

А. Н. КЕТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. С. ШЛИГЕРСКИЙ

### ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

При хлорировании двуокиси тория различными хлорирующими агентами (хлор в присутствии углерода, фосген, смесь хлора с окисью углерода, четыреххлористый углерод) в определенных температурных условиях образуется оксихлорид тория  $\text{ThOCl}_2$ , который из водных растворов кристаллизуется в виде гексагидрата  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Поведение последнего при нагревании не изучено.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования характера и последовательности процессов, имеющих место при обезвоживании  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

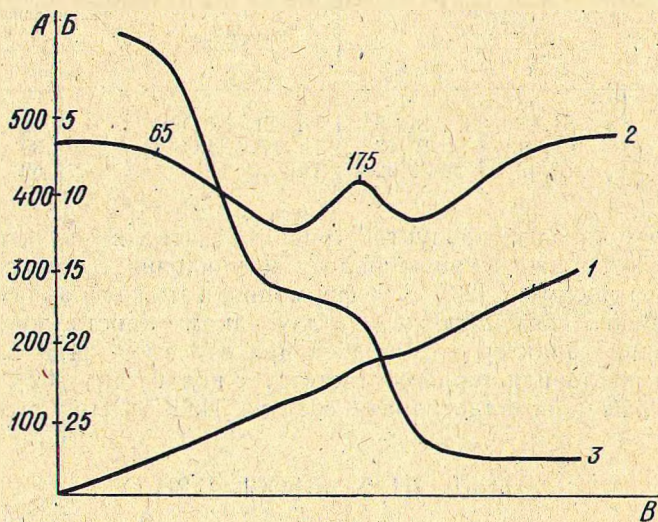


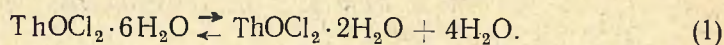
Рис. 1. Термограмма и гравиметрическая кривая  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

А — температура, °С; Б — уменьшение веса, %; В — время, мин. 1 — простая запись температуры; 2 — дифференциальная запись температуры; 3 — термогравиметрическая кривая.

Использовался синтезированный нами препарат  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , содержащий 54,34% тория, 16,5% хлора и 24,93% воды. Регистрация процессов, протекающих при нагревании  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , осуществлялась на фоторегистрирующей установке ФРУ-64. Термогравиметрические исследования проводились на установке с использованием торзионных весов ВТ-200. Подъем температуры в обоих случаях осуществлялся автоматически со скоростью 2—3 град/мин. Качественный состав продуктов реакции определялся ИК-спектроскопическим, кристаллооптическим и хи-

мическим методами. Содержание тория в анализируемых пробах рассчитывалось по известной методике [1] с применением индикатора арсеназо III, а хлора — аргентометрически.

Термограмма и термогравиметрическая кривая  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  представлены на рис. 1. Как видно, на кривых нагревания зарегистрировано два эндотермических эффекта при температурах 65 и 175°C. Первый эффект отвечает реакции перехода шестиводного кристаллогидрата оксихлорида тория в двуводный.



Этот процесс, согласно гравиметрическим исследованиям, сопровождается уменьшением веса образца на 16,3%, что очень близко к теоретически рассчитанной величине в соответствии с уравнением реакции (1). Образование устойчивого в интервале температур 65—175°C кристаллогидрата состава  $\text{ThOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  подтверждается данными химического анализа (табл. 1).

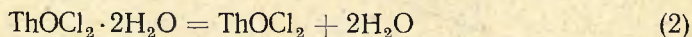
Таблица 1

Содержание тория и хлора в продуктах обезвоживания  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Продукт после эффекта, °C	Содержание, %		Соединение	Рассчитанное содержание, %	
	тория	хлора		тория	хлора
Исходный	54,81	16,05	$\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	54,22	16,63
65	64,69	19,73	$\text{ThOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65,30	20,02
175	74,07	21,62	$\text{ThOCl}_2$	72,69	22,34

ИК-спектр твердых продуктов (рис. 2), взятых после первого эффекта, имеет узкую интенсивную полосу поглощения с максимумом при  $1606 \text{ см}^{-1}$ , относимую [2,3] к деформационным колебаниям  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ . Координационно связанную воду в двуводном кристаллогидрате оксихлорида тория характеризует полоса при  $842 \text{ см}^{-1}$  [4,5]. Связи  $\text{Th}=\text{O}$  в спектре оксихлорида тория соответствует полоса при  $962 \text{ см}^{-1}$ .

Разложение кристаллогидрата состава  $\text{ThOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с полной потерей воды



происходит при температурах выше 175°C. Этой реакции на термограмме  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) отвечает второй эффект. Сказанное подтверждается анализом ИК-спектров, сравнением средних показателей преломления и результатами химического анализа продуктов разложения  $\text{ThOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В ИК-спектре образца после эффекта при температуре 175°C отсутствуют полосы поглощения, характеризующие кристаллизационно связанную воду. Средний показатель преломления этого продукта, определенный иммерсионным методом, в отличие от  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ThOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1,605 и 1,717 соответственно) равен 1,773, а содержание тория и хлора близко к теоретически рассчитанному для безводного  $\text{ThOCl}_2$ .

Была изучена зависимость степени обезвоживания  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от температуры и продолжительности опыта. Экспериментальные данные этой серии опытов приведены на рис. 3. Как и следовало ожидать, при

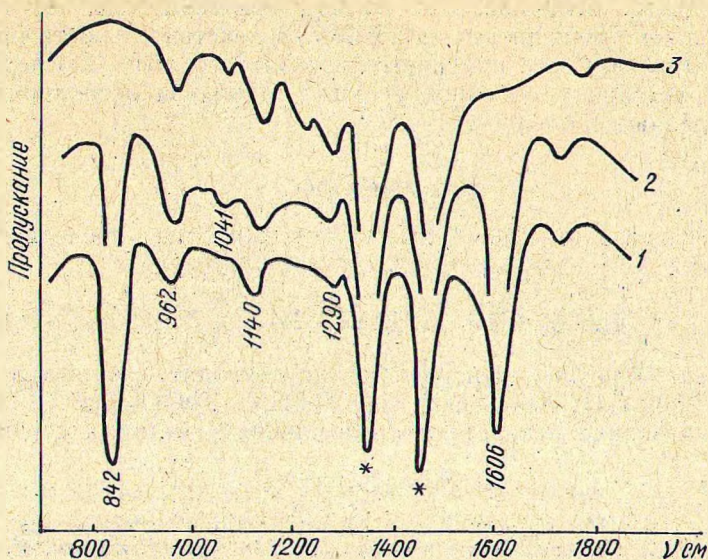


Рис. 2. ИК-спектры  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1);  $\text{ThOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{ThOCl}_2$  (3).

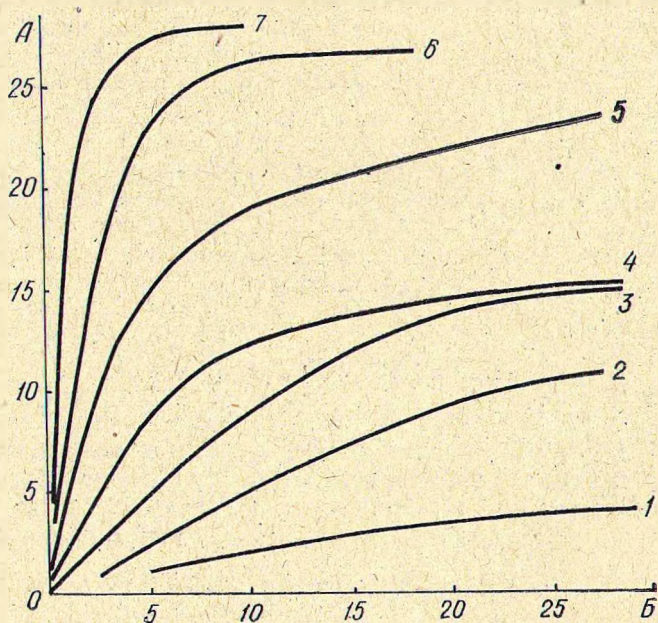


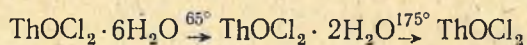
Рис. 3. Зависимость изменения веса  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от температуры и продолжительности опыта при температуре 70°C (1), 90°C (2), 120°C (3), 170°C (4), 210°C (5), 250°C (6), 310°C (7); А — уменьшение веса, %; Б — продолжительность опыта, мин.

температурах ниже 175°C обезвоживание  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  заканчивается на стадии образования двухводного гидрата, устойчивого в этих условиях. Максимальное уменьшение веса при протекании данной стадии процесса составляет 16,85%. Изотермические кривые при 120 и 170°C

стремятся к этой величине. При полном удалении воды вес исходного образца должен уменьшиться на 25,39%. В действительности при температурах 250 и 310°C вес изменяется несколько больше. Последнее объясняется протеканием побочной реакции гидролиза оксихлорида тория парами выделяющейся воды.

### Выводы

1. При нагревании  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  обезвоживание последнего протекает по схеме



через стадию образования и разложения двуводного кристаллогидрата.

2. Приведены ИК-спектры  $\text{ThOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ThOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ThOCl}_2$  и определены средние показатели преломления указанных соединений.

### Литература

- [1] С. Б. Саввин, Ш. Арсеназо. М., 1966. [2] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. [3] P. J. Zucchesi, W. A. Glasson. J. Am. Chem. Soc., **78**, 1347 (1956). [4] J. Fujita, K. Nakamoto, N. Kobayashi. J. Am. Chem. Soc., **78**, 3963 (1956). [5] Gamo, J. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 760, 1430 (1961).