АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

В. П. ОРЛОВСКИЙ

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АММИАКАТОВ ГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ

ABTOPE ФEPAT

диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель академик И. В. ТАНАНАЕВ

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

| Защита предполагается в | ••••• | | |
|--|-------|------------|-------|
| С диссертацией можно ознакомиться ления химических наук АН СССР. | В | библиотеке | Отде- |
| Дата рассылки автореферата | | | |

Ученый секретарь ИОНХ — канд. хим. наук. М. А. Глушкова

Современная техника требует создания материалов, обладающих самыми разнообразными свойствами. В решении этой проблемы важное значение приобретают редкие элементы, среди которых скандий — один из наименее изученных и не нашедших пока еще сколько-нибудь широкого применения. В литературе имеются лишь отдельные указания на использование скандия в металлургии, электротехнике и медицине.

Одной из основных причин ограниченного применения скандия является отсутствие достаточных данных по химии

этого элемента и его соединений.

К неизученным соединениям относятся аммиакаты галогенидов скандия. Известна только одна работа по исследованию комплексных аммиакатов скандия. В этой работе описывается способ получения $[Sc(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$ и его гидиатов, этим ограничиваются литературные данные, относящие-

ся к рассматриваемой группе соединений.

В периодической системе Менделеева скандий находится в одной подгруппе с иттрием, лантаном и редкоземельными элементами. Число работ по аммиакатам редкоземельных элементов крайне мало. К тому же большинство из них выполнены на недостаточно высоком экспериментальном уровне, поэтому нельзя сделать определенных выводов относительно состава аммиакатов галогенидов скандия. В имеющихся работах изучались системы твердая соль — газообразный аммиак в определенном интервале температур при нормальном давлении. В большинстве случаев состав аммиакатов хлоридов лантана, церия, празеодима, самария, гадолиния и эрбия установлен не точно, так как изобары разложения этих соединений не имеют площадок, характерных для соединений определенного состава. Эти данные не так легко обобщить, поскольку даже при исследовании аммиакатов одного и того же элемента различные авторы получали противоречивые результаты. Как правило аммиакаты редкоземельных элементов химически не были исследованы. Вопрос о строении и характере химической связи между центральным атомом и лигандами не был рассмотрен.

OTACHE MUNICIPAL MUNICIPAL MANY AN COOP

Немногочисленные литературные данные показывают, что термическое разложение аммиакатов редкоземельных элементов можно представить следующей схемой:

 $MCl_3 \cdot 8NH_3 \rightarrow MCl_3 \cdot 6NH_3 \rightarrow MCl_3 \cdot 5NH_3 \rightarrow MCl_3 \cdot 4NH_3 \rightarrow MCl_3 \cdot 2NH_3 \rightarrow MCl_3 \cdot (M-редкоземельный элемент)$

По кристаллохимическому закону «диагональных рядов» А. Е. Ферсмана скандий обладает большим сходством с магнием и цирконием, аммиакаты которых при нагревании претерпевают аммонолиз. Поэтому термическое разложение аммиакатов галогенидов скандия будет происходить либо по вышеприведенной схеме, либо с образованием конечного продукта — нитрида скандия.

Не исключено, что при термическом разложении аммиакатов галогенидов трехвалентных металлов могут получаться полимерные соединения (MX_3) $_n$ с мостиковыми X-лигандами

(X = Cl, Br, J).

Характеристика продуктов термического разложения аммиакатов галогенидов скандия вероятно может служить доказательством различия между аммиакатами подгруппы скандия и алюминия, галлия, индия и таллия, поскольку конечным продуктом термического распада аммиакатов алю-

миния и подгруппы галлия является моноаммиакат.

Настоящее исследование было поставлено с целью получения новых сведений об одном из наименее изученных редких элементов — скандии, внести ясность в химию аммиакатов скандия и тем самым заполнить существенный пробел в этой области. Новые экспериментальные данные позволяют в какой-то степени предсказывать свойства аналогичных, еще изученных соединений иттрия и редкоземельных элементов и глубже понять общие закономерности комплексообразующей способности элементов III группы.

Предметом настоящей работы явилось получение и изучение физико-химических свойств аммиакатов галогенидов скандия. Для установления состава аммиакатов галогенидов скандия использовались химический и рентгенофазовый анализ, термография и тензиметрия. Изучение ик-спектров поглощения было необходимо для определения строения указанных соединений и характера химической связи между скандием и

аммиаком.

*

Синтез необходимых для работы хлорида и бромида скандия проводился хлорированием или бромированием смеси окиси скандия с углем при 1000—1200°. Безводный иодид скандия получался непосредственно из элементов в откачанной запаянной ампуле при 500°. Фторид скандия был синте-

зировай путем взаимодействия плавиковой кислоты с окисью

скандия при нагревании.

Синтез аммиакатов галогенидов скандия осуществлялся действием сухого газообразного аммиака на безводные галогениды как при нормальном, так и при повышенном давлениях. Так как практически не наблюдается разницы в составах полученных аммиакатов, то в дальнейшем синтез соединений скандия проводился при нормальном давлении. Для этих целей в ряде случаев использовался тензиэвдиометр Хюттига, позволявший измерять не только давление, но также и объем газовой фазы. Недостатком метода является длительность реакции.

. Более быстрым оказался динамический метод. Сухой аммиак пропускался над ScCl₃, помещенным в специальный сосуд, встряхивавшийся время от времени. О степени насыще-

ния навески ScCl₃ аммиаком судили по ее привесу.

Во всех случаях получались продукты, отвечающие составу $ScX_2 \sim 8NH_3$ (X = Cl, Br и J). Однако состав этих соединений неизменен только в присутствии избытка аммиака в газовой фазе. Безводный фторид скандия с газообразным аммиаком не реагирует, как и следовало предполагать, вследствие значительной энергии кристаллической решетки ScF_3 .

При выдерживании аммиакатов состава $ScX_3 \sim 8NH_3$ в условиях, исключающих воздействие влаги воздуха, получались пентаммиакаты хлорида и бромида скандия. В этих же условиях образуется только тетраммиакат иодида скандия. Пентаммиакаты хлорида и бромида скандия при хранении их в эксикаторе над различными осушителями (P_2O_5 , H_2SO_4) превращаются в тетраммиакаты. Аммиакаты скандия представляют собой белые мелкодисперсные порошки, которые в воде разлагаются с выделением гидроокиси скандия. Они нерастворимы в обычно употребляемых органических растворителях, что затрудняет определение их молекулярного веса.

Термическое разложение ScCl₃·5NH₃ на воздухе происходит с образованием тетра-, диаммикатов, оксихлорида и окиси скандия. Состав указанных продуктов установлен анализом проб нагреваемого вещества в определенных температурных интервалах. Образование окиси скандия доказано

также рентгенофазовым анализом.

Из литературных данных известно, что аммиакаты иодида магния при нагревании — частично, а аммиакаты циркония — полностью аммонолизуются. Поэтому нет ничего удивительного, что диаммиакат хлорида скандия выше 320° выделяет, кроме аммиака, хлористый водород, в результате чего при охлаждении образуется хлористый аммоний. Индивидуальность хлористого аммония была доказана как химическим, так и рентгенофазовым анализом. По характеру эффектов кривые нагревания ScBr₃·5NH₃ и ScJ₃·4NH₃ напоминают

кривую нагревания ScCl₃·5NH₃. При нагревании аммиакатов бромида и иодида скандия выше 350° выделяются, соответственно, бромистый и иодистый водород. Конечным продуктом термического разложения аммиакатов бромида и иодида скандия также является окись скандия. Однако такой характер распада не говорит еще об аммонолизе диаммиакатов галогенидов скандия, поскольку в этом случае главную роль играет высокотемпературный гидролиз.

Учитывая вышеуказанные продукты разложения, суммарную реакцию, протекающую при нагревании аммиакатов галогенидов скандия в обычных условиях, можно представить

следующими уравнениями:

$$2ScX_3 \cdot 5NH_3 + 3H_2O = Sc_2O_3 + 6HX + 10NH_3$$
 (1)

$$2ScX_3 \cdot 4NH_3 + 3H_2O = Sc_2O_3 + 6HX_1 + 8NH_3$$
 (2)

Известно, что у комплексообразователей с конфигурацией инертного газа связь металл-кислород прочнее связи металлазот. Поэтому конкурирующее действие кислорода по сравнению с азотом при нагревании аммиакатов скандия на воздухе выражено весьма сильно и не позволяет выяснить возможности образования амидосоединений, если такие соединения действительно существуют в подобных условиях. Чтобы исключить влияние паров воды и кислорода воздуха, дальнейшие опыты проводились при нагревании исходных веществ в атмосфере аргона. Исходные аммиакаты хлорида, бромида и иодида скандия содержали около 7 молекул NH₃ на одну молекулу безводного галогенида.

Температуры разложения аммиакатов галогенидов скан-

дия приведены в таблице 1.

Таблица 1 Температуры разложения аммиакатов галогенидов скандия

| Соединение | Температура разло- жения в °C |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| ScCl _a ·5NH _a | 50 |
| $ScBr_3 \cdot 5NH_8$ | 50 |
| ScCl _a ·4NH _a | 100 |
| ScBr ₃ ·4NH ₃ | 190 |
| ScJ _a ·4NH _a | 250 |
| ScCl ₃ ·2NH ₃ | 260 |
| ScBr ₃ ·2NH ₃ | 310 |
| ScJ. 2NH. | 300 |

Как следует из таблицы 1, эффекты на кривых нагревания аммиакатов галогенидов скандия и в этом случае вызваны образованием пента-, тетра- и диаммиакатов.

По термической устойчивости тетраммиакаты галогенидов скандия в зависимости от природы галогена располагаются в

ряд: Cl < Br < J, т. е. наблюдается в согласии с Бильтцем нормальный ряд устойчивости. Если бы можно было охарактеризовать аммиакаты галогенидов различных элементов с точки зрения нормальных и обращенных рядов устойчивости, то это дало возможность оценить приблизительно характер химической связи в аммиакатах. Нормальный ряд устойчивости характерен для аммиакатов с ионной связью между центральным ионом и лигандом, обращенный ряд — для ковалентных комплексов. Однако если это относительно просто для аммиакатов щелочных и щелочноземельных металлов (нормальный ряд) и для аммиакатов серебра, золота (обращенный ряд), то для аммиакатов кадмия и цинка устойчивость казалось бы должна возрастать в ряду иод → бром → хлор; на самом деле происходит обратное. Поэтому указанный критерий Бильтца не является досгаточным для определения характера химической связи в аммиакатах.

Термическое разложение пентаммиакатов хлорида и бромида скандия в атмосфере инертного газа, как было установлено, происходит по схеме

$$ScX_3 \cdot 5NH_3 \rightarrow ScX_3 \cdot 4NH_3 \rightarrow ScX_3 \cdot 2NH_3 \rightarrow ScX_3$$

где X = Cl или Br.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные по гермическому разложению аммиакатов хлоридов лантана, церия, празеодима и других редкоземельных элементов не дают возможности сравнить их с данными по термической устойчивости аммиакатов хлорида скандия. Так, например, разложение аммиакатов лантана происходит по схеме: $LaCl_3 \cdot 8NH_3 \rightarrow LaCl_3 \cdot 5NH_3 \rightarrow LaCl_3 \cdot 2NH_3 \rightarrow LaCl_3 \cdot NH_3$ распад $ScCl_3 \times 5NH_3$ — по выше приведенной схеме.

Но поскольку устойчивость аммиакатов хлоридов подгруппы скандия и редкоземельных элементов увеличивается с уменьшением радиуса комплексообразователя, аммиакаты скандия следует признать более стабильными. Возможно, что конечным продуктом при термическом разложении аммиакатов иттрия и редкоземельных элементов в отсутствии влаги будет безводный галогенид металла.

Для выяснения состава аммиакатов хлорида и бромида скандия нами был использован метод изотермического разложения их в тензиэвдиометре Хюттига. Этим методом удалось установить наличие соединений состава $ScCl_3 \cdot 5NH_3$ и $ScBr_3 \times 5NH_3$. На изотермах давления пара в системах аммиакат галогенида скандия — аммиак проявляются площадки, соответствующие следующим соединениям $ScCl_3 \cdot 5NH_3$ и $ScBr_3 \times 5NH_3$. Таким образом, как термографические, так и тензиметрические данные подтверждают существование пента- и тетраммиакатов хлорида и бромида скандия.

На воздухе пента- и тетраммиакаты хлорида и бромида скандия переходят в продукты, состав которых можно выразить следующей формулой: $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ (X = Cl, Br). При нагревании этих соединений образуются $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$ и $ScX_3 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$. Из литературных данных известно существование аквоаммиакатов алюминия и галлия. Поэтому, казалось естественным допустить существование подобных соединений и в нашем случае.

Для того, чтобы выяснить, что полученные пента-, тетра- и диаммиакаты галогенидов скандия и так называемые аквоаммиакаты галогенидов скандия содержат молекулы координированного аммиака было проведено изучение ик-спектров поглощения соединений хлорида и бромида скандия (III) с ам-

миаком.

Самостоятельный интерес представляло определение частотных интервалов аммиака, координированного в соединениях Sc (III), в связи с нахождением характеристических частот комплексно связанного аммиака, поскольку соответствующие данные для комплексов скандия в литературе отсутствуют. В особенности интересным представлялось идентифицировать частоты, относимые обычно к маятниковым колебаниям координированного аммиака, так как подмечена связь между увеличением прочности связи координированного аммиака с центральным атомом и возрастанием этих частот.

В связи со сказанным были изучены ик-спектры поглощения (преимущественно в области $400-2000~cm^{-1}$) продуктов следующего состава: $ScX_3 \cdot 5NH_3$, $ScX_3 \cdot 4NH_3$, $ScX_3 \cdot 2NH_3$, $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$, $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$ (где X=CI или Br), тех же продуктов содержащих дейтерированный аммиак или D_2O , $ScCI_3 \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$, $ScCI_3 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$, $ScCI_3 \cdot 6H_2O$, $Sc(OH)_3$ и механических смесей $Sc(OH)_3 + 3NH_4CI$ и $Sc(OH)_3 + 2NH_4CI$.

ИК-спектры поглощения записывались на отечественном инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 и импортных инфра-

красных спектрофотометрах Хильгер (H-800) и ИR10.

Целым рядом работ установлено, что когда комплекс содержит координированный аммиак, в его ик-спектре поглощения всегда присутствуют, кроме полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям связей NH, полосы в областях 650-900, 1200-1400 и 1550-1630 см $^{-1}$, относящиеся соответственно к маятниковым, симметричным и вырожденным деформационным колебаниям координированного аммиака.

Если продукты взаимодействия ScX₃ с аммиаком действительно содержат молекулы координированного аммиака, то в их ик-спектрах поглощения должны присутствовать полосы поглощения в указанных выше интервалах частот. В противном случае, рассматриваемые соединения не будут содержать координированного аммиака и их нельзя считать комплексны-

ми аммиакатами.

Результаты исследования ик-спектров поглощения продуктов взаимодействия ScX_3 с аммиаком показали, что пента-, тетра- и диаммиакаты действительно содержат координированный аммиак и являются комплексными аммиакатами (таблица 2).

Таблица 2 Колебательные частоты (в cm^{-1}) координированного аммиака в соединениях Sc(III)

| | Частота | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------|
| Соединение | ρ (NH ₃) | δ _s NH ₃ | ∂ _e NH ₃ | ρ ND ₂ | ∂ _s ND _s | de NDs |
| ScCl ₃ ·5NH ₃ | 680 | ~1220 1250 | 1602 | | | |
| ScCl ₃ ·5ND ₃ | | 1200 | | $\sim 530^{(1)}$ | 954 | 1039 |
| ScBr ₃ ·5NH ₃ | 675 | ~1250 1263 | 1606 | | | |
| ScCl ₃ ·4NH ₃ | 580 626 ~660 | 1250 | 1601 | | | |
| ScBr ₃ ⋅4NH ₃ | 621 ~660 | 1260 | 1592 | | | 7, |
| ScBr ₈ ⋅2NH ₈ | $\sim 570 \\ 640^{(1)}$ | 1257 | 1596 | | | |
| ScBr₃·2ND₃ | Value III | Me_F B | | 465 | 970 | ~ 1060 |

— сложная полоса.

Продукты состава $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$, $ScCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$, напротив, не содержат координированного аммиака, так как в их спектрах огсутствуют полосы поглощения координироранного аммиака. Полоса в области $\sim 1400~cm^{-1}$ несомненно относится к поглощению NH_4 + иона $v_4(NH_4^+)$, а полоса с максимумом $\sim 1620~cm^{-1}$ — к деформационным колебаниям воды $\delta(H_2O)$. Поэтому в действительности $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ является не соединением постоянного состава, а продуктом гидролиза $ScX_3 \cdot 5NH_3$ и представляет собой смесь $Sc(OH)_3 \cdot H_2O + 3NH_4X$. Полученные результаты, таким образом, показывают, что на воздухе разложение $ScX_3 \cdot 5NH_3$ протекает по схеме:

 $ScX_3 \cdot 5NH_3 + 4H_2O \rightarrow Sc~(OH)_3 \cdot H_2O + 3NH_4X + 2NH_3$. Следует отметить, что спектр продукта $Sc~(OH)_3 \cdot H_2O + 3NH_4Cl$ практически совпадает со спектром искусственно приготовленной смеси $Sc~(OH)_3 + 3NH_4Cl$. В ик-спектрах продуктов состара $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$, $ScCl_3 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$, $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2D_2O$, $ScCl_3 \cdot 2NH_3 \cdot 2D_2O$ присутствуют только полосы, относящиеся к колебаниям NH_4^+ или ND_4^+ , ND_3H^+ , $ND_2H_2^+$, NDH_3^+ .

Таким образом, аммиакаты галогенидов скандия не могут существовать в присутствии влаги, так как координированный аммиак немедленно гидролизуется до иона аммония. Этот результат, как нам кажется, доказывает ошибочность литературных данных о существовании аквоаммиакатов алюминия и галлия.

Рентгенографическое исследование показало, что пента. В тетраммнакаты хлорида и бромида скандия являются рентгеноаморфными соединениями, а на рентгенограммах продуктов их гидролиза имеются только линии NH₄X (X=Cl или Br).

Невозможность проведения обменных реакций в аммиакатах галогенидов скандия, так как полученные аммиакаты в водных растворах разлагаются, а также то, что не удалось подобрать соответствующего органического растворителя весьма затрудняет задачу определения координационного числа скандия в описанных выше соединениях. Координационное число можно определить из рентгеноструктурных данных, но как уже отмечалось при действии сухого газообразного аммиака на безводные галогениды скандия получаются рентгеноаморфные аммиакаты. Получить монокристаллы аммиакатов галогенидов скандия из жидкого аммиака не удалось вследствие перастворимости этих соединений в жидком NH₃.

Однако, многочисленные примеры показывают, что при образовании связей $3d^24s4p^3$ энергетически более выгодным является октаэдрическое окружение центрального атома лигандами. Поэтому для гекса-, пента- и тетраммиакатов надежно установлено строение $[M\,(NH_3)\,_6]X_3$, $[M\,(NH_3)\,_5X]X_2$ и $[M\,(NH_3)\,_4X_2]X$. В рассматриваемых соединениях вероятно осуществляется у скандия октаэдрическая координация лигандов, что доказано рядом работ по структурным определениям

Sc(OH)₃, (NH₄)₃ScF₆, ScF₃.

Химические свойства, а также изучение ик-спектров показали, что аммиакаты $ScX_3 \cdot 5NH_3$ и $ScX_3 \cdot 4NH_3$ содержат молекулы координированного аммиака и их строение можно представить следующими формулами $[Sc(NH_3)_5X]X_2$ и $[Sc(NH_3)_4X_2]X$. Довольно высокая термическая устойчивость аммиакатов галогенидов скандия (табл. 1) указывает также на то, что атом скандия образует с азотом прочную координационную связь. Указанная дифференциация хлора и брома не может быть подтверждена данными по поведению комплекса в слабокислом растворе, так как при помощи $AgNO_3$ легко осаждаются все три иона хлора и брома соответственно.

Поскольку аммиакаты скандия являются координационными соединениями и в пента- и тетраммиакатах существует октаэдрическая координация лигандов, то процесс термического разложения $ScX_3 \cdot 5NH_3$ в отсутствии влаги воздуха становится объяснимым, если предположить, что в аммиакатах скандия проявляется транс-эффект, причем транс-влияние

X-лиганда превышает транс-влияние аммиака, как это наблюдается для платиновых лигандов. Предложенный механизм термического разложения, в основу которого положено представление о транс-влиянии и об октаэдрической координации рассматриваемых комплексов скандия не является, конечно, единственно возможным. Тем не менее нельзя отрицать того, что он хорошо объясняет закономерности, вытекающие из экспериментальных данных.

Так как наблюдался параллелизм между увеличением прочности связи координированного аммиака с центральным атомом и возрастанием частот маятниковых колебаний, то, сравнивая наши данные с литературными данными по частотам маятниковых колебаний координированного аммиака, можно представить ряд различных комплесообразователей — центральных атомов по прочности их связи с аммиаком:

$$\begin{array}{l} Pt(IV) > Pt(II) > Co(III) > Pd(II) > Cr(III) > Cu(II) > Ni(II), \\ Sc(III), \ Co(II). \end{array}$$

В аммиакатах галогенидов скандия химическая связь внутри комплекса между центральным атомом и аммиаком будет преобладающе донорно-акцепторной, поскольку в полученных аммиакатах идентифицированы частоты маятниковых колебаний координированного аммиака, которые вероятно могут характеризовать ковалентный характер связи скандий — азот.

Подробное изучение продуктов взаимодействия галогенидов скандия с органическими аминами не было целью настоящего исследования, как это было сделано с аммиакатами. Нас интересовало, главным образом, будут ли получаться обычные продукты присоединения в результате реакций взаимодействия галогенидов скандия с аминами. Хорошо известно, что по своей способности взаимодействовать с органическими аминами галогениды элементов весьма различаются; в одних случаях получаются продукты присоединения, в других случаях — продукты аммонолиза. Степень аммонолиза зависит ог числа замещенных атомов водорода у азота и характера химической связи в галогенидах, а именно она увеличивается у первичных аминов и уменьшается у понных кристаллов. Довольно хорошее совпадение потенциала ионизации Sc +3 (рассчитанного нами по методу Яцимирского) с литературными данными, дает право предполагать, что галогениды скандия способны образовывать с органическими аминами ряд комплексных соединений. В пользу этого предположения говорит и то, что аммиакаты галогенидов скандия при нагревании в отсутствии влаги не претерпевают аммонолиз и хлорид скандия с жидким аммиаком реагирует с образованием аммиаката хлорида скандия,

Сингез аминатов хлорида и бромида скандия проводился путем взаимодействия безводных галогенидов скандия с аминами (диэтил-, триэтил- и диизопропиламины) в абсолютном этиловом спирте. Были получены продукты состава: $ScX_3 \times ANH(C_2H_5)_2$, $ScX_3 \cdot N(C_2H_5)_3$, $ScX_3 \cdot NH[(CH_3)_2CH]_2$ (X = Cl, Br).

Установлено, что при взаимодействии хлорида и бромида скандия с этилендиамином в абсолютном этиловом спирте образуются соединения состава $ScX_3 \cdot en$ (en — этилендиамин). Комплексные соединения хлорида и бромида скандия с этилендиамином подтверждают координационное число 6 для скандия. Строение этих комплексов, по-видимому, аналогично описанным комплексам галлия и индия.

выводы

- 1. Синтегированы впервые аммиакаты галогенидов скандия состава $ScX_3 \cdot 5NH_3$, $ScX_3 \cdot 4NH_3$, где X = Cl, Br; $ScJ_3 \cdot 4NH_3$. Показано, что фторид скандия с аммиаком не реагирует.
- 2. Определена термическая устойчивость аммиакатов галогенидов скандия на воздухе. В результате термического разложения $ScCl_3.5NH_3$ образуются $ScCl_3.4NH_3$, $ScCl_3.2NH_3$. При нагревании ScJ_3nNH_3 (n>6) образуются гекса- и тетраммиакаты иодида скандия.
- 3. Конечным продуктом при термическом разложении аммиакатов галогенидов скандия на воздухе является окись скандия.
- 4. Определена термическая устойчивость аммиакатов галогенидов скандия в атмосфере инертного газа (аргон). Показано образование $ScX_3 \cdot 5NH_3$, $ScX_3 \cdot 4NH_3$, $ScX_3 \cdot 2NH_3$, $ScJ_3 \times 4NH_3$, $ScJ_3 \cdot 2NH_3$.

5. По термической устойчивости тетраммиакаты галогенилов скандия в зависимости от природы галогена располагаются в следующий ряд: Cl < Br < J.

Разложение аммиакатов галогенидов скандия протекает по схеме:

$$ScX_3 \cdot 5NH_3 \rightarrow ScX_3 \cdot 4NH_3 \rightarrow ScX_3 \cdot 2NH_3 \rightarrow ScX_3$$
.

7. На основании тензиметрических измерений установлены соединения состава $ScX_3 \cdot 5NH_3$.

8. При выдерживании $ScX_3 \cdot 5NH_3$ на воздухе образуются продукты, валовой состав котсрых отвечает формуле $ScX_3 \times 3NH_3 \times 4H_2O$.

9. Рентгенографическим методом порошка установлено,

что ScX₃·5NH₃, ScX₃·4NH₃ рентгеноаморфны.

10. Получены ик-спектры поглощения (400—2000 см $^{-1}$) продуктов состава $ScX_3 \cdot nNH_3$ (n=2,4,5), $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot mH_2O$ 10

(m=2,4), тех же продуктов, содержавших дейтерированный аммиак или тяжелую воду D_2O ; $ScCl_3\cdot 3NH_3\cdot 3H_2O$, $ScCl_3\times 2NH_3\cdot 2H_2O$, $ScCl_3\cdot 6H_2O$, $Sc(OH)_3$ и механических смесей

 $Sc(OH)_3 + 2NH_4CI$, $Sc(OH)_3 + 3NH_4CI$.

11. Показано, что $ScX_3 \cdot nNH_3$ действительно содержат координированные молекулы аммиака и строение $ScX_3 \cdot 5NH_3$, $ScX_3 \cdot 4NH_3$ можно представить следующими формулами: $[Sc(NH_3)_5X]X_2$, $[Sc(NH_3)_4X_2]X$. Идентифицированы частоты маятниковых, симметричных и вырожденных деформационных колебаний аммиака.

12. Вещества общего состава $ScX_3 \cdot 3NH_3 \cdot mH_2O$, $ScCl_3 \times 3NH_3 \cdot 3H_2O$ и $ScCl_3 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$ являются продуктами гидролиза и содержат аммиак в форме NH_4 ⁺; в присутствии влаги соединения Sc (III) не могут содержать координированных

молекул NH₃.

13. Показано, что механизм термического разложения $ScX_3 \cdot 5NH_3$ становится понятным, если его рассматривать с точки зрения транс-влияния координированных аддендов в

комплексе указанного состава.

14. В результате изучения взаимодействия галогенидов скандия с органическими аминами впервые получены вещества следующего состава: $ScX_3 \cdot 4NH(C_2H_5)_2$, $ScX_3 \cdot N(C_2H_5)_3$, $ScX_3 \cdot NH[(CH_3)_2CH]_2$, $ScX_3 \cdot 3$ en (X = CI, Br).

Основное содержание работы опубликовано в статьях:

- 1. И. В. Тананаев, В. П. Орловский. ЖНХ 7, 2022, 1962.
- 2. И. В. Тананаев, В. П. Орловский. ЖНХ 7, 2299, 1962. 3. И. В. Тананаев, В. П. Орловский. ЖНХ 8, вып. 5, 1963.
- 4. Ю. Я. Харитонов, В. П. Орловский, И. В. Тананаев.

ЖНХ 8, вып. 5, 1963.

БИБЛИСТЕКА Отделения Химически: - маук АН СССР saffered discounting to technic te

hall the days a first of the first of the contract of each before a ser-