

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-

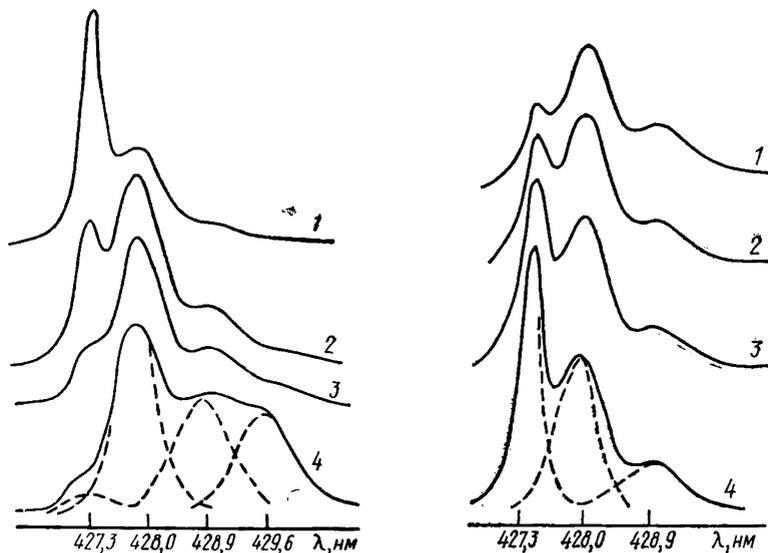


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов неодама ($C_{\text{NdCl}_3} = 0,02$ моль/л) в присутствии избыточного количества ацетилацетона ($C_{\text{HAA}} = 0,6$ моль/л) в зависимости от pH : 1 — 4,12; 2 — 4,41; 3 — 4,69; 4 — 5,11.

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-

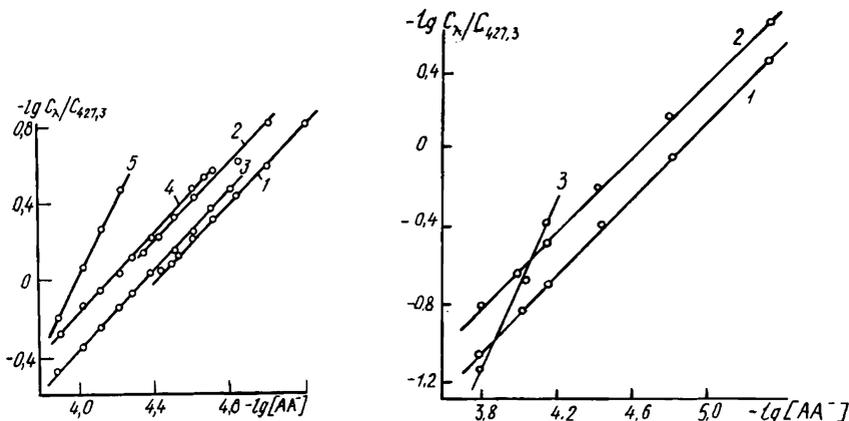


Рис. 3. Зависимости $\lg \frac{C_2}{C_1}$ (1, 3), $\lg \frac{C_3}{C_1}$ (2, 4), $\lg \frac{C_4}{C_1}$ (5) от $\lg[AA^-]$ для системы $NdCl_3-NAA-H_2O$ при $C_{NdCl_3}=0,02$ и $C_{NAA}=0,02$ моль/л (1, 2), $C_{NAA}=0,6$ моль/л (3-5).

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 эквимольного 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 рН 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	$\lg \beta'_1$	$\lg \beta''_1$	$\lg \beta_1^2$	pH	$\lg \beta'_1$	$\lg \beta''_1$	$\lg \beta_1^2$
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