

чительно меньше, чем в хлорнокислых, из-за связывания титана в комплексы $TiOSO_4$ и $TiO(SO_4)_2^{2-}$, то становится очевидным, что сульфат-ионы способствуют координации анионов HR^- в комплексе $TiOSO_4(HR)_2^{2-}$. По-видимому, она обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием $HR^- \dots SO_4^{2-}$, обнаруженным ранее [6].

Преимущества предлагаемого метода исследования состава разнолигандных комплексов видны при рассмотрении данных, отображенных на рис. 2 и 4. Сопоставление экспериментально полученных кривых состав — свойство с расчетными позволяет обнаружить сразу целый ряд различных разнолигандных комплексов. Этот метод представляется ценным для изучения состава комплексов, содержащих не только два, но также три и более различных лигандов. Учитывая, что ион металла применяется только в индикаторных количествах, его использование исключает образование гидроксидов металлов, наблюдаемое при изучении некоторых РЛК обычным методом изомолярных серий.

1. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ: Общие сведения и литература.— М.: Химия, 1968, с. 333—339.
2. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах.— М.; Л.: Химия, 1964.— 380 с.
3. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах.— М.: Мир, 1965.— 564 с.
4. Лебедев И. А. Об определении состава комплексных ионов методом сдвига равновесия.— Журн. неорганической химии, 1974, 19, № 5, с. 1175—1179.
5. Белеванцев В. И., Пещевский Б. И. Исследование сложных равновесий в растворе.— Новосибирск: Наука, 1978.— 254 с.
6. Лукачина В. В. Изучение лиганд-лигандного взаимодействия в оксалатно-пирокатехинатно-сульфатном комплексе титана (IV) методом ПМР.— Координационная химия, 1978, 4, № 11, с. 1670—1672.
7. Пилипенко А. Т., Лукачина В. В. Изучение оксалатно-пирокатехинатных комплексов титана в растворе.— Журн. аналитической химии, 1970, 25, № 11, с. 2125—2131.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
26 июля 1982 г.

УДК 541.49+546.65+547.442

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. И. Сало, В. В. Дудко, Н. А. Костромина

β -Дикетонатные комплексы РЗЭ обладают ценными свойствами. Это вызвало интенсивное развитие препаративной химии данных соединений [1—3]. Однако протекающие в растворах процессы комплексообразования, с которыми связано формирование качественного многообразия комплексов, исследованы недостаточно. Комплексообразование в водных и водно-органических растворах изучалось в основном рН-потенциометрическим методом, который позволил рассчитать константы устойчивости в предположении образования комплексов состава $Ln(\beta\text{-diket})_{n^{3-n}}$ для $n=1-3$ [4, 5].

Исследование электронных спектров высокого разрешения комплексов β -дикетонатов с неодимом и европием дало основание предположить наличие изомерных форм комплексов эквимолярного состава, которые в области перехода $^4I_{9/2} \rightarrow P_{1/2}$ для неодима и $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ для европия дают две полосы в спектре [6]. Высказывалось также предположение, что одна из полос (длинноволновая) в спектре неодима относится к электронному переходу с подуровня расщепления с большей энергией [7]. Учитывая аддитивность смещения при присоединении одного и двух лигандов [8], на основании удвоения сдвига второй полосы можно было предположить, что эта полоса относится к комплексу с двумя лигандами или димерному комплексу.

Для установления состава двух форм комплексов, которые обнаруживаются при соотношении 1:1, и выявления всех комплексов, образующихся в системах неодим — ацетилацетон (НАА), мы провели систематическое исследование спектров в широких пределах концентраций всех компонентов и рН раствора. Спектры поглощения ацетилацетонатных растворов неодима записывали на спектрографе ДФС-8-2 (линейная дисперсия 3 Å/мм) в области 430 нм (переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$) с последующей их перезаписью на микрофотометре МФ-4. Точность определения положений максимумов спектральных полос ± 1 Å.

В спектрографическом методе [9] для определения концентраций комплексов, которые дают в спектрах индивидуальные полосы, используется интенсивность этих полос ΔS (разность почернения полосы и фона), пропорциональная оптической плотности:

$$\Delta S = \gamma A, \quad (1)$$

где γ — коэффициент контрастности фотопластины. Правильнее для определения концентрации использовать силу осциллятора (площадь полосы). Замена P на A не вносит существенной ошибки, если ширина полос акваиона и комплексов примерно одинакова.

В спектрах системы неодим — ацетилацетон ширины полос акваиона и комплексов существенно различаются: наблюдается уширение полос при комплексообразовании. В связи с этим спектры с перекрывающимися полосами раскладывали на гауссовские составляющие,* и для определения относительных концентраций каждой формы использовали площадь полосы:

$$P_i = \Delta S_i \delta_{i/2}, \quad (2)$$

где $\delta_{i/2}$ — ширина полосы на половине высоты.

Сумма $\sum P_i$ пропорциональна общей концентрации NdCl_3 , что позволяет рассчитать равновесные концентрации всех форм металла в растворе по уравнению

$$C_i = \frac{C_{\text{Nd}^{3+}} \cdot P_i}{\sum P_i}, \quad (3)$$

где i — спектральная полоса, относящаяся к определенной форме металла в растворе. По уравнению

$$[\text{AA}^-] = \frac{C_{\text{НАА}} - \sum n [\text{Nd}(\text{AA})_n^{3-n}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_d}}, \quad (4)$$

где K_d — константа диссоциации ацетилацетона, рассчитывали равновесную концентрацию лиганда.

Раствор соли неодима готовили растворением его гидратированного хлорида («х. ч.») в воде, исходную концентрацию определяли трилонометрически. Раствор ацетилацетона заданной концентрации приготавливали по точной навеске свежеперегнанного препарата. Для исследования готовили серии растворов, содержащих соль металла и ацетилацетон на фоне 1 моль/л KCl или без фонового электролита, рН растворов изменяли добавлением известного количества титрованного раствора щелочи.

Для исследования готовили три серии растворов. $C_{\text{Nd}^{3+}} = \text{const}$ (0,02 и 0,1 моль/л), $C_{\text{НАА}} = \text{const}$ (0,02; 0,1; 0,6 моль/л), рН изменяется от 3,2 до 6,6 (соотношения $C_{\text{Nd}^{3+}} : C_{\text{НАА}}$ равны 1:1 для двух концентраций неодима и 1:30 для $C_{\text{Nd}^{3+}} = 0,02$ моль/л); $C_{\text{Nd}^{3+}} = \text{const}$ (0,02 моль/л),

* Разложение проводили графическим методом в предположении, что контур краевой полосы не искажается наложением других полос с применением формулы для гауссовской кривой [10].

$pH = \text{const}$ (6,05), C_{HAA} изменяется в интервале 0,01—0,12 моль/л; $C_{\text{HAA}} = \text{const}$ (0,4 моль/л), $pH = \text{const}$ (4, 7). $C_{\text{Nd}^{3+}}$ изменяется от 0,02 до 0,15 моль/л.

Спектры системы $\text{NdCl}_3\text{—HAA—H}_2\text{O}$ в зависимости от pH раствора и концентрации NdCl_3 представлены на рис. 1, 2. Во всех спектрах наблюдается полоса акваиона неодама (427,3 нм [6, 7]) и две полосы комплексов 428,0 и 428,9 нм. При наличии в растворе достаточно боль-

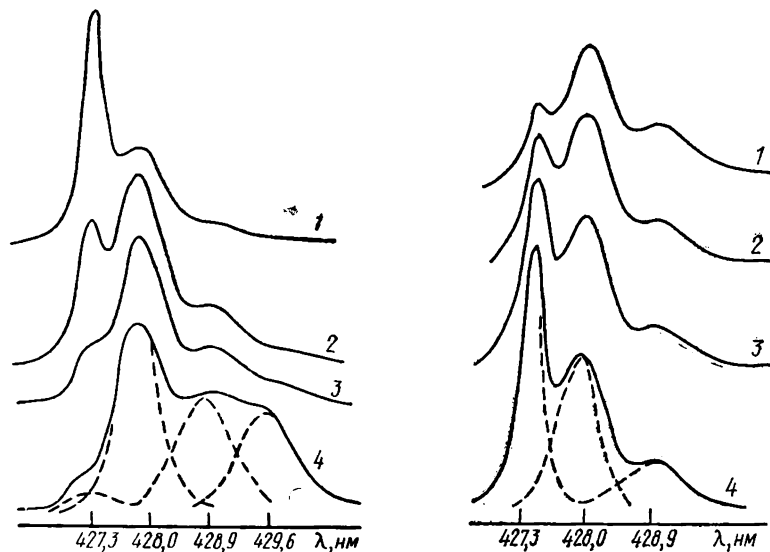


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов неодама ($C_{\text{NdCl}_3} = 0,02$ моль/л) в присутствии избыточного количества ацетилацетона ($C_{\text{HAA}} = 0,6$ моль/л) в зависимости от pH : 1 — 4,12; 2 — 4,41; 3 — 4,69; 4 — 5,11.

Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов неодама в присутствии ацетилацетона ($C_{\text{HAA}} = 0,4$ моль/л) при pH 4,76 в зависимости от концентрации хлорида неодама, моль/л: 1 — 0,02; 2 — 0,05; 3 — 0,10; 4 — 0,15.

шого избытка ацетилацетона ($C_{\text{HAA}} > 0,06$ моль/л) в спектрах появляется еще одна полоса — 429,6 нм. Относительная интенсивность полосы акваиона уменьшается, а полос комплексов увеличивается при повышении pH раствора и концентрации лиганда.

Для определения состава комплексов, которым соответствуют полосы 428,0; 428,9 и 429,6 нм, в сериях 1 и 2 строили зависимости $\lg \frac{C_2}{C_1}$,

Таблица 1

Константы устойчивости ацетилацетонатов неодама, рассчитанные по площадям полос погло.

Серия раствора	C_{NdCl_3}	C_{HAA}	Область pH	$\mu =$	
				$\lg \beta_1$	$\lg \beta_1''$
моль/л					
1	0,02	0,02	4,93—6,56	$4,41 \pm 0,05$	$4,21 \pm 0,05$
2	0,02	0,04	4,97—6,66	$4,41 \pm 0,05$	$4,21 \pm 0,05$
3	0,10	0,10	5,08—6,26	$4,36 \pm 0,05$	$4,18 \pm 0,05$
4	0,02	0,60	4,13—5,08	$4,37 \pm 0,05$	$4,18 \pm 0,05$
5	0,02	0,60	4,95—5,25	$4,39 \pm 0,05$	$4,19 \pm 0,05$
6**	0,02—0,15	0,40	4,77	—	—
7***	0,02	1,32	3,26—4,85	$4,89 \pm 0,05$	$4,61 \pm 0,05$
8***	0,02	0,6	3,75—5,22	$4,83 \pm 0,05$	$4,64 \pm 0,05$
9***	0,02	0,01—0,12	6,05	$4,86 \pm 0,05$	$4,64 \pm 0,05$

* Пересчет по уравнению Девис [11]; ** $\mu = 0,08\text{—}0,72$; *** $\mu \sim 0,1$

$\lg \frac{C_3}{C_1}$, $\lg \frac{C_4}{C_1}$ от логарифма концентрации лиганда, индексы 1, 2, 3, 4 относятся к акванону и комплексам, дающим в спектре полосы 428,0; 428,9 и 429,6 нм соответственно.

При построении таких зависимостей исходили из формулы для константы устойчивости комплекса в логарифмической форме:

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Nd}(\text{AA})_n^{3-n}]}{[\text{Nd}^{3+}]} - n \lg [\text{AA}^-]. \quad (5)$$

Наличие линейной зависимости указывает на образование одного комплекса, тангенс угла наклона прямой дает значение n . Полученные зависимости приведены на рис. 3, из которого следует, что полосы 428,0 и 428,9 нм относятся к комплексам состава 1:1 ($\text{tg } \alpha=1$), полоса 429,6 нм — к комплексам состава 1:2 ($\text{tg } \alpha=2$). Совпадение данных в сериях 1 и 2 подтверждает правильность выбранной формы лиганда: если бы было частичное образование комплекса с формой НАА или с АА⁻- и ОН⁻-группой, то на кривых зависимости $\lg \frac{C_n}{C_{n-1}}$ от $\lg [C_L]$ наблюдалось бы изменение угла наклона. Чтобы выяснить, происходит ли полимеризация ацетилацетонатных комплексов в водном растворе, строили кривые зависимостей $\lg \frac{C_2}{C_1[\text{AA}^-]}$ и $\lg \frac{C_3}{C_1[\text{AA}^-]}$ от $\lg [\text{Nd}^{3+}]$ (рис. 4). Эти величины постоянны и не зависят от концентрации неодима, следовательно, полимерные формы не образуются.

Таким образом, в системе NdCl_3 — ацетилацетон установлено образование двух форм комплексов эквимолярного состава и одного комплекса с двумя лигандами. Образование трискомплекса не установлено. При повышении концентрации лиганда или рН (при наличии избытка лиганда) из раствора выпадает осадок, который был нами выделен, высушен в эксикаторе над хлористым кальцием и проанализирован. По данным химического анализа определения металла, выполенного трилометрическим методом ($\text{Nd}^{3+}=30,61\%$), осадок представляет собой трисацетилацетонатный комплекс неодима, причем в состав молекулы комплекса входят три молекулы воды (рассчитано для $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — 29,1%). Такой комплекс настолько плохо растворим в воде, что в условиях эксперимента не удается получить спектр поглощения его раствора. Не наблюдаются полосы и в спектре поглощения фильтрата, полученного после отделения осадка. В спектре поглощения метанольного раствора, в котором ацетилацетонатный комплекс неодима хорошо растворим, содержится одна полоса с мак-

ия ($t=20^\circ$)

		$\mu=0^*$			
$\lg \beta_1^{\Sigma}$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_1'$	$\lg \beta_1''$	$\lg \beta^{\Sigma}$	$\lg \beta_2$
61±0,05	—	5,36±0,05	5,16±0,05	5,56±0,05	—
61±0,05	7,97±0,03	5,36±0,05	5,16±0,05	5,56±0,05	9,87±0,03
57±0,05	—	5,31±0,05	5,13±0,05	5,52±0,05	—
59±0,05	7,99±0,08	5,32±0,05	5,19±0,05	5,54±0,05	9,89±0,08
60±0,05	8,00±0,08	5,34±0,05	5,14±0,05	5,55±0,05	9,90±0,08
—	—	5,44±0,05	5,25±0,05	5,66±0,05	—
07±0,05	8,74±0,08	5,49±0,05	5,21±0,05	5,67±0,05	9,84±0,08
05±0,05	8,76±0,08	5,43±0,05	5,24±0,05	5,65±0,05	9,86±0,08
06±0,05	8,71±0,08	5,46±0,05	5,24±0,05	5,66±0,05	9,81±0,08

симумом поглощения 430,2 нм. Близким к этой величине является и максимум отражения твердого комплекса 430,4 нм.

С учетом сделанных отнесений полос в спектрах поглощения к определенным формам ацетилацетонатных комплексов неодима были рассчитаны константы устойчивости комплексов $Nd(AA)_2^{2+}$ и $Nd(AA)_3^{+}$ (табл. 1). Расчеты проводили на специализированном управляющем вычислительном устройстве «Электроника ДЗ-28» по составленной нами программе. В пределах каждой серии были определены сред-

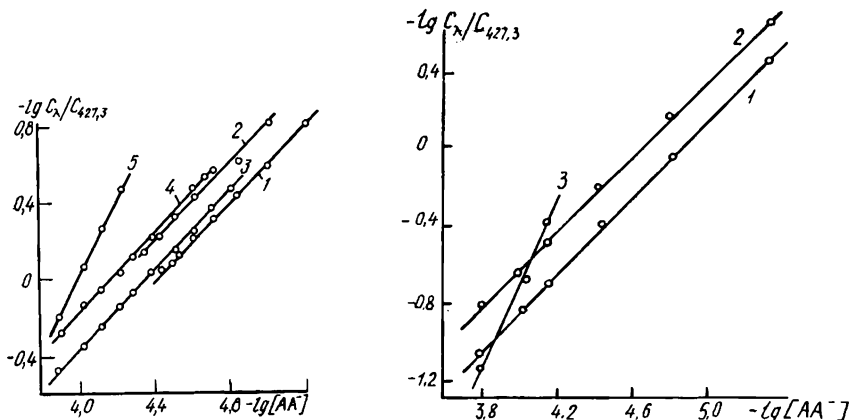


Рис. 3. Зависимости $\lg \frac{C_2}{C_1}$ (1, 3), $\lg \frac{C_3}{C_1}$ (2, 4), $\lg \frac{C_4}{C_1}$ (5) от $\lg[AA^-]$ для системы $NdCl_3-NAA-H_2O$ при $C_{NdCl_3}=0,02$ и $C_{NAA}=0,02$ моль/л (1, 2), $C_{NAA}=0,6$ моль/л (3—5).

Рис. 4. Зависимости $\lg \frac{C_2}{C_1}$ (1), $\lg \frac{C_3}{C_1}$ (2), $\lg \frac{C_4}{C_1}$ (3) от $\lg[AA^-]$ для системы $NdCl_3-NAA-H_2O$ с постоянной концентрацией хлорида неодима ($C_{NdCl_3}=0,02$ моль/л) и переменной ацетилацетона ($C_{NAA}=0,01-0,12$ моль/л).

неарифметические значения логарифмов констант и их вероятное квадратичное отклонение. Причем для комплексов эквимолярного состава рассчитаны две константы в предположении существования их в двух изомерных формах. Для процесса образования этих комплексов можно определить общую константу устойчивости по формуле

$$\beta_1^2 = \beta_1' + \beta_1'' \quad (6)$$

При сравнении констант устойчивости, пересчитанных на нулевую ионную силу, видно их полное совпадение с приведенными в работе [4]. При расчете с использованием интенсивности полос константа закономерно уменьшается с увеличением pH или концентрации лиганда, поэтому ее значение в различных сериях не совпадает (табл. 2). Совпадение констант устойчивости, рассчитанных для систем с различной концентрацией металла, еще раз подтверждает отсутствие процессов полимеризации в растворе.

Таблица 2

Константы устойчивости ацетилацетонатов неодима, рассчитанные по интенсивностям полос поглощения ($C_{Nd^{3+}}=0,02$, $C_{NAA}=0,02$ моль/л; $t=20^\circ$; $\mu \sim 0,1$)

pH	$\lg \beta_1'$	$\lg \beta_1''$	$\lg \beta_1^\Sigma$	pH	$\lg \beta_1'$	$\lg \beta_1''$	$\lg \beta_1^\Sigma$
5,31	5,15	4,89	5,37	6,12	4,68	4,40	4,87
5,48	5,02	4,65	5,17	6,30	4,70	4,40	4,87
5,67	4,82	4,53	5,00	6,46	4,47	4,16	4,65
5,89	4,79	4,46	4,96	6,67	4,34	4,11	4,54
6,01	4,74	4,31	4,90	6,88	4,15	3,88	4,34

Таким образом, можно считать доказанной возможность применения спектрографического метода для количественной оценки комплексобразования неодима с β -дикетонами в водном растворе при использовании для определения концентрации площади полосы. Использование спектрального поглощения на $f-f$ -переходе ионов лантаноидов позволило впервые рассчитать константы устойчивости изомерных комплексов.

1. Richardson M. F., Wagner W. F., Sands D. E. Anhydrous and hydrated rare earth acetylacetonates and their infrared spectra.— *Inorg. Chem.*, 1968, 7, N 12, p. 2495—2500.
2. Lyle S. I., Wilts A. D. A crystal examination of some methods for the preparation of this and tetrakis diketonates of europium (III).— *Inorg. Chim. Acta*, 1971, 5, N 3, p. 481—484.
3. Мартыненко Л. И., Муравьева И. А., Халмурзаев Н. К. Ацетилацетонаты редкоземельных элементов.— В кн.: Структура, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 35—58.
4. Grenthe L., Fernelius W. C. Stability relationships among the rare earth acetylacetonates.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, N 24, p. 6258—6260.
5. Жолдаков А. А., Давиденко Н. К. Устойчивость комплексных соединений РЗЭ с ацетилацетоном, дибензонилметаном и салициловым альдегидом.— *Журн. неорган. химии*, 1968, 13, № 12, с. 3223—3226.
6. Давиденко Н. К., Горюшко А. Г., Яцимирский К. Б. Спектры и строение β -дикетонатов празодима, неодима, европия и эрбия в водно-метанольных растворах.— В кн.: Структура, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 58—75.
7. Романенко Э. Д., Костромина Н. А. Влияние растворителя на константы устойчивости комплексов неодима и эрбия с некоторыми органическими соединениями.— *Журн. неорган. химии*, 1968, 13, № 7, с. 1840—1847.
8. Костромина Н. А. Определение депротонности, проявляемой комплексонами в некоторых комплексах неодима, по их спектрам поглощения.— *Укр. хим. журн.*, 1969, 35, № 2, с. 1243—1248.
9. Спектрографический метод определения констант устойчивости РЗЭ / Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, Э. Д. Романенко, К. Б. Яцимирский.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1966, 2, № 5, с. 673—678.
10. Бронштейн И. Н., Семендяева К. А. Справочник по математике.— М.: Гостехиздат, 1956, с. 92.
11. Money R. W., Davies C. W. The solubility of barium oxalate in aqueous salt solution.— *J. Chem. Soc.*, 1938, pt II, p. 2098—2100.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
25 мая 1982 г.

УДК 546.46*161

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА КАЧЕСТВО ФТОРИДА МАГНИЯ

В. И. Шаповал, И. Н. Дидаш, А. С. Середенко, В. Г. Луценко

Фторид магния применяют в производстве оптических материалов для инфракрасной техники [1]. Характеристики этих материалов в значительной мере определяются чистотой фторида магния. Он должен содержать возможно меньше кислород- и углеродсодержащих примесей. Количество Fe, Ca, Si и хлоридов, не должно превышать 10^{-3} % [2, 3].

Методы получения фторида магния можно разделить на четыре группы. 1. Гомогенные реакции в растворах, в которых фторид магния образуется при взаимодействии водных растворов, содержащих фторид-ион (HF , NH_4F , NaF , KF), с раствором соли магния (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4) [2, 3]. 2. Гетерогенные реакции, в которых участвуют твердая и жидкая фазы: образование фторида магния происходит при взаимодействии водного раствора, содержащего фторид-ион