

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 $Sc(OH)_i^{(3-i)+}$ 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-

лизам. Рентгенофазовый анализ проводили на аппарате ДРОН-0,5 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, термогравиметрический — на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей» со скоростью нагревания образцов 10 град/мин. Рентгенограмма образца показала образование соединения с четкой кристаллической структурой. По расположению линий можно предположить структуру кубической сингонии. Межплос-

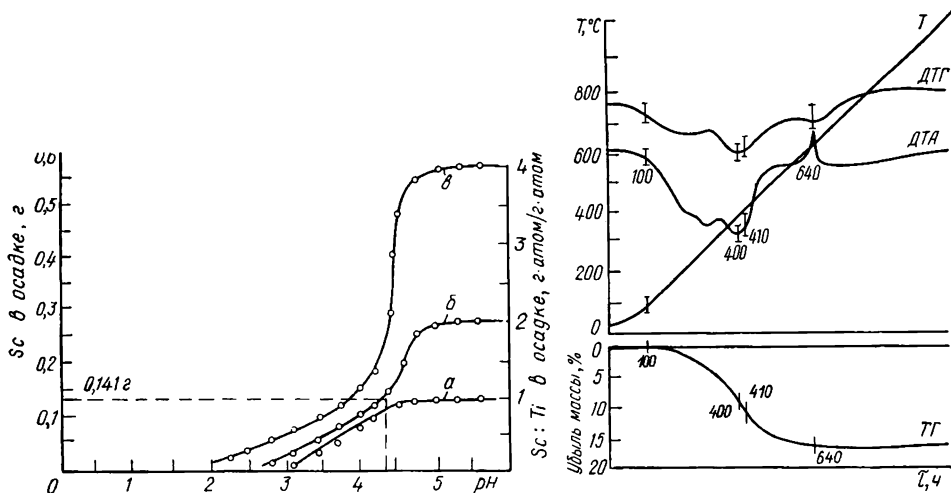


Рис. 1. Влияние pH раствора на переход Sc^{3+} в осадок в присутствии гидроксида титана при исходной концентрации Sc^{3+} , г/л: а — 1,41; б — 2,82; в — 5,64. $V=100$ мл, содержание Ti — 0,15 г.

Рис. 2. Дериватограмма $\text{Sc(OH)TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

костные расстояния и интенсивности линий полученного соединения приведены в таблице.

На термогравиметрической кривой соединения наблюдается многоступенчатый эндоэффект, отвечающий удалению кристаллизационной воды при 100—410° и гидроксильных групп в интервале 410—640° (рис. 2). Потери массы составляют 15,3%. Согласно химическому анализу, содержание Sc и Ti в соединении составляет 25,5 и 27,2% соответственно. На основании этих данных можно сделать вывод, что полученное соединение имеет состав $\text{Sc(OH)TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

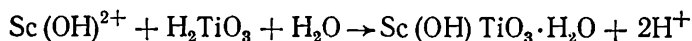
Интенсивности линий и межплоскостные расстояния $\text{Sc(OH)TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$
14	3,84	9	1,732
100	2,738	23	1,578
8	2,230	6	1,365
16	1,935		

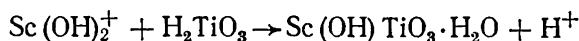
Для исследования термической устойчивости и последовательности фазовых превращений при нагревании образцы соединения прокаливали при температурах, соответствующих термоэффектам на термограмме (см. рис. 2), и проводили их рентгенофазовый анализ. На рентгенограммах для образцов, изотермически прокаленных при 500°, наблюдается аморфная структура, при 740° — смесь двух фаз — твердого раствора на основе Sc_2O_3 структуры типа флюорита и TiO_2 (рутил, анатаз) и при 1000° — Sc_2TiO_5 и TiO_2 .

Таким образом, при изучении взаимодействия ионов скандия с гидроксидом титана в растворах установлено, что скандий сорбируется

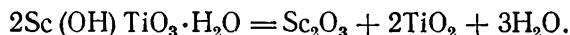
на гидроксиде титана. Сорбция сопровождается химической реакцией



или



в зависимости от рН среды в пределах 2—4,3. При $\text{pH} > 4,3$ скандий выделяется в осадок в виде гидроксида. Полученное соединение — гидратированный титанат скандия имеет кристаллическую структуру и устойчив в интервале 100—400°. При 400—600° соединение разлагается с удалением гидроксильных групп. Разложение идет по уравнению



Дальнейшее нагревание образца сопровождается образованием твердого раствора структуры типа флюорита, который постепенно переходит в соединение состава Sc_2TiO_5 .

1. Щербакова Л. Г., Мамсурова Л. Г., Суханова Г. Е. Титанаты редкоземельных элементов.— Успехи химии, 1979, 48, № 3, с. 423—447.
2. Сыч А. М., Новик Т. В. Исследование взаимодействия совместноосажденных гидроксидов РЗЭ и титана.— Журн. неорганической химии, 1977, 22, № 1, с. 68—74.
3. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М. Сорбция скандия при гидролитическом осаждении титана из серноокислых растворов и некоторые свойства титана.— Журн. прикладной химии, 1966, 39, № 10, с. 2211—2215.
4. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах.— М.: Атомиздат, 1979.— 192 с.

Физико-химический институт
АН УССР

Поступила
21 сентября 1982 г.

УДК 543.432;546.56;541.182.6.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Л. А. Альбота, Р. Б. Гуцуляк

Реакции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с триоксифенилфлуоронами (ТОФ) изучены мало. Образующиеся комплексные соединения были использованы для качественного открытия меди капельным методом на бумаге [1]. Более детально процесс комплексообразования меди с фенилфлуороном (ФФ) изучался в работе [2].

Нами исследовано влияние различных по природе поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы комплексообразования ионов меди с ФФ и выявлена роль ПАВ в стабилизации растворов изученных комплексных соединений. $5 \cdot 10^{-4}$ М растворы ФФ готовили по методике, описанной в работе [3], из препарата марки «ч. д. а.». Исходный раствор $1 \cdot 10^{-2}$ М соли меди готовили растворением точной навески соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.», а $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор хлорида N-цетилпиридиния (ЦП) — растворением навески очищенного перекристаллизацией торгового препарата в теплой дистиллированной воде. Растворы остальных ПАВ (сульфонола, ОП-7, стеарокс-6) приготавливали аналогично. В работе были использованы 1 М ацетатно-аммиачные буферные растворы.

Введение катионного ПАВ (КПАВ) — ЦП в раствор ФФ сопровождается батохромным сдвигом максимума поглощения ФФ (рис. 1), что указывает на химическое взаимодействие этих реагентов. Методом фотометрического титрования установлено, что анионные формы ФФ