

Т. И. ТОРГОНСКАЯ, Н. П. МАШЕРОВА, Г. Н. РЖЕЦКАЯ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ АММИАКАТОВ ХЛОРИДА ЦЕРИЯ(III) И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

(БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В. И. ЛЕНИНА)

Приведены результаты исследования влияния температуры, давления аммиака и структуры исходной соли на кинетические закономерности реакции образования аммиакатов хлорида церия. Определены лимитирующие стадии реакции. Методом ИК спектроскопии установлена природа полученных соединений. Термогравиметрическим и дериватографическим методами изучено термическое разложение октаммиаката хлорида церия. Показано, что разложение протекает ступенчато с образованием промежуточных аммиакатов.

Имеющиеся в литературе сведения об аммиакатах хлорида церия [1, 2] очень ограничены и во многом не согласуются. Так, по Барре [1] при комнатной температуре устойчивы три соединения — с 8, 4 и 2 молями аммиака, по Эфраиму [2] — четыре: с 8, 5, 3 и 1 молям аммиака, причем между три- и моноаммиакатом лежит ряд твердых растворов. Значительные различия наблюдаются и при оценке термической устойчивости. Для октаммиаката, например, температура начала разложения по [2] примерно такая же, как для тетрааммиаката в [1]. Каких-либо данных по кинетике взаимодействия хлористого церия с аммиаком мы не обнаружили.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции образования аммиакатов хлорида церия, выяснению природы и термической устойчивости полученных аминоккомплексов.

Для исследования кинетических закономерностей реакции образования аммиакатов нами использовались два препарата хлорида церия — кристаллический и рентгеноаморфный. Съемку рентгенограмм этих образцов проводили по методу порошка на дифрактометре ДРОН-1,5 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с Ni фильтром. Кристаллический хлорид церия получали по методике, описанной в работе [3], рентгеноаморфный — дегидратацией гексагидрата хлорида церия в вакууме при медленном нагреве (2,7 град/мин) до  $150^\circ\text{C}$  с одновременным вымораживанием паров воды жидким азотом. Удаление кристаллизационной воды при этих условиях протекает в одну стадию без образования устойчивых промежуточных продуктов и заканчивается практически при  $130^\circ\text{C}$ .

Хлорид церия, синтезированный по [3], количественно анализировался на содержание церия (гравиметрически [4]) и хлора (аргентометрически [5]). По данным анализа, в полученном препарате содержится 56,5% церия (вычислено 56,8%) и 43,0% хлора (вычислено 43,2%).

Кинетика реакции взаимодействия хлорида церия с газообразным аммиаком изучалась в вакуумной установке гравиметрическим методом. Навеска безводной кристаллической соли хлорида церия (50 мг) или ее кристаллогидрата (70 мг) равномерно распределялась по дну платиновой чашечки. Кристаллогидрат хлорида церия обезвоживался непосредственно перед кинетическими исследованиями описанным выше способом. При этом полностью исключался последующий контакт безводной соли с атмосферой. В случае безводной кристаллической соли адсорбированные газы и возможные следы влаги удалялись путем вакуумирования навески в течение получаса при  $150^\circ\text{C}$ . Перед кинети-

ческими опытами навеска безводной соли выдерживалась при заданной температуре в течение 40 минут.

Термическая устойчивость аммиаатов хлорида церия изучалась методами ДТА и ТГА (в вакууме и в атмосфере  $\text{NH}_3$ ). Запись дериватограммы проводили на дериватографе системы Паулик — Эрдей в интервале температур  $20\text{--}500^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева образца  $5\text{ град/мин}$ , навеска  $150\text{ мг}$ .

ИК спектры аммиаатов хлорида церия записывали в области частот  $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на спектрометре ИКС-14. Исследуемые образцы готовили прессованием в таблетки с КВг.

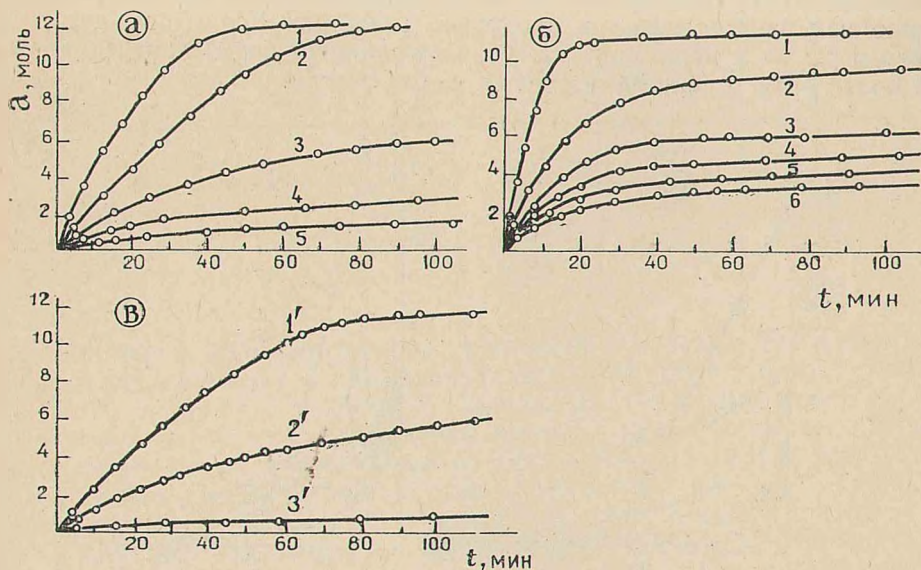


Рис. 1. Зависимость количества молей  $\text{NH}_3$ , присоединившихся к моль  $\text{CeCl}_3$ , от времени. а — кристаллический  $\text{CeCl}_3$ ; б — аморфный  $\text{CeCl}_3$ . Температура,  $^\circ\text{C}$ : 1 —  $-20$ ; 2 —  $0$ ; 3 —  $25$ ; 4 —  $50$ ; 5 —  $70$ ; 6 —  $90$ . Давление  $\text{NH}_3$   $600\text{ мм рт. ст.}$  в — кристаллический  $\text{CeCl}_3$  ( $t=0^\circ\text{C}$ ) при давлении  $\text{NH}_3$ ,  $\text{мм рт. ст.}$ : 1' —  $600$ ; 2' —  $400$ ; 3' —  $200$

На рис. 1 представлены результаты кинетического исследования реакции образования аммиаатов хлорида церия в виде временной зависимости увеличения массы, выраженной в молях аммиака на моль соли. Как видно, кинетические кривые для аморфного препарата хлорида церия (рис. 1б) в отличие от кристаллического (1а) имеют большую часть форму, характерную для процессов, переходящих по мере протекания реакции из кинетической области в диффузионную. Изменение структуры хлорида церия влияет и на скорость реакции. Для аморфного препарата скорость реакции при  $-20$ ;  $0$  и  $25^\circ\text{C}$  примерно в два раза выше, чем для кристаллического. Еще большее различие наблюдается при повышенных температурах. Состав же продуктов реакции при изобарическом процессе для обоих препаратов одинаков и определяется в основном температурой. С повышением температуры содержание аммиака в амминокомплексах уменьшается. При  $-20$  и  $0^\circ\text{C}$  продуктом реакции является аммиакат состава  $\text{CeCl}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ , при  $25^\circ\text{C}$  — октаммиакат, при  $70$  и  $90^\circ\text{C}$  — пентаммиакат. Температура существенно изменяет и скорость реакции. При  $-20^\circ\text{C}$  скорость образования пентаммиаката для аморфного хлорида церия в  $4,5$  раза выше,

чем при 25°C, в 10 раз выше, чем при 50°C, и в 58 раз выше, чем при 90°C.

Скорость реакции зависит также от давления аммиака в газовой фазе (рис. 1в). Зависимость эта описывается уравнением

$$V = K_0 P_{\text{NH}_3}^{2.5}, \quad (1)$$

где  $V$  — средняя скорость присоединения 1 или 2 молей  $\text{NH}_3$  к молю соли,  $K_0$  — эмпирическая постоянная.

Такой же по величине показатель степени был и в случае аммиакатов хлорида лантана [6]. Очевидно, механизм реакции образования аммиакатов этих солей идентичен. С изменением давления  $\text{NH}_3$  существенно изменяется и состав продуктов реакции. Если при давлении 600 мм рт. ст. к молю кристаллического хлорида церия присоединяется 12 молей  $\text{NH}_3$ , то при 200 мм рт. ст. — только три.

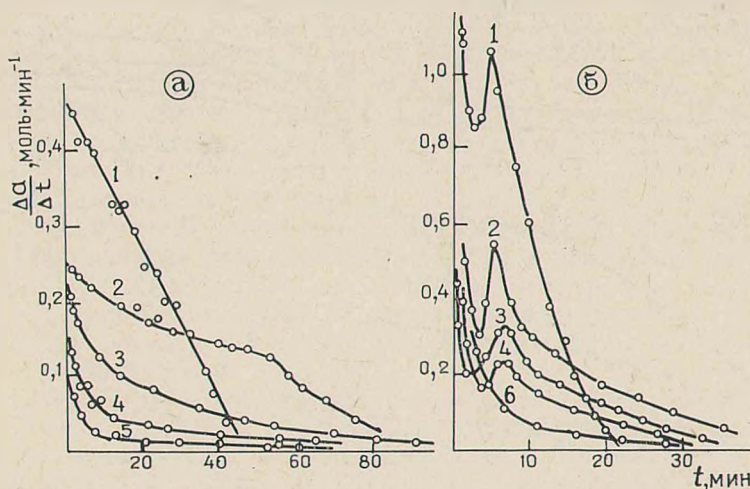


Рис. 2. Зависимость скорости образования аммиакатов  $\text{CeCl}_3$  от времени. а — кристаллический  $\text{CeCl}_3$ ; б — аморфный  $\text{CeCl}_3$ . Температура, °С: 1 — 20; 2 — 0; 3 — 25; 4 — 50; 5 — 70; 6 — 90 ( $P_{\text{NH}_3} = 600$  мм рт. ст.)

Изменение скорости реакции во времени для обоих препаратов представлено на рис. 2, из которого видно, что в случае аморфного  $\text{CeCl}_3$  кривые (в координатах скорость — время) на начальной стадии имеют более сложный характер (рис. 2б). Поскольку реакция взаимодействия хлорида церия с аммиаком экзотермична и скорость ее чувствительна к изменению температуры, а в первые минуты к навеске аморфного препарата присоединяется значительное количество аммиака, можно считать, что такой характер изменения скорости обусловлен неизотермичностью процесса. Тем более, положение максимума с повышением температуры практически не изменяется (4—6 мин), а величина его уменьшается. При 90°C, когда скорость присоединения аммиака мала, максимум на кривых скорости и вовсе отсутствует.

Кинетические данные анализировались с помощью уравнения

$$\alpha = 1 - e^{-k_1 t^n}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — доля прореагировавшего вещества,  $k_1$  — константа,  $t$  — время,  $n$  — кинетический параметр.

Зависимость  $\lg[-\lg(1-\alpha)]$  от  $\lg t$  для кристаллического  $\text{CeCl}_3$  при изученных условиях носит линейный характер. Найденные по на-

клону прямых значения кинетического параметра  $n$  при  $-20$ ,  $0$  и  $25^\circ\text{C}$  близки к единице (см. табл. 1). При  $50^\circ\text{C}$   $n$  принимает значение  $0,84$ , при  $70^\circ\text{C}$  —  $0,54$ .

Таблица 1

Значения кинетического параметра и констант скорости образования аммиакатов хлорида церия

| $T, ^\circ\text{C}$ | $P_{\text{NH}_3} = 600$ мм рт. ст. |                                       |                            |                 |                                       | $P_{\text{NH}_3}$ ,<br>мм рт. ст. | $T = 0^\circ\text{C}$ |                                       |
|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
|                     | CeCl <sub>3</sub> крист.           |                                       | CeCl <sub>3</sub> аморфный |                 |                                       |                                   | $n$                   | $K \cdot 10^2$ ,<br>мин <sup>-1</sup> |
|                     | $n$                                | $K \cdot 10^2$ ,<br>мин <sup>-1</sup> | до из-<br>лома             | после<br>излома | $K \cdot 10^2$ ,<br>мин <sup>-1</sup> |                                   |                       |                                       |
| -20                 | 1,15                               | 2,70                                  | 1,15                       | —               | 6,43                                  | 600                               | 1,07                  | 1,02                                  |
| 0                   | 1,07                               | 1,02                                  | 0,97                       | 0,40            | 1,65                                  | 400                               | 0,70                  | 0,20                                  |
| 25                  | 0,96                               | 0,81                                  | 1,01                       | 0,38            | 1,87                                  | 200                               | 0,51                  | 0,04                                  |
| 50                  | 0,84                               | 0,87                                  | 0,96                       | 0,47            | 1,72                                  | —                                 | —                     | —                                     |
| 70                  | 0,54                               | 0,08                                  | 0,82                       | 0,46            | 1,26                                  | —                                 | —                     | —                                     |
| 90                  | —                                  | —                                     | 0,60                       | —               | 0,32                                  | —                                 | —                     | —                                     |

Примерно такой же порядок изменения  $n$  наблюдается и при изотермическом процессе с уменьшением давления  $\text{NH}_3$ . Это дает основание считать [7], что реакция с увеличением температуры при изобарическом процессе и с уменьшением давления при изотермическом процессе переходит из кинетической области в диффузионную. Для рентгеноаморфного препарата анаморфозы уравнения (2) при изученных температурах, за исключением  $-20$  и  $90^\circ\text{C}$ , имеют излом при  $\alpha = 65$ — $73\%$ . Кинетический параметр при этом принимает два значения: до излома он равен  $\sim 1$ , после излома  $0,4$ — $0,5$ . Это можно рассматривать как признак перехода в диффузионную область. При  $-20^\circ\text{C}$  лимитирующей стадией реакции является химический процесс, при  $90^\circ\text{C}$  — диффузионный. Значения констант скорости, вычисленные с учетом поправки на кинетический параметр [8], приведены в табл. 1.

Аммиакаты хлорида церия — белые рентгеноаморфные вещества. По химическим свойствам они подобны описанным уже нами аммиакатам хлорида лантана [6]. Для выяснения природы полученных соединений были сняты ИК спектры. Значения частот колебаний аммиакатов хлорида церия и их частичное отнесение [9] приведены в табл. 2.

Таблица 2

Частоты полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) аммиакатов хлорида церия

| Соединение                           | $\nu(\text{NH}_3)$ | $\delta_d(\text{NH}_3)$ | $\delta_s(\text{NH}_3)$ | $\rho(\text{NH}_3)$ |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| CeCl <sub>3</sub> ·8 NH <sub>3</sub> | 3110               | 1605                    | 1385                    | 675                 |
| CeCl <sub>3</sub> ·5 NH <sub>3</sub> | 3100               | 1602                    | 1375                    | 675                 |

Как видно, в спектре аммиакатов, кроме полос, отвечающих валентным и деформационным колебаниям амминной группы, имеется полоса маятниковых колебаний ( $\rho_{\text{NH}_3}$ ), которая, как известно [9, 10], возникает вследствие координации молекул  $\text{NH}_3$  атомом металла.

Для изучения термических свойств октааммиакат хлорида церия был подвергнут комплексному термическому анализу. На деривато-

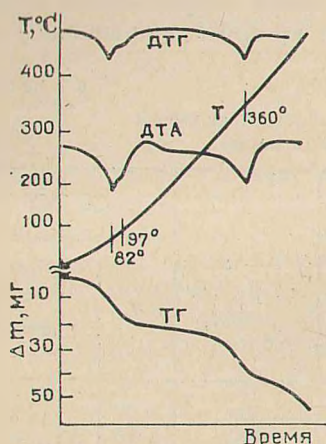


Рис. 3. Дериватограмма  $\text{CeCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$  (скорость нагрева  $5^\circ/\text{мин}$ )

грамме  $\text{CeCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$  (рис. 3) наблюдается три эндотермических эффекта, сопровождающихся потерей массы. Два первых накладывающихся эндоэффекта с минимумами при 82 и  $97^\circ\text{C}$  соответствуют, как следует из кривых ТГ, потере трех молей  $\text{NH}_3$ . Образующийся при этом  $\text{CeCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  неустойчив в политермическом режиме. Интенсивное разложение его начинается при  $300^\circ\text{C}$ . Этому процессу на кривой ДТА соответствует глубокий эндоэффект с минимумом при  $360^\circ\text{C}$ , отвечающий потере еще трех молей аммиака. Выше  $380^\circ$  наряду с отщеплением аммиака происходит аммонолиз, сопровождающийся выделением хлорида аммония.

Ступенчатый характер имеют кривые термогравиметрического разложения октамммиаката и при изобарическом протекании процесса в атмосфере  $\text{NH}_3$ . При давлении  $\text{NH}_3$  200 мм рт. ст.  $\text{CeCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$  разлагается с образованием пент- и триаммиаката, устойчивых в области  $70\text{—}83$  и  $120\text{—}140^\circ\text{C}$  соответственно. При  $220^\circ\text{C}$  начинается аммонолиз аммиаката. Повышение давления аммиака приводит к смещению кривой ТГ в область более высоких температур. При этом температура начала аммонолиза понижается. В вакууме  $\text{CeCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$  разлагается без образования устойчивых промежуточных соединений. Продуктом реакции является хлорид церия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barre M. *Compt. rend.*, 1913, vol. 156, p. 1017.
2. Ephraim F., Bloch R. *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, 1926, Bd 59, N 11, S. 2692.
3. Taylor M. D. *Chem. Revs.*, 1962, vol. 62, N 6, p. 503.
4. Müller G.-O. *Praktikum der Quantitativen. Chem. Analyse.* Leipzig, 1957, S. 206.
5. Бабко А. К., Пятницкий И. В. *Количественный анализ.* М., «Высшая школа», 1968, с. 43.
6. Торгонская Т. И. и др. *Вестн. Белорусск. ун-та. Сер. II*, 1975, № 2, с. 8.
7. Казеев С. А. *Металлург*, 1936, № 6, с. 43; *Кинетические основы металлургических процессов.* Л., НИИ, 1946.
8. Сакович Г. В. *Уч. зап. Томского ун-та. Сер. хим.*, 1955, № 26, с. 103.
9. Накамото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.* М., «Мир», 1966, с. 197.
10. Vargow G. M., Kueger R. H., Basolo F. J. *Inorg. and Nucl. Chem.*, 1956, vol. 2, p. 340.