

Таблица 3

Расчет функции образования \bar{n} ($C'_m=0,025$, $C''_m=0,0452$ моль/л)

E	C'_L	C''_L	\bar{n}	$[L]$	$-\lg[L]$	E	C'_L	C''_L	\bar{n}	$[L]$	$-\lg[L]$
0,1	0,021	0,024	0,15	0,015	1,82	1,1	0,227	0,250	1,14	0,196	0,71
0,2	0,042	0,048	0,20	0,035	1,46	1,2	0,250	0,275	1,24	0,218	0,66
0,3	0,064	0,07	0,40	0,054	1,27	1,3	0,269	0,297	1,37	0,236	0,63
0,4	0,083	0,094	0,54	0,059	1,23	1,4	0,290	0,320	1,49	0,253	0,60
0,5	0,104	0,116	0,69	0,089	1,05	1,5	0,311	0,341	1,49	0,275	0,56
0,6	0,124	0,138	0,69	0,104	0,98	1,6	0,332	0,365	1,63	0,292	0,53
0,7	0,144	0,162	0,82	0,119	0,92	1,7	0,352	0,387	1,73	0,307	0,51
0,8	0,162	0,183	1,04	0,135	0,87	1,8	0,372	0,410	1,88	0,322	0,49
0,9	0,186	0,207	1,04	0,159	0,80	1,9	0,392	0,430	1,88	0,352	0,45
1,0	0,207	0,230	1,14	0,176	0,75	2,0	0,413	0,452	1,93	0,365	0,44

1. Мельник Г. С., Артеменко М. В., Серета Е. С. Комплексные соединения никеля (II) с пиперазином.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 590—596.
2. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— 157 с.
3. Голуб А. М., Скопенко В. В. Основы координаційної хімії.— К.: Вищ. шк., 1977.— 303 с.

Киев. технол. ин-т пищ. пром-сти

Поступила 05.07.84

УДК 541.13.134

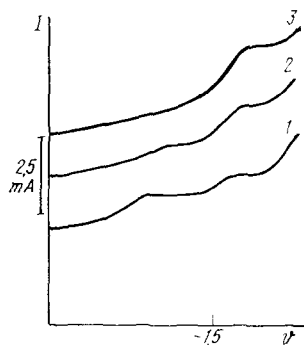
ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Л. И. Зарубицкая, В. И. Тараненко, В. И. Шаповал

С целью получения информации о строении титансодержащих расплавов нами изучалось влияние фтор-аниона на электродные процессы, происходящие в растворах хлорида титана (III) в $KCl-NaCl$. Были измерены стационарные потенциалы и потенциалы анодного растворения титана в хлоридно-фторидных солевых смесях [1—3]. Введение фторидов в титансодержащие расплавы $KCl-NaCl$ сдвигало потенциалы анодного растворения и стационарные в отрицательную сторону. Такое явление объясняется образованием более прочных фторидно-хлоридных и фторидных соединений титана путем вытеснения анионов хлора из координационной сферы хлоридных комплексов более активными фтор-анионами. Данные по комплексообразованию, полученные электрохимическими методами, подтверждаются анализом электронных спектров поглощения [4], на основании которых установлено геометрическое и электронное строение таких соединений в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.

В настоящей работе изучено влияние комплексообразования на катодные процессы, происходящие при восстановлении титана из галогенидных электролитов. Методика измерений заключалась в следующем: сначала в расплав вводили определенную добавку иона-комплексообразователя, в данном случае хлорида трехвалентного титана концентрации $(5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2})$ моль/1000 г растворителя $KCl-NaCl$. Хлорид трехвалентного титана синтезировали по известной методике [5]. В этот раствор вводили навески фторида натрия, являющегося лигандом, для получения соотношения титана к фтору от 1:0,5 до 1:27. Для изме-

рений использовали потенциостат П-5848. Анод — стеклоглеродная пластинка, катод — платиновый торцевой, электрод сравнения — хлор-серебряный в корундовом чехле [6]. Электроды, погруженные в корундовый тигель с исследуемым расплавом, помещали в обогреваемую, герметичную, наполненную очищенным аргонem, ячейку из кварца. Все навески вводили в ячейку с помощью специального устройства, исключающего ее разгерметизацию. I — V -кривые снимали при скорости развертки потенциала 1,2—2,4 В/мин и фиксировали на диаграммной ленте самописца КСП-4 или двухкоординатным самопишущим потенциометром ПДС-021М.



Из рис. 1 видно, что катодные процес-

Рис. 1. I — V -кривые: 1 — TiCl_3 $1 \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г; 2, 3 — то же + NaF ($\text{Ti}:\text{F}$ равно 1:3 и 1:4 соответственно).

сы в хлоридном расплаве характеризуются наличием двух волн. Первая волна при более положительных потенциалах имеет наклон, соответствующий одноэлектронному процессу, очевидно, процессу перезаряда:



При обработке второй волны в координатах $E - \lg \frac{i}{i_a - i}$ получена величина n , соответствующая разряду двухвалентного титана, образовавшегося в процессе перезаряда:



С введением фтор-ионов в хлоридный титансодержащий расплав высота волны перезаряда постепенно уменьшалась и исчезала при соотношении $\text{Ti}:\text{F} \approx 1:4$, а вторая волна сдвигалась в отрицательную сторону и имела наклон, соответствующий трехэлектронному. Очевидно, фтор-ионы подавляют волну перезаряда (1), стабилизируя трехвалентное состояние титана. Сдвиг второй волны в отрицательную сторону свидетельствует о том, что разряд трехвалентного титана происходил из более прочных, по сравнению с хлоридными, фторидно-хлоридных и фторидных комплексных соединений титана.

По экспериментальным точкам сдвига потенциалов пика разряда титана в зависимости от концентрации фторида строили усредненные графики $\Delta E - [\text{NaF}]$ (рис. 2) и затем — таблицы исходных данных для расчета условных констант устойчивости. Как видно из рис. 2, кривая зависимости сдвиг потенциала — концентрация лиганда постепенно становится параллельной оси абсцисс, начиная от концентраций лиганда, превышающих более чем в шесть раз концентрацию ионов титана. Это, очевидно, объясняется ограниченной растворимостью комплексных хлоридно-фторидных соединений титана в солевом расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$. Сдвиг в отрицательную сторону потенциалов пика разряда титана происходит до тех пор, пока образующееся комплексное соединение будет растворимо в солевом расплаве, при достижении предела его растворимости потенциалы остаются неизменными [7].

По полученным экспериментально сдвигам потенциалов пика разряда были рассчитаны условные константы устойчивости хлоридно-фторидных комплексных соединений титана. Расчет вели по Ледену [8] с использованием уравнения Де-Форда и Хьюма [9]. Данные сведены в таблицу, в которой для сравнения приведены величины констант устой-

чивости, полученные нами ранее по сдвигу потенциалов анодного растворения титана [2].

Ионы титана координируют возле себя максимально три частицы фтора, образуя смешанные комплексы типа TiCl_5F , TiCl_4F_2 , TiCl_3F_3 , находящиеся между собой в динамическом равновесии, судя по соотношению ступенчатых констант ($K_1=30$, $K_2=26,6$, $K_3=10,9$), представляющих собой величины одного порядка.

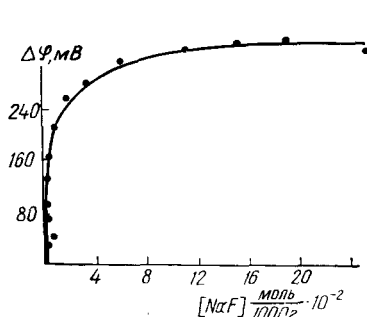


Рис. 2. Зависимость сдвига потенциалов от концентрации лиганда.

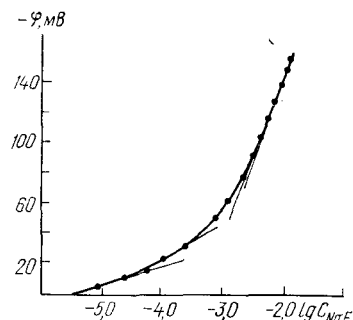


Рис. 3. Графический вид зависимости $\varphi - \ln C_x$.

Данные по $I-V$ -кривым катодного восстановления, представленные в таблице, рассчитаны для небольших концентраций фтор-иона (восходящий участок кривой рис. 2), примерно до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г. Для более высоких концентраций фторида расчеты по методу Ледена произвести не удалось по причине изменения хода кривой $\Delta E - [\text{NaF}]$.

Для переменных значений концентрации лиганда и постоянной концентрации металла-комплексобразователя нами было определено координационное число N [10] по уравнению

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \ln C_x} = -N \frac{RT}{zF}. \quad (3)$$

Для этого строили график зависимости $\varphi - \ln C_x$, где φ — потенциал пика разряда титана, а C_x — общая концентрация лиганда (рис. 3). Криволинейный вид зависимости свидетельствует о присутствии в растворителе $\text{KCl}-\text{NaCl}$ продуктов диссоциации, смешанных комплексных соединений титана с координационными числами от единицы до шести. Расчет величин N по уравнению (3) показал их прямую зависимость от концентрации лиганда. Концентрации лиганда $(0,5-2,5) \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г соответствует соединение с одной координацией по фтору, $(3,0-5,0) \cdot 10^{-2}$ — с двумя-тремя координациями, $(6,0-7,0) \cdot 10^{-2}$ — четырьмя-пятью и свыше $8 \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г — шестью координациями.

Условные константы устойчивости фторидных комплексов трехвалентного титана β_1 , β_2 и β_3 на фоне $\text{KCl}-\text{NaCl}$ *

$I-V$ -кривые	β_1 , (моль/1000 г) $^{-1}$	β_2 , (моль/1000 г) $^{-2}$	β_3 , (моль/1000 г) $^{-3}$
Катодные	30	800	15500
Анодные	40	85	12300 [2]

* Точность расчета констант, %: $\beta_1=10-20$; $\beta_2=20-30$; $\beta_3=30-40$.

Таким образом, в исследуемой расплавленной смеси могут присутствовать различные комплексные соединения титана — от смешанных хлоридно-фторидных до чисто фторидных, а также продукты их диссоциации. Состав этих соединений зависит от концентрации фторида.

1. *Исследование влияния F⁻-ионов на потенциалы титана и некоторых марок сталей в хлоридных титансодержащих расплавах* / В. И. Шаповал, Л. И. Зарубицкая, В. В. Нерубашенко, Г. П. Довгая.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 6, с. 575—579.
2. *Комплексообразование низших соединений титана с фтор-ионами в расплаве KCl—NaCl* / В. И. Шаповал, В. Ф. Грищенко, Л. И. Зарубицкая, В. В. Нерубашенко.— Там же, № 8, с. 800—803.
3. *Комплексообразование TiCl₄ с фтор-анионами в расплаве KCl—NaCl* / В. И. Шаповал, Л. И. Зарубицкая, В. Ф. Грищенко, В. И. Тараненко.— Там же, 1982, 48, № 6, с. 608—610.
4. *Исследование электронных спектров комплексов титана (III) в хлоридном NaCl—KCl и фторсодержащем NaCl—KCl—KF расплавах* / С. В. Волков, В. И. Шаповал, Н. И. Буряк, В. Г. Луценко.— Журн. неорганической химии, 25, № 11, 1980, с. 2993—2997.
5. *Брауер Г.* Руководство к препаративной неорганической химии.— М.: Иностран. лит., 1956.— 895 с.
6. *Зарубицкая Л. И., Грищенко В. Ф., Шаповал В. И.* Свинцовый электрод сравнения в корундовом чехле.— Журн. прикл. химии, 55, № 7, 1982, с. 1666—1668.
7. *Смирнов М. В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах.— М.: Наука, 1973.— 247 с.
8. *Яцимирский К. Б., Васильев В. Г.* Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— 206 с.
9. *De Ford D. D., Hume D. N.* The determination of consecutive formation of complex ions from polarographic data.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, p. 5321—5323.
10. *Кравцов В. И.* Электродные процессы в растворах комплексов металлов.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.— 192 с.

Ин-т общ. и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 05.07.84

УДК 666.942.015:548.315

ГИДРАТАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ТРЕХКАЛЬЦЕВОГО АЛЮМИНАТА

Л. Г. Шпынова, М. А. Саницкий, П. И. Костюк

Среди клинкерных минералов трехкальцевый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ обладает наиболее высокой реакционной способностью при гидратации. Закономерности гидратационной активности силикатов кальция [1] и трехкальцевого алюмината [2—4] существенно отличаются. В связи с разработкой кристаллохимических факторов гидратационной активности цементных минералов [5] рассмотрим процессы взаимодействия $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с водой и образование структуры гидратных фаз.

С этой целью рассчитывали распределение валентных усилий и прочности единичных связей в координационных полиэдрах $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ на основе данных по его кристаллической структуре [3], а также балансы валентностей на анионах кислорода: формальный (Σ') по Па-

Таблица 1
Характеристики химических связей в структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($z=24$)

Полиэдр	Кратность комплекса	КЧ	Межатомные расстояния, Å			
			Среднее	Минимальное	Максимальное	Δ
Ca (1)	4	6	2,338	2,338	2,338	0
Ca (2)	4	6	2,391	2,391	2,391	0
Ca (3)	8	6	2,354	2,351	2,357	0,006
Ca (4)	8	9	2,693	2,525	3,012	0,487
Ca (5)	24	8	2,625	2,401	2,969	0,568
Ca (6)	24	8	2,639	2,266	3,440	1,174
Al (1)	24	4	1,751	1,729	1,768	0,039
Al (2)	24	4	1,755	1,748	1,764	0,016