

бромоводорода. Реакционную смесь промывали водой, раствором соды и вновь водой до нейтральной реакции. После высушивания органического слоя над безводным хлоридом кальция и отгонки этилбензола при пониженном давлении остаток перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выделили 12.6 г (выход 52 %) вещества (II), т. пл. 50-52 °С. Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 2.4-2.6 t (Ad), 2.05 (CH₃), 3.15 k (CH₂), 7.65 (C₆H₄).

***n*-(1-Адамантил)-бензилбромид (III).** К раствору 4.5 г *n* - адамантилтолуола (0.02 моль) в 100 мл безводного четыреххлористого углерода добавляли 3.6 г NBS (0.02 моль) и 0.1г АИБН (0.0006 моль). Реакционную смесь нагревали на свету в течение 12 часов. После окончания реакции четыреххлористый углерод отгоняли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из гексана. Выделили 3.9 г (выход 64%) вещества (III), т. пл. 59°С. Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 2.2-2.55 т (Ad), 2.8 (CH₂), 7.65 (C₆H₄).

***α*-Бром-*n*-(1-адамантил)этилбензол (IV).** К раствору 1.0 г *n* - адамантилэтилбензола (0.004 моль) в 20 мл безводного четыреххлористого углерода добавляли 0.74 г NBS (0.004 моль) и 0.019 г АИБН (0.00012 моль). Реакционную смесь нагревали на свету в течение 5 часов. После окончания реакции растворитель отгоняли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из гексана. Выделили 0.62 г (47%) вещества (IV), т. пл. 76 -78 °С. Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 2.2-2.55 т (Ad), 2.8 (CH₂), 7.75 (C₆H₄).

***n*-(1-Адамантил)-*α*-(1-морфолил)толуол (V).** К 10 мл бензола прибавляли 1 г (0.0032 моль) бромида (III), 0.7 г (0.0064 моль) морфолина. Смесь нагревали до 85-90°С при перемешивании в течение 4 часов. После удаления растворителя остаток очищали на колонке с силикагелем (марки Л 5/40 μ для хроматографии); элюент - хлороформ : этилацетат, 3 : 2. Выделили чистого продукта (V) 0.4 г (выход 40%), т. пл. 81-83°С. Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 2.2-2.55 т (Ad), 2.81 (CH₂), 3.9-4.1 (морфолил), 7.7 (C₆H₄).

***n*-(1-Адамантил)-*α*-амино-*N*-фенилтолуол (VI).** Смесь 2.4 г анилина (0.026 моль), 0.67 г гидрокарбоната натрия (0.008 моль) в 6 мл воды нагревали до 90-95°С и при перемешивании по частям прибавляли 2 г бромида (III) (0.0065 моль) в течение 1 часа. Реакционную смесь перемешивали 5 часов при 90-95°С. Затем экстрагировали диэтиловым эфиром, эфирную вытяжку промывали насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме, анилин удаляли пе-

регонкой с паром, остаток очищали на колонке (оксид алюминия); элюент - гексан : четыреххлористый углерод, 1 : 1. Выделили 1.3 г (выход 62%) вещества (VI), т. пл. 72-75°С. Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 2.2-2.55 т (Ad), 4.7 (CH₂), 7.1т (NH), 7.55 (C₆H₄), 7.65 (C₆H₄).

***n*-(1-Адамантил)-*α*-(сульфаниламид)толуол (VII).** Смесь 1.1 г сульфаниламида (0.0065 моль), 0.35 г K₂CO₃ (0.0019 моль) в 20 мл ДМСО нагревали до 90-95°С и при перемешивании по частям прибавляли 0.5 г бромид (III) (0.0016 моль) в течение 1 часа. Реакционную смесь перемешивала в течение 7 часов при 90-95°С. Затем реакционную смесь растворяли в воде, а образовавшийся осадок выделяли и перекристаллизовывали из водноспиртового раствора (1 : 1). Выделили 0.4 г (выход 63%) вещества (VII), т. пл. 148-149°С. Спектр ЯМР¹H (δ, м.д.): 2.2-2.55 т (Ad), 2.78 (SNH₂), 4.55 (NH-Ar) 7.55 (C₆H₄), 7.65 (C₆H₄).

ЯМР- Н - спектры сняты на спектрометре фирмы «TESLA» (100 МГц) в CDCl₃.

Литература

1. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989.
2. Вороненков В.В., Ватлина Л.П., Шараборина М.В., Яблонский О.П. // Синтез биологически активных веществ на основе производных адамантана: Тез. докл. V Международн. конф. Ярославль, 1998. С. 163-164.
3. Обухова Т.А., Бетнев А.Ф., Миронов Г.С. // Изв. вузов хим. и хим. технол. 1993. Т. 36. № 5. С. 3-12.
4. Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.

О.В. Медовой, С.М. Морозов

Исследование условий синтеза иодатов РЗЭ и изучение термодинамики их растворения

Поиск новых материалов для различных отраслей науки и техники стимулировал в последние десятилетия проведение исследований кислородсодержащих соединений иода, в частности иодатов и периодатов редкоземельных элементов (РЗЭ) . Повышенный интерес к этим соединениям обусловлен наличием нелинейных оптических, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических свойств у ряда иодатов РЗЭ,

возможностью использования в практике аналитической химии. В частности, метаиодаты, например KJO_3 , способны генерировать звуковые волны при механических или электрических воздействиях на их кристаллы, изменять скорость распространения звуковых волн и т.д., что нашло применение в акустической электронной технике.

Иодаты РЗЭ и процессы их получения относительно мало изучены. В работе [1] приводятся обобщенные данные по составу, условиям синтеза и физико-химическим свойствам кислородных соединений РЗЭ с J^V и J^{VII} . Показано получение препаративным методом гидратированных иодатов РЗЭ, представляющих собой смеси либо аморфных и кристаллических фаз, либо нескольких кристаллических фаз с содержанием от 2 до 6 молей H_2O на моль $Ln(JO_3)_3$. Данный метод не позволяет изучить условия синтеза иодатов РЗЭ в широких концентрационных пределах. Поэтому получение новых соединений иодноватой кислоты с соля-

ми РЗЭ, изучение химизма взаимодействия ионов, условий синтеза иодатов РЗЭ с использованием методов физико-химического анализа, изучение некоторых свойств полученных соединений является актуальной задачей и легло в основу наших исследований.

С этой целью изучено взаимодействие между компонентами систем $Ho(NO_3)_3-KJO_3-H_2O$, $GdCl_3-KJO_3-H_2O$, $Ce(NO_3)_3-KJO_3-H_2O$ и $NdCl_3-KJO_3-H_2O$ методом остаточных концентраций И.В.Тананаева.

Исходными веществами являлись KJO_3 (ч.д.а.) – вещество, образующее бесцветные моноклинные кристаллы, $t_{пл.} = 560^\circ C$, ограниченно растворимые в воде [2]; и нитраты церия(III) (ч.д.а.), гольмия (х.ч.), хлориды гадолиния (х.ч.) и неодима (х.ч.).

При составлении смесей использовались растворы указанных веществ в воде со следующими концентрациями:

№ п/п	С исх., моль/л					
	Система	KJO_3	$Ho(NO_3)_3$	$GdCl_3$	$Ce(NO_3)_3$	$NdCl_3$
1	$Ho(NO_3)_3-KJO_3-H_2O$	0,3626	0,1518	-	-	-
2	$GdCl_3-KJO_3-H_2O$	0,3626	-	0,3716	-	-
3	$Ce(NO_3)_3-KJO_3-H_2O$	0,31918	-	-	0,31814	-
4	$NdCl_3-KJO_3-H_2O$	0,31918	-	-	-	0,3117

К растворам солей РЗЭ добавляли убывающие количества раствора иодата калия, разбавляли дистиллированной водой до 50 мл в системах № 1 и 2 и до 70 мл в системах № 3 и 4. Равновесие устанавливалось в течение 15 суток путем перемешивания смесей на магнитной мешалке.

Отделенные жидкие и воздушно-сухие твердые фазы анализировали на содержание ионов РЗЭ³⁺ методом комплексонометрического титрования с ксиленоловым оранжевым в присутствии уротропинового буфера [2]. Содержание иода (V) определялось методом иодометрического титрования свободного иода раствором тиосульфата натрия [2].

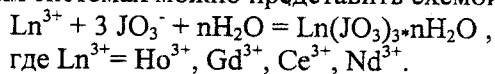
Кроме того, показатель активности ионов водорода в жидких фазах регистрировали на рН-метре рН-150.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системах приведены в таблицах 1-4.

В системах №1,2 было составлено по 6 смесей, причем отношение начальных концентраций ионов РЗЭ³⁺ и JO_3^- варьировалось в пределах от 0,3 до 2 (в случае с Ho^{3+}) и до 4 (в случае с Gd^{3+}). В системах №3,4 было составлено по 10 смесей с отношением начальных концентраций от 0,19 до 1,9. Как следует из результатов, равновесная концентрация ионов РЗЭ³⁺ при убывании концентрации KJO_3 в исходном растворе закономерно увеличивается, а равновесная концентрация ионов JO_3^- во всех системах уменьшается. Состав образующихся твердых фаз установлен по количеству прореагировавших компонентов (табл. 1-4). Как следует из таблиц, отношение количеств прореагировавших ионов РЗЭ³⁺ и JO_3^- не зависимо от начальных составов систем равно примерно 0,36 в системах № 1, 2 и 0,33 в системах № 3, 4. С учетом ошибки анализа, можно считать, что при соотношении веществ в исходных растворах в указанных интервалах концентраций образуются новые соединения состава $Ln(JO_3)_3$, где $Ln = Ho, Gd, Ce, Nd$, а при кристаллизации – n-гидрат иодата РЗЭ.

Таким образом, взаимодействия в указанных системах можно представить схемой:



Твердые фазы были получены взаимодействием исходных растворов в соответствии со стехиометрическим соотношением $\text{PЗЭ}^{3+}/\text{JO}_3^- = 1/3$. Образовавшиеся осадки были отфильтрованы, промыты горячей водой, высушены на воздухе при комнатной температуре

до постоянной массы. В промывных водах реакция на ионы K^+ (тетрафенилборат натрия), NO_3^- (дифениламин), Cl^- ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$) были отрицательны. Далее проводился химический анализ образцов полученных соединений. После химического анализа установлено, что состав твердых фаз соответствует соединениям $\text{Ho}(\text{JO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{JO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты химического анализа представлены в таблице:

№№ п.п.		PЗЭ^{3+}	JO_3^-	H_2O
1	Найдено, %	21,50	68,10	10,50
	Вычислено для $\text{Ho}(\text{JO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, %	21,66	68,89	9,45
2	Найдено, %	20,18	68,30	11,52
	Вычислено для $\text{Gd}(\text{JO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, %	20,37	67,96	11,67
3	Найдено, %	19,37	72,98	7,64
	Вычислено для $\text{Ce}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %	19,48	72,96	7,51
4	Найдено, %	19,35	74,91	5,85
	Вычислено для $\text{Nd}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	20,46	74,43	5,11

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\text{-KJO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Таблица 1

№	Сисх. $(\text{Ho}^{3+}) \cdot 10^2$ моль/л	Сисх. $(\text{JO}_3^-) \cdot 10^2$ моль/л	Сисх. $(\text{Ho}^{3+}) / \text{Сисх}(\text{JO}_3^-)$	Сравн. $(\text{Ho}^{3+}) \cdot 10^2$ моль/л	Сравн. $(\text{JO}_3^-) \cdot 10^2$ моль/л	Спрор. $(\text{Ho}^{3+}) \cdot 10^2$ моль/л	Спрор. $(\text{JO}_3^-) \cdot 10^2$ моль/л	Спрор. $(\text{Ho}^{3+}) / \text{Спрор.}(\text{JO}_3^-)$	pH
1	6,072	21,756	0,279	0,01	4,708	6,062	17,048	0,355	5,05
2	6,072	18,130	0,335	0,06	1,388	6,012	16,742	0,359	4,80
3	6,072	14,504	0,418	1,04	0,526	5,032	13,978	0,360	4,65
4	6,072	10,878	0,558	2,28	0,446	3,792	10,432	0,360	4,70
5	6,072	7,252	0,837	3,58	0,476	2,440	6,777	0,360	4,95
6	6,072	3,626	1,675	4,86	0,490	1,212	3,135	0,380	5,25

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе $\text{GdCl}_3\text{-KJO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Таблица 2

№	Сисх. $(\text{Gd}^{3+}) \cdot 10^2$ моль/л	Сисх. $(\text{JO}_3^-) \cdot 10^2$ моль/л	Сисх. $(\text{Gd}^{3+}) / \text{Сисх}(\text{JO}_3^-)$	Сравн. $(\text{Gd}^{3+}) \cdot 10^2$ моль/л	Сравн. $(\text{JO}_3^-) \cdot 10^2$ моль/л	Спрор. $(\text{Gd}^{3+}) \cdot 10^2$ моль/л	Спрор. $(\text{JO}_3^-) \cdot 10^2$ моль/л	Спрор. $(\text{Gd}^{3+}) / \text{Спрор.}(\text{JO}_3^-)$	pH
1	14,87	21,76	0,679	7,04	0,55	7,83	21,21	0,369	4,30
2	14,87	18,13	0,813	8,32	0,40	6,45	17,73	0,364	4,28
3	14,87	14,50	1,014	9,55	0,41	5,32	14,09	0,378	4,26
4	14,87	10,88	1,370	10,82	0,42	4,05	10,46	0,387	4,25
5	14,87	7,25	2,056	12,03	0,43	2,84	6,82	0,416	4,60
6	14,87	3,63	4,111	13,32	0,42	1,55	3,21	0,483	4,65

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе
Ce(NO₃)₃-KJO₃-H₂O

Таблица 3

№	Сисх. (Ce ³⁺)* 10 ² моль/л	Сисх. (JO ₃ ⁻)* 10 ² моль/л	Сисх.(Ce ³⁺) / Сисх(JO ₃ ⁻)	Сравн. (Ce ³⁺)* 10 ² моль/л	Сравн. (JO ₃ ⁻)* 10 ² моль/л	Спрор. (Ce ³⁺)* 10 ² моль/л	Спрор. (JO ₃ ⁻)* 10 ² моль/л	Спрор.(Ce ³⁺) / Спрор.(JO ₃ ⁻)	pH
1	4,543	22,80	0,199	0,035	5,168	4,508	17,636	0,256	5,16
2	4,543	20,52	0,221	0,045	3,323	4,498	17,290	0,260	4,79
3	4,543	18,24	0,249	0,045	4,509	4,498	13,731	0,328	4,81
4	4,543	15,96	0,285	0,095	2,313	4,448	13,646	0,326	4,73
5	4,543	13,68	0,332	0,490	1,347	4,049	12,333	0,328	4,57
6	4,543	11,40	0,398	1,120	1,003	3,423	10,397	0,329	4,44
7	4,543	9,12	0,498	1,860	0,944	2,683	8,176	0,328	4,36
8	4,543	6,84	0,660	2,560	0,908	1,983	5,933	0,334	4,33
9	4,543	4,56	0,990	3,320	0,849	1,223	3,710	0,330	4,36
10	4,543	2,28	1,990	4,010	0,675	0,533	1,605	0,332	4,44

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе
NdCl₃-KJO₃-H₂O

Таблица 4

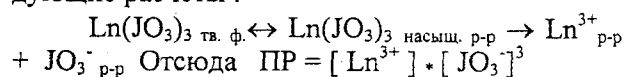
№	Сисх. (Nd ³⁺)* 10 ² моль/л	Сисх. (JO ₃ ⁻)* 10 ² моль/л	Сисх.(Nd ³⁺) / Сисх(JO ₃ ⁻)	Сравн. (Nd ³⁺)* 10 ² моль/л	Сравн. (JO ₃ ⁻)* 10 ² моль/л	Спрор. (Nd ³⁺)* 10 ² моль/л	Спрор. (JO ₃ ⁻)* 10 ² моль/л	Спрор.(Nd ³⁺) / Спрор.(JO ₃ ⁻)	pH
1	4,45	22,80	0,194	0,005	8,72	4,445	14,08	0,32	4,93
2	4,45	20,52	0,215	0,010	6,62	4,440	13,90	0,32	4,74
3	4,45	18,24	0,242	0,015	4,32	4,435	13,92	0,32	4,55
4	4,45	15,96	0,277	0,080	2,37	4,370	13,59	0,32	4,54
5	4,45	13,68	0,323	0,470	1,30	3,980	12,38	0,32	4,51
6	4,45	11,40	0,388	1,090	1,00	3,360	10,40	0,32	4,33
7	4,45	9,12	0,484	1,770	0,90	2,680	8,22	0,33	4,26
8	4,45	6,84	0,646	2,530	0,86	1,920	5,98	0,32	4,20
9	4,45	4,56	0,969	3,240	0,84	1,210	3,72	0,33	4,31
10	4,45	2,28	1,938	3,970	0,82	0,480	1,46	0,33	4,30

С_{исх.} - концентрация компонента в исходном растворе, С_{равн.} - равновесная (остаточная) концентрация в жидких фазах, С_{спрор.} - концентрация прореагировавших компонентов, pH - показатель активности ионов водорода в жидких фазах.

Определение произведения растворимости (ПР) полученных соединений и расчет некоторых термодинамических характеристик для процесса их растворения в воде при 25° и 40° С.

Для определения ПР в воде при 25° и 40°С готовили насыщенные растворы этих соединений сначала при 25°С, затем при 40°С. С этой целью использовали специальные сосуды для изучения растворимости, помещенные в водяной термостат. Температура поддерживалась с точностью ± 0,1°С. Систему осадок-насыщенный раствор выдерживали при непрерывном перемешивании в течение 9 - 10 суток.

После установления равновесия отбирали жидкие фазы и проводили их химический анализ на присутствие ионов РЗЭ³⁺ и JO₃⁻ согласно методикам, описанным выше. На основании данных химического анализа были проведены следующие расчеты :



Зная равновесную концентрацию ионов Ln³⁺, рассчитали значение ПР.

$$\text{ПР} = [\text{Ln}^{3+}] \cdot (3[\text{Ln}^{3+}])^3 = 27 \cdot [\text{Ln}^{3+}]^4$$

Данные расчетов занесены в таблицу 5.

По найденным значениям ПР рассчитали термодинамические характеристики процесса

растворения соединений при 25° и 40 °С.

1. Теплота растворения - $\Delta H^{\circ}_{р-ия}$. $\lg (PP_{40}/PP_{25}) = (\Delta H^{\circ}_{р-ия} / 2,3 \cdot R) \cdot (T_2 - T_1 / T_2 \cdot T_1)$, отсюда $\Delta H^{\circ}_{р-ия} = 2,3 \cdot R \cdot (\lg (PP_{40} / PP_{25})) \cdot (T_2 \cdot T_1 / T_2 - T_1)$, где PP_{25} – значение произведения растворимости при 25 °С (298 К), PP_{40} – значение произведения растворимости при 40 °С (313 К), $T_1 = 25^{\circ}\text{C}$ (298 К), $T_2 =$

40°С (313 К), $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$

2. Стандартный изобарный потенциал процесса - ΔG°_T . $\Delta G^{\circ}_T = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg PP_T$
3. Энтропия процесса - ΔS°_T . $\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{р-ия} - T \cdot \Delta S^{\circ}_T$, откуда $\Delta S^{\circ}_T = (\Delta H^{\circ}_{р-ия} - \Delta G^{\circ}_T) / T$.

Данные расчетов приведены в таблице 5.

Результаты исследования термодинамики растворения полученных соединений

Таблица 5

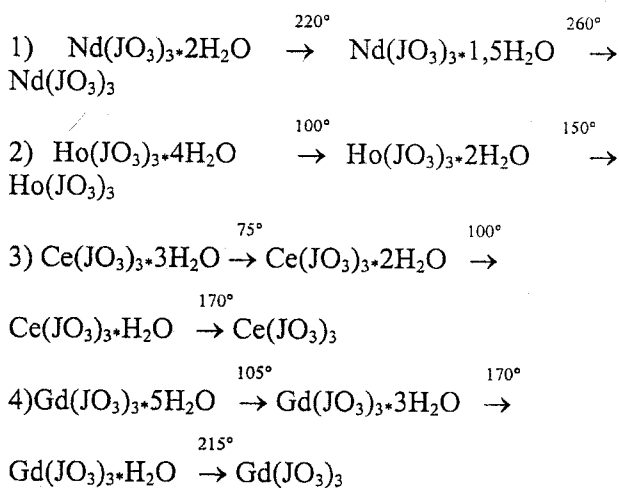
№		Ho(JO ₃) ₃	Gd(JO ₃) ₃	Ce(JO ₃) ₃	Nd(JO ₃) ₃
1	PP ₂₅	8,45·10 ⁻¹¹	8,53·10 ⁻¹¹	1,37·10 ⁻¹⁰	2,69·10 ⁻⁹
2	PP ₄₀	1,37·10 ⁻¹⁰	9,42·10 ⁻¹¹	3,52·10 ⁻¹⁰	4,98·10 ⁻⁹
3	$\Delta H^{\circ}_{р-ия}$, кДж/моль	24,75	5,10	48,86	31,83
4	$\Delta G^{\circ}_{298, р-ия}$, кДж/моль	57,37	57,35	56,19	48,82
5	$\Delta G^{\circ}_{313, р-ия}$, кДж/моль	59,02	59,98	56,55	49,67
6	$\Delta S^{\circ}_{298, р-ия}$, Дж/моль·К	-109,46	-175,34	-24,59	-57,00
7	$\Delta S^{\circ}_{313, р-ия}$, Дж/моль·К	-109,46	-175,34	-24,50	-57,00

Результаты, приведенные в таблице 5, показывают:

1. У всех соединений $PP_{25} < PP_{40}$, следовательно, с ростом температуры растворимость веществ повышается.
2. Полученные значения $\Delta H^{\circ}_{р-ия} > 0$, то есть процесс растворения данных соединений эндотермический.
3. Значения $\Delta G^{\circ}_{T-ия}$ невелики, следовательно, процесс растворения незначителен, а так как $\Delta G^{\circ}_{298, р-ия} < \Delta G^{\circ}_{313, р-ия}$, то с повышением температуры растворимость веществ увеличивается.
4. $\Delta S^{\circ}_{р-ия}$ убывает вследствие образования упорядоченных структур – гидратированных ионов $RZ\bar{E}^{3+}$ и JO_3^- . При повышении температуры диссоциация солей увеличивается, но процесс разрушения упорядоченных структур $Ln^{3+} \cdot nH_2O$ и $JO_3^- \cdot nH_2O$ менее подвержен влиянию температуры, чем процесс диссоциации солей. Поэтому уменьшение энтропии в системе вследствие образования упорядоченных структур превышает ее возрастание из-за термического разрушения. Схематично диссоциацию $Ln(JO_3)_3$ можно изобразить так: $Ln(JO_3)_3 + (n+m)H_2O \rightarrow Ln(H_2O)_n^{3+} + 3JO_3(H_2O)_m^-$, где $Ln = Ho, Gd, Ce, Nd$ [3].

В заключение нами была исследована термическая устойчивость полученных соеди-

нений. Взвешенные образцы $Ho(JO_3)_3 \cdot 4H_2O$, $Gd(JO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Ce(JO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $Nd(JO_3)_3 \cdot 2H_2O$ в фарфоровых тиглях помещали в сушильный шкаф при постоянно растущей температуре ($\Delta t = 10^{\circ}$), периодически вынимали, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали для определения разности масс. По данным анализа проводили вычисления и на их основании делали заключение, что термическое разложение исследуемых солей протекает по следующим схемам:



Литература

1. Варфоломеев М.Б. Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 10. С. 2475.
2. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1-4.
3. Зайцев О. С. Общая химия. М.: Химия, 1990. С. 88.