

УДК [546.989+546.28]:66.0747

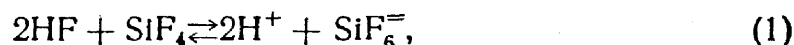
Н. А. ПАРПИЕВ, И. А. МАСЛЕННИКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Настоящая работа является продолжением исследования [1] комплексообразования переходных металлов IV группы с фтористоводородной кислотой в среде HCl. Имеющиеся сведения [2, 3] об устойчивости в растворах высших фторидов кремния и германия недостаточны для полного представления о прочности этих соединений в растворе, поэтому необходимо определить константы нестойкости гексафторкремниевого и гексафторгерманиевого анионов методом анионного обмена.

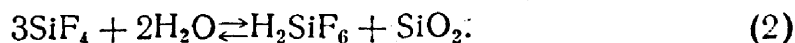
Четырехвалентные кремний и германий образуют с фтористоводородной кислотой соединения различного состава [4], в частности, соединения типа H_2MeF_6 , где Me — Si и Ge.

Согласно элементарному представлению о взаимодействии четырехфтористого кремния с фтористоводородной кислотой гексафторкремниевая кислота образуется по схеме



причем SiF_4 сдвигает равновесие в растворе фтористоводородной кислоты в сторону диссоциации последней. И. Г. Рысс [3], проведя расчет в соответствии с константой взаимодействия этой реакции, показал, что значительную часть раствора составляет легко гидролизующийся SiF_4 . Но так как известно, что четырехфтористый кремний разлагается водой, то, по мнению авторов работы [5], схема (1) мало убедительна.

По принятой схеме разложения четырехфтористого кремния водой, включающей одновременно реакции гидролиза и комплексообразования, получаются гексафторкремниевая кислота и гидратированная кремнекислота



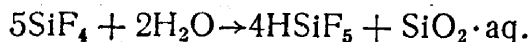
В растворе, находящемся в равновесии с окислом в виде твердой фазы, соединения с высшим координационным числом не реализуется [6].

Томсен [7] насыщал раствор кремнефтористой кислотой и определял отношение $HF : SiF_4$, оказавшееся равным 1. На основании этого он установил что в растворе образуется кислота состава $H_2Si_2F_{10}$. Однако вследствие отсутствия данных о равновесных концентрациях HF и SiF_4 авторы работы [8] ставят под сомнение полученные результаты.

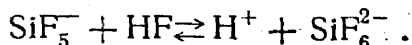
Ю. А. Буслаев [5] изучал систему $HF-SiO_2-H_2O$ методом изотермической растворимости в присутствии гидратированной кремнекислоты в качестве твердой фазы. При этом отношение $HF : SiO_2$ в растворе, насыщенном по SiO_2 , близко к 5; при дальнейшем насыщении четырехфтористым кремнием состав раствора не меняется. Следовательно, в растворе образуется комплексный ион $[SiF_5^-]$. Это подтверждается ре-

зультатами исследований этой же системы методами ионного обмена и криоскопии [5].

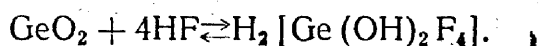
Изучением электропроводности растворов с различным отношением $\text{HF} : \text{SiO}_2$ установлено [5], что при равновесии между компонентами протекает реакция



Образование H_2SiF_6 возможно только в отсутствие кремнекислоты



Соединения германия в растворе фтористоводородной кислоты качественно мало исследованы. И. В. Танаев [6], изучая систему $\text{GeO}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ методом электропроводности и растворимости, показал, что GeO_2 взаимодействует с HF в две стадии, причем стехиометрия процесса вначале характеризуется отношением $\text{HF} : \text{GeO}_2 = 4$. На кривых электропроводности отмечается изгиб в области величин этого отношения. Реакция протекает по схеме



Во второй стадии взаимодействия GeO_2 с HF образуется H_2GeF_6 при отношении $\text{HF} : \text{GeO}_2 = 6$.

В. А. Щербаков [8] методом ЯМР на F^{19} показал, что в растворах с отношением $\text{HF} : \text{SiF}_4$ и $\text{HF} : \text{GeF}_4$, равным 2, образуются гексафторкремниевая и гексафторгерманиевая кислоты.

В вышеуказанных работах [1—8] мало сведений о прочности анионов GeF_6^{2-} и SiF_6^{2-} . Известно, что прочность анионов в растворе связана с величиной константы гидролиза. Приближенное значение ($2,3 \cdot 10^{-27}$) этой константы для SiF_6^{2-} получено Кубилкой и Пристойпиллом [9], а более точное ($4 \cdot 10^{-28}$) — И. Г. Рыссом [10]. Используя метод, предложенный в (9), И. В. Тананаев [11] определил константу гидролиза для GeF_6^{2-} ($0,6 \cdot 10^{-21}$).

Таким образом, при отношении $\text{HF} : \text{Me} (\text{Si}, \text{Ge}) = 6$ и выше образуются гексафторанионы, причем прочность гексафторкремниевого аниона, как видно из величин констант гидролиза, значительно выше гексафторгерманиевого.

Методика эксперимента. Системы $\text{HF} : \text{HSiF}_5$ и $\text{HF} : \text{GeF}_4$ составляли с мольным отношением HF к этим фторидам от 1 до 10. Полученные смеси помещали в полиэтиленовые бюксы, куда добавляли по 15 мл 0,5 н. HCl для поддержания постоянной ионной силы, равной 0,5, и 0,5 г смолы Амберлит IR-410-A в Cl-форме (зернение 0,25 мм, влажность 20,8%) для создания условий, препятствующих процессу побочного комплексообразования. Бюксы встряхивали 24 часа до установления равновесия, определяемого по достижении постоянного коэффициента распределения. Концентрацию германия определяли оксихинолином по методике работы [12], а кремния — калориметрически молибденовой синью. Контрольными опытами показано, что коэффициент распределения германия и кремния не зависит от изменения отношения объема контактируемого раствора к навеске смолы в большом интервале и от концентрации кремния ($3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и германия ($1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л):

Навеска смоли, мг	$K_{d_{Ge}}$	$K_{d_{Si}}$
250	99	120
500	101	126
750	102	125
1000	103	127
1250	102	125
1500	101	125
В среднем	101,3	126,44

Из приведенных данных видно, что в растворах отсутствуют осложняющие процессы (полимеризация, образование коллоидных частиц, адсорбирующих металл, и побочное комплексообразование).

Таблица

$K_{d_{Ge}}$	$1/K_{d_{Ge}}$	C_{HF}	$K_{d_{Si}}$	$1/K_{d_{Si}}$	C_{HF}
79,00	0,0111	0,0251	100,0	0,01	0,0155
65,00	0,0153	0,0325	80,00	0,0125	0,0234
55,00	0,0182	0,0396	69,50	0,0144	0,0318
47,79	0,0220	0,0454	59,50	0,0168	0,0415
39,50	0,0256	0,0512	47,60	0,0210	0,0505
34,40	0,0298	0,0619	33,40	0,0297	0,0575
30,22	0,0335	0,0714	28,00	0,0353	0,0624
24,75	0,0377	0,0048	25,00	0,0400	0,0675
22,50	0,0424	0,0983	22,80	0,0438	0,0752
19,00	0,0526	0,1072	21,41	0,0464	0,0866
18,00	0,0556	0,1161	18,84	0,0533	0,0943
17,60	0,0567	0,1210	17,50	0,0571	0,0974
16,50	0,0605	0,1320	15,90	0,0629	0,1140
15,00	0,0641	0,1420	14,70	0,0680	0,1240
14,30	0,0720	0,1530	13,00	0,0780	0,1360
13,30	0,0779	0,1640	12,50	0,0800	0,1430
12,50	0,0800	0,1760	10,50	0,0962	0,1510
10,60	0,0944	0,2035	10,10	0,0990	0,1610
9,80	0,1023	0,2350	10,10	0,0999	0,1680

Коэффициенты распределения германия и кремния (таблица) равномерно уменьшаются с увеличением концентрации HF, что свидетельствует об образовании с увеличением прочного комплекса, менее сорбирующегося смолой вследствие усиления конкуренции свободного фтора.

Зависимость $1/K_d$ для германия и кремния носит прямолинейный характер. Это показывает, что в системе образуется только один комплекс (GeF_6 и SiF_6 соответственно).

Используя данные $K_{d_{Ge}}$ и $K_{d_{Si}}$ и значения концентрации HF и применив метод наименьших квадратов [1], мы рассчитали константу образования гексафторгерманиевого и гексафторкремниевого анионов. Константа образования для GeF_6 равна 7320, нестойкости $1,36 \pm \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$, а для SiF_6 —9200 и $1,07 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$.

ВЫВОДЫ

1. Изучено комплексообразование германия и кремния с фтористоводородной кислотой в среде HCl; определены коэффициенты их распределения на смоле Амберлит IR-410-A.

2. Рассчитаны константы образования и нестойкости гексафторгерманиевого и гексафторкремниевого анионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Парпиев Н. А., Масленников Н. А., Буслаев Ю. А. «Узб. хим. ж.», № 3, 9 (1967).
2. Рысс И. Г., Кулиш. ЖНХ, VIII, вып. 2, 342 (1963).
3. Рысс И. Г. Химия фтора и его соединений, М, Госхимиздат, 333 (1956).
4. Меерсон Г. А., Зеликман А. И. Металлургия редких элементов, 209 (1955).
5. Буслаев Ю. А., Николаев Н. С., Густякова М. П. «Изв. СО АН СССР», № 10, 57 (1960).
6. Тананаев И. В., Авдеевская К. А. ЖНХ, 4, 205 (1959).
7. Tomsep S. W. J. Am. Chem., Soc., 74, 1690 (1952).
8. Щербаков В. А. Автореф. канд. дисс. Л., (1967).
9. Kubelka P., Pristoupil v. Z. anorg. chem., 197, 391 (1831).
10. Рысс И. Г. ЖФХ, 25, 654 (1951).
11. Тананаев И. В., Авдеевская К. А. ЖНХ, 4, 205 (1959).

Институт химии
АН УзССР

Поступило
15. VI 1967 г.

Н. А. Парпиев, И. А. Масленников

КРЕМНИЙ ВА ГЕРМАНИЙ ФТОРИДЛАРИНИ ИОНЛИ ОЛМАШИШ
УСУЛИДА ЎРГАНИШ

Мақолада SiF_9^{--} ва GeF_6^{--} комплексларини ҳосил бўлиш процессини ион олماшиш усулида ўрганилган, кремний ва германийни Амберлит IR-410A смоласида тарқалиш коэффициенти аниқланган.

Ҳосил бўлиш константалари энг кичик квадратлар усули билан ҳисоблаб чиқилганда GeF_6^{--} учун 7320 ва унга тўғри келадиган турғунлик константаси эса $1,36 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$ эканлиги аниқланган ҳамда SiF_6^{--} учун эса булар 9200 ва $1,07 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ эканлиги ҳисоблаб чиқилган.