

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

(NH_4HF_2 , NH_4F , HF), с водной суспензией нерастворимого в воде соединения магния (MgO , $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $x\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2, 3]. 3. Гетерогенные реакции, в которых участвуют только твердые фазы (твердофазные реакции): фторид магния образуется при спекании соединений магния (MgSO_4 , MgO , MgCO_3 и т. д.) с фторидами или гидрофторидами (NH_4F , NH_4HF_2 , KF , NaF и т. д.) [2, 3]. 4. Взаимодействие фторорганических соединений с твердыми соединениями магния [2].

Фториды магния, полученные методом гомогенных реакций в растворах, представляют собой плохо отстаивающиеся и труднофильтруемые мелкодисперсные или гелеобразные осадки. На поверхности последних сорбируются примеси, которые трудно, а зачастую и практически невозможно удалить (например, хлорид-ион). При отмывке таких осадков неизбежны потери. Твердофазные методы получения MgF_2 требуют, как правило, применения высоких температур, что ухудшает структуру MgF_2 . К тому же результаты зависят от равномерности смешения и дисперсности исходных компонентов, вследствие чего результаты неустойчивы. Четвертый метод получения фторида магния вряд ли найдет практическое применение ввиду сложности работы со фторорганическими реагентами. Наиболее приемлемым, по нашему мнению, является метод гетерогенных реакций, в которых участвуют твердая и жидкая фазы. Метод простой и к тому же исключает необходимость отмывки MgF_2 , поскольку продуктами реакции являются MgF_2 и H_2O ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Однако структура осадков фторида магния зависит от условий синтеза.

В настоящей работе изучены условия получения фторида магния из фтористоводородной кислоты и карбоната магния. Применяли фтористоводородную кислоту квалификации «х.ч.» и $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч. д. а.». Полученный фторид магния исследовали методами химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов. Определяли содержание основного вещества и примесей (С, Fe, Cl, Si).

Для определения основного вещества (по магнию) к анализируемому фториду прибавляли смесь борной и соляной кислот и упаривали раствор для удаления фтора. Остаток разбавляли водой и титровали трилоном Б по эриохром черному Т [4]. Примеси железа и кремния определяли методом спектрального анализа на спектрографе ИСП-30. Относительная ошибка не превышала 20 %. Для определения содержания примесей углерода анализируемые образцы прокалывали в токе кислорода, а затем образовавшийся диоксид углерода находили методом потенциметрического титрования. Содержание Cl^- -иона устанавливали гравиметрически в виде AgCl , а также методом потенциметрического титрования.

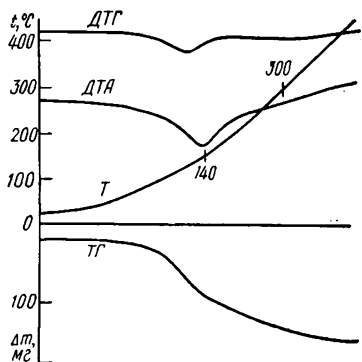
Дифрактограммы записывали на дифрактометре ДРОН-1 в $\text{FeK}\alpha$ -излучении, дериватограммы — на дериватографе фирмы «МОН». ИК-спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20.

Для проведения синтеза во фторопластовый реактор с раствором заданной концентрации фтористоводородной кислоты при постоянном перемешивании с определенной скоростью подавали суспензию углекислого магния в воде. После окончания подачи суспензии содержимое реактора продолжали перемешивать до окончания реакции. Полученный осадок отстаивали и отфильтровывали, а затем сушили и прокалывали.

Для изучения влияния параметров синтеза (концентрации HF , кислотности маточного раствора, температуры сушки и термообработки) на качество MgF_2 , использовали растворы фтористоводородной кислоты концентрации 4,5—45 %. При высоких концентрациях кислоты (более 20 %) получают гелеобразные труднофильтруемые осадки, при низких (4,5—20 %) — мелкодисперсные легкофильтруемые осадки. На структуру осадков влияет также кислотность среды маточного раствора: при pH 1 образуются гелеобразные труднообрабатываемые

осадки, при рН 6 время реакции существенно удлиняется и возможно загрязнение фторида магния непрореагировавшим карбонатом.

Полученные осадки фторида магния содержат большое количество воды, на что указывают интенсивные широкие полосы поглощения при 1680 и 3400 см⁻¹. На дериватограммах синтезированных продуктов отмечены два эндоэффекта, обусловленные стадийным выделением воды (рисунок). Результаты химического анализа фторидов, полученных при различной температуре сушки, приведены в табл. 1. Содержание основного вещества (фтористого магния) существенно увеличивается, если продукты синтеза сушить при 100—120°, что связано с потерей воды. С повышением температуры сушки уменьшается содержание примесей углерода, значительно ускоряется и упрощается технологический цикл. Однако содержание основного вещества в высушенном фториде



Дериватограмма синтезированного фторида магния ($m=0,8648$ г).

магния невысокое (87—91 %), что обусловлено его неполным обвоживанием (см. рисунок). Следовательно, для увеличения содержания основного вещества необходимо проводить термообработку фторидов при температурах выше 300°. Это также будет способствовать уменьшению содержания органических примесей.

После термообработки фториды магния исследовали методами химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов. По данным рентгенофазового анализа, фториды, независимо от температуры термообработки (300—650°), содержат только фазу MgF₂ ($a=4,619$, $c=3,049$ Å). Содержание воды и фтористого водорода не превышает 0,1 %, а каждая из примесей (Fe, Si, Cl, C) находится в пределах 10⁻³ (табл. 2). На ИК-спектрах поглощения горячепрессованных спеченных образцов MgF₂ есть узкие полосы поглощения ОН⁻-иона (3630 см⁻¹) и HF₂⁻-иона (1510 и 2040 см⁻¹) [5]. Интегральное пропускание в области 2—5 мкм достигает 80—90 %.

Таким образом, полученные фториды магния содержат 99,7—99,9% основного вещества. Содержание каждой из примесей (C, Cl, Fe, Si) находится в пределах 10⁻³ %. Пропускание в области 2—5 мкм не ниже 80 %. Предложенный метод отличается экономичностью, простотой технологии и позволяет получать чистые продукты, обладающие высокой прозрачностью в ИК-области, которые могут быть полезными в производстве оптической керамики.

Таблица 1

Зависимость содержания основного вещества и органических примесей от температуры сушки MgF₂

рН среды	T, °C	Содержание, %	
		основного вещества	примесей углерода
3	20	74,2	1,7·10 ⁻²
3	100	87,9	5,9·10 ⁻³
2	20	66,1	4,0·10 ⁻²
2	100	87,8	5,1·10 ⁻³
1	20	71,3	4,05·10 ⁻²
1	100	87,5	8,5·10 ⁻³

Таблица 2

Зависимость содержания основного вещества и органических примесей от температуры термообработки MgF₂

T, °C	Содержание, %	
	основного вещества	примесей углерода, 10 ⁻³
100	87,9—91,6	8,5—4,4
300	97,7	4,2
450	98,0	4,2
650	99,1—99,9	2,3

1. *Оптические материалы для инфракрасной техники* / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров.— М.: Наука, 1973.— 335 с.
2. *Синицын Б. В., Уварова Т. В.* Фториды щелочноземельных металлов.— М.: ОНТИ, 1973.— 50 с.
3. *Икрами Д. Д., Ольховская Л. А., Лугинина А. А.* Синтез MgF_2 для оптической керамики.— Неорган. материалы, 1977, 13, № 7, с. 1238—1241.
4. *Тихонов В. Н.* Аналитическая химия магния.— М.: Наука, 1973.— 254 с.
5. *Nyquist R. A., Kagel R. D.* Infrared spectra of inorganic compounds.— New York; London: Academic Press, 1971.— 254 p.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
6 сентября 1982 г.

УДК 541.183.5:546.824+546.633

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ СКАНДИЯ С ГИДРОКСИДОМ ТИТАНА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А. В. Загороднюк, Л. В. Садковская, Р. Л. Магунов, А. П. Жирнова

Материалы на основе титанатов редкоземельных элементов используются в радиоэлектронике, оптической промышленности, керамике. Наиболее рациональным способом их получения является метод совместного осаждения гидроксидов РЗЭ и титана из растворов [1]. В связи с этим необходимо исследовать степень их химического взаимодействия в процессе соосаждения и механизм образования твердых фаз. Скорость химического взаимодействия РЗЭ и титана в момент осаждения зависит от природы и состава образующегося осадка; количество прореагировавшего продукта колеблется в пределах 15—45% [2]. В работе [3] был изучен процесс совместного осаждения ионов скандия с гидроксидом титана из сернокислых растворов с их последующим кипячением в интервале рН 2,2—4, синтезирован аморфный титанат скандия.

Для исследования взаимодействия гидроксидов скандия и титана при осаждении из солянокислых растворов нами использован метод остаточных концентраций. Сущность его заключалась в том, что из растворов четыреххлористого титана, содержащего 1,5 г/л Ti^{4+} , осаждали гидроксид титана раствором аммиака при рН 2,5 в присутствии буферного раствора. Затем при перемешивании приливали раствор хлорида скандия и аммиаком доводили рН раствора до заданного значения. Концентрация Sc^{3+} в растворе составляла 1,41, 2,82 и 5,64 г/л соответственно. После осаждения пульпу перемешивали в течение часа и выдерживали 18—20 ч до установления равновесия. Осадок отфильтровывали, определяли содержание скандия и титана в фильтрате. Скандий определяли трилометрически, титан — весовым методом, рН раствора контролировали на приборе рН-121. Степень осаждения Sc^{3+} рассчитывали по разности между его исходной и конечной концентрацией в растворе.

Влияние концентрации скандия и рН раствора на степень осаждения Sc^{3+} на гидроксиде титана показано на рис. 1. Установлено, что с увеличением этих факторов количество осажденного скандия возрастает. Известно распределение форм $Sc(OH)_x^{(3-x)+}$ в зависимости от рН раствора [4]. Согласно литературным данным и характеру кривых, приведенных на рис. 1, можно сделать вывод, что в пределах рН 2—4,3 скандий сорбируется из растворов на гидроксиде титана в виде $Sc(OH)_2^{2+}$ или $Sc(OH)_2^+$, при более высокой величине рН осаждается гидроксид скандия — $Sc(OH)_3$. Максимальное количество сорбированного скандия составляет 0,141 г Sc^{3+} на 0,15 г Ti^{4+} , что соответствует (в г-атомах) $Sc : Ti = 1 : 1$.

Осадок, полученный при рН 4,1 и высушенный при 103°, подвергли химическому, рентгенофазовому и термогравиметрическому ана-