

3. Комаров В. А. Бета-дикетонаты и их применение в аналитической химии. Газохроматографическое определение металлов.—«Ж. анал. х.», 1976, 31, № 2, с. 366—379.
4. Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н., Волков С. В.  $\beta$ -Дикетонаты металлов.—В кн.: Сборник материалов II Всесоюзного семинара «Строение, свойства и применение  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатов редкоземельных элементов, их строение и свойства.—«Ж. неорг. х.», 1977, 22, № 11, с. 3009—3013.
8. Tsunenobu S., Tsumoto U., Togu A., Masakazu M. Gas Chromatography zinc pivaloyl trifluoroacetonate 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  $\beta$ -Diketonates.—«Inorg. Chem.», 1970, 9, № 1, с. 47—52.
11. Graddon D., Watton E. Adducts of Copper  $\beta$ -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., Маяниц А. Л., Плющев В. Е., Петров К. И. Аддукты перенатов редкоземельных элементов, лантана и иттрия с диметилформамидом.—«Ж. неорг. х.», 1973, 18, № 3, с. 669—673.
14. Эннан А. А., Гаврилов А. Л. О взаимодействии с амидами в бензольных растворах.—«Ж. неорг. х.», 1977, 22, № 1, с. 124—127.
15. Тобоге Т., Кинио О., Tomihiko K. Conversion of cobalt II and nickel II fixed on the ion exchange resin into their trifluoroacetylacetones 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

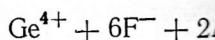
Назаренко В. А., Варламова Н. М.

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 фторгерманнатного 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 —  $C_6H_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и других. Независимо от природы амина и растворителя, а также от концентрации

фтористоводородной кислоты э (Амин Н)<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> [5].

Образование экстрагируемое новесием



с константой

$$K = \frac{[\text{GeF}_6^{2-}]}{[\text{Ge}^{4+}]}$$

где «о» и «в» — соответственно

В умеренно-кислой среде, при образовании германиевого комплекса, но в соответствии с константой существует и некоторое количество

При постоянной ионной силе гидратации входит в качестве новесия.

Коэффициент распределения

$$K_p = \frac{[\text{GeF}_6^{2-}]}{[\text{Ge}^{4+}]}$$

где  $C_v$  — равновесная концентрация, равна сумме всех его частиц, образующих дигидроксокомплексы.

Если константы образования как

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

равновесная концентрация германия

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

Из уравнения (3) с учетом

$$\frac{K [\text{АминН}^+]^2}{K_p}$$

Преобразуя уравнение (6) получаем уравнение

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

в котором

$$S = \frac{1}{1 + \frac{[\text{Ge}^{4+}]}{[\text{GeF}_6^{2-}]}}$$

$S$  — функция образования Бъерр

нение в аналитической химии. Газо-  
анал. х., 1976, 31, № 2, с. 366—  
о в С. В. β-Дикетонаты металлов.—  
миара «Строение, свойства и при-  
978, с. 90—94.

ity enhancement of mixedligand cop-  
-butyrylidyl and β-diketonates.—Inorg.

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

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

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

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

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

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

ы неорганических и координацион-

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

ствии с амидами в бензольных ра-

nversion of cobalt II and nickel II  
acetylacetones and gas chromato-  
1977, 50, № 10, с. 2661—2664 с ил.

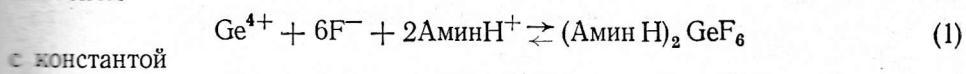
Поступила  
23 октября 1978 г.

комплексов германия изучались не были количественно. Методом ионного обмена гексафторгерманиевого устойчивости всех шести Фомина и Майоровой [3] ания между водной и орга-германатного комплекса

частворителями экстрагируются комплексы не экстрагируют-водородной кислоты можно высокомолекулярных аминов HCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> и других. Независимо также от концентрации

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

Образование экстрагируемого соединения можно представить равновесием



с константой

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

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

В умеренно-кислой среде, в которой происходит образование фторокомплексов, германий находится в основном в виде гидроксокомплексов, но в соответствии с константами гидролиза [6] в растворе присутствует 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 равновесия.

Коэффициент распределения германия между фазами

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

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

Если константы образования фторокомплексов германия представить 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

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

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

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

Преобразуя уравнение (6) в соответствии с методом [3], выводим окончное уравнение

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

в котором

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

— функция образования Бьеррума, равная в данном случае

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

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

Уравнение (7) использовали для графического дифференцирования кривой функции  $\ln S = f([F^-]_b)$ .

При выполнении эксперимента использовали водный насыщенный раствор  $GeO_2$  высокой чистоты и 0,05-мол. раствор три-*n*-октиламина в бензole. 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 бензole. 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 пропорции фторокомплексов германия димеризация три-*n*-октиламина германия не происходит [5].

Экстраполяция зависимости концентрации фторид-ионов позволяла определить  $\beta_1$ . Для вычисления последующих функций  $G_i = f_i([F^-])$ .

Таблица 3  
Сопоставление экспериментальных и вычисленных  $n$

Равновесная концентрация фторид-ионов в водной фазе, г·ион/л	Найдено графически	Вычислено
0,10	3,55	3,
0,20	5,58	5,
0,30	5,87	5,
0,40	6,03	6,

нулевую концентрацию фторид-ионов. Для выведения уравнения меньших квадратов. При этом  $+bx$ , где  $x = [F^-]$ . Коэффициенты введены в табл. 2.

Найденные константы соотношения  $\beta_1 = 1,08 \cdot 10^3$ ;  $\beta_3 = 1,52 \cdot 10^4$ ;  $\beta_4 = 1$ , проверки  $n$ , вычисленные по графическому дифференцированию совпадали (табл. 3). Расчет зависимостей от концентрации данных  $\beta_i$ , представлено на рисунке преобладает гексафторидом германия, литературными данными [1].

Пользуясь найденными  $\beta_i$ , можно в виде гексафторгерманата в хлороформе.  $K_{C_6H_6} = 3,47 \cdot 10^{11}$ .

Найденные константы показывают, что степень извлечения германия зависит от концентрации растворителя [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И. В., Шпирт М. А. // Журн. неорг. химии. 1964. № 1. С. 1703—1712.
2. Парниев И. А., Масленников А. А. // Журн. неорг. химии и германия методом ионных обменов. 1966. № 1. С. 103—110.
3. Фомин В. В., Майорова Н. А. // Журн. неорг. химии. 1966. № 1. С. 103—110.
4. Воск Р., Негапп М. // Extr. Chem. 1956, 284, с. 288—298.
5. Васютинский А. И., Киселев А. А. // Журн. неорг. химии. 1966. № 19. С. 2479—2481.

ный к данной точке на кривой графического дифференцирования использовали водный насыщенный 5-мол. раствор три-*n*-октиламина и фтористоводородную кислоту не подвергали.

#### из 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, в фазе после установления равновесия германия в водной и органической фазе метод [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

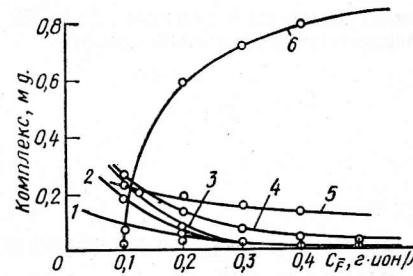
ых фторид-ионов измеряли потенциометрическим методом. Измененные на их основе данные дифференцирование проводили по

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

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 комплекс.

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.

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  $n$ , 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 [1].

Пользуясь найденными  $\beta_i$ , рассчитывали константы экстракции германия в виде гексафторгерманата растворами три-*n*-октиламина в бензоле и хлороформе.  $K_{C_8H_17} = 3,47 \cdot 10^{11}$  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

1. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия.—М.:Химия, 1967, с. 48—55.
2. Парниев И. А., Масленников И. А. Изучение фторидных комплексов кремния и германия методом ионного обмена.—«Узб. хим. ж.», 1968, № 2, с. 6—9.
3. 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.
4. Бокс R., Негматап М. Экстракция германия из кислых растворов.—«Z. anorg. Chem.», 1956, 284, с. 288—298.
5. Васютинский А. И., Кисель Н. А., Варламова Н. М., Куншенико Ж. В. Экстракция германия аминами из фторидных растворов.—«Ж. неорг. х.», 1973, 18, № 19, с. 2479—2481.

6. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. Катионные гидроксокомплексы четырехвалентного германия в растворах с ионной силой 0—1.—«Ж. неорг. х.», 1968, 13, с. 1855—1860.
  7. Кисель Н. А., Варламова Н. М. Титриметрическое определение германия в присутствии фторид-ионов.—«Ж. анал. х.», 1975, 30, № 9, с. 1829—1830.
  8. Ионселективные электроды / Под редакцией Р. Дарста.—М. : Мир, 1972, с. 216.
  9. Чмутов К. В., Ермишин В. Е. Прибор для графического построения производной функции.—«Ж. физ. х.», 1955, 22, № 5, с. 930—932.
  10. Benoit R. L., Place J. Фторидные комплексы германия в водных растворах.—«Canad. J. Chem.», 41, с. 1170—1180.

Физико-химический институт АН УССР  
Одесский политехнический институт

Поступила  
21 ноября 1977 г.

УДК 666.34;536,424.1

## О МЕХАНИЗМЕ ОТБЕЛИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАСС В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ НА ОСНОВЕ СЕРПЕНТИНИТА

Демьянова Л. Е., Манк В. В., Кривенко П. В.

Окрашивание силикатных масс в процессе обжига имеет ряд особенностей, которые обусловлены влиянием ионов-хромофоров, в основном оксидов железа [1]. Для получения беложгущихся масс разработаны способы отбеливания, которые основаны на частичном удалении ионов-хромофоров, например, кислотной обработкой исходного сырья [1, 2]. Другой, более эффективный способ основан на регулировании процессов физико-химического взаимодействия в направлении перевода ионов-хромофоров в состояние, в котором они обладают меньшей окрашивающей способностью. Достигается это введением в смесь компонентов и минерализаторов, обладающих кислотными свойствами и обеспечивающих образование жидкой фазы [2—4]. Процесс отбеливания массы относят в этом случае за счет перехода иона-хромофора в более низкое валентное [1] или же в более высокое координационное состояние [2].

Цель настоящей работы — выяснить механизм отбеливания силикатных масс в системе  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  на основе кремнезема,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и природного серпентинита, содержащего до 7% оксидов железа. Для этого было изучено изменение в процессе отбеливания валентности и координационного состояния ионов железа в изучаемой системе методами ИК-спектроскопии (ИКС), электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР),  $\gamma$ -резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра) и измерением магнитной восприимчивости.

Для определения оптимального соотношения компонентов в массе, отбеливающейся при термической обработке, были приготовлены смеси на основе чистых оксидов, в которых в качестве кислотного оксида использовали  $\text{SiO}_2$ , основного оксида —  $\text{MgO}$ , минерализатора —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а оксида железа —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . После смешения исходных компонентов смеси спрессовывали при давлении 40 МПа в таблетки диаметром 20 мм, которые затем обжигали в муфельной электропечи при 1423° К с изостатической выдержкой 2 часа. Изменение окраски образцов изучали визуально и путем измерения коэффициента белизны фотометрическим методом. Из сравнения полученных данных следует, что в таких условиях отбеливание происходит в массах, если соотношение основных и кислотных оксидов составляет не менее 1 : 2 (таблица, смеси 1—3). Состав композиций на основе серпентинита рассчитывали с учетом это-

го соотношения, а име  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 5%.

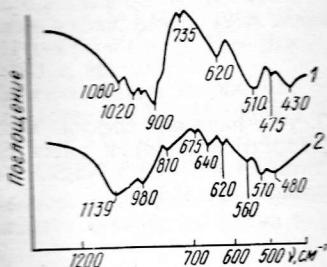


Рис. 1. ИК-спектры исходного сернокислого натрия и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2), обожженных при  $1423^\circ\text{K}$

Рис. 2. Спектры ЭПР исходного сернокислого натрия (2), обожженных при 1423° К

более четко прослеживающихся  
ными петрографического ана-  
матерiale присутствуют скоп-  
чительным двупреломлением,  
и железистым пироксенам.

Влияние состава смесей на цвет образца  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  во всех смесях 5%)

Номер смеси	Состав смеси	
	MgO	
1	10	
2	20	
3	30	
4	40	
5	50	
6	60	

Изучение состояния ионного серпентинита в обстановках характеризуется шириной  $510 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к координации (рис. 1, к) сульфата натрия в этой области  $640$  и  $560 \text{ см}^{-1}$ , характерный для железистых пироксенов —  $510 \text{ см}^{-1}$  и появление полосы иона  $\text{Fe}^{3+}$  в шестерную координацию.