

3. Комаров В. А. Бета-дикетонаты и их применение в аналитической химии. Газо-хроматографическое определение металлов.—«Ж. анал. х.», 1976, 31, № 2, с. 366—379
4. Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В. β-Дикетонаты металлов.— В кн.: Сборник материалов II Всесоюзного семинара «Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов».—М.: Наука, 1978, с. 90—94.
5. Megumi M., Mitsuo H., Syozo N. Stability enhancement of mixedligand copper II, nickel II and cobalt II complexes with 2,2 bipyridyl and β-diketonates.—«Inorg. Chem.», 1976, 15, № 7, с. 1727—1729.
6. Butts W., Banks C. Solvent Extraction and Gas Chromatography of the Rare Earth Mixed-Ligand Complexes of Hexafluoroacetylacetone and Tri-*n*-butylphosphate.—«Anal. chem.», 1970, 42, № 1, с. 133—136.
7. Муравьева И. А., Мартыненко П. И., Спицын В. И. Аддукты β-дикетонатов редкоземельных элементов, их строение и свойства.—«Ж. неорг. х.», 1977, 22, № 11, с. 3009—3013.
8. Tsunenobu S., Tsutomu U., Toru A., Masakazu M. Gas Chromatography zinc pivaloyltrifluoroacetate adducts with tri-*n*-butylphosphate and tri-*n*-butylphosphine oxide.—«Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.», 1973, 51, № 5, с. 273—277.
9. Burgett C., Fritz J. Separation and quantitative determination of the cerium group lanthanides by gas-liquid chromatography.—«Talanta», 1973, 20, № 4, с. 363—369.
10. Partenheimer W., Drago R. Preparation and Thermodynamic Data for Adducts of Bases with Some Copper II β-Diketonates.—«Inorg. Chem.», 1970, 9, № 1, с. 47—52.
11. Graddon D., Watton E. Adducts of Copper β-diketone chelates with heterocyclic bases.—«J. Inorg. Nucl. Chem.», 1961, 21, № 1, с. 49—57.
12. Накамото К.—В кн.: Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.—М.: Мир, 1966, с. 292—304.
13. Варфоломеев М. Б., Кравченко В. В., Маянц А. Л., Плющев В. Е., Петров К. И. Аддукты перренатов редкоземельных элементов, лантана и иттрия с диметилформамидом.—«Ж. неорг. х.», 1973, 18, № 3, с. 669—673.
14. Эннан А. А., Гаврилова Л. А. О взаимодействии с амидами в бензольных растворах.—«Ж. неорг. х.», 1977, 22, № 1, с. 124—127.
15. Тобее Т., Кунно О., Томииото К. Conversion of cobalt II and nickel II fixed on the ion exchange resin into their trifluoroacetylacetates and gas chromatography of the chelates.—«Bull. Chem. Soc. Jap.» 1977, 50, № 10, с. 2661—2664 с ил.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
23 октября 1978 г.

УДК 546.289.4:541.49:542.61

## КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ

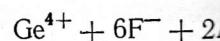
Назаренко В. А., Варламова Н. М.

Условия образования и состав фторидных комплексов германия изучались многими авторами [1], но эти комплексы не были количественно охарактеризованы константами устойчивости. Методом ионного обмена определена лишь константа образования гексафторгерманиевого иона  $\text{GeF}_6^{2-}$  [2]. Мы рассчитывали константы устойчивости всех шести возможных комплексов германия методом Фомина и Майоровой [3] на основании данных о распределении германия между водной и органической фазами при экстракции фторгерманатного комплекса аминами.

Тетрафторид германия органическими растворителями экстрагируется незначительно [4], фторидные ацидокомплексы не экстрагируются. Однако германий из растворов фтористоводородной кислоты можно экстрагировать количественно растворами высокомолекулярных аминов в органических растворителях —  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и других. Независимо от природы амина и растворителя, а также от концентрации

фтористоводородной кислоты э  
(Амин Н) $_2\text{GeF}_6$  [5].

Образование экстрагируемо  
новесием



с константой

$$K = \frac{[\text{Амин Н}]_2[\text{Ge}^{4+}]^2}{[\text{Ge}^{4+}]^2[\text{Амин Н}]^2}$$

где «о» и «в» — соответственно

В умереннокислой среде, п  
рокомплексов, германий наход  
лексов, но в соответствии с кон  
сутствует и некоторое количеств

При постоянной ионной сил  
гидратации входит в качестве  
новесия.

Коэффициент распределени

$$K_p = \frac{[\text{Амин Н}]_2[\text{Ge}^{4+}]^2}{[\text{Ge}^{4+}]^2[\text{Амин Н}]^2}$$

где  $C_v$  — равновесная концент  
равна сумме всех его частиц, с  
рогидрохсокомплексы.

Если константы образова  
вить как

$$\beta_i = \frac{[\text{GeF}_i^{4-i}]}{[\text{Ge}^{4+}]}$$

равновесная концентрация герман

$$C_v = [\text{Ge}^{4+}]$$

Из уравнения (3) с учетом

$$\frac{K[\text{Амин Н}]^2}{K_p}$$

Преобразуя уравнение (6)  
вечное уравнение

в котором

$$\frac{d[\text{Амин Н}]}{d[\text{Ge}^{4+}]}$$

$$S = \frac{[\text{Амин Н}]}{[\text{Ge}^{4+}]}$$

$\bar{n}$  — функция образования Бьерр

нение в аналитической химии. Газо-  
анал. х., 1976, 31, № 2, с. 366—

С. В. β-Дикетонаты металлов.—  
«Строение, свойства и при-  
», 1978, с. 90—94.

enhancement of mixedligand cop-  
pyridyl and β-diketonates.—Inorg.

Gas Chromatography of the Rare  
acetylacetone and Tri-*n*-butylphos-

Спицын В. И. Аддукты β-дике-  
и свойства.—«Ж. неорг. х.», 1977,

sakazu M. Gas Chromatography  
butylphosphate and tri-*n*-butylphos-  
, 1973, 51, № 5, с. 273—277.

relative determination of the cerium  
—«Talanta», 1973, 20, № 4, с. 363—

and Thermodynamic Data for Ad-  
—Inorg. Chem., 1970, 9, № 1,

β-diketone chelates with heterosuc-  
с. 49—57.

ы неорганических и координацион-

Маянц А. Л., Плющев В. Е.,  
элементов, лантана и иттрия  
№ 3, с. 669—673.

вствии с амидами в бензольных ра-

version of cobalt II and nickel II  
acetylacetonates and gas chromatato-  
1977, 50, № 10, с. 2661—2664 с ил.

Поступила  
23 октября 1978 г.

Я

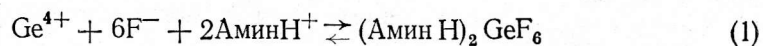
комплексов германия изуча-  
ксы не были количественно  
и. Методом ионного обме-  
ния гексафторгерманиевого  
ты устойчивости всех шести  
Фомина и Майоровой [3]  
ания между водной и орга-  
германатного комплекса

растворителями экстрагиру-  
мплексы не экстрагируют  
водородной кислоты можно  
высокомолекулярных ами-  
HCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> и других. Неза-  
а также от концентрации

СКИЙ ЖУРНАЛ, 1979, т. 45, № 7

Фтористоводородной кислоты экстрагируется гексафторгерманат амина  
(Амин Н)<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> [5].

Образование экстрагируемого соединения можно представить рав-  
новесием



с константой

$$K = \frac{[(\text{Амин Н})_2 \text{GeF}_6]_o}{[\text{Ge}^{4+}]_в [\text{F}^-]_в^6 [\text{Амин Н}^+]_о^2}, \quad (2)$$

где «о» и «в» — соответственно органическая и водная фазы.

В умереннокислой среде, в которой происходит образование фто-  
рокомплексов, германий находится в основном в виде гидроксоком-  
плексов, но в соответствии с константами гидролиза [6] в растворе при-  
сутствует и некоторое количество ионов Ge<sup>4+</sup>.

При постоянной ионной силе гидратация ионов постоянна и эффект  
гидратации входит в качестве постоянной в выражение константы рав-  
новесия.

Коэффициент распределения германия между фазами

$$K_p = \frac{[(\text{Амин Н})_2 \text{GeF}_6]_o}{C_в}, \quad (3)$$

где C<sub>в</sub> — равновесная концентрация германия в водной фазе, которая  
равна сумме всех его частиц, свободных и связанных во фторо- и фто-  
ригидроксокомплексы.

Если константы образования фторокомплексов германия предста-  
вить как

$$\beta_i = \frac{[\text{GeF}_i^{4-i}]}{[\text{Ge}^{4+}][\text{F}^-]^i}, \quad i = 1, 2, 3 \dots 6, \quad (4)$$

равновесная концентрация германия в водной фазе

$$C_в = [\text{Ge}^{4+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{F}^-]_в^i \right). \quad (5)$$

Из уравнения (3) с учетом (2) и (5) можно получить

$$\frac{K [\text{Амин Н}^+]_о^2 [\text{F}^-]_в^6}{K_p} = 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{F}^-]_в^i. \quad (6)$$

Преобразуя уравнение (6) в соответствии с методом [3], выводим ко-  
нечное уравнение

$$\frac{d \ln S}{d [\text{F}^-]} = \frac{\bar{n}}{[\text{F}^-]}, \quad (7)$$

в котором

$$S = \frac{[\text{Амин Н}^+]_в^2 [\text{F}^-]_в^6}{K_p}, \quad (8)$$

$\bar{n}$  — функция образования Бьеррума, равная в данном случае

$$\frac{\sum_{i=1}^6 i \beta_i [\text{F}^-]_в^{i-1}}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{F}^-]_в^i}, \quad (9)$$

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 1979, т. 45, № 7

597

$\bar{n}$  — наклон касательной, проведенный к данной точке на кривой  $\ln S = f([\text{F}^-]_{\text{в}})$ .

Уравнение (7) использовали для графического дифференцирования кривой функции  $\ln S = f([\text{F}^-]_{\text{в}})$ .

При выполнении эксперимента использовали водный насыщенный раствор  $\text{GeO}_2$  высокой чистоты и 0,05-мол. раствор три-*n*-октиламина в бензоле. Экстрагент, растворитель и фтористоводородную кислоту марки «х. ч.» дополнительной очистке не подвергали.

Таблица 1  
Зависимость коэффициента распределения германия от концентрации HF

Исходная концентрация HF в водной фазе, мол.	Равновесная концентрация фторид-ионов в водной фазе после экстракции, г-ион/л	$K_p$	$\ln S$
0,100	0,0659	0,960	-24,7
0,200	0,1017	2,221	-22,4
0,300	0,1577	2,191	-20,5
0,400	0,2904	1,790	-16,8
0,500	0,3940	1,552	-14,7
0,600	0,4892	1,446	-13,4

Методика экстракции заключалась в извлечении фторидных комплексов германия из водной фазы с различным содержанием кислоты раствором амина в бензоле. При этом соотношение фаз поддерживали равным 1:1, время контакта составляло 5 мин. Поскольку температура в интервале 20—25° незначительно влияет на степень извлечения, систему не термостатировали. Разделение фаз после установления равновесия было хорошим. При определении германия в водной и органической фазах использовали комплексонометрический метод [7] без отделения органических веществ.

Таблица 2  
Вид линейных уравнений и оценка точности их коэффициентов для функций  $G_1—G_6$

Функция	Вид уравнения	Средняя квадратичная ошибка оценки коэффициентов	
		$\lg a_i$	$b_i$
$G_1$	$\lg G_1 = 1,6821 - 1,2911 x$	0,0061	0,0243
$G_2$	$\lg G_2 = 0,5747 x - 2,1488$	0,0015	0,0058
$G_3$	$\lg G_3 = 2,2891 - 0,6061 x$	0,0025	0,0099
$G_4$	$\lg G_4 = 0,2822 x - 2,4396$	0,0028	0,0017
$G_5$	$\lg G_5 = 2,2498 - 0,1414 x$	0,0138	0,0340
$G_6$	$\lg G_6 = 0,4394 x - 1,9395$	0,0550	0,0390

Равновесную концентрацию свободных фторид-ионов измеряли потенциометрически при помощи селективного фторид-лантанового электрода [8]. Экспериментальные и вычисленные на их основе данные приведены в табл. 1. Графическое дифференцирование проводили по

методу [9]. При расчетах при формировании фторокомплексов германия димеризация три-*n*-октиламина германия не происходит [5].

Экстраполяция зависимости фторид-ионов позволяла вычислить последующих функций  $G_i = f([\text{F}^-])$ .

Таблица 3  
Сопоставление экспериментальных и вычисленных  $\bar{n}$

Равновесная концентрация фторид-ионов в водной фазе, г-ион/л	$\bar{n}$	
	Найдено графически	Вычислено уравнением
0,10	3,55	3,0
0,20	5,58	5,0
0,30	5,87	5,0
0,40	6,03	6,0

нулевую концентрацию фторид-ионов. Для выведения уравнения в виде суммы квадратов  $y = a + bx$ , где  $x = [\text{F}^-]$ . Коэффициенты уравнения приведены в табл. 2.

Найденные константы  $\beta_1 = 1,08 \cdot 10^3$ ;  $\beta_2 = 1,52 \cdot 10^4$ ;  $\beta_3 = 1,0$ ;  $\beta_4 = 1,0$ ;  $\beta_5 = 1,0$ ;  $\beta_6 = 1,0$ . Проверка  $\bar{n}$ , вычисленные по графическому дифференцированию совпадали (табл. 3). Расхождение  $\bar{n}$  от концентрации фторид-ионов представлено на рис. 1. В литературе преобладает гексафторгерматат литературными данными [1].

Пользуясь найденными  $\beta_i$ , германия в виде гексафторгерманата в хлороформе.  $K_{\text{GeH}_6} = 3,47 \cdot 10^{11}$ .

Найденные константы  $\beta_i$  подтверждают, что степень извлечения германия по растворителю [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И. В., Шпирт М. В.
2. Парпиев И. А., Масленников В. П., Кремль И. В., Германов В. В., Майорова В. В. *Ж. неорганической химии*, 1976, 21, № 1, с. 1703—1712.
3. Fock R., Hegmann M. *Extr. Chem.*, 1956, 284, с. 288—298.
4. Васютинский А. И., Киселев В. В. *Ж. неорганической химии*, 1976, 21, № 19, с. 2479—2481.

ный к данной точке на кривой

графического дифференцирова-

пользовали водный насыщенный 5-мол. раствор три-*n*-октиламина и фтористоводородную кислоту не подвергали.

германия от концентрации HF

$K_p$	$\ln S$
0,960	-24,7
2,221	-22,4
2,191	-20,5
1,790	-16,8
1,552	-14,7
1,446	-13,4

в извлечении фторидных комплексов с различным содержанием кислоты соотношение фаз поддерживали до 5 мин. Поскольку температура влияет на степень извлечения, фазы после установления равновесия германия в водной и органической фазе методом [7] без отде-

ности их коэффициентов

Средняя квадратичная ошибка оценки коэффициентов	
$\lg a_i$	$b_i$
0,0061	0,0243
0,0015	0,0058
0,0025	0,0099
0,0028	0,0017
0,0138	0,0340
0,0550	0,0390

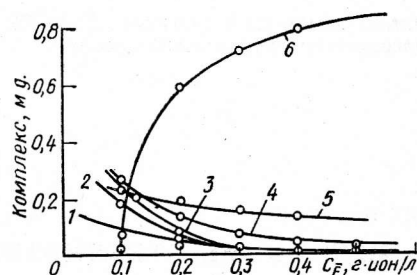
фторид-ионов измеряли по методу [9]. При расчетах принимали во внимание, что полимерные формы фторокомплексов германия в растворах не образуются [10] и димеризация три-*n*-октиламина в органической фазе при экстракции германия не происходит [5].

Экстраполяция зависимости  $\bar{n}/[F^-] = f([F^-])$  на нулевую концентрацию фторид-ионов позволяет найти первую константу устойчивости  $\beta_1$ . Для вычисления последующих констант строили графики вспомогательных функций  $G_i = f_i([F^-])$ . Экстраполяцию функции  $G_i([F^-])$  на

нулевую концентрацию фторид-ионов производили методом спрямления кривой. Для выведения уравнения прямой использовали метод наименьших квадратов. При этом получили зависимости вида  $\lg G_i = \lg a_i + bx$ , где  $x = [F^-]$ . Коэффициенты уравнений и оценка их точности приведены в табл. 2.

Таблица 3  
Сопоставление экспериментальных и вычисленных  $\bar{n}$

Равновесная концентрация фторид-ионов в водной фазе, г.ион/л	$\bar{n}$	
	Найдено графически	Вычислено по уравнению (9)
0,10	3,55	3,63
0,20	5,58	5,24
0,30	5,87	5,60
0,40	6,03	6,13



Зависимость распределения фторидных комплексов германия от концентрации фторид-ионов: 1 — моно-; 2 — ди-; 3 — три-; 4 — тетра-; 5 — пента- и 6 — гексафторгерманиевый комплексы.

Найденные константы соответственно равны:  $\beta_1 = 0,48 \cdot 10^2$ ;  $\beta_2 = 1,08 \cdot 10^3$ ;  $\beta_3 = 1,52 \cdot 10^4$ ;  $\beta_4 = 1,47 \cdot 10^5$ ;  $\beta_5 = 1,17 \cdot 10^6$ ;  $\beta_6 = 1,75 \cdot 10^7$ . Для их проверки  $\bar{n}$ , вычисленные по уравнению (9), сопоставляли с данными графического дифференцирования. Результаты вполне удовлетворительно совпадали (табл. 3). Распределение фторокомплексов германия в зависимости от концентрации HF, рассчитанное с использованием найденных  $\beta_i$ , представлено на рисунке, из которого следует, что в растворе преобладает гексафторгерманиевый комплекс. Это совпадает с литературными данными [11].

Пользуясь найденными  $\beta_i$ , рассчитывали константы экстракции германия в виде гексафторгерманата растворами три-*n*-октиламина в бензоле и хлороформе.  $K_{C_6H_6} = 3,47 \cdot 10^{11}$  и  $K_{CHCl_3} = 1,05 \cdot 10^{13}$ . Найденные константы подтверждают ранее сделанные выводы о том, что степень извлечения германия зависит от природы органического растворителя [5].

Литература

ЛИТЕРАТУРА

ЛИТЕРАТУРА

- Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия.— М.: Химия, 1967, с. 48—55.
- Парпиев И. А., Масленников И. А. Изучение фторидных комплексов кремния и германия методом ионного обмена.—«Узб. хим. ж.», 1968, № 2, с. 6—9.
- Фомин В. В., Майорова Е. П. Определение констант устойчивости ионов  $Th(NO_3)_x^{4-x}$  при помощи экстракции трибутилфосфатом.—«Ж. неорг. х.», 1956, 1, № 8, с. 1703—1712.
- Vock R., Hegmann M. Экстракция германия из кислых растворов.—«Z. anorg. Chem.», 1956, 284, с. 288—298.
- Васютинский А. И., Кисель Н. А., Варламова Н. М., Куншенко Ж. В. Экстракция германия аминами из фторидных растворов.—«Ж. неорг. х.», 1973, 18, № 19, с. 2479—2481.

