

5. *Комплексные соединения сульфатов гафния и щелочных металлов и аммония* / Л. И. Федоряко, В. В. Фоменко, В. П. Чалый, И. А. Шека, И. Г. Донец.— Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ереван, 1981, вып. 1, с. 41—54.
6. *Масс-спектрометрическое исследование термического разложения двойного сульфата гафния и аммония* / Л. И. Федоряко, И. А. Шека, Н. И. Выхрестюк, Е. С. Бродский.— Координац. химия, 1983, 9, № 5, с. 606—608.
7. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М.: Физматгиз, 1956.—863 с.
8. *X-ray diffraction data file.* ASTM.— Philadelphia, 1960—73.
9. *Von Hevesy G. V., Cremer E.* Sulfate des zirconium und hafnium.— Z. anorg. und allg. Chem., 1931, 195, p. 339—342.
10. *Bear I. J.* Factors influencing the mode of thermal decomposition of zirconium sulfate tetrahydrate.— Austral. J. Chem., 1967, 20, N 3, p. 415—428.
11. *Bear I. J.* The influence of vapour pressure of the formation of anhydrous zirconium sulfates.— Ibid., 1969, 22, 5, p. 875—889.
12. *Bear I. J., Munne W. G.* The preparation and characterization of phase in the $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, 32, N 4 p. 1159—1164.
13. *О четырехводном дисульфате гафния* / Л. И. Федоряко, Н. Ф. Савенко, И. А. Шека, Ф. Г. Крамаренко.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 6, с. 519—525.
14. *Федоряко Л. И., Шека И. А., Крамаренко Ф. Г.* О термической устойчивости двойного сульфата гафния и аммония.— Журн. неорганической химии, 1971, 16, № 5, с. 1304—1307.
15. *Singer I., Don T. Cromer.* The crystal structure analysis of zirconium sulphate tetrahydrate.— Acta crystallogr, 1959, 12, N 10, p. 719—723.
16. *Строение двойного сульфата гафния и цезия* $\text{Cs}_2\text{Hf}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / В. П. Чалый, И. А. Шека, Л. И. Федоряко, В. В. Фоменко.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 5 с. 532—534.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 28.09.82

УДК 546.289

ГИДРАТИРОВАННЫЕ ГЕРМАНАТЫ СКАНДИЯ, ТИТАНА, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ

О. Д. Лях, Р. И. Любвиная, И. А. Шека

В настоящей статье приведены результаты исследования продуктов взаимодействия гидроксильных форм германия и скандия, титана (IV), марганца (II) и никеля (II) в водных растворах с целью определить состав образующихся веществ и некоторых их свойств. Был использован предложенный ранее [1] вариант метода пересечения кривых Ф. Д. Шевченко [2], а также химический, термографический и рентгенографический методы.

Для установления состава химических соединений при осаждении гидроксидов металлов из германийсодержащих растворов нами была определена остаточная концентрация германия в растворе после осаждения гидроксида металла. На графике зависимости остаточной концентрации германия от избытка осадителя—гидроксида металла при различных начальных концентрациях германия в растворе наблюдается или точка пересечения кривых при определенном отношении компонентов в изучаемой системе, что свидетельствует об образовании химического соединения при данном соотношении компонентов, или слияние кривых в каком-либо интервале отношений компонентов, указывающее на образование твердых растворов в этом интервале. Если кривые на графике не пересекаются и не сливаются, химическое взаимодействие компонентов в данных условиях не происходит. Термографические исследования твердых фаз проводили на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи» при скорости нагревания образца 10 град/мин; рентгенографические — на дифрактометре УРС-5РИ-М со счетчиком МСТР с применением трубки БСВ-6 на медном излучении при режиме $U=28$ кВ; $I=8$ мА.

Раствор диоксида германия заданной концентрации нагревали до оптимальной* температуры, добавляли необходимое количество соли металла, раствора гидроксида натрия или аммиака до оптимального рН, при котором наблюдалось наибольшее осаждение гидроксида металла. Образующуюся суспензию перемешивали 15 мин; температуру поддерживали автоматически с точностью $\pm 0,5^\circ$. Содержание германия в растворе и твердых фазах определяли по известным методи-

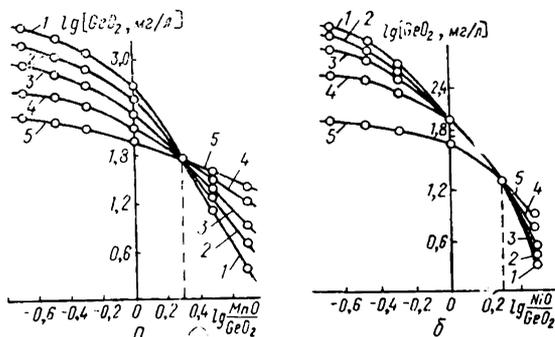


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации германия в системах $Mn(OH)_2 - GeO_2 - H_2O$ (а) и $Ni(OH)_2 - GeO_2 - H_2O$ (б) от молярного отношения компонентов в исходном растворе и начальной концентрации GeO_2 , М: 1—0,04; 2—0,02; 3—0,01; 4—0,004; 5—0,002.

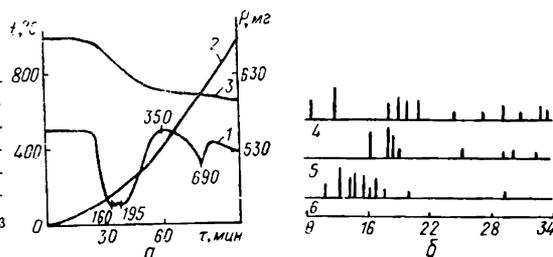


Рис. 2. Термогравиграмма германата марганца состава $2MnO \cdot GeO_2 \cdot nH_2O$ (а) и штрихрентгенограммы (б): 1—дифференциальная кривая; 2—потери веса образца; 3—температурная; 4— GeO_2 гекс; 5— MnO ; 6— $MnGeO_3$ после прокалки при 1000° .

кам с погрешностью, не превышающей 3% [3]; твердые фазы отфильтровывали, промывали водой и спиртом и сушили при $95-100^\circ$. Исходные водные растворы солей готовили из чистых (квалификации «х. ч.» или «ч. д. а.») нитратов или сульфатов, а также путем растворения оксидов (Sc_2O_3) или чистых металлов (скандий, титан) в азотной или серной кислотах. Образующийся при этом раствор сульфата титана (III) окисляли персульфатом аммония, избыток которого восстанавливали сульфитом натрия. Рабочие растворы соли марганца (II) и гидроксида натрия готовили в герметичном боксе с инертной атмосферой (азот) на дистиллированной воде, из которой 30-минутным кипячением удаляли растворенные газы (O_2 ; CO_2). Полученные результаты представлены на рис. 1—4.

В системе $Mn(OH)_2 - GeO_2 - H_2O$ образуется химическое соединение — германат марганца состава $2MnO \cdot GeO_2 \cdot nH_2O$ (рис. 1, а). В системе $NiO \cdot GeO_2 \cdot nH_2O$ установлено образование двух германатов — $NiO \cdot GeO_2 \cdot nH_2O$ и $2NiO \cdot GeO_2 \cdot nH_2O$ и области твердых растворов на их основе, на что указывает слияние кривых остаточных концентраций германия в интервалах молярных отношений $NiO : GeO_2 = 1 \div 2$ и начальных концентраций германия в растворе 0,04—0,004 М (рис. 1, б).

В системе $Sc(OH)_3 - GeO_2 - H_2O$ установлено образование германата скандия состава $Sc_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot nH_2O$, а в системе $TiO(OH)_2 - GeO_2 - H_2O$ — германата титана $3TiO_2 \cdot 2GeO_2 \cdot nH_2O$.

На термограмме полученного ортогерманата марганца (II) $2MnO \cdot GeO_2 \cdot nH_2O$ ** имеется несколько эндотермических эффектов с

* Выбранные условия осаждения, устанавливаемые в предварительных опытах для каждой системы отдельно, соответствовали пределам рН 8—9 и температуре 20° .

** Метагерманат марганца $MnO \cdot GeO_2$ или $MnGeO_3$, полученный Лабэ [4, 5] из водных растворов, в наших исследованиях не обнаружен.

максимумами при 160, 195 и 690° (рис. 2, а). Первые два эффекта почти сливаются между собой и свидетельствуют об удалении воды из образца. Этот процесс продолжается вплоть до 1000°, однако основная масса воды удаляется до температуры 400°. Высокотемпературный эндотермический эффект при 690° интерпретирован нами как

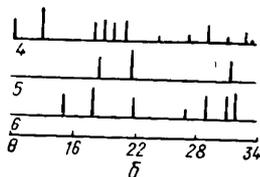
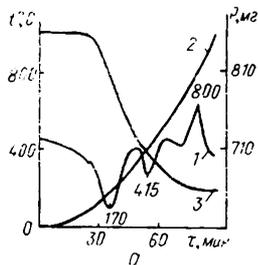


Рис. 3. Термограммa германата никеля состава $2\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и штрихрентгенограммы (б): 4 — $\text{GeO}_2_{\text{гекс}}$; 5 — NiO ; 6 — Ni_2GeO_4 после прокалики при 850° (обозначения кривых 1—3 здесь и на рис. 4 такие же, как на рис. 2).

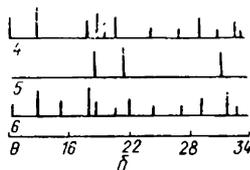
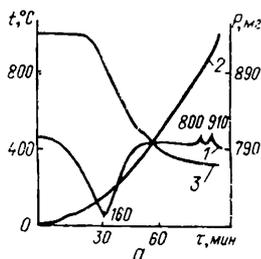
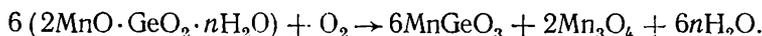


Рис. 4. Термограммa германата никеля состава $\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и штрихрентгенограммы (б): 4 — $\text{GeO}_2_{\text{гекс}}$; 5 — NiO ; 6 — NiGeO_3 после прокалики при 950°.

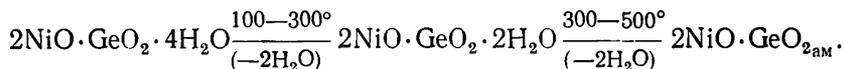
сигнал процесса разложения ортогерманата марганца на метагерманат и оксид марганца с сопутным окислением последнего кислородом воздуха по схеме



В пользу такого объяснения свидетельствует рентгенограмма образца германата марганца, прокаленного при 1000° (рис. 2, б), из которой следует, что кристаллической формой является известный метагерманат марганца MnGeO_3 . При меньших температурах прокаливания образцов исследуемого германата марганца рентгенограммы показали их рентгеноаморфность. Отсутствие заметного привеса образца за счет кислорода и характерных для Mn_2O_4 линий на рентгенограммах образцов, прокаленных при 1000°, объясняется незначительной относительной массой связанного кислорода (~2%) на фоне преобладающего количества метагерманата марганца.

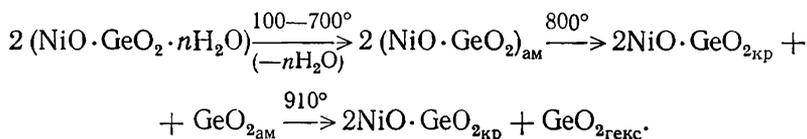
Термограммы и термограммa образцов германатов никеля состава $2\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 3 и 4. Эндотермические эффекты при температуре 160—170°, идентичные для обоих германатов, а также эндозффект при 415° (рис. 3, а) для германата $2\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют об удалении в интервале 100—500° основного количества воды из гидратированных образцов.

Значительный экзотермический эффект при 800° на термограмме германата $2\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, а) свидетельствует о кристаллизации обезвоженного соединения. Рентгенограммы образцов, прокаленных при температурах ниже 800°, не обнаруживают кристаллической структуры; прокаливание при более высоких температурах (>800°) приводит к кристаллизации образцов этого германата и получению четких дифрактограмм (рис. 3, б). Дегидратация германата этого состава может быть описана схемой



На термограмме германата никеля состава $\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проявляются два небольших экзотермических эффекта при 800° и 910° (рис. 4, а). Прокаленный при температуре ниже 800° этот германат не обнаруживает кристаллической структуры. Прокаливание при 850° приводит к появлению на дифрактограммах линий (рис. 4, б) ортогерманата никеля, а при 950° — дополнительных линий, присущих гексагональной модификации GeO_2 . Из образцов, прокаленных выше 800° , при их выщелачивании водой извлекается GeO_2 ; этого не происходит, если образец прокален при температуре менее 800° .

С учетом изложенного можно представить схему структурных превращений, происходящих при нагревании германата никеля состава $\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



Ортогерманат никеля Ni_2GeO_4 был ранее получен прокаливанием смеси оксидов никеля и германия [6]. Метагерманат никеля $\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получаемый осаждением из водных растворов, описан здесь впервые. Термографические и рентгенографические исследования полученных германатов скандия $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$ и титана $3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{GeO}_2$ подтвердили химическую индивидуальность этих веществ и достаточно высокую термическую устойчивость — при нагреве образцов до 1000° не наблюдается их разложения.

1. Лях О. Д., Любивая Р. И., Шека И. А. Определение состава соединений, образующихся при совместном осаждении различных веществ.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 9, с. 991—993.
2. Шевченко Ф. Д. Расчет состава и прочности комплексов методом пересечения кривых.— Там же, 1965, 31, № 2, с. 229—232.
3. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Равицкая Р. В. Метод отпределения германия в рудах, углях и промышленных отходах.— Завод. лаб., 1958, 24, № 1, с. 9—13.
4. Labbe J. P. Préparation et structure des germanates métalliques.— Microchim. Acta, 1964, N 2/4, p. 298—316.
5. Labbe J. P. Préparation et structure des germanates métalliques.— Annal. Chim., 1965, N 7/8, p. 317—344.
6. Журначян А. К., Бабаян С. А., Бабаян Г. Г. Синтез и кинетика образования германатов никеля.— Арм. хим. журн., 1970, 23, № 12, с. 1074—1077.

Одесский
политехнический институт

Поступила 07.09.82

УДК 621.3.035.546.185

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И РАСТВОРИМОСТЬ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ В НЕКОТОРЫХ ФОСФАТО-ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

Н. С. Слободяник, П. Г. Нагорный, Ф. Ф. Григоренко, Е. С. Луговская

Ранее было установлено, что взаимодействие расплавленного метафосфата натрия с диоксидом германия приводит к образованию сложного двойного фосфата натрия и германия, в то время как взаимодействие KPO_3 с GeO_2 не характеризуется образованием подобного соединения [1]. Интересно было изучить влияние добавок фторидов натрия и калия на взаимодействие и растворимость GeO_2 в соответствующих метафосфатах, а также их влияние на реакции взаимодействия диоксида германия с ортофосфатами щелочных металлов.