход) и наоборот — от больших токов к малым (обратный ход). Как прямой, такой и обратный ходы хорошо совпадают.

Исследование перенапряжения при выделении кислорода производилось на том же электроде, на котором до этого были сняты кривые

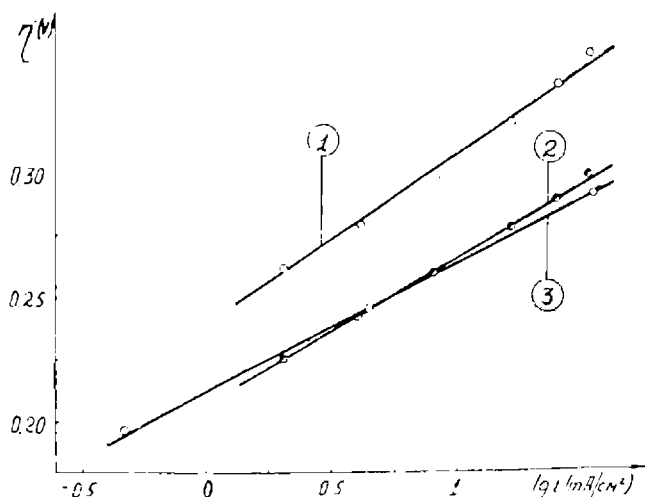


Рис. 8. Зависимость перенапряжения кислорода на заряженном оксидоникелевом электроде от силы тока для 4 норм. КОН + LiOH (10 г/л) (1) и для 4 норм. КОН (2), измеренные прямым методом, и потенциостатически в 4 норм. КОН (3).

разряда и заряда. Перед снятием кривых перенапряжения электрод дополнительно заряжался силой тока 100 мА один час. На рис. 8 (кривая 1 и 2) даны средние значения потенциалов, которые устанавливаются в течение 2 минут при данной силе тока при прямом ходе снятия кривых. Как видно из рис. 3, наблюдается линейная зависимость перенапряжения от логарифма силы тока, т. е. справедливо уравнение ТАФЕЛЯ:

$$\eta = a + b \lg i \quad (3)$$

причем, константа «b» для электролита II равна 0,072 V, а для электролита I — 0,063 V. Из рисунка также видно, что перенапряжение при выделении кислорода в электролите II выше, чем в электролите I.

На рис. 8 также приведена кривая перенапряжения выделения кислорода в электролите I, снятая потенциостатическим методом (кривая 3). Как видно из рис., кривая 3 достаточно хорошо совпадает с кривой 2, снятой прямым методом в том же растворе. Для кривой 3 константа  $b = 0,055$  V. Однако, на окисноникелевом электроде кривые  $\eta - \lg i$  имеют более высокий наклон (0,063—0,0726), чем в случае никелевого электрода, как это следует из данных КРАСИЛЬЩИКОВА, ТУРЬЯНА, ЕЛИНОЙ и других авторов. Причины этого расхождения неясны. Возможно, что они связаны с пористой структурой окисноникелевого электрода.

На рис. 9 представлены кривые спада потенциала окисноникелевого электрода в электролитах I и II. Из рисунка видно, что потенциал без тока ( $E$  — относительно Hg/HgO электрода сравнения в том же растворе) падает со временем во соответствии с уравнением (4).

$$E = k - b_A \lg t \quad (4)$$

В начальном периоде спада (до  $E = 0,44$  V) константа  $b_A = 0,0465$  V для электролита I, а ниже ( $E < 0,44$  V)  $b_A = 0,031$ ; в электролите II константа  $b_A = 0,036$  V. Из рисунка также видно, что кривая спада потенциала в электролите II лежит при более положительных потенциалах, чем в электролите I, что и следовало ожидать, поскольку перенапряжение при выделении кислорода в электролите II выше.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При сопоставлении наших данных по безламельному электроду с данными по ламельному электроду [6], видим, что имеется общее сходство в поведении этих электродов при разряде, заряде и хранении. Как и в случае ламельного электрода, так и для безламельного окисноникелевого электрода площадки на кривых разряда (см. рис. 2 и 3) размыты и находятся в одной и той же области потенциалов от 0,4 до 0,3 V (по отношению к Hg/HgO электроду в том же растворе) при разряде и 0,45—0,50 V при заряде. Это указывает на то, что состав окислов никеля, образующихся при заряде и разряде одинаков как для ламельного, так и для безламельного электродов. Размытость площадок, как в случае ламельного электрода, так и в нашем случае обусловлена образованием окислов никеля переменного состава.

Кривые спада как для ламельного (кривая (4) из рис. 55 по работе [6], так и по нашим данным (см. рис. 9) лежат при одних и тех же потенциалах. Наклон кривой (см. рис. 9, кривая (2) на безламельном электроде равняется 0,0465 V для области высоких потенциалов, что достаточно хорошо согласуется с данными КОНВЕЯ и БУРГАУЛТА

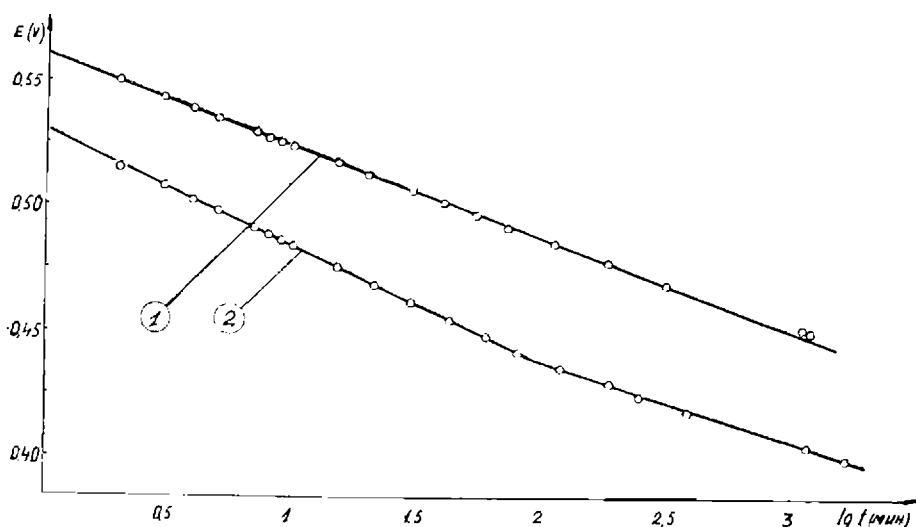


Рис. 9. Зависимость потенциала от  $\lg i$  в 4 норм. КОН+LiOH (10 г/л) (1) и 4 норм. КОН (2).

[19], у которых наклоны кривых спада для области высоких потенциалов колеблются от 0,028 до 0,040 V.

Влияние ионов  $\text{Li}^+$  как в случае ламельного электрода [6], так и по нашим данным, одинаково, т. е. ионы  $\text{Li}^+$  повышают перенапряжение при заряде и разряде и при выделении кислорода, кривые спада лежат при более положительных потенциалах, чем в случае отсутствия в электролите ионов  $\text{Li}^+$ .

На ряду с общим качественным сходством поведения ламельного и безламельного окисноникелевых электродов, имеются и количественные различия. Например, на рис. 2 видим, что кривая (6) разряда для ламельного электрода (кривая (3) из рис. 9 работы [6]) лежит при более отрицательных потенциалах, чем кривые разряда для безламельного электрода. Это указывает на то, что перенапряжение при разряде на ламельном электроде больше чем на безламельном, что может быть связано с большей электропроводностью никелевой основы безламельного электрода по сравнению с графитовой основой ламельного электрода.

Наблюдается также различие при сравнении зависимости потенциала от силы тока для ламельного и безламельного электрода. По нашим данным (см. рис. 4) наблюдается излом на кривых  $E-I$ , что не наблюдается соответствующих кривых для ламельного электрода (см. рис. 4, стр. 54 работы [6]). При сравнении этих кривых видно, что кривые  $E-I$  для ламельного электрода лежат при более отрицательных потенциалах, чем для безламельного, что также говорит о том, что перенапряжение при разряде на ламельном электроде больше чем на безламельном.

Наблюдается также количественное различие при сравнении кривых заряжения и кривых  $E-I$  при заряде для ламельного с соответствующими кривыми для безламельного электрода. Перенапряжение при заряде на ламельном электроде выше чем на безламельном.

То же самое относится к кривым перенапряжения при выделении кислорода. При сопоставлении этих кривых для обоих электродов видим, что перенапряжение при выделении кислорода больше в случае безламельного электрода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zedner, J., Z. Elektrochem., **11**, 809, 1905.
2. Zedner, J., Z. Elektrochem., **12**, 463, 1906; **13**, 752, 1907.
3. Foerster, F., Z. Elektrochem., **13**, 414, 1907; **14**, 17, 285, 1908.
4. Эршлер Б. В., Тюрков Г. С., Смирнова А. Д., ЖФХ, **14**, 985, 1940.
5. Кучинский Е. М., Эршлер Б. В., ЖФХ, **20**, 539, 1946.
6. Луковцев П. Д., Докт. диссертация, ИФХ, 1952.
7. Луковцев П. Д., Труды 4-го совещ. по электрохимии (1956 г.), М., Изд. АН СССР, 1959 г., стр. 773.
8. Гапман С. А., Луковцев П. Д., Труды совещ. по электрохимии (1950), Изд. АН СССР, 1953, стр. 504.
9. Jones, E., Wynne-Jones, W. F. K., Trans. Far. Soc., **52**, 1260—72, 1956.
10. Briggs, G. and Wynne-Jones, W. F. K., Trans. Far. Soc., **52**, 1272, 1956.
11. Glemser, O., Eisinger, J., Z. Elektrochem., **54**, 302, 1950; Z. Anorg. Chem., **261**, 26, 1950.
12. Федорова Н. Н., Информ.-техн. сб. МЭП, № 11, 95, 1956.
13. Турьян Я. П., ЖФХ, **33**, № 4, 948, 1959.
14. Красильщиков А. П., Волыкова Л. М., Антонова Л. Г., ЖФХ, **27**, № 4, 512, 1953.
15. Елина Л. М., Борисова Т. П., Задкинц Ш. И., ЖФХ, **28**, 785, 1954.
16. Луковцев П. Д., Труды 4 сов. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 302.
17. Турьян Я. П., Цинман А. И., ДАН СССР, **136**, № 5, 1154, 1961.
18. Луковцев П. Д., Темерил С. А., Труды сов. по электрохим. (1950), М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 494.
19. Conway, B. E., Bourgauff, P. L., Can. J. Chem., **37**, 292, 1959.

## NICKELOXID-ELEKTRODEN

G. Slaidin und P. Lukowzew

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit haben wir die poröse Nickeloxid-Elektrode (I) untersucht. Vergleicht man unsere Daten von (I) mit denen der Lamellenelektrode (II), so sieht man, daß beide Elektroden bei der Entladung, Aufladung und Lagerung ein ähnliches Verhalten aufweisen. Dieses weist darauf hin, daß bei der Aufladung und Entladung von (I) und (II) sich Nickeloxide von der gleichen Zusammensetzung bilden. Der Einfluß von Li<sup>+</sup>-Ionen ist bei (I) und (II) der gleiche, d. h. Li<sup>+</sup>-Ionen erhöhen die Überspannung bei der Aufladung, Entladung und Entwicklung von Sauerstoff.

(I) und (II) verhalten sich also im allgemeinen gleich, doch gibt es zahlenmäßige Unterschiede zwischen beiden Elektroden. So ist die Überspannung bei der Entladung von (II) größer als von (I). Das gleiche bezieht sich auch auf den Charakter der Überspannung bei der Entwicklung von Sauerstoff.

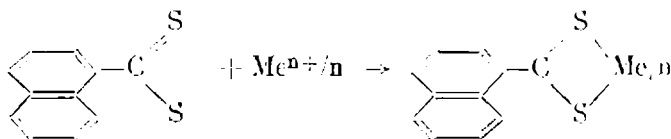
Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский

## ИССЛЕДОВАНИЕ $\alpha$ -ДИТИОНАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

### 1. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С $\alpha$ -ДИТИОНАФТОАТОМ НАТРИЯ

$\alpha$ -Дитионафтойная кислота  $C_{10}H_7CSSH$  впервые синтезирована Губеном [1]. Им получены также некоторые соли этой кислоты.  $\alpha$ -Дитионафтоаты щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворимы в воде. Водные растворы имеют красный или темно-красный цвет, свойственный  $\alpha$ -дитионафтоат-иону  $C_{10}H_7CSS^{--}$ . Продукты же взаимодействия  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты с солями тяжелых металлов представляют собой труднорастворимые, окрашенные в различные цвета, соли. Губеном отмечено, что эти соли хорошо растворяются в органических растворителях. Поэтому можно предполагать, что они могут быть использованы для экстракционно-фотометрического определения элементов. Однако до сих пор с аналитической точки зрения  $\alpha$ -дитионафтоаты почти неизучены.

Согласно Кузнецову [2] органические реагенты, содержащие группу  $-SH$  реагируют только с элементами, образующими негидролизуемые водой сульфиды. Поэтому можно ожидать, что  $\alpha$ -дитионафтойная кислота, а также и дитионафтоаты калия или натрия будут взаимодействовать с ионами металлов, которые способны к образованию нерастворимых в воде сульфидов. Второй атом серы, кроме того, может образовывать донорно-акцепторную связь с ионом металла за счет неподеленной пары 3p-электронов. В связи с этим продукты взаимодействия должны представлять собой внутриккомплексные соли, о чем свидетельствует и их хорошая растворимость в органических растворителях. Реакцию  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты или растворимых  $\alpha$ -дитионафтоатов с ионами тяжелых металлов можно таким образом представлять в следующем виде:



Целью наших исследований являлось изучение качественных реакций  $\alpha$ -дитионафтоата натрия с ионами тяжелых металлов. Синтез реагента осуществляется взаимодействием бромистого нафтила магния с сероуглеродом.

Синтез реагента [1]. В круглодонную трехгорлую 500 мл колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 2,4 г магния (в порошке) и кристаллик йода. Колбу нагревают до появления фиолетовых паров йода. Затем колбу охлаждают, приливают 30 мл абсолютного эфира и прибавляют 3—5 мл раствора 20,8 г  $\alpha$ -бромнафталина в 50 мл абсолютного эфира. Колбу слабо нагревают на водяной бане до начала реакции, что обнаруживается по

закипению эфира и помутнению раствора. Потом по каплям прибавляют эфирный раствор  $\alpha$ -бромнафталина с такой скоростью, чтобы эфир все время равномерно и слабо кипел. После введения всего  $\alpha$ -бромнафталина нагревают колбу на водяной бане 1—1,5 часа до прекращения растворения магния. Охлаждают льдом и в колбу при перемешивании вносят по каплям 7,8 г сероуглерода. Сероуглерод при этом реагирует весьма энергично. Потом оставляют при комнатной температуре на 10 часов. В течение этого времени реакционная смесь превращается в твердую массу ярко-желтого цвета.

Реакционную массу разлагают 50 г льда. Затем постепенно прибавляют (при сильном перемешивании и охлаждении льдом) соляную кислоту ( $d=1,17$ ) и перемешивают до образования двух слоев.  $\alpha$ -Дитионафтойная кислота переходит в эфирный слой, который отделяют при помощи делительной воронки. Водный слой три раза экстрагируют 20 мл эфира и экстракты присоединяют к первому экстракту. Эфирный экстракт обрабатывают 5% водным раствором гидрата окиси натрия.  $\alpha$ -Дитионафтойная кислота, в виде натриевой соли, переходит в водный слой.

**Методика работы.** При изучении чувствительности реакций применялся 0,01-молярный раствор  $\alpha$ -дитионафтоата натрия. Чувствительность реакции определялась по ранее описанной методике [3]. В пробирке с диаметром 1 см наливают 5 мл раствора соли металла определенной концентрации и прибавляют 3 капли раствора реагента. В случае выпадения осадка или изменения окраски опыт повторялся с 10-кратно разбавленным раствором соли металла. Полученное окрашивание сравнивают с окрашиванием в другой пробирке такого же диаметра, где налито 5 мл воды с таким же количеством реагента. Полученные данные представлены в таблице, где чувствительность выражена через  $pD$  ( $pD$  — отрицательный логарифм предельного разбавления).

Для изучения экстрагируемости к 2 мл буферного раствора с  $pH=5$ ,  $pH=10$  или 1-нормального раствора  $HCl$  ( $pH=0$ ) добавлялась одна капля одномолярного раствора соли металла и одна капля 0,2 молярного раствора реагента. Таким образом опыты проводились при избытке ионов металла. Потом добавлялся 1 мл несмешивающегося с водой органического растворителя и содержимое пробирки энергично встряхивалось в течение 1 минуты. В случаях неполного растворения осадка, содержимое пробирки центрифугировалось с целью выяснения, не является ли кажущейся экстракт суспензией твердого осадка в растворителе. Полученные результаты представлены в таблице 1. В результате проверки взаимодействия реагента с солями более чем 40 элементов и исследования экстракции полученных продуктов в 10 растворителях, выяснилось, что наиболее удобными в работе являются галогензамещенные углеводороды. Из них особенно хорошими растворителями оказались хлороформ и четыреххлористый углерод. Значительно хуже  $\alpha$ -дитионафтоаты растворяются в амиловом спирте и в диэтиловом эфире (за исключением  $\alpha$ -дитионафтоатов цинка, кадмия, никеля, палладия и рутения).

Цвет экстрактов  $\alpha$ -дитионафтоатов несколько зависит от природы органического растворителя.

Как видно из данных таблицы 1, с  $\alpha$ -дитионафтоатом натрия, в полном согласии с теоретическими представлениями, реагируют только ионы элементов, способных к образованию нерастворимых в воде сульфидов. Наоборот, такие элементы, как алюминий, хром, лантан и цирконий в реакцию с  $\alpha$ -дитионафтоатом натрия не вступают. Ион уранила, несмотря на существование его устойчивого в водных средах сульфида, очень слабо реагирует с  $\alpha$ -дитионафтоатом натрия.

Чувствительность, как видно из таблицы 1, в большинстве случаев весьма высокая и достигает  $1:10^7$  —  $1:10^{10}$ . Можно предполагать, что более детальное изучение зависимости экстрагируемости комплексов от

Таблица 1

Чувствительность реакций, цвет и экстрагируемость  $\alpha$ -дифенафтоатов

Me <sup>n+</sup>	Среда	Цвет осадка	pD	Органические растворители										Цвет экстрактов
				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
A	B	B	Г	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Д
V(V)	кислая слабо кисл.	желто-бурый	7	x	x	x	x	с	п	x	x	о	о	желто-бурый
Mo (VI)	кислая слабо кисл.	бурый	10	x	x	x	x	x	п	с	x	о	о	зелено-бурый
W (VI)	кислая слабо кисл.	желто-бурый	8	с	с	x	с	x	x	x	x	п	о	желто-бурый
Mn <sup>2+</sup>	кислая слабо кисл.	розово-желт.	6	x	x	x	с	с	x	x	x	п	о	желто-оранж.
Fe <sup>3+</sup>	кислая слабо кисл.	темно-зелен.	10	x	x	x	x	x	п	x	x	с	с	зелено-бурый
Fe <sup>2+</sup>	кислая слабо кисл.	сероватый	8	x	x	x	x	x	с	x	x	п	п	серо-фиолет. бурый
Co <sup>2+</sup>	кислая слабокисл. аммиачная	красно-бурый ..	9	x	x	x	x	о	п	x	x	с	с	красно-бурый
Ni <sup>2+</sup>	кислая слабо кисл. аммиачная	черно-серый .. ..	9	x	x	x	x	с	п	x	x	о	о	темно-фиолетоз.
Ru <sup>4+</sup>	кислая слабо кисл.	желтый желто-бурый	8	о	о	о	о	о	о	о	о	о	о	красно-бурый
Rh <sup>3+</sup>	кислая слабо кисл.	оранжевый бурый	9	с	x	x	с	с	п	п	с	п	о	красно-оранжев.
Pd <sup>2+</sup>	кислая слабо кисл. аммиачная	желтый .. ..	10	с	с	x	с	x	x	x	с	п	о	желто-оранжев. желтый
Os <sup>4+</sup>	кислая слабо кисл. аммиачная	красно-бурый бурый желто-бурый	9	с	с	с	с	x	x	x	x	п	п	красно-оранжев. красно-бурый
Ir <sup>4+</sup>	слабо кисл.	желтый	8	п	п	п	п	x	п	x	п	о	о	оранжево-красн.
Pt <sup>4+</sup>	слабо кисл.	красно-бурый	9	x	x	x	x	с	п	x	с	п	о	красно-оранжев.
Cu <sup>2+</sup>	кислая слабо кисл. аммиачная	бурый .. ..	10	с	с	с	с	п	п	с	с	о	о	красно-бурый
Ag <sup>+</sup>	кислая слабо кисл. аммиачная	красно-бурый	8	п	п	с	п	о	п	о	с	о	о	желто-бурый
Au <sup>3+</sup>	кислая слабо кисл. аммиачная	красно-бурый	8	п	п	п	п	п	с	с	с	о	о	желто-оранжев.
Zn <sup>2+</sup>	кислая слабо кисл.	желто-зеленый	9	с	с	x	с	x	x	x	x	о	о	желтый
				x	с	x	x	x	x	x	x	о	о	..



Продолжение

А	Б	В	Г	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Д
Cd <sup>2+</sup>	кислая	желтый	9	х	х	х	х	х	х	х	х	о	о	желтый
	слабо кисл.	..		х	с	х	с	с	х	х	х	о	о	..
	аммиачная	..		х	х	х	с	с	х	х	х	о	о	..
Hg <sup>2+</sup>	кислая	оранжево-желт.	8	х	с	х	с	л	п	п	п	о	о	желто-оранжев.
	слабо кисл.	..		х	с	с	с	х	п	п	п	п	о	..
	аммиачная	..		с	с	с	с	п	п	с	с	о	о	..
Ga <sup>3+</sup>	кислая	розово-желт.	8	с	с	х	с	с	п	х	х	о	о	желто-бурый
	слабокислая	желтый		с	с	с	с	с	п	х	с	о	о	..
In	кислая	оранжево-желт.	8	с	с	х	с	х	х	х	х	п	о	оранжево-желт.
	слабо кисл.	желтый		с	с	с	с	х	х	х	х	п	о	..
Tl <sup>+</sup>	кислая	оранжевый	8	с	с	п	п	п	п	п	п	о	о	желто-оранжев.
	слабо кисл.	красно-бурый		о	о	о	о	о	о	о	о	о	о	..
	аммиачная	..		о	о	о	о	о	о	о	о	о	о	..
Ge (IV)	кислая	оранжевый	8	х	с	х	с	х	с	х	х	п	п	красно-оранжев.
	слабо кисл.	желтый		х	с	х	с	х	с	х	х	п	п	..
Sn <sup>2+</sup>	кислая	оранжевый	9	с	х	х	с	п	х	х	о	о	о	желтый
	слабо кисл.	..		п	п	п	п	п	п	п	с	п	о	..
Sn <sup>4+</sup>	кислая	желто-оранжев.	8	х	х	х	х	х	х	х	х	о	о	желто-бурый
	слабо кисл.	..		п	с	п	п	п	п	с	с	п	о	..
Pb <sup>2+</sup>	кислая	желтый	8	х	х	х	с	х	п	х	х	о	о	желтый
	слабо кисл.	..		х	х	х	с	п	п	х	х	п	о	..
	аммиачная	..		с	с	х	с	п	п	с	с	о	о	..
As (III)	кислая	оранжевый	8	х	х	х	х	х	п	х	х	п	п	красно-оранжев.
	слабо кисл.	..		х	х	х	х	х	п	х	х	п	п	..
Sb <sub>III</sub> (V)	кислая	желто-оранж.	9	с	с	х	х	с	п	х	с	о	о	желтый
	слабо кисл.	..		с	с	п	п	с	с	с	п	о	о	..
	аммиачная	..		с	с	п	п	п	п	с	с	о	о	..
Bi <sup>3+</sup>	кислая	желто-оранжев.	8	п	с	с	п	п	п	п	п	о	о	желтый
	слабо кисл.	..		х	х	с	с	с	л	х	х	п	о	..
	аммиачная	..		х	х	х	х	с	п	с	с	о	о	..
Se(IV)	кислая	желто-оранжев.	9	х	х	х	х	с	п	п	х	п	п	красно-оранжев.
	слабо кисл.	..		х	х	х	х	с	п	п	х	п	п	..

Была принята следующая система оценки растворимости: х — хорошая, с — средняя, л — плохая, о — нерастворим.

рН. даст возможность разработать методы разделения и определения некоторых элементов.

Некоторым недостатком  $\alpha$ -дитионафтагата натрия как аналитического реагента, является сравнительно легкая окисляемость его. При длительном стоянии растворы его мутнеют от выделяющегося розового осадка, представляющего собой дисульфид  $C_{10}H_7-CSS-SSC-C_{10}H_7$ . Кроме того при работе в кислой среде образуется свободная  $\alpha$ -дитионафтольная кислота, окрашивающая слой органического растворителя в розово-красный цвет.

### ВЫВОДЫ

1. Изучены качественные реакции ионов 42 металлов с  $\alpha$ -дитионафтагатам натрия. Большинство из них образуют цветные осадки, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях.

2. Определена чувствительность реакций  $\alpha$ -дитионафтоата натрия с солями 35 металлов. В водных растворах металлы могут быть обнаружены при разбавлении  $1:10^7$ — $1:10^{10}$ .

3. Исследована экстрагируемость 35 нерастворимых в воде  $\alpha$ -дитионафтоатов 10 органическими растворителями. В большинстве случаев лучшим экстрагентом оказался хлороформ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Houben, Ber., **39**, 3219 (1906).
2. В. И. Кузнецов, ЖАХ, **2**, 67 (1947).
3. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевичъш, З. Э. Двешня, Изв. АН Латв. ССР, **2**, 130 (1958).

#### UNTERSUCHUNGEN DER $\alpha$ -DITHIONAPHTENSAURE UND IHRER DERIVATE. I QUALITATIVE REAKTIONEN VON METALLIONEN MIT NATRIUM- $\alpha$ -DITHIONAPHTOAT

E. Janson, M. Gertner, J. Bankovski

#### ZUSAMMENFASSUNG

1) Die Reaktionen von Natrium- $\alpha$ -dithionaphthoat mit Ionen von 42 Metallen sind untersucht worden. In den meisten Fällen bilden sich farbige Niederschläge, die sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen.

2) Die Empfindlichkeit der Reaktionen wurde an 35 Ionen von Metallen bestimmt. Der Nachweis von Metallen ist bis zu Grenzverdünnungen von  $1:10^7$  bis  $1:10^{10}$  möglich.

3) Die Extraktionsfähigkeit von 35 in Wasser unlöslichen  $\alpha$ -Dithionaphthoaten ist in 10 wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln qualitativ untersucht worden. In den meisten Fällen erwies sich Chloroform als bestes Extraktionsmittel.

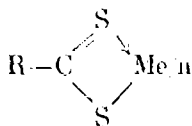
Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

### 1. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДИТИБЕНЗОАТА НАТРИЯ С ИОНАМИ МЕТАЛЛА

В последнее время значительный интерес приобрели органические серусодержащие реагенты. Сера в их молекулах обычно присутствует в виде групп  $-\text{SH}$  и  $>\text{C}=\text{S}$ . Кроме того эти реагенты обычно содержат еще азот, осуществляющий координационную связь с металлом. К соединениям такого типа относятся 3-меркаптохинолины (тиооксин) и его производные, дитиокарбаматы и др., все шире внедряющиеся в аналитическую практику.

Однако, кроме упомянутых соединений, интерес представляют и такие, в случае которых координационная связь с металлом осуществляется не с азотом, а с серой. Такими соединениями являются дитиокарбонные кислоты  $\text{R}-\text{CSSH}$  ( $\text{R}$  — органический радикал), содержащие группы  $-\text{SH}$  и  $>\text{C}=\text{S}$ . Атом серы меркаптогруппы образует с металлом обычную валентную связь, а второй атом серы способен к образованию координационной связи. Последняя осуществляется за счет свободной электронной пары атома  $=\text{S}$ . При этом должны образоваться более или менее устойчивые четырехчленные циклы:



Арилдитиокарбонные кислоты впервые синтезированы Губеном в начале нашего века [1]. Им получены дитибензойная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSH}$ , п-бромдитибензойная кислота  $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CSSH}$ , дитиофенилуксусная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CSSH}$  и  $\alpha$ -дитионафтойная кислота  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CSSH}$ . Все эти соединения с солями тяжелых металлов образуют окрашенные осадки, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях. Такими же свойствами обладает и п-метилдитибензойная кислота  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CSSH}$ , синтезированная несколько позже другими исследователями [2]. Согласно представлениям, развиваемым Кузнецовым [3] можно ожидать, что дитиокарбонные кислоты будут реагировать со всеми или почти со всеми элементами, способными к образованию нерастворимых в воде сульфидов. Все это дает основание предполагать, что дитиокарбонные кислоты окажутся ценными реагентами для экстракционно-фотометрического определения ряда элементов, в том числе и редких металлов. Однако сведений об аналитическом использовании этих соединений до сих пор в литературе нет.

Целью настоящей работы являлось качественное изучение реакций дитиобензоата натрия с солями металлов. Дитиобензоат натрия синтезирован по несколько измененному нами методу Губена [1].

2,1 г магниевого порошка в 250 мл трехгорлой колбе нагревают на электроплитке с небольшим кристалликом иода до появления фиолетовых паров (активирование поверхности магния). К колбе присоединяют обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, капельную воронку и механическую мешалку с глицериновым затвором. Для получения бромистого фенилмагния через капельную воронку прибавляют раствор 13,5 г (9 мл) бромбензола в 50 мл абсолютного эфира. После прибавления первой порции смеси (около 20—30 мл) колбу подогревают на теплой водяной бане до начала реакции. Потом приливают небольшими порциями остальной раствор бромбензола. Нагреванием на теплой водяной бане или охлаждением водой скорость реакции поддерживают на таком уровне, чтобы эфир все время слабо кипел. После прибавления всего бромбензола реакционную смесь нагревают около полчаса на теплой водяной бане для завершения реакции.

Когда растворение магния прекращается, реакционную смесь охлаждают ниже 0° С смесью льда и хлорида натрия. Для получения дитиобензоат-бромид магния через капельную воронку при постоянном перемешивании медленно приливают 6,5 г (5,2 мл) сероуглерода. После прибавления всего сероуглерода перемешивание продолжают еще 3 часа, потом удаляют охлаждающую смесь и продукт реакции оставляют при комнатной температуре около 12 часов. Полученную соль  $C_6H_6CSSMgBr$  разлагают 50 г льда, потом смесь разбавляют водой и подкисляют разбавленной соляной кислотой до слабокислой реакции. Выделяется свободная дитиобензойная кислота, которая переходит в эфирный слой. Последний отделяют при помощи делительной воронки и водный слой 2—3 раза экстрагируют небольшими порциями эфира. Объединенный эфирный экстракт обрабатывают 3—4 порциями 5% раствора щелочи (NaOH). Щелочной раствор натриевой соли дитиобензойной кислоты используют для дальнейшей работы. Полученный раствор достаточно устойчив, по все же при длительном стоянии на воздухе медленно выделяется желтый осадок — продукт окисления.

В результате работы установлено, что дитиобензойная кислота образует практически нерастворимые в воде осадки почти со всеми металлами, образующими нерастворимые в воде сульфиды. Проверены реакции дитиобензоата натрия с 48 ионами металлов. Для этого к 2 мл соответствующей буферной смеси с рН около 0; 5; 10 прибавляют 1 каплю 1 М раствора соли металла и 1 каплю 0,2 М раствора дитиобензоата натрия. Для создания среды с рН 0, рН 5 и рН 10 применены соответственно 1 М HCl (или 1 М HNO<sub>3</sub> в случае ионов, образующих нерастворимые в воде хлориды), ацетатный и аммиачный буферные растворы.

Найдено, что ионы  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ti^{IV}$  и  $Zr^{IV}$  с дитиобензойной кислотой не реагируют. Результаты, полученные при взаимодействии дитиобензоата натрия с другими ионами, показаны в таблице 1. Там же указана и приближенно определенная чувствительность реакции.

Для определения предельного разбавления применена следующая методика. Приготавливают серию растворов солей металлов, соответствующих разбавлениям  $1:10^4$ ,  $1:10^5$ ,  $1:10^6$ ,  $1:10^7$ ,  $1:10^8$ ,  $1:10^9$ ,  $1:10^{10}$ , и  $1:10^{11}$ . Из каждого приготовленного таким образом раствора берут по 2 мл и прибавляют 1 каплю разбавленного (около 0,01 М) раствора дитиобензоата натрия. Полученные результаты сравнивают с результатами холостого опыта.

Для исследования экстрагируемости дитиобензоатов к 2 мл соответствующего буферного раствора прибавляют 1 каплю 1 М раствора соли металла, 1 каплю 0,2 М дитиобензоата натрия и 0,5 мл органического растворителя. После 1—2 минутного интенсивного встряхивания и отстаивания наблюдают эффект растворения и цвет экстракта. В случае неполного растворения мутный экстракт предварительно центрифугируют. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из данных таблицы 2, все исследованные металлы образуют с дитиобензойной кислотой соединения, которые в широком интер-

Т а б л и ц а 1

## Качественные реакции дитиобензоата натрия с ионами металлов

Me <sup>n+</sup>	pH = 0 (HCl или HNO <sub>3</sub> )		pH = 5 (CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa)		pH = 10 (NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl)	
	Цвет осадка	Пред. разб.	Цвет осадка	Пред. разб.	Цвет осадка	Пред. разб.
Ag <sup>+</sup>	темнокоричневый	1:10 <sup>8</sup>	темнокоричневый	1:10 <sup>7</sup>	темнокоричневый	1:10 <sup>7</sup>
Hg <sup>2+</sup>	желтый	1:10 <sup>9</sup>	желтоватая муть	1:10 <sup>8</sup>	желтобурый*	1:10 <sup>7</sup>
Au <sup>3+</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	краснобурый	1:10 <sup>7</sup>
Pb <sup>2+</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	краснобурый	1:10 <sup>7</sup>	краснобурый*	1:10 <sup>6</sup>
Bi <sup>3+</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	краснобурый	1:10 <sup>7</sup>	темнобурый*	1:10 <sup>7</sup>
Sb <sup>III,V</sup>	оранжевожелтый	1:10 <sup>8</sup>	оранжевожелтый	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
As <sup>III,V</sup>	розовый	1:10 <sup>9</sup>	розовый	1:10 <sup>9</sup>	не реагирует	—
Sn <sup>2+</sup>	красный	1:10 <sup>10</sup>	красный	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
Sn <sup>4+</sup>	оранжевожелтый	1:10 <sup>9</sup>	оранжевожелтый	1:10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Cu <sup>2+</sup>	темнокоричневый	1:10 <sup>8</sup>	темнокоричневый	1:10 <sup>8</sup>	темнокоричневый	1:10 <sup>8</sup>
Cd <sup>2+</sup>	темножелтый	1:10 <sup>8</sup>	темножелтый	1:10 <sup>7</sup>	темножелтый	1:10 <sup>9</sup>
Zn <sup>2+</sup>	светложелтый	1:10 <sup>8</sup>	светложелтый	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
Fe <sup>2+</sup>	серый	1:10 <sup>8</sup>	окисл. до Fe <sup>3+</sup>	—	окисл. до Fe <sup>3+</sup>	—
Fe <sup>3+</sup>	зеленый	1:10 <sup>8</sup>	зеленый	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
Co <sup>2+</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	краснобурый	1:10 <sup>6</sup>
Ni <sup>2+</sup>	фиолетовый	1:10 <sup>8</sup>	фиолетовый	1:10 <sup>8</sup>	розово-фиолетовый	1:10 <sup>4</sup>
Ga <sup>3+</sup>	желтый	1:10 <sup>7</sup>	желтый	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
In <sup>3+</sup>	желтый	1:10 <sup>8</sup>	желтый	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
Pt <sup>II</sup>	оранжевобурый	1:10 <sup>7</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	оранжевобурый	1:10 <sup>7</sup>
V <sup>V</sup>	зеленоватожелтый	1:10 <sup>8</sup>	зеленоватожелтый	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
Mn <sup>2+</sup>	желтоватая муть	1:10 <sup>3</sup>	желтоватая муть	1:10 <sup>3</sup>	не реагирует	—
Mo <sup>VI</sup>	серозеленый*	1:10 <sup>5</sup>	серозеленый*	1:10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
W <sup>VI</sup>	желтоватый*	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—
Cr <sup>IV</sup>	золотистожелтый	1:10 <sup>3</sup>	золотистожелтый	1:10 <sup>3</sup>	не реагирует	—
Se <sup>IV</sup>	красный	1:10 <sup>8</sup>	красный	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
Ge <sup>IV</sup>	желтый	1:10 <sup>8</sup>	желтов. муть	1:10 <sup>6</sup>	не реагирует	—
Ru <sup>4+</sup>	желтобурый*	1:10 <sup>8</sup>	фиолетовобурый*	1:10 <sup>9</sup>	не реагирует	—
Rh <sup>3+</sup>	телесного цвета*	1:10 <sup>7</sup>	желтоватый*	1:10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Pb <sup>2+</sup>	краснобурый	1:10 <sup>8</sup>	желтобурый	1:10 <sup>9</sup>	желтобурый	1:10 <sup>8</sup>
Os <sup>4+</sup>	буроватый*	1:10 <sup>7</sup>	сероватобурый*	1:10 <sup>7</sup>	бурый*	1:10 <sup>7</sup>
Ir <sup>4+</sup>	желтоватая муть	1:10 <sup>7</sup>	желтоватая муть*	1:10 <sup>8</sup>	не реагирует	—
Pt <sup>2+</sup>	краснобурый*	1:10 <sup>9</sup>	краснобурый*	1:10 <sup>9</sup>	краснобурый*	1:10 <sup>8</sup>

\* реакция протекает медленно.

вале pH экстрагируются органическими растворителями. Для большей части металлов экстрагируемость лучше в сильноокислой среде. Наилучшими экстрагентами являются хлороформ и 1,2-дихлорэтан, в некоторых случаях этилацетат и диэтиловый эфир. Сравнительно плохо растворяются дитиобензоаты в изоамиловом спирте и особенно в *n*-гептане. В аммиачной среде из всех исследованных дитиобензоатов *n*-гептаном хорошо экстрагируются только дитиобензоаты кобальта, никеля и палладия, слабо экстрагируются дитиобензоаты меди и платины.

Наиболее перспективными для применения в экстракционно-фотометрическом анализе следует считать дитиобензоаты меди, олова, цинка, кадмия, железа, кобальта, никеля, молибдена, ванадия, галлия, индия.

## Экстрагируемость дитиобензоатов органическими растворителями

Мед.	pH = 0 (HCl) или pH 0,5								pH = 0 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )								pH = 0 (NH <sub>4</sub> OH) - NH <sub>4</sub> Cl													
	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COONa	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COONa	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COONa	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
Ag <sup>+</sup>	—	XX Ж-б	—	—	—	—	XX Ж-б	—	—	—	—	—	Х Ж	—	XX Ж-б	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Hg <sup>2+</sup>	XXX Т-Ж	XX Ж	XX Ж	XX Ж	XX Ж	XXX Ж	XXX Ж	Х Ж	—	—	—	Х Ж	Х Ж	Х Ж	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Au <sup>3+</sup>	XX Ж-б	XX Т-Ж	XX Т-Ж	XX Ж	XX Ж	XX Ж	XX Т-Ж	—	XX Ж-б	XX Т-Ж	XX Т-Ж	Х б	Х Ж	Х Ж	XX Т-Ж	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Pb <sup>2+</sup>	XX Ж	XX Ж	XX Ж	—	Х Ж	Х Ж	Х б	—	Х Ж	XX Т-Ж	XX Т-Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	—	—	Х Ж	XX Ж	XX Ж	Х Ж	Х Ж	XX Ж	XX Ж-б	—	—	—	—	—	
Bi <sup>3+</sup>	XX Ж	XX Ж	XX Ж	—	Х Ж	Х Ж	XX Ж-б	—	XX Т-Ж	XX Т-Ж	XX Ж-б	XX Ж	XX Ж	Х Ж	XX Ж	—	—	—	Х Ж	Х Ж	—	XX Ж	Х Ж	—	—	—	—	—	—	
Sb <sup>III,V</sup>	XX Ж-б	XXX Ж	XX Ж-б	Х Ж-б	Х Ж-б	XX Ж	XXX Ж	—	XX Ж-б	XX Ж-б	XX Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	—	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	
As <sup>III,V</sup>	XXX р	XXX Ж-б	XX Ж-б	XXX р	XX р	XXX р	XXX б	Х р	XXX р	XXX Ж-б	XX р	XX р	XX Ж-б	XX р	XX р	—	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Sn <sup>2+</sup>	XXX Т-Ж	XXX Т-Ж	XXX Ж-б	XX Ж	XX б	—	XXX Ж-б	—	Х Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	Х Ж	—	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Sn <sup>4+</sup>	XXX Т-Ж	XXX Т-Ж	XXX Т-Ж	XX Ж	XX б	XXX Ж	XX Ж	Х Ж	—	Х Ж	Х Ж	—	—	Х Ж	Х Ж	—	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Cu <sup>2+</sup>	XXX Ж-б	XXX Ж-б	XXX Ж-б	XX Ж	Х б	Х б	XXX Ж-б	Х Ж	XXX Ж-б	XXX Ж-б	XXX Ж-б	Х Ж-б	Х Ж-б	Х Ж-б	XXX Ж-б	Х Ж	—	XXX Ж-б	XXX Ж-б	XXX Ж-б	XX Ж-б	XX Ж-б	XXX Ж-б	XXX Ж-б	Х Ж	—	—	—	—	—



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Ge <sup>IV</sup>	xxx р	xxx р	xxx р	xxx р	xx р	xxx р	xxx к-о	х р	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	
Ru <sup>4+</sup>	х р	х р	х р	xx р	xx р	xx р	xx р	xx р	х р	х б	х б	х ж-б	xxx т-б	х б	xxx т-б	х ж-б	х ж-б	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Rh <sup>3+</sup>	xx ж-о	xxx ж-о	xx ж-о	xx ж-о	xx о	xxx о	xxx ж-о	х ж	xx ж-о	xxx ж-о	xx ж-о	xx ж-о	xx ж-о	xxx ж-о	xx ж-о	xx ж-о	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Pd <sup>2+</sup>	xxx ж-б	xxx ж-б	xxx ж-б	xx ж-б	х ж	xx ж-б	xxx ж-б	xx ж-о	xxx ж-б	xxx ж-б	xxx ж-б	xxx ж-б	xx ж-б	xxx ж-б	xxx ж-б	xx ж-б	xx т-ж	xx т-ж	xxx о	xx т-ж	х ж	xxx к-б	xxx ж-б	xx ж-б	xx т-ж	х ж
Os <sup>4+</sup>	xx ж-б	х ж-о	xx б-ф	xx б-ф	xx р-ф	xx б-ф	xx р-ф	-	xx ж-б	xx ж-б	xx ж-б	xxx ж-б	xx ж-б	xxx ж-б	xx ж-б	xx ж-б	х б	xx о-б	х б	х б	xx ж	xx ж	х б	—	—	
Ir <sup>3+</sup>	xx р	xx р	xx р	xx р	xx о	xx р	xxx р	х р	xx р	xx к-о	xx к-о	xxx р	xx ж	xx р	xx р	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Pt <sup>2+</sup>	xxx о-б	xxx ж-б	xxx о-б	xxx о-б	xxx о-б	xxx о-б	xxx о-б	xx о-б	xxx к-б	xxx к-б	xx ж-б	xx к-б	xx ж-б	xx ж-б	xxx к-б	xxx к-б	xx к-б	xx ж-о	xx ж-о	xx ж-о	xxx ж-о	xxx ж-о	xxx ж-о	xx ж-о	х ж	

Обозначения: — — не экстрагируется  
 х — плохо экстрагируется  
 xx — хорошо экстрагируется  
 xxx — очень хорошо экстрагируется  
 р — розовый  
 ж — желтый  
 к — красный  
 б — бурый  
 о — оранжевый  
 с — серый  
 з — зеленый  
 ф — фиолетовый  
 т — темно- (напр., т-ж — темножелтый)  
 нр — в данной среде дитиобензоат натрия с ионом металла не реагирует



таллия, палладия, платины и селена. Они обладают интенсивной окраской и хорошо экстрагируются органическими растворителями. Платиновые металлы (кроме палладия и платины) реагируют слишком медленно. Сравнительно плохо экстрагируются ярко окрашенные комплексы серебра, золота, свинца, висмута и вольфрама.

Наблюдение процесса экстракции дитиобензоатов в кислой среде осложняется экстракцией свободной дитиобензойной кислоты, которая окрашивает слой органического растворителя в розовый цвет. Особенно ярко это явление выражено в сильнокислой среде. В среде аммиачного буферного раствора экстракция реактива наблюдается только в случае изоамилового спирта и, в гораздо более слабой степени, этилацетата. Принимая во внимание, что экстракт имеет желтый цвет, можно полагать, что, по-видимому, экстрагируется дитиобензоат натрия или аммония. Учитывая, что соли щелочных металлов дитиобензойной кислоты не растворимы в четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире, 1,2-дихлорэтане и н-гептане, возможно обработкой экстракта водным раствором аммиака или щелочи удалить из слоя органического растворителя избыток свободной дитиобензойной кислоты (после экстрагирования дитиобензоатных комплексов металлов органическим растворителем в кислой среде).

### ВЫВОДЫ

1. Изучены качественные реакции 48 ионов металлов с дитиобензоатом натрия. Большинство исследованных ионов образуют с дитиобензоатом натрия весьма слабо растворимые в воде внутрикомплексные соединения, обладающие интенсивной окраской.

2. Приблизительно определена чувствительность реакций дитиобензоата натрия с ионами металлов, определены предельные разбавления.

3. Исследована экстрагируемость дитиобензоатных комплексов металлов в 8 органических растворителях при рН 0, рН 5 и рН 10. Большинство дитиобензоатных комплексов металлов обладают исключительно хорошей растворимостью в органических растворителях. Некоторые комплексы растворимы даже в алифатических углеводородах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Houben, Ber., 39, 3219 (1906).
2. R. W. Bosi, W. J. Mattox, J. Am. Chem. Soc., 52, 332 (1930)
3. В. И. Кузнецов, ЖАХ, 2, 67 (1947).

### UNTERSUCHUNGEN DER DITHIOBENZOESÄURE UND IHRER DERIVATE I. QUALITATIVE REAKTIONEN VON METALLIONEN MIT NATRIUMDITHIOBENZOAT

E. Janson, J. Skrivelis und J. Bankovski

### ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Reaktionen von Natriumdithiobenzoat mit Ionen von 48 Metallen sind qualitativ untersucht worden. In den meisten Fällen bilden sich im Wasser unlösliche, aber in organischen Lösungsmitteln gut lösliche, farbige Niederschläge von inneren Komplexverbindungen.

2. Die Empfindlichkeit der Reaktionen ist bestimmt worden. Der höchste Wert der Grenzverdünnung erreicht sogar  $1 : 10^{16}$  (Zinn).

3. Die Extraktion der Metallkomplexe des Dithiobenzoats wurde in 8 organischen Lösungsmitteln bei pH-Werten von 0,5 und 10 untersucht. Die meisten Metallkomplexe sind in diesen Lösungsmitteln außerordentlich gut löslich. Einige Dithiobenzoate werden sogar von aliphatischen Kohlenwasserstoffen gelöst.

В. П. Ошкая, Г. Я. Ванак

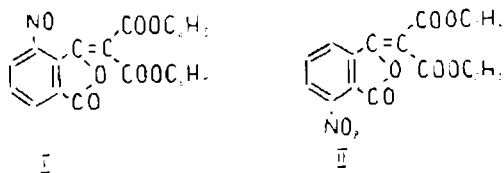
## КОНДЕНСАЦИЯ АНГИДРИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНЫЕ МЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ

### II КОНДЕНСАЦИЯ 3-НИТРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА С АЦЕТОУКСУСНЫМ И МАЛОНОВЫМ ЭФИРАМИ\*

3- и 4-нитрофталевые ангидриды, как карбонильные компоненты с фенилуксусной кислотой, в условиях реакции Перкина дают намного заниженные выходы продуктов конденсации соответствующих нитробензальфталидов (22,4% [1]; 29,3% [2]; 39% [3]) по сравнению с выходом самого бензальфталита (75—78% [4]; 71—74% [5]; 78% [6]), получаемого из незамещенного фталевого ангидрида. Как фталевый, так и нитрофталевые ангидриды в растворе уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина с фенилуксусной кислотой реагируют и по другой схеме реакции: образуются 2-фенилиндандион-1,3 (47,8%) [7] и его 4- и 5-нитропроизводные (62,2% и 67,4%) [8] с выходами, указывающими на противоположную тенденцию.

Исходя из этого, казалось интересным испытать взаимодействие 3-нитрофталевого ангидрида с ацетоуксусным и малоновым эфирами, поскольку поведение незамещенного фталевого ангидрида с теми же компонентами реакции в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина уже описано в литературе [9].

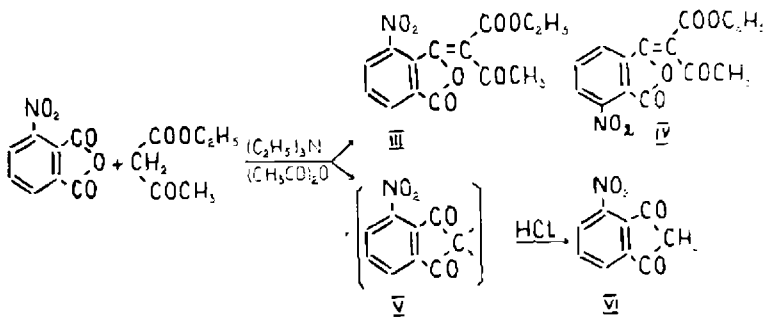
3-Нитрофталевый ангидрид в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина, конденсируясь с диэтиловым эфиром малоновой кислоты, дает с 55,7% выходом бесцветное вещество с т. пл. 160—161°. В ИК-спектре этого соединения, снятого в районе абсорбции карбонильных групп, обнаруживается интенсивный максимум при  $1803 \text{ см}^{-1}$  (74%). Этот максимум, характерный для карбонильной группы фталидного кольца, а также реакция образования соединения и его элементарный состав, позволяют приписывать продукту реакции одну из двух структур нитрофталилмалонового эфира (I или II).



При молярных соотношениях триэтиламина, 3-нитрофталевого ангидрида и этилового эфира ацетоуксусной кислоты равным 1:1:1 в растворе уксусного ангидрида уже при комнатной температуре получается

\* I Сообщения см. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, 271.

смесь нескольких трудно разделяемых продуктов. Снижение количества применяемого триэтиламина дает более однородный продукт, который после кристаллизации плавится при 125—127° и также показывает в ИК-спектре максимум абсорбции при 1803 см<sup>-1</sup> (88%). Если это соединение, аналогично вышеописанному, можно рассматривать как производное фталида — нитрофталилацетоуксусный эфир (III или IV), то при увеличении количества применяемого триэтиламина продукт реакции содержит и производное индандиона-1,3. Об этом свидетельствует тот факт, что после кратковременного кипячения продукта реакции с соляной кислотой выделяется 4-нитроиндандион-1,3 (VI). При проведении реакции 3-нитрофталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром при температуре водяной бани получается загрязненный 4-нитроиндандион-1,3 и снижается его выход, по сравнению с выходом при комнатной температуре (55,7%), который уже может иметь некоторое препаративное значение.



Т а б л и ц а

Инфракрасные спектры поглощения продуктов, полученных в результате конденсации фталевого и 3-нитрофталевого ангидридов с малоновым и ацетоуксусным эфирами

Формула и наименование соединения	Частоты валентных колебаний в см <sup>-1</sup>				Литература
	$\nu_{C=O}$ фталидного кольца	$\nu_{C=O}$ кетонный или карбоксилат	$\nu_{C=C}$ $\nu$ или аромат	$\nu_{NO_2}$	
1	2	3	4	5	6
 Фталидмалоновый эфир	1791(79)	1728(85)	1648(76)		

1	2	3	4	5
<p>4-(или 7)-нитрофталималеоновый эфир</p>	1803(74)	1711(88)	1646(55)	1541(73)
<p>Фталилацетоуксусный эфир</p>	1797(78)	1739(77) 1658(59)	1628(74)	
<p>4-(или 7)-нитрофталилацетоуксусный эфир</p>	1803(88)	1721(83) 1702(89)	1641(56) 1620(47)	1538(76)
<p>Индандион-1,3</p>		1745(73) 1714(84)	1583(60)	
<p>4-нитроиндандион-1,3</p>		1741(60) 1709(89)	1600(53)	1535(82)

Примечание. ИКС сняты для твердых веществ в парафиновом масле. В скобках даны интенсивности в абсорбционных процентах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Конденсация 3-нитрофталевого ангидрида с диэтилмалоновым эфиром. Получение нитрофталилмалонового эфира (I или II).

9,7 г (0,05 моля) 3-нитрофталевого ангидрида конденсируют с 8,0 г (0,05 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты в 30 г (0,3 моля) уксусного ангидрида в присутствии 5,0 г (0,05 моля) триэтиламина как описано при получении фталилмалонового эфира [9]. Во время реакции на дне колбочки осаждается белый кристаллический осадок, который отфильтровывают и промывают уксусной кислотой и потом эфиром. Получают 14,3 г реакционного продукта, которому присоединяют 1,6 г продукта, полученного при разложении отфильтрованного реакционного раствора льдом и соляной кислотой. После кристаллизации из небольшого количества уксусной кислоты общий выход 9,3 г (55,7%). Полученный диэтиловый эфир нитрофталилмалоновой кислоты имеет т. пл. 160—161°.

Найдено %: С 53,95; Н 3,93; N 4,13,  $C_{15}H_{13}O_8N$  (I; II). Вычислено %: С 53,71; Н 3,91; N 4,18.

#### Конденсация 3-нитрофталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром.

##### Получение этилового эфира нитрофталилацетоуксусной кислоты (III или IV).

9,7 г (0,05 моля) 3-нитрофталевого ангидрида конденсируют с 6,5 г (0,05 моля) этилового эфира ацетоуксусной кислоты в растворе 30 г (0,3 моля) уксусного ангидрида и 2,5 г (0,025 моля) триэтиламина при комнатной температуре как описано ранее [9]. Через день темный раствор выливают на 100 г льда и 30 мл конц. соляной кислоты и получают 4,8 г желтого неоднородного продукта. Перекристаллизовывают из этилового спирта или уксусной кислоты до тех пор, пока растворитель при этом остается неокрашенным. Получают бесцветные хорошо образованные кристаллы с т. пл. 125—127°.

Найдено %: С 55,27; Н 3,80; N 4,62,  $C_{14}H_{11}O_7N$  (III; IV). Вычислено %: С 55,09; Н 3,63; N 4,59.

##### Получение 4-нитроиндандиона-1,3 (VI).

9,7 г (0,05 моля) 3-нитрофталевого ангидрида и 6,5 г (0,05 моля) ацетоуксусного эфира при небольшом нагревании растворяют в 30 г (0,3 моля) уксусного ангидрида и к еще теплomu раствору прибавляют 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина. На следующий день темный раствор обрабатывают как описано выше. После сушки получают 14,0 г зеленоватого порошка; его обливают 450 мл горячей воды, к которой прибавлено 75 мл конц. соляной кислоты и нагревают до кипения. Через несколько минут, когда интенсивное выделение углекислого газа прекращается, горячий раствор отфильтровывают от небольшого количества маслянистого вещества. Фильтрат охлаждают водой и отфильтровывают фиолетово-серые кристаллы 4-нитроиндандиона-1,3. Выход 5,33 г (55,7%). Т. пл. 133—135°. Вещество не дает депрессии точки плавления с 4-нитроиндандионом-1,3 (т. пл. 133°), полученным при перегруппировке 4- (или 7-) нитрофталилуксусной кислоты [11].

Найдено %: С 56,46; Н 2,56; N 7,49,  $C_9H_5O_4N$  (VI). Вычислено %: С 56,55; Н 2,64; N 7,33.

Почти такой же выход 4-нитроиндандиона-1,3 получается, если 9,7 г (0,05 моля) 3-нитрофталевого ангидрида и 6,5 г (0,05 моля) ацетоук-

сусного эфира конденсируют в растворе 30 г (0,3 моля) уксусного ангидрида и 15,1 г (0,15 моля) триэтиламина при температуре водяной бани 10 минут и полученный продукт (13,7 г) обрабатывают аналогично веществу, полученному конденсацией при комнатной температуре.

### ВЫВОДЫ

Путем конденсации диэтилового эфира малоновой кислоты с ангидридом 3-нитрофталевой кислоты в растворе уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина получен 4-(или 7-)-нитрофталилмалоновый эфир. Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты с 3-нитрофталевым ангидридом в таких же условиях образует наряду с 4-(или 7-)-нитрофталилацетоуксусным эфиром и соединение, дающее при кипячении с соляной кислотой 4-нитроиндандион-1,3.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Зелмел, Г. Я. Ванас, ДАН СССР, 1956, **109**, 535.
2. J. Kloss, Die Pharmazie, 1958, **9**, 682.
3. S. Eskola, T. Rinne, Suomen Kemistilehti, 1951, **В 24**, 81.
4. S. Gabriel, Ber., 1885, **18**, 3470.
5. Дж. Джонсон, Х. Снайдер, Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Госхимиздат, М., 1949, стр. 80.
6. А. М. Халецкий, М. Б. Колесова, Р. М. Метрикина, ЖОХ, 1956, **26**, 761.
7. В. Ошкая, Г. Ванас, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 3, 67.
8. В. Ошкая, Г. Ванас, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 6, 57.
9. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванас, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, 271.
10. О. Нейланд, В сб. Циклические  $\beta$ -дикетоны, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1961, стр. 49.
11. Г. Я. Ванас, В. П. Ошкая, ЖОХ, 1958, **28**, 1320.

## CONDENSATION OF DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES WITH COMPOUNDS CONTAINING ACTIVE METHYLENE GROUPS.

### II\*. CONDENSATION OF 3-NITRO-PHTHALIC ACID ANHYDRIDE WITH ACETOACETIC AND MALONIC ESTER

V. Oškāja, G. Vanags

#### SUMMARY

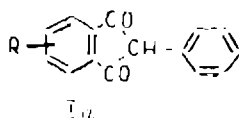
By condensation of diethyl ester of malonic acid (diethyl malonate) with 3-nitro-phthalic acid anhydride in acetic anhydride solution in the presence of triethylamine 4-(or 7-)-nitro-phthalyl malonic ester was obtained. Under similar conditions, the ethyl ester of acetoacetic acid formed with 3-nitro-phthalic acid anhydride 4-(or 7-)-nitro-phthalyl acetoacetic ester together with another compound which by boiling with hydrochloric acid yielded 4-nitro-indanedione-1,3.

\* For Communication I see «Transactions, Academy of Sciences, Latvian SSR, Chemical Series, 1964 271.

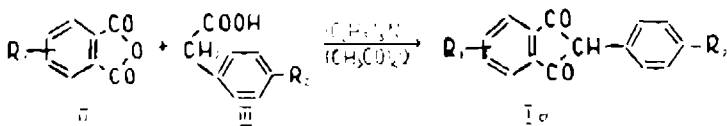
В. П. Ошкая, Г. Я. Ваняг

## НЕПОСРЕДСТВЕННЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ФЕНИЛИНДАНДИОНОВ-1,3

В ряде предыдущих работ мы описали непосредственный синтез 2-фенилиндандиона-1,3 [1] и его нитро- [2], галоген- [3, 4] и некоторых других производных [5, 6], имеющих заместителей в фталоильном кольце 2-фенилиндандиона-1,3 (Ia).



Для дальнейшей разработки этого препаративного способа получения замещенных 2-фенилиндандионов-1,3, заключающегося в конденсации фталевого и замещенных фталевых ангидридов с фенилуксусной кислотой в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина, предстояло проверить возможность применения и замещенных фенилуксусных кислот (II).



Из большого числа разного рода замещенных фенилуксусных кислот наибольший интерес представляло поведение *p*-нитрофенилуксусной кислоты. В литературе указано [7], что именно *p*-нитрофенилуксусная кислота, вследствие преждевременной декарбоксилизации и превращения в *p*-нитротолуол, даст наименьшие выходы в реакциях, катализируемых основаниями. Чтобы увеличить выход в реакциях конденсации *p*-нитрофенилуксусной кислоты с альдегидами, было предложено провести реакцию в уксусном ангидриде при температуре 50° и применять 1,1 моля триэтиламина на 1 моль альдегида и *p*-нитрофенилуксусной кислоты [7].

Мы провели конденсацию *p*-нитрофенилуксусной кислоты с фталевым ангидридом по общей прописи непосредственного синтеза индандионов-1,3, то есть в уксусном ангидриде при температуре водяной бани, применяя трехкратное молярное количество триэтиламина по отношению к конденсирующимся компонентам. В таких условиях реакции получается 2-(*p*-нитрофенил)-индандион-1,3 (IVa). Выход осажденной кислотой продукта составляет 88,4% от теоретического, а перекристаллизованного 43,6%. Таким образом, описываемый непосредственный



## Замещенные 2-фенилиндандионы-1,3

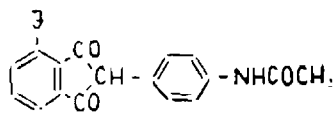
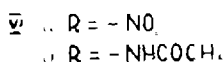
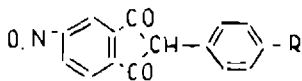
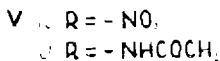
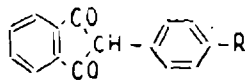
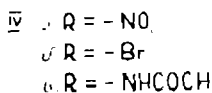
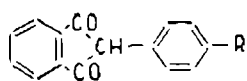
№ п/п	Наименование, суммарная формула	Цвет кристаллов	Т. пл. °С	Анализ							
				Найдено %				вычислено %			
				С	Н	N	галоген	С	Н	N	галоген
1.	2-(п-Бромфенил)-индандион-1,3 $C_{15}H_9O_2Br$	Коричнево-красный	136—138*	59,65	3,18	—	26,67	59,83	3,01	—	26,54
2.	2-(п-Ацетиламинофенил)-индандион-1,3 $C_{17}H_{13}O_2N$	Красный	234—236**	67,64	3,84	4,96	—	67,41	3,40	5,01	—
3.	4-Нитро-2-(п-нитрофенил)-индандион-1,3 $C_{15}H_9O_4N_2$	Коричневый	225—227	57,53	2,64	9,13	—	57,70	2,58	8,98	—
4.	4-Нитро-2-(п-ацетиламинофенил)-индандион-1,3 $C_{17}H_{12}O_3N_2$	..	235—237	62,44	3,85	8,94	—	62,97	3,73	8,64	—
5.	5-Нитро-2-(п-нитрофенил)-индандион-1,3 $C_{15}H_9O_4N_2$	..	237—239	57,49	2,87	8,92	—	57,70	2,58	8,98	—
6.	5-Нитро-2-(п-ацетиламинофенил)-индандион-1,3 $C_{17}H_{12}O_3N_2$	..	263—265	62,73	3,76	8,57	—	62,97	3,73	8,64	—
7.	4-Иод-2-(п-ацетиламинофенил)-индандион-1,3 $C_{17}H_{12}O_3NI$	Светложелтый	238—240	50,61	3,30	3,78	31,87	50,40	2,98	3,46	31,32

\* В лит. [17] т. пл. 137—139°

\*\* В лит. [18] т. пл. 232°.

синтез 2-(*p*-нитрофенил)-индандиона-1,3 может иметь и некоторое практическое значение, поскольку этот β-дикетон в последнее время интенсивно изучается [8—14] и числится в каталоге химических реактивов [15].

*p*-Бромфенилуксусная кислота с фталевым ангидридом в аналогичных условиях дает 2-(*p*-бромфенил)-индандион-1,3 (IVб), а *p*-аминофенилуксусная кислота соответственно 2-(*p*-ацетиламинофенил)-индандион-1,3 (IVв). Образование ацетилпродукта можно было предвидеть, поскольку уксусный ангидрид в присутствии триэтиламина используется как хороший ацетилирующий агент [16].



Кроме этих в литературе хорошо известных 2-ариллиндандионов-1,3, при конденсации *p*-нитро- и *p*-аминофенилуксусных кислот с 3-нитро-, 4-нитро- и 3-йод-фталевыми ангидридами мы получили новые двузамещенные 2-фенилиндандионы-1,3, имеющие одновременно заместителей и во фталоильном кольце и в фенильном радикале (Va; Vб; VIа; VIб и VII). В таблице данного предварительного сообщения приведены некоторые сведения об этих интересных, хорошо кристаллизующихся, темноокрашенных (за исключением соединения VII) и в органических растворителях труднорастворимых соединениях, но более подробно они будут описаны в другом месте.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Получение 2-(*p*-нитрофенил)-индандиона-1,3 (IVа)

14,8 г (0,1 моля) фталевого ангидрида по обычной методике [1] конденсировалось с 18,1 г (0,1 моля) *p*-нитрофенилуксусной кислоты в растворе 51,0 г (0,5 моля) уксусного ангидрида и 30,3 г (0,3 моля) триэтиламина при температуре водяной бани 15 минут. После разложения реакционного раствора выливанием на 400 г льда и 100 мл конц. соляной кислоты получают красный продукт, который еще влажным растворяют при кипячении в 0,5% растворе едкого натра. Для полного растворения требуется всего около 8 л раствора. После фильтрования осаждают соляной кислотой и получают 23,6 г (88,4%) технического 2-(*p*-нитрофенил)-индандиона-1,3. Кристаллизация из 200 мл уксусной кислоты даст 11,5 г (43,6%) красных кристаллов, имеющих температуру плавления 207—208° (по литерат. [10] т. пл. 208—209°).

Найдено %: С 67,64; Н 3,34; N 5,42. C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (IVа). Вычислено %: С 67,41; Н 3,40; N 5,24.

### Получение замещенных 2-фенилиндандионов-1,3

По общей методике непосредственного синтеза 0,025 моля соответствующего фталевого ангидрида конденсировалось с 0,025 молями п-бром-, п-нитро- или п-амино-фенилуксусной кислоты в растворе 0,15 моля уксусного ангидрида и 0,075 моля триэтиламина при температуре водяной бани 10–15 минут. При конденсации нитрофталевого ангидридов с п-нитрофенилуксусной кислотой количество применяемого уксусного ангидрида было увеличено в 4 раза. Полученные продукты перекристаллизовываются из уксусной кислоты или спирта.

### ВЫВОДЫ

Конденсацией фталевого и замещенных фталевых ангидридов с замещенными фенилуксусными кислотами в растворе уксусного ангидрида в присутствии увеличенных количеств триэтиламина непосредственно получены: 2-(п-нитрофенил)-индандион-1,3 и его 4-нитро- и 5-нитропроизводные, 2-(п-ацетиламинофенил)-индандион-1,3 и его 4-нитро-, 5-нитро- и 4-йодпроизводные и 2-(п-бромфенил)-индандион-1,3.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ошкая, Г. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 3, 67.
2. В. Ошкая, Г. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 6, 57.
3. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1961, 69.
4. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 81.
5. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 87.
6. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 239.
7. M. Pailer, A. Schlerprik, A. Meller, Monatsh., 1958, 89, 211.
8. H. G. Kreu, Die Pharmazie, 1958, 13, 619.
9. Л. Залукаев, Изв. АН Латв. ССР, 1953, № 4, 85.
10. S. Eskola, S. Nurkkö, Chem. Abstr., 1948, 8182.
11. А. К. Арен, О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, ДАН СССР, 1960, 132, 115.
12. А. Арен, Я. Озол, Г. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, 1960, № 4, 117.
13. А. Арен, Я. Озол, Г. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, 1960, № 6, 61.
14. Я. Озол, В сб. Циклические β-дикетоны, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1961, стр. 195.
15. Государственный комитет Совета Министров СССР, Прейскурант № 05-11 оптовых цен на химические реактивы и препараты, Изд. Союзреактив, М. 1962, стр. 80.
16. A. K. Bose, F. Greer, Ch. C. Price, J. Org. Chem., 1958, 23, 1335.
17. G. Cavallini, E. Milla, E. Grumelli, F. Ravenna, Il Farmaco, 1955, 10, 710.
18. M. Furdik, P. Hrnčiar, E. Polakova, Chem. zvesti, 1958, 12, 642.

### DIRECT SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 2-PHENYL-INDANEDIONES-1,3

V. Oškāja, G. Vanags

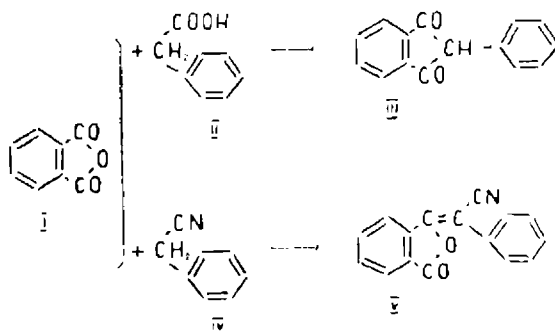
### SUMMARY

By condensation of phthalic anhydride and substituted phthalic anhydrides with substituted phenyl-acetic acids in acetic anhydride solution in the presence of increased amounts of triethylamine the following compounds were obtained directly: 2-(p-nitrophenyl)-indanedione 1,3 and its 4-nitro- and 5-nitro-derivatives; 2-(p-acetyl-amino-phenyl)-indanedione-1,3 and its 4-nitro-, 5-nitro- and 4-iodo-derivatives; 2-(p-bromo-phenyl)-indanedione-1,3.

В. П. Ошкая, Г. Я. Ванат

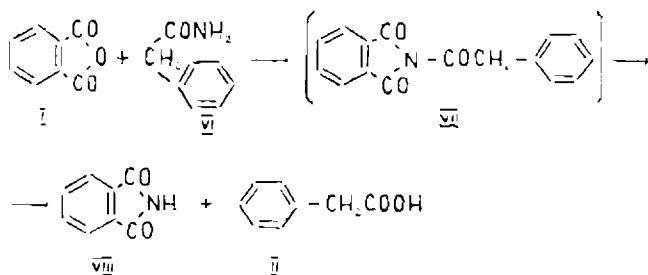
### КОНДЕНСАЦИЯ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА С ФЕНИЛАЦЕТАМИДОМ В РАСТВОРЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА И ТРИЭТИЛАМИНА

Фенилуксусная кислота (II) в растворе уксусного ангидрида в присутствии увеличенных количеств триэтиламина конденсируется с фталевым ангидридом (I), давая непосредственно 2-фенилиндандион-1,3 (III) [1]. Замена карбоксильной группы фенилуксусной кислоты нитрильной группой, изменяет направление реакции; бензилцианид (IV) с фталевым ангидридом (I) в таких же условиях конденсации дает  $\alpha$ -цианбензальфталид (V) [2].

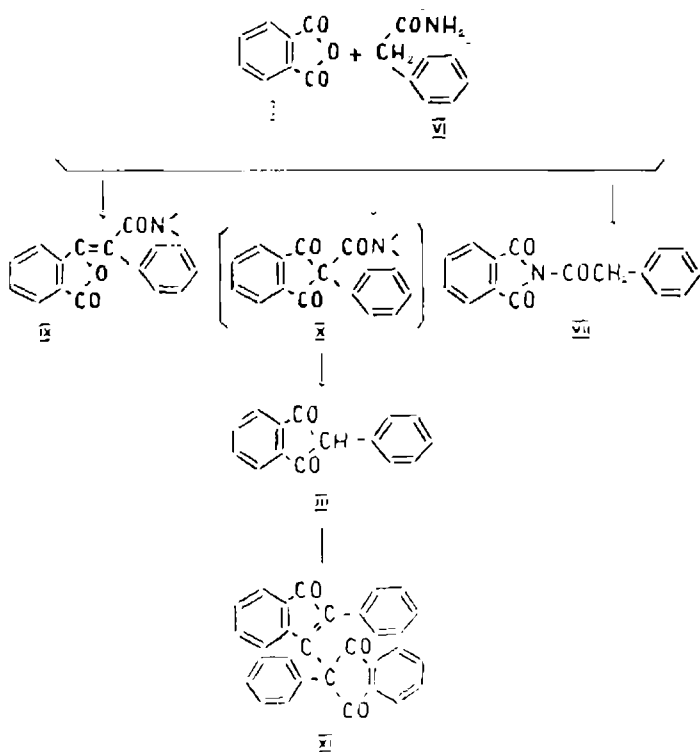


После выяснения такого различия поведения весьма сходных по их структуре соединений, содержащих активные метиловые группы (II и IV), мы занялись исследованием реакции фталевого ангидрида с веществом, занимающим в некотором отношении промежуточное положение между бензилцианидом и фенилуксусной кислотой, а именно фенилацетамидом (VI). Оказалось, что раствор уксусного ангидрида и триэтиламина является очень активной средой, в которой протекает много различных реакций. В результате образуется смесь трудноразделимых веществ. В конце 1962 года в работе, не имеющей общего характера [3], мы уже описали изолирование нескольких отдельных продуктов реакции. В последнем номере (1963 год, сентябрь) журнала чехословацких химиков появилась статья о конденсации фенилацетамида с фталевым ангидридом в присутствии ацетата калия [4]. Авторы изолировали бензальфталид и фталимид и предлагают следующую схему конденсации: фталевый ангидрид (I) конденсируется с амидной группой фенилацетамида (VI) и образуется N-фенилацетилфталимид (VII), который разлагается на фталимид (VIII) и фенилуксусную кислоту (II). Последняя конденсируется по активной метиловой группе, давая бензальфталид.

В связи с появлением упомянутой работы, хотелось бы в виде предварительного сообщения нашей незаконченной работы отметить, что в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина конденсация фталевого



ангидрида и фенилацетамида протекает по другой схеме. Оставляя пока без внимания продукты реакции, имеющие структуру фталида (IX) или фталимида (VII), можем подтвердить, что во всяком случае часть фенилацетамида (VI) реагирует с фталевым ангидридом (I) по активной метиленовой группе (X). Об этом свидетельствует следующее:



если продукт реакции, полученный в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина, обработать раствором соды, то растворяется часть продукта, дающего при осаждении соляной кислотой 10% 2-фенилгидан-диона-1,3. Нерастворимый в содовом растворе остаток при длительном стоянии в разбавленном растворе едкого натра частично переходит в раствор; бесцветный раствор постепенно окрашивается в красный цвет. Из отфильтрованного красного раствора при подкислении соляной кис-

лотой выделяется 24,7% 2-фенилиндандиона-1,3. Этот 2-фенилиндандион-1,3 не мог образоваться из фенилуксусной кислоты, которая освобождается при гидролизе N-фенилацетамида. Если это было бы так, то весь 2-фенилиндандион-1,3 (10+24,7%) растворился бы в растворе соды, а не потребовалось бы длительное воздействие разбавленного раствора едкого натра [1]. Очевидно, при воздействии раствора щелочи разлагается продукт конденсации 2-замещенный 2-фенилиндандион-1,3, содержащий ацилированную (уксусной или фталевой кислотой) амидную группу (X) и образуется способный сублимироваться 2-фенилиндандион-1,3.

Во время реакции некоторое количество 2-фенилиндандиона-1,3 находится в реакционном растворе в свободном состоянии. Это вытекает из того, что продукт реакции содержит 2,2'-дифенилизобиндон (XI), образующийся путем самоконденсации двух молекул 2-фенилиндандиона-1,3 (III) [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Образование 2-фенилиндандиона-1,3 (III) и 2,2'-дифенилизобиндона (XI)

29,6 г (0,2 моля) фталевого ангидрида, 13,5 г (0,1 моля) фенилацетамида и 60 г (0,6 моля) уксусного ангидрида нагревают на водяной бане полчаса. Прибавляют 30,3 г (0,3 моля) триэтиламина и нагревание продолжают еще 2 часа. После разложения реакционной массы выливанием на 200 г льда и 75 мл конц. соляной кислоты выделяющийся осадок фильтруют, промывают водой и обрабатывают растиранием в ступке с 200 мл 10% раствора соды. Отделяют нерастворившийся осадок от красного раствора (фильтрат «А») и перекристаллизовывают из метилового спирта. Получают 14,1 г неоднородного желтого продукта, который плавится в пределах 126—131°. Его обливают 1,5 л 1% раствором едкого натра и оставляют на трое суток, время от времени перемешивая. Темнокрасный раствор отфильтровывают (фильтрат «Б») от нерастворившегося желтого остатка, вес которого после сушки 1,83 г (4,4%). Вещество плавится в пределах 142—148°. После кристаллизации из метилового спирта желтые кристаллы с т. пл. 152—154°. Повторная кристаллизация из метилового спирта дает т. пл. 155—157° (с разложением). Продукт не дает депрессии точки плавления с 2,2'-дифенилизобиндоном, полученным из 2-фенилиндандиона-1,3 [5].

Найдено %: С 82,66; Н 4,70; N — следы.  $C_{20}H_{18}O_3 \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$ . Вычислено %: С 82,79; Н 4,56.

Из фильтров «А» и «Б» при подкислении соляной кислотой выделяется белый осадок. Из фильтрата «А» получено 220 г (10,0%) с т. пл. 140—143° и из фильтрата «Б» 5,51 г (24,7%) с т. пл. 143—145°. После кристаллизации из этилового спирта с т. пл. полученных продуктов 145—147° и они не дают депрессии точки плавления с известным 2-фенилиндандионом-1,3.

### ВЫВОДЫ

При конденсации фталевого ангидрида с фенилацетамидом в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина выделены: 2-фенилиндандион-1,3, 2,2'-дифенилизобиндон и продукт, дающий 2-фенилиндандион-1,3 только после продолжительной обработки разбавленным раствором едкого натра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ошкая, Г. Ванас, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 3, 67.
2. В. Ошкая, Г. Ванас, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 8, 45.
3. В. П. Ошкая, Диссертация, Рига, 1962.
4. Р. Нгпџаг, *Chemické zvesti*, 1963, 17, 666.
5. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванас, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1961, 255.

## CONDENSATION OF PHTHALIC ANHYDRIDE WITH PHENYL-ACETAMIDE IN ACETIC ANHYDRIDE AND TRIETHYLAMINE SOLUTION

V. Oškāja, G. Vanags

## SUMMARY

At condensation of phthalic anhydride with phenyl-acetamide in acetic anhydride and triethylamine solution the following compounds have been isolated (identified): 2-phenyl-indanedione-1,3; 2,2'-diphenyl-isobindone, and a product yielded 2-phenyl-indanedione-1,3 only after prolonged treatment with dilute sodium hydroxide solution.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Неорганическая химия

1. А. А. Аписит, Г. К. Года. Рефрактометрическое исследование трилопатов некоторых металлов . . . . . 5
2. Г. К. Года, А. А. Аписит. Образование боратов магния . . . . . 11
3. Г. К. Года. Синтетический ильонг,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 17
4. Р. К. Буман, Г. К. Года. Превращение некристаллического бората кальция в кристаллические бораты кальция . . . . . 23
5. Р. К. Буман, А. А. Руплис, А. Р. Вейс. Изменение удельной поверхности продуктов легидратации гидраргиллита при температурах его термических эффектов . . . . . 31
6. Р. К. Буман, А. Р. Вейс. Кристаллические гидроксиды алюминия как носители в двухкомпонентных катализаторах пероксидазного типа . . . . . 39

### Физическая химия

7. Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев. Безламельный окисно-никелевый электрод . . . . . 43

### Аналитическая химия

8. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. Исследование альфа-дитионафтойной кислоты и ее производных. I. Качественные реакции ионов металлов с альфа-дитионафтоатом натрия . . . . . 53
9. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривеллис, Ю. А. Банковский. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. I. Качественные реакции дитиобензоата натрия с ионами металлов . . . . . 59

### Органическая химия

10. В. П. Ошкая, Г. Я. Ваняг. Конденсация ангидридов дикарбоновых кислот с соединениями, содержащими активные метиленовые группы. II конденсация 3-нитрофталевого ангидрида с эцегоуксусным и малоновым эфирами . . . . . 67
11. В. П. Ошкая, Г. Я. Ваняг. Непосредственный синтез замещенных 2-фенил-индандионов-1,3 . . . . . 73
12. В. П. Ошкая, Г. Я. Ваняг. Конденсация фталевого ангидрида с фенилацетамидом в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина . . . . . 77



# INHALTSVERZEICHNIS

## Anorganische Chemie

1. **A. Apsit, H. Gode.** Refraktometrische Untersuchungen von Trilonaten einiger Metalle . . . . . 5
2. **H. Gode, A. Apsit.** Die Bildung von Magnesiumboraten . . . . . 11
3. **H. Gode.** Synthetischer Inyoit,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 17
4. **R. Buman, H. Gode.** Die Umwandlung von amorphem Calciumborat in kristallisierte Calciumborate . . . . . 23
5. **R. Buman, A. Ruplis, A. Veis.** Veränderung der spezifischen Oberfläche des Hydrargillits bei Temperaturen von thermischen Effekten . . . . . 31
6. **R. Buman, A. Veis.** Kristallisierte Hydroxide des Aluminiums als Träger-substanzen in Zweistoffkatalysatoren des Peroxydase-Typus . . . . . 39

## Physikalische Chemie

7. **G. Slaidiņš, P. Lukowzew.** Nickeloxid-Elektroden . . . . . 43

## Analytische Chemie

8. **E. Janson, M. Gerfner, J. Bankovski.** Untersuchungen der  $\alpha$ -Dithionaphthensäure und ihrer Derivate. I. Qualitative Reaktionen von Metallionen mit Natrium- $\alpha$ -dithionaphthoat . . . . . 53
9. **E. Janson, J. Skrivelis, J. Bankovski.** Untersuchungen der Dithiobenzoesäure und ihrer Derivate. I. Qualitative Reaktionen von Metallionen mit Natriumdithiobenzoat . . . . . 59

## Organische Chemie

10. **V. Oškāja, G. Wanag.** Kondensation von Anhydriden der Dikarbonsäuren mit Verbindungen, die aktive Methylengruppen enthalten. II. Kondensation von 3-Nitrophthalsäureanhydrid mit Acetessigsäure- und Malonsäureestern . . . . . 67
11. **V. Oškāja, G. Wanag.** Direkte Synthese von substituierten 2-Phenylindandionen-1,3 . . . . . 73
12. **V. Oškāja, G. Wanags.** Kondensation des Phthalsäureanhydrides mit Phenylacetamid, gelöst in Essigsäureanhydrid und Triäthylamin . . . . . 77

## TABLE OF CONTENTS

### Inorganic Chemistry

1. **A. Apsit, H. Gode.** Refractometric investigations of EDTA complexes of some metals . . . . . 5
2. **H. Gode, A. Apsit.** The formation of borates of magnesium . . . . . 11
3. **H. Gode.** Synthetic inyoite,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 17
4. **R. Buman, H. Gode.** Transformation of amorphous borates of calcium into crystalline borates of calcium . . . . . 23
5. **R. Buman, A. Ruplis, A. Veis.** Change of the specific surface of dehydration products of hydragillite at temperatures of its thermic effects . . . . . 31
6. **R. Buman, A. Veis.** Crystalline hydroxydes of aluminium as carrier substances in composed catalysts of the Peroxydase-Type . . . . . 39

### Physical Chemistry

7. **G. Slaidiņš, P. Lukowzew.** The Nickel-oxyde electrode . . . . . 43

### Analytical Chemistry

8. **E. Janson, M. Gertner, J. Bankovsky.** Investigation of the  $\alpha$ -dithionaphthenic acid and its derivatives. I. Qualitative reactions of metallic ions with sodium  $\alpha$ -dinaphtoate . . . . . 53
9. **E. Janson, J. Skrivelis, J. Bankovsky.** Investigation of the dithiobenzoic acid and its derivatives. I. Qualitative reactions of metallic ions with sodium dithiobenzoate . . . . . 59

### Organic Chemistry

10. **V. Oškāja, G. Vanags.** Condensation of dicarboxylic acid anhydrides with compounds containing active methylene groups. II. Condensation of 3-nitrophthalic acid anhydride with acetoacetic and malonic esters . . . . . 67
11. **V. Oškāja, G. Vanags.** Direct synthesis of substituted 2-phenyl-indandiones-1,3 . . . . . 73
12. **V. Oškāja, G. Vanags.** Condensation of phthalic anhydride with phenylacetamide in acetic anhydride and triethylamine solution . . . . . 77