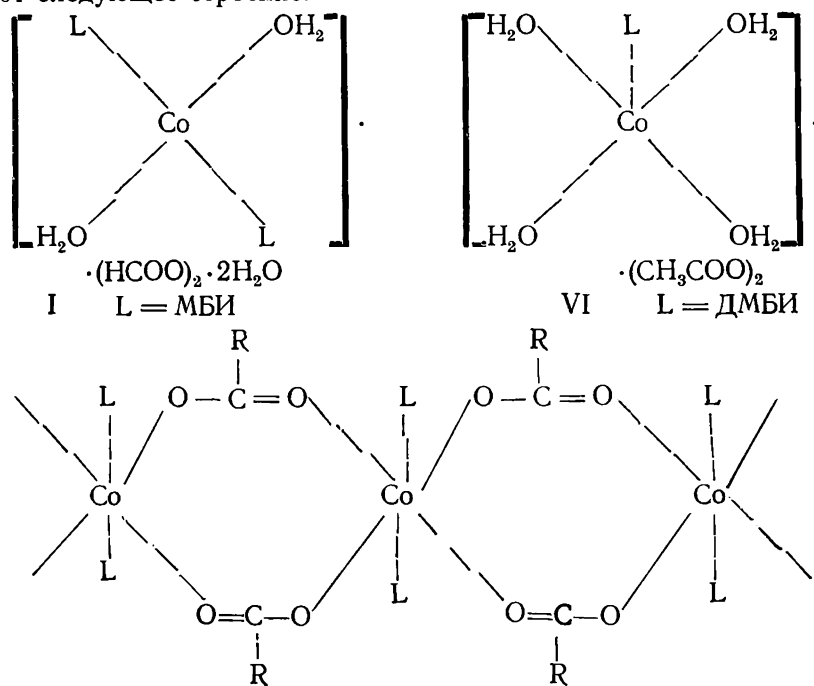


Исходя из аналитического состава координационных соединений, данных, полученных на основании изучения ИК- и электронных спектров, магнитных характеристик, можно заключить, что соединения имеют следующее строение:



L = МБИ, ДМБИ; R = CH₃ —, CH₃ — CH₂ —, CH₃ — CH₂ — CH₂ —.

1. Артеменко М. В., Слюсаренко К. Ф. Комплексные соединения Co (II) с 2-метилбензимидазолом.— Журн. неорганической химии, 1970, 15, № 11, с. 3103—3106.
2. Артеменко М. В., Слюсаренко К. Ф. Комплексные соединения Co (II) с 1, 2-диметилбензимидазолом.— Укр. хим. журн., 1971, 37, № 5, с. 418—421.
3. Вагнер Е., Милот В. Бензимидазол.— В кн.: Синтез органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— Т. 2, с. 85—87.
4. Назарова З. Н. Очерки по химии азолов.— Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1965.— 105 с.
5. Взаимодействие селенионата Co (II) с некоторыми производными бензимидазола / М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Д. И. Лапина и др.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 8, с. 790—794.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 411 с.
7. Шевченко Л. А. Инфракрасные спектры поглощения ацетатов металлов.— Укр. хим. журн., 1963, 39, № 2, с. 1247—1250.
8. Leher A. B. V. Inorganic electronic spectroscopy.— Amsterdam etc.: 1968.— 412 p.
9. Барвинок Г. М., Винтруфф В. Магнето-химическое исследование твердых хлорокомплексов марганца, железа, кобальта, никеля и меди.— Вестн. ЛГУ, 1966, 4, № 22, с. 111.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила
21 апреля 1982 г.

УДК 546.45+541.49+547.47

СОСТАВ САЛИЦИЛАТНЫХ И ТРИОКСИГЛУТАРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ БЕРИЛЛИЯ

В. К. Золотухин

На состав комплексов ионов металлов с анионами оксикислот влияет рН растворов, содержащих эти комплексы. С увеличением рН растворов ионы металлов могут образовывать гидроксокомплексные со-

единения с анионами оксикислот или комплексы с замещением ими водорода гидроксильных групп оксикислот.

По данным [1], при рН растворов 3,5 образуются комплексы $\text{BeC}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^+$, $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО})_2$, $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_6\text{ОНСОО})_3^-$ с $K_{\text{уст}} \beta_1 = (3,23 \pm 7,4) \cdot 10^2$, $\beta_2 = (2,5 \pm 0,6) \cdot 10^4$, $\beta_3 = (4,0 \pm 1,7) \cdot 10^6$. В работах [2—4] затрату до двух эквивалентов щелочи при рН-титровании бериллийсалицилатных и бериллийтриоксиглутаратных растворов мы объясняли образование гидроксо-салицилатных и гидроксо-триоксиглутаратных комплексов бериллия или соединений ионов бериллия с анионами $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОСОО}^{2-}$ и ионами $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. При рН 3,3—3,5 ионы бериллия образуют с анионами $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ комплекс $\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7$, $K_{\text{уст}}$ которого равна $1 \cdot 10^{3,05}$ [4].

В настоящей работе мы рассмотрели образование гидроксо-салицилатных и гидроксо-триоксиглутаратных комплексов соединений ионов бериллия на основе расчета соотношения равновесных концентраций салицилатного комплекса и триоксиглутаратного комплекса бериллия и его гидроксокомплекса.

Ионы бериллия образуют в растворах гидроксокомплексы BeOH^+ и $\text{Be}(\text{OH})_2$, равновесную концентрацию которых мы рассчитали в растворе сульфата бериллия при разных рН по уравнению

$$\frac{C_{\text{BeOH}^+}}{C_{\text{Be}(\text{OH})_2}} = \frac{K_{\text{уст BeOH}^+}}{K_{2\text{уст Be}(\text{OH})_2} \cdot C_{\text{OH}^-}};$$

$$K_{\text{уст BeOH}^+} = 3 \cdot 10^7 \text{ [5]; } K_{2\text{уст}} = \frac{C_{\text{Be}(\text{OH})_2}}{C_{\text{BeOH}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}} = 6,7 \cdot 10^{10} \text{ [5];}$$

$$K_{\text{уст. сум}} = \frac{C_{\text{Be}(\text{OH})_2}}{C_{\text{Be}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-}^2} = 2 \cdot 10^{18}.$$

Отношение $C_{\text{BeOH}^+} : C_{\text{Be}(\text{OH})_2}$ при рН 4 равно $1,5 \cdot 10^{-1}$, при рН 5 — $1,5 \cdot 10^{-2}$, при рН 7 — $1,5 \cdot 10^{-4}$, то есть концентрация $\text{Be}(\text{OH})_2$ составляет при рН 4 — 87 %, при рН 5 — 98,5 %, при рН 7 — 99,98 %. Исходя из полученных результатов, мы рассчитали равновесные концентрации $\text{BeC}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^+$ и $\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7$ и гидроксокомплекса $\text{Be}(\text{OH})_2$ по уравнению

$$\frac{C_{\text{BeC}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^+(\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7)}}{C_{\text{Be}(\text{OH})_2}} = \frac{K_{\text{уст BeC}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^+(\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7)} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^-(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7^{2-})}}{K_{\text{уст Be}(\text{OH})_2} \cdot C_{\text{OH}^-}^2}.$$

Концентрация $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^-$ равна $2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, а $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. Расчеты показали, что равновесная концентрация $\text{Be}(\text{OH})_2$ в растворе бериллийсалицилатного комплекса при рН 5 равна 24,0 %, при рН 6 — 99,0 %, при рН 7 — 99,97 %, а в растворе триоксиглутаратного комплекса бериллия при рН 5 — 64,0 %, при рН 6 — 99,0 %, при рН 7 — 99,98 %, то есть в этих растворах в интервале рН 6—7 бериллий существует практически полностью в виде гидроксокомплекса $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Нами были рассчитаны также равновесные концентрации $\text{BeC}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^+$ и $\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7$ гидроксокомплекса BeOH^+ . Концентрация BeOH^+ в растворе салицилатного комплекса при рН 5 равна 0,5 % при рН 6 — 4,4 %, при рН 7 — 32,0 %, а в растворе триоксиглутаратного комплекса при рН 5 — 2,6 %, при рН 6 — 23,0 %, при рН 7 — 73,0 %.

Из приведенных результатов видно, что при повышении рН растворов салицилатного и триоксиглутаратного комплексов бериллия от рН 5 до рН 7 относительное содержание гидроксокомплекса BeOH^+ повышается, но не становится полным, как это наблюдается у $\text{Be}(\text{OH})_2$, поскольку BeOH^+ в этом интервале рН превращается в гидроксокомплекс $\text{Be}(\text{OH})_2$ и равновесие в растворах $\text{BeC}_6\text{H}_4\text{ОНСОО}^+(\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7) \rightarrow$

$\rightarrow \text{BeOH}^+ \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2$ сдвигается в сторону $\text{Be}(\text{OH})_2$ практически полностью.

Гидрохсокомплекс BeOH^+ может образовать комплекс $\text{Be}(\text{OH})\text{Sal}$ и комплекс $[\text{Be}(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7]$, но устойчивость их будет меньше таковой комплексов $\text{BeC}_6\text{H}_4\text{ONCOO}^+$ и $\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7$, так как энергетические характеристики комплексов двухзарядных и однозарядных центральных ионов с одним однозарядным и одним двухзарядным анионом относятся как 2:1, а показатели $K_{\text{уст}}$ комплексов пропорциональны их энергетическим характеристикам [6].

Показатели $K_{\text{уст}}$ гидроксоалицилатного и гидроксотриоксиглутаратного комплексов бериллия приближенно равны 1,26 и 1,53. Эти комплексы, как показывают расчеты по уравнению

$$\frac{C_{\text{BeONC}_6\text{H}_4\text{ONCOO}(\text{BeONC}_5\text{H}_6\text{O}_7)}}{C_{\text{BeOH}_2}} = \frac{K_{\text{устBeONC}_6\text{H}_4\text{ONCOO}(\text{BeONC}_5\text{H}_6\text{O}_7)} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO}^-(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7)}}{K_{2\text{устBeOH}_2} \cdot C_{\text{OH}^-}},$$

практически полностью превращаются в дигидрохсокомплекс бериллия при pH 5—6 (гидроксоалицилатный при pH 5 — на 84,6 %, при pH 6 — на 98,3 %, при pH 7 — на 99,8 %, гидроксотриоксиглутаратный комплекс при pH 5 — на 99,9 %, при pH 6 — на 99,99 %, то есть эти комплексы в интервале pH 6—7 полностью переходят в комплекс $\text{Be}(\text{OH})_2$).

Поскольку дигидрохсокомплекс бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ труднорастворим [5], его образование при определенном pH и достаточной концентрации ионов бериллия в алицилатном и триоксиглутаратном растворах, очевидно, может сопровождаться выделением осадка. Из 1 M раствора соли бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ начинает осаждаться при pH 5,2, а из 0,01 M — при pH 6,2 [7].

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в слабкокислой и нейтральной средах образования комплексных соединений бериллия с ионами $\text{C}_6\text{H}_4\text{OSCOO}^{2-}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_6^{3-}$ не происходит.

1. Колосова И. Ф., Белявская Т. А. Комплексообразование бериллия с некоторыми α -оксикислотами.— Журн. теорет. химии, 1965, 10, № 4, с. 764—771.
2. Золотухин В. К. Про алицилатні сполуки берилію.— Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім., 1964, № 1, с. 82—86.
3. Золотухин В. К., Пасічник О. М. Про реакції сульфатів берилію і кадмію з натровими солями деяких органічних оксикислот і пірокатехіндисульфокислоти.— Там же, с. 66—70.
4. Золотухин В. К. Триоксиглутаратные комплексные соединения бериллия.— Укр. хим. журн., 1964, 30, № 5, с. 443—448.
5. Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия.— М.: Наука, 1966.—221 с.
6. Бабко А. К. Физико-химический анализ в растворах.— Киев: Изд-во АН УССР, 1962.—325 с.
7. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник химии.— Там же.— 659 с.

Львовский
государственный университет

Поступила
3 мая 1982 г.

УДК 539.26:621.793:669.29:621.922

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛМАЗЕ

В. Г. Чуприна, В. П. Уманский, И. А. Лавриненко

Металлизация алмазов в смесях с окисленными порошками тугоплавких карбидообразующих металлов была изучена в работах [1, 2]. Металлизированные таким образом алмазные порошки нашли широкое