

УДК 546.286

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ И СОСТОЯНИЕ ЕГО В РАСТВОРАХ

В. А. Назаренко и А. М. Андрианов

В связи с возрастанием интереса к германию в последние два десятилетия было описано, особенно в литературе по аналитической химии, много его комплексных соединений, однако имеющиеся сведения весьма ограничены. Во многих случаях устанавливался лишь факт комплексообразования и не определялся даже состав комплексов. Очень мало имеется количественных данных об устойчивости и других свойствах комплексов германия. Неполнота экспериментального материала затрудняет использование его для решения различных задач теоретического и практического характера в технологии, аналитической химии, геохимии и т. п.

Сводных работ по химии комплексных соединений германия в литературе мы не нашли. В монографии Гринберга дана характеристика способности германия к комплексообразованию, в связи с положением его в Периодической системе элементов¹. В обзорах по химии германия^{2,3} и в руководствах по общей химии приводятся лишь отрывочные сведения.

В настоящем обзоре мы попытались дать сводку данных о современном состоянии химии комплексных соединений германия. Поскольку комплексообразование тесно связано с состоянием элемента в растворе, которое для германия еще недостаточно выяснено, мы рассматриваем одновременно и этот вопрос.

Химия комплексных соединений германия имеет свои особенности. Соответственно положению в Периодической системе, германий, аналог кремния и олова, в комплексных соединениях проявляет двойственность, присущую элементу, переходному от неметаллов к металлам. Как и в случае кремния, для германия более характерны комплексы с кислородсодержащими лигандами, однако при их образовании в водной среде германий во многих случаях выступает как катион, подобно олову. Аналогично кремнию, германий легко образует гетерополикислоты с молибденом и вольфрамом. С другой стороны, германий, как и олово, относится к аналитической группе сероводорода и образует сульфидные комплексы, хотя и менее прочные, чем у олова. Комплексы с азотсодержащими лигандами в виде продуктов присоединения к тетрагалогенидам известны как для германия, так и для кремния и олова, но лишь германий и олово, в отличие от кремния, образуют комплексолаты.

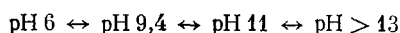
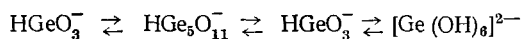
Для четырехвалентного германия характерно координационное число 6, для двухвалентного 4.

Состояние германия в водных растворах. Двухвалентный германий образуется при восстановлении GeO_2 фосфорноватистой кислотой в солянокислом растворе^{4,5}. По мнению Пафа⁶, гидроокись двухвалентного германия по своим кислотным свойствам похожа на гидроокись трехвалентного мышьяка. Однако, по данным Эвереста и Терри⁷, гидроокись двухвалентного германия совсем не имеет кислотных свойств. Эти авторы

пришли к выводу, что кислотные свойства, приписывавшиеся $\text{Ge}(\text{OH})_2$, были обусловлены присутствием четырехвалентного германия. Высказанное Ганчем и Карлсоном⁸ мнение о существовании равновесия между гидроокисью двухвалентного германия и германиевой кислотой теперь не принимается во внимание.

Вследствие легкой гидролизуемости и склонности к комплексообразованию катионы Ge^{2+} в водных растворах не существуют, хотя и были найдены в кристаллическом диоксиде германия⁹.

В водных растворах GeO_2 присутствуют ионы метагерманиевой H_2GeO_3 и пентагерманиевой $\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ кислот. Соотношение между ними определяется pH раствора и общей концентрацией германия^{10, 11}. При концентрации GeO_2 меньше 0,01 М существуют лишь ионы метагерманиевой кислоты; ионы пентагерманиевой кислоты присутствуют в более концентрированных растворах^{12, 13} при определенных значениях pH. Методом ионного обмена Эверест и Сэлмон показали^{14, 15}, что в области pH 6,9—9,4 единственным ионом германия является однозарядный ион пентагерманиевой кислоты $\text{HGe}_5\text{O}_{11}^-$. Ниже и выше этих значений pH происходит деполимеризация пентагерманатных ионов и образование метагерманиевой кислоты. Существует мнение^{16, 17}, что германий образует не пентагерманатные ионы, а комплексные гептагерманатные — $\text{HGe}_7\text{O}_{16}^{3-}$ и $\text{H}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}^{2-}$. Бринтцингер¹⁸ показал, что в сильнощелочных растворах (2,5 М по KOH) четырехвалентный германий присутствует в виде ионов $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$. На основании всех этих данных Дхар¹⁹ установил следующие границы существования в растворах различных ионов германиевых кислот:



Выделить германиевые кислоты из растворов в твердом виде не удалось. Сообщение Карпени и Чакириана^{10, 20} о выделении пентагерманиевой кислоты впоследствии не подтвердилось²¹.

Константы ионизации метагерманиевой кислоты принимаются²² равными: $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-9}$ и $K_2 = 1,9 \cdot 10^{-13}$ при 20°, согласно измерениям Пафа²³. Позднее другие авторы получили для первой константы ионизации метагерманиевой кислоты величины, близкие к приведенной: Гулезиан и Мюллер²⁴ между $1,0$ и $3,0 \cdot 10^{-9}$ при 25°, Карпени²⁵ $0,79 \cdot 10^{-9}$ при 12°, Лоурийсен-Тейседер¹² $0,89 \cdot 10^{-9}$. Термодинамическое значение первой константы ионизации H_2GeO_3 , по Антикайнену²⁶, равно $1,86 \cdot 10^{-9}$ при 25°. Значения K_1 для метагерманиевой кислоты, которые получили Рот и Шварц²⁷ ($1,2 \cdot 10^{-7}$ при 18°), а также Шварц и Гуф²⁸ ($0,5 \cdot 10^{-7}$ при 20°), слишком высоки и могут объясняться недостаточной чистотой применявшейся двуокиси германия. Значение второй константы ионизации метагерманиевой кислоты, определенное Карпени²⁵ ($2 \cdot 10^{-13}$ при 12°), согласуется с величиной, найденной Пафом.

Антикайнен²⁶ установил неожиданно большое влияние температуры на ионизацию метагерманиевой кислоты. Так, при повышении температуры от 10 до 45° первая константа ионизации H_2GeO_3 возрастает почти в 20 раз. Такое сильное влияние температуры не наблюдается для слабых кислот²⁹. Видимо, при повышении температуры происходит полимеризация метагерманиевой кислоты и образование некоторого количества более сильных полигерманиевых кислот.

Образование полигерманиевых кислот наблюдал Антикайнен также при получении концентрированных (0,23 М) растворов двуокиси герма-

ния с помощью катионита ³⁰. В таких растворах, по мнению Антикайнена, содержатся однозарядные двух- и трехъядерные оксианионы германия. Многоядерный пероксокомплекс германия $[\text{Ge}_n(\text{H}_2\text{O}_2)_4]^-$, где $n=2-3$, образуется при действии перекиси водорода на 0,01—0,02 М растворы метагерманиевой кислоты ³¹. Константа равновесия реакции образования

однойядерного пероксокомплекса $K = \frac{[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O}_2)_2^-]}{[\text{HGeO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2]^2} = 48$. Вопросы устой-

чивости некоторых полиоксиданионов рассмотрел Яцимирский ³².

Чакириан предположил, что метагерманиевая кислота, аналогично борной, фосфорной и мышьяковистой, образует в определенных условиях комплексные кислоты с сульфатами, хлоридами или нитратами щелочных и щелочно-земельных металлов ³³.

Катионы четырехвалентного германия в растворах почти не изучены. Де Карвальо и Ледерер ³⁴ лишь указывают на возможность существования катионных форм германия в кислых растворах. На основании сравнения растворимости двуокиси германия и трехокиси мышьяка Паф полагал ³⁵, что константа диссоциации GeO_2 как основания должна быть меньше такой же константы диссоциации As_2O_3 , близкой к $1 \cdot 10^{-14}$. Эверест и Сэлмон ¹⁴ из опытов с катионообменными смолами делают вывод, что в интервале pH 7—1 в растворе отсутствуют катионы германия. Указание ³⁶ об образовании при pH 3,36—3,31 катиона Ge^{4+} согласно равновесию $\text{GeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ge}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O}$ необосновано и подверглось критике ^{37, 38}. Катионы Ge^{4+} как одна из форм равновесия, вероятно, появляются лишь в сильнокислых растворах.

Существование катионов германия в слабокислых растворах подтверждается наблюдениями и повседневной практикой аналитической химии. Германий находится в одной группе Периодической системы элементов с оловом, титаном, цирконием и гафнием, для которых известны ионы MO^{2+} , $\text{M}(\text{OH})_2^{2+}$ и M^{4+} . С фениларсоновой кислотой и ее производными германий реагирует подобно олову и цирконию ³⁹. В реакциях с сульфидами и о-оксихинонами поведение германия аналогично олову. Существование иона германила $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ или GeO^{2+} подтверждается образованием ферроцианида германила $[\text{Ge}(\text{OH})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $(\text{GeO})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при добавлении ферроцианида калия к кислому раствору германата натрия ⁴⁰.

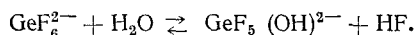
Опыты по электромиграции дали возможность обнаружить катионы германия в слабокислых растворах и ориентировочно установить области их существования ⁴¹. Выбор концентрации двуокиси германия в этих опытах исключал возможность образования коллоидных частиц GeO_2 . Результаты показывают, что катионы германия появляются уже при pH ~ 7 и существуют наряду с анионами германиевых кислот. С уменьшением pH относительное количество катионов германия увеличивается. Позднее эти данные были подтверждены опытами по сорбции германия катионитами (КУ-1, КУ-2, вофатит № 4) и анионитами (АВ-16, АВ-17, АВ-27) на колонках ⁴² и в статических условиях ⁴³.

Состояние германия в растворах неорганических кислот. Эверест полагает ⁴⁴, что двухвалентный германий существует в кислых растворах только в форме комплексных соединений. В галогеноводородных кислотах присутствуют ацидокомплексы HGeX_3 , соли которых MGeX_3 , где М — щелочной металл, а X — хлор, бром или иод, были выделены ^{45, 46}. Получены комплексные фосфаты $\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{GeHPO}_4$ и галогеногипофосфиты германия ^{44, 46} $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeCl}_2$, $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeBr}_2$ и $3\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeI}_2$.

Состояние четырехвалентного германия в растворах неорганических кислот изучено значительно полнее. Во фтористоводородной кислоте четырехвалентный германий легко образует гексакоординированные комплексы. Тананаев и Авдучевская⁴⁷ установили в системе $\text{GeO}_2\text{—HF—H}_2\text{O}$ существование комплексных кислот состава $\text{H}_2[\text{GeOF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2[\text{GeF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые были выделены в твердую фазу. Эти кислоты сильнее фтористоводородной; образующаяся при более высоких концентрациях HF гексафторгерманиевая кислота H_2GeF_6 наиболее сильная. Более богатые фтором комплексы не образуются. Фторогерманатные комплексы более прочны, чем фторосиликатные. Так, гексафторогерманаты щелочных металлов растворяются в 100%-ной HF без разложения⁴⁸, в отличие от гексафторосиликатов, которые разлагаются в таких условиях с выделением тетрафторида кремния⁴⁹. Сопоставление зависимости между прочностью фторидных комплексов и положением элемента в Периодической системе показывает⁵⁰, что прочность в общем увеличивается с уменьшением радиуса центрального иона, но эта зависимость усложняется конкурирующим влиянием связи иона-комплексобразователя с кислородом. Для фторокомплексов пары Ge—Si конкурирующее влияние связи с кислородом выражено явственно.

Криоскопические исследования⁵², выполненные с 0,01—0,2 М растворами гексафторогерманатов K, Rb, Cs, показывают, что из молекулы соли образуются три иона. Растворимость K_2GeF_6 , Rb_2GeF_6 и Cs_2GeF_6 в воде при 25° составляет соответственно 0,0221, 0,0167 и 0,0471 моль/л.

Щелочами гексафторогерманаты разлагаются полностью. Гидролиз гексафторогерманатов в воде протекает автокаталитически по механизму сольволитической диссоциации⁵¹:



За этой реакцией происходит быстрый гидролиз иона $\text{GeF}_5(\text{OH})^{2-}$ вплоть до GeO_2 .

По данным Бенуа и Плейса⁵³, в кислых растворах гексафторогерманатный комплекс не образуется. В зависимости от концентрации HF образуются одноподкислотные фторогидрогерманиевые комплексы состава $\text{GeF}_i(\text{OH})_j$, где i максимально достигает 5. Определенные в 0,5 М HClO_4 общие константы устойчивости комплексов $\text{GeF}_5(\text{OH})_j^{(j+1)-}$ и $\text{GeF}_4(\text{OH})_j^{j-}$ равны соответственно $\beta_5' = (8,8 \pm 0,2) \cdot 10^8$ и $\beta_4' = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$. Фторидные комплексы германия, подобно комплексам олова, не разлагаются сероводородом, что используют в анализе для отделения германия от мышьяка⁵⁴. Сорбцию фторогерманиевой кислоты на анионите также используют для такого отделения⁵⁵.

Фторирование металлического германия действием ClF_3 в жидком фтористом водороде приводит к образованию гексафторогерманиевой кислоты, которая может быть выделена затем в виде серебряной соли⁵⁶. Как и в водном растворе, в жидком фтористом водороде гермафторидный комплекс прочнее кремнефторидного и легко образуется.

Легкость образования фторидных комплексов распространяется также на фторометаллоорганические соединения германия и на фторогерманы. Так, трифторметилтрифторогерман, CF_3GeF_3 , в водном растворе при добавлении KF образует труднорастворимый осадок $\text{K}_2[\text{CF}_3\text{GeF}_5]$. Кларк и Виллис⁵⁷, изучавшие эту реакцию, полагают, что в водном растворе CF_3GeF_3 вследствие гидролиза дает ионизованные молекулы вида $\text{CF}_3\text{GeF}_3(\text{OH})_2^{2-}$ и $\text{CF}_3\text{GeF}_2(\text{OH})_3^{2-}$. Гидролиз легко обратим, и при добавлении KF к растворам выпадает осадок $\text{K}_2[\text{CF}_3\text{GeF}_5]$. Монофторогерман GeH_3F образует с аммиаком при -78° продукт присоединения⁵⁸

$\text{GeH}_3\text{F} \cdot 2\text{NH}_3$, который при 25° распадается на NH_3 и $[\text{GeH}_3 \cdot \text{NH}_3]\text{F}$. Последнее соединение разлагается лишь при 180° .

Гексахлорогерманатный комплекс образуется значительно труднее, чем гексафторогерманатный. Гексахлорогерманаты цезия⁵⁹⁻⁶¹ и рубидия^{60, 61} образуются в особых условиях. После неудачных попыток⁶² был также получен⁶⁰ гексахлорогерманат тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{GeCl}_6$. Выделить свободную гексахлорогерманиевую кислоту H_2GeCl_6 не удалось^{59, 61, 63}. Тем не менее существованием этой кислоты как одной из форм равновесия объясняют максимум на кривой растворимости двуокиси германия в соляной кислоте⁶⁴ и механизм экстракции германия из солянокислых растворов^{65, 66}. Утверждают, что понижение растворимости GeO_2 после прохождения через максимум⁶⁴ и уменьшение коэффициента распределения германия^{65, 66} связаны с разрушением H_2GeCl_6 и выделением GeCl_4 в отдельную фазу при увеличении концентрации соляной кислоты.

Изучение растворов двуокиси и тетрахлорида германия в соляной кислоте с применением ионного обмена привело Эвереста и Гаррисона⁶¹ к заключению, что в 6—9 М HCl существует равновесие между метагерманиевой кислотой или двуокисью германия и хлорогерманатными анионами GeCl_5^- или GeCl_6^{2-} . В равновесии участвуют промежуточные ацидокомплексы вида $[\text{Ge}(\text{OH})_x\text{Cl}_{5-x}]^-$, $[\text{Ge}(\text{OH})_x\text{Cl}_{6-x}]^{2-}$, где $x=3$ или 4. Авторы⁶¹ полагают, что однозарядный ацидокомплекс более вероятен. Промежуточный ацидокомплекс является главным видом соединений германия в 6,5—9 М HCl . При концентрации HCl ниже 6,5 М происходит гидролиз промежуточного комплекса с выпадением двуокиси германия. Увеличение концентрации соляной кислоты выше 9 М приводит к хлорированию промежуточного ацидокомплекса с выделением тетрахлорида германия в отдельную фазу. Ионнообменным методом не удалось определить количество ионов GeCl_6^{2-} , участвующих в равновесии. Только путем измерения УФ-поглощения солянокислыми растворами тетрахлорида германия Ангерштейн и Давидсон нашли⁶⁷, что фотометрически измеримые количества ионов GeCl_6^{2-} появляются в 6—7 М HCl и достигают 80% в 12 М HCl ; при увеличении концентрации HCl выше 12 М содержание гексахлорогерманатных ионов возрастает, но не достигает 100%. Последний факт находится в согласии с данными Бенуа и Клерка⁶⁸, которые, кроме того, считают невероятным образование иона GeCl_6^{2-} в безводной HCl . В этом германий отличается от олова, так как ион SnCl_6^{2-} в таких условиях образуется⁶².

Методом ионного обмена Нельсон и Краус⁶⁹ получили результаты, свидетельствующие о том, что при концентрациях HCl 0,1—4 М образование анионных комплексов германия ничтожно. Это подтверждается и более поздней работой тех же авторов⁷⁰. При увеличении концентрации HCl комплексообразование возрастает, не давая максимума вплоть до самых высоких концентраций HCl , переходя через область образования незаряженных частиц GeCl_4 , но без выделения отдельной фазы тетрахлорида германия. Расхождение в этом пункте данных работ^{61, 64-66} и⁶⁷⁻⁶⁹ объясняется, вероятнее всего, различной концентрацией германия в растворах. Так, например, в опытах Нельсона и Крауса⁶⁹ при низкой концентрации германия выделение отдельной фазы GeCl_4 не могло происходить из-за его растворения и, таким образом, весь германий оставался в растворе; с повышением же концентрации HCl появлялись более сильно поглощаемые смолой гексахлорогерманатные ионы. О растворимости GeCl_4 в соляной кислоте см. также⁷¹.

В бромистоводородной кислоте Брауэр и Мюллер⁶⁴ допускают существование незаряженных комплексных частиц вида $\text{Ge}(\text{OH})_{4-x}\text{Br}_x$, где

х в зависимости от концентрации кислоты может равняться 1, 2 и 3. Существование небольшого количества частиц такого рода не исключается и в иодистоводородной кислоте. На кривой растворимости двуокиси германия в серной кислоте, при концентрации H_2SO_4 , равной 15 N, наблюдается небольшой максимум, причину которого Брауэр и Мюллер не объясняют. Можно предположить здесь образование более растворимого сульфатного комплекса германия. Вообще же тенденция германия к комплексообразованию с сульфат-ионами выражена слабо. Это видно из того, что кривая растворимости GeO_2 в серной кислоте мало отличается от таких же кривых для хлорной и азотной кислот, в которых германий, по мнению авторов, не образует анионных комплексов. Образование комплексов германия в растворах азотной кислоты другими исследователями также не наблюдалось^{72, 73}.

Эверест и Сэлмон¹⁵ на основании результатов изучения ионного обмена в растворах двуокиси германия, содержащих сульфат- и фосфат-ионы, предполагают существование комплексных ионов $[\text{GeO}_2(\text{SO}_4)]^{2-}$ и $[\text{HGeO}_2(\text{PO}_4)]^{2-}$ в интервале pH 7—9. Изучая взаимодействие растворимой двуокиси германия с ортофосфорной кислотой, Эверест⁴⁴ установил, что в 35—50%-ной H_3PO_4 образуется соединение, состав которого соответствует формуле $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$; это соединение легко гидролизуеться и растворяется в концентрированной H_3PO_4 . Основной причиной, вызывающей растворение двуокиси германия в концентрированной ортофосфорной кислоте, Авдеевская и Тананаев⁷⁴ считают комплексообразование. Поэтому выделенная авторами новая фаза состава $\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассматривается ими как дифосфорногерманиевая кислота, для которой предполагается одна из следующих формул: $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HPO}_4)_2]$ или $\text{H}_2[\text{GeO}(\text{HPO}_4)_2]$.

Гетерополиокислоты германия. Первые исследователи гетерополиокислот германия^{68, 75, 76} приписывали им, на основании работы Пфейффера⁷⁷, завершающей представления Миолати—Розенгейма, формулы $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ и $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$. Дальнейшие работы по синтезу, а также по изучению строения и свойств^{80, 83—92} гетерополиокислот германия связаны с широким использованием их в анализе⁹³. Были получены германованадиймолибденовая^{78—83} и германованадийвольфрамовая^{92—83} гетерополиокислоты, в которых ванадий изоморфно замещает молибден либо вольфрам в гетерополианионе. Это подтверждается электронографическим исследованием германованадиймолибденовой гетерополиокислоты⁸⁸.

Гетерополиокислоты германия, как и других элементов, образуются в кислой среде. Оптимальная кислотность для германомолибденовой кислоты соответствует 0,2—0,5 N по H_2SO_4 . Образовавшись, германиевые комплексы устойчивы и в более кислых растворах; так, германомолибденовая кислота не разлагается⁹⁴ еще в 3,3 N H_2SO_4 . Тройные гетерополикомплесы германия менее прочны, чем двойные. Кислотность устойчивых растворов германованадиймолибденовой кислоты⁹⁵ соответствует 0,20—0,28 N.

С повышением pH раствора гетерополиокислоты германия также разлагаются.

Чакириан и Суше⁸⁶ нашли, что Ge-12-вольфраматы при pH 3,2 начинают превращаться в Ge-11-вольфраматы. Превращение практически завершается при pH 4,2. При pH > 7,3 Ge-11-вольфраматы полностью разлагаются на германаты и вольфраматы. Молибденовые гетерополикомплесы менее устойчивы, чем соответствующие соединения вольфрама. Ge-11-молибдат существует в пределах pH от 3,5 до 4,2; при pH выше 4,2 это соединение начинает разлагаться на германат и молибдат⁹⁶, реакция заканчивается при pH 5,4. В отличие от кремниймолибде-

новой кислоты, германомолибденовая⁹⁷, как и фосфоромолибденовая кислота⁹⁸, легко разлагается оксикарбоновыми кислотами, например лимонной.

Спектрофотометрическое и электронографическое изучение синих продуктов восстановления гетерополикислот германия показало, что анионы гетерополикислот и образующихся из них синей имеет одинаковое строение^{87, 88}. В синем анионе часть (примерно $\frac{1}{4}$) молибдена или вольфрама находится в пятивалентном состоянии, но занимает в комплексе то же положение, как и в исходной гетерополикислоте. Синяя окраска возникает вследствие усиления поляризационного эффекта, связанного с присутствием в молекуле соединения ионов элемента разной валентности. В отличие от ранее принятого взгляда^{99, 100}, по которому координационно-связанные в гетерополикислотах молибден или вольфрам обладают повышенной окислительной способностью, было показано^{87, 88}, что окислительно-восстановительные потенциалы систем Mo(VI)/Mo(V) и W(VI)/W(V) в гетерополисоединениях не выше, а ниже потенциалов не связанных в комплекс молибдена и вольфрама, и что повышенным окислительно-восстановительным потенциалом обладает весь комплексный гетерополианион. Введение ванадия в гетерополианион значительно повышает окислительно-восстановительный потенциал последнего⁸⁷.

Полученный обширный практический материал^{76, 78, 85, 90, 101, 112}, используемый главным образом в аналитической химии, показывает, что гетерополигерманиевые кислоты образуют не более чем четырехзамещенные соли с простыми и комплексными неорганическими и органическими основаниями. Это находится в противоречии с взглядами Миолати — Розенгейма — Пфейффера, согласно которым гетерополикислоты германия должны быть восьмиосновными. Низкую основность молибденовых и вольфрамовых гетерополикислот удачно объясняли Кеггин и его последователи^{85, 113–115} на основании рентгеноструктурных измерений. Физико-химическими исследованиями была установлена трехосновность фосфорно-12-вольфрамовой¹¹⁶, а также четырехосновность германий-12-вольфрамовой⁹¹ и кремний-12-вольфрамовой¹¹⁷ гетерополикислот. С другой стороны, существуют экспериментальные данные, подтверждающие высокую основность некоторых других гетерополикислот; эти данные не могут быть объяснены по Кеггину. Так, была показана восьмиосновность церий-12-молибденовой^{118–120}, торий-12-молибденовой¹²¹ и олово-12-молибденовой¹²² гетерополикислот.

Бабко и Шкаравский¹²³ объясняют противоречия между представлениями Миолати — Розенгейма — Пфейффера и Кеггина, исходя из соотношений радиусов кислородного и центрального ионов в гетерополикомплексе. Для небольших центральных ионов (радиус 0,30—0,56 Å) — B^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} — должны быть характерны: координационное число 4 с тетраэдрической конфигурацией кислородного окружения и соответственно основность гетерополикислот, равная $8 - n$, где n — валентность центрального иона. Для крупных центральных ионов с радиусом 0,56—0,99 Å — Sn^{IV} , Ce^{IV} , Th^{IV} — более устойчивым является октаэдр, и основность соответствующих гетерополикислот должна равняться $12 - n$. Не все факты, однако, укладываются и в эту схему: цирконо-12-молибденовая^{124, 126} и титано-12-молибденовая^{125, 126} гетерополикислоты четырехосновны, хотя радиусы ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} больше 0,56 Å (0,64 и 0,87 соответственно).

На основании опытных данных и теоретических представлений гетерополикислоты германия все же следует считать четырехосновными.

Продукты присоединения тетрагалогенидов германия. Комплексообразующие свойства тетрагалогенидов германия обусловлены способ-

ностью центрального атома заполнять *d*-уровни своей внешней электронной оболочки свободными электронными парами присоединяющихся лигандов. В продуктах присоединения тетрагалогенидов германия такими лигандами являются главным образом аммиак¹²⁷ и азотсодержащие основания — гидразин, пиперидин, пирролидин¹²⁷, этилендиамин^{127, 128}, 2,2'-дипиридил¹²⁹, 1,10-фенантролин¹³⁰, пиридин^{128–130}, триметиламин, тетра-*N*-метилэтилендиамин¹³¹, триэтиламин^{132, 133}, *o*-оксихинолин^{128, 134}. Эти продукты присоединения обычно легко гидролизуются водой. Наоборот, высокомолекулярные амины, например *N*-додецилтриалкилметиламин¹³⁵, образуют прочные комплексы присоединения с тетрахлоридом германия, экстрагирующиеся из солянокислых растворов неводными растворителями.

Продукты присоединения особенно многочисленны у тетрафторида германия, образующего комплексы $\text{GeF}_4 \cdot 2\text{L}$ и $\text{GeF}_4 \cdot \text{L}$ с соединениями, содержащими азот, фосфор, кислород или серу¹²⁷. Кроме комплексов с перечисленными выше азотистыми соединениями, получены комплексы с фосфином и триметилфосфидом, с ацетоном, окисью этилена, метанолом, тетрагидрофураном и диоксаном, с сероводородом, диметилсульфидом, метилтиолом и тетрагидротиофеном. Эти комплексы относительно мало устойчивы. Полагают, что комплексы 1 : 2 имеют октаэдрическое строение с *цис*- и *транс*-расположением лигандов, а комплексы 1 : 1 — полимеры с F-мостиками¹²⁷.

Удовенко и Фиалков путем измерения вязкости¹³⁶ и диэлектрической проницаемости¹³⁷ систем тетрахлорид германия — простые и сложные эфиры установили, что в этих системах GeCl_4 не образует продуктов присоединения, в отличие от тетрахлоридов титана и олова. Уменьшение комплексообразующей способности тетрахлорида германия по сравнению с SnCl_4 и TiCl_4 авторы объясняют¹³⁶ меньшей величиной ионного радиуса германия по сравнению с ионными радиусами олова и титана и, следовательно, большим экранированием иона германия хлорид-ионами. Большее экранирование иона германия хлорид-ионами по сравнению с экранированием фторид-ионами может объяснить и меньшую способность к комплексообразованию у GeCl_4 , чем у GeF_4 .

Комплексные соединения германия с полиолами. Добавление многоатомного спирта или моносахарида к нейтральному водному раствору двуокиси германия приводит к понижению pH раствора вследствие образования комплексных кислот, более сильных, чем простые германиевые кислоты. Впервые описавший это явление Чакириан предполагал^{33, 138} в случае маннита образование двукислотного комплекса с отношением германия к лиганду 1 : 1 и свойствами двухосновной кислоты. Методами высокочастотного титрования, pH-метрическим и полярографическим Саито¹³⁹ нашел в комплексной фруктозогерманиевой кислоте отношение германия к лиганду 1 : 4, что не нашло подтверждения у других авторов. Кроме того, образуется еще комплекс 1 : 1, восстанавливающийся на ртутном электроде. Разноречивые данные о составе комплексов германия с этиленгликолем, глицерином и маннитом получили Эверест и Гаррисон методом ионного обмена^{140, 141}. Антикайнен^{142, 143} дифференциальным потенциометрическим методом установил, что германий с маннитом, глюкозой, галактозой, маннозой и фруктозой образует комплексы с отношением 1 : 2, а с глицерином и гликолями, кроме того, еще комплексы с отношением 1 : 1. Данные Антикайнена были подтверждены pH-метрическим методом¹⁴⁴. Было установлено, что при избытке глицерина, маннита, глюкозы, галактозы и фруктозы образуются комплексные одноосновные кислоты с отношением германия к лиганду 1 : 2; термодинамические константы ионизации этих кислот при 25° равны соответственно $5,05 \cdot 10^{-6}$,

$1,21 \cdot 10^{-5}$, $8,35 \cdot 10^{-6}$, $2,39 \cdot 10^{-5}$ и $1,04 \cdot 10^{-4}$. В аналитической химии для алкалиметрического определения германия используют маннит^{33, 138, 145–148}, фруктозу¹⁴⁹ и инвертный сахар¹⁵⁰, состоящий из фруктозы и глюкозы.

По Антикайнену^{143, 151}, способность полиолов к комплексообразованию возрастает в порядке: этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, 3-метокси-1,2-пропиленгликоль, глицерин, *d*-галактоза, *d*-глюкоза, *d*-манноза, *d*-маннит и *d*-фруктоза. Это согласуется с работами других авторов^{140, 152, 153}. Антикайнен с сотрудниками^{142, 143, 151, 154, 155} определяли константы образования многих полиологерманиевых комплексов для сравнительной характеристики их прочности. В расчетах авторы пользовались кажущимися константами ионизации метагерманиевой кислоты в присутствии полиола и не учитывали изменений коэффициентов активности находящихся в растворе ионов с изменением концентрации полиола, постулируя отсутствие влияния концентрации полиола и ионной силы раствора на константы образования комплексов. В действительности, однако, было показано¹⁵³ сильное влияние как концентрации полиола, так и ионной силы на образование полиологерманиевых комплексов. Термодинамические константы диссоциации диглицерино-, диглюкозо-, дигалактозо-, диманнито- и дифруктозгерманиевого комплексов по уравнению $^* \text{GeL}_2^- + m \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HGeO}_3^- + 2\text{L}$, определенные с учетом этих влияний, равны соответственно $7,85 \cdot 10^{-2}$, $3,54 \cdot 10^{-2}$, $7,64 \cdot 10^{-3}$, $4,04 \cdot 10^{-4}$ и $4,24 \cdot 10^{-5}$ при 25°.

Были рассмотрены некоторые факторы, оказывающие влияние на комплексообразование германия с полиолами^{139, 151, 154, 155}. Увеличение числа атомов углерода и гидроксильных групп в лиганде способствует образованию более прочных комплексов. Кетозы дают более прочные комплексы, чем альдозы. Комплексы с отношением 1 : 2 характерны для полиолов с большим количеством оксигрупп, пространственное расположение которых также имеет значение. Образование сахарами лактольных форм в растворах уменьшает их тенденцию к комплексообразованию. Мутаротация, изменяющая пространственное расположение оксигрупп и зависящая от pH раствора, также влияет на образование комплексов. В том случае, когда лиганд-сахарид находится в лактольной форме, влияние количества углеродных атомов и гидроксильных групп выражено слабее, чем для открытой цепи.

Комплексные соединения германия с карбоновыми кислотами.

Описаны комплексные соединения германия с винной^{156–161}, тартроновой¹⁵⁹, хинной, циклопентанол-1-карбоновой¹⁶⁰, яблочной^{157, 158, 160}, слизевой^{160, 161}, фенилмолочной, бромминдальной, бензиловой, α -оксикаприловой¹⁶², молочной^{161, 162}, глюконовой^{160, 161, 163}, миндальной^{158–160, 162, 164, 165} и щавелевой^{33, 166–168} кислотами. Такие кислоты, как троповая, дигликолевая, глицериновая, аскорбиновая и γ -оксимасляная, комплексных соединений с германием не образуют¹⁶⁰.

Данные о составе комплексов германия с карбоновыми кислотами часто противоречивы. Так, отношение германия к лиганду по данным различных авторов для винной кислоты равно 1 : 1 и 1 : 2, молочной — 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3, слизевой — 1 : 1 и 1 : 2, миндальной — 1 : 2 и 1 : 3. Такие противоречия объясняются недостаточной изученностью образующихся соединений и областей их существования в растворах. Более изученными являются тартратные и оксалатные комплексы германия, что связано с применением их в анализе^{169–172}.

* Здесь и далее L — лиганд.

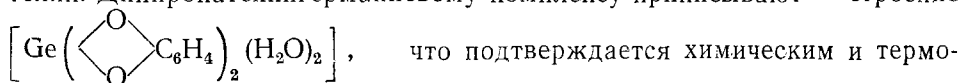
Эверест и Гаррисон¹⁶¹ установили методом ионного обмена, что тар-тратный комплекс германия состава 1:1 образуется в интервале рН 0,78—9; при рН > 11 комплекс полностью разрушается. С увеличением концентрации германия при большом избытке винной кислоты образуется комплекс с отношением германия к лиганду 2:3; избыток германия приводит к образованию многоядерного комплекса состава 5:4. Тар-тратный комплекс состава 1:2 Эверест и Гаррисон не установили, но выделение бариевой соли¹⁶⁹ германийвинной кислоты $\text{Ba}_2\text{GeC}_8\text{H}_8\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указывает на его существование.

Оксалатный комплекс германия является двухосновной кислотой; выделены соли этой кислоты с органическими основаниями — хинином, стрихнином, бензохинолином^{33, 172—174}. Получен¹⁶⁸ в кристаллическом состоянии гексагидрат $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Изучение ИК-спектров растворов двуокиси германия в щавелевой кислоте подтверждает комплексный характер образующегося соединения¹⁷⁵. Ионообменным методом было найдено¹⁶⁷, что в щелочной среде оксалатные комплексы германия не образуются; при рН < 3 сорбируются комплексные ионы $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ и небольшое количество ионов $[\text{HGe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ и $[\text{HGeO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$; в интервале рН 3—6, а также при недостатке оксалат-ионов в растворе образуются комплексы $[\text{GeO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{GeO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$. Методом растворимости и измерением рН и электропроводности¹⁶⁸ в системе $\text{GeO}_2\text{—H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ также была установлена, кроме триоксалатогерманиевой кислоты, промежуточная комплексная кислота с отношением Ge:лиганд = 1:2, аммонийная и калиевая соли которой были выделены.

Прочность комплексов германия с карбоновыми кислотами изучена мало. Согласно Вартапетян¹⁵⁸, она возрастает в ряду кислот: молочная, яблочная, миндальная, винная.

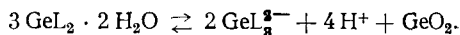
Комплексные соединения германия с дифенолами. Двуокись германия в водных растворах реагирует с простыми ортодифенолами (пирокатехин, пирогаллол, оксигидрохинон, 2,3-диоксинафталин и др.), образуя два типа соединений: труднорастворимые нейтральные комплексы состава $\text{GeL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так называемые германий-дифенолы¹⁷⁶, и растворимые комплексы H_2GeL_3 , называемые фенолгерманиевыми^{177—179} или тридифенолгерманиевыми кислотами.

Германий-дифенолы образуются в концентрированных растворах двуокиси германия и дифенола и нерастворимы в органических растворителях. Дипирокатехингерманиевому комплексу приписывают¹⁷⁶ строение



гравиметрическим анализом¹⁷⁶, измерением инфракрасных спектров¹⁸⁰ и рентгеноструктурным исследованием соединения¹⁸¹. Состав $\text{GeL}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, приписываемый дипирокатехингерманию¹⁸⁰, не согласуется с указанным выше строением комплекса.

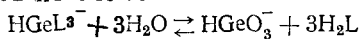
В растворах германий-дифенолы не существуют, диссоциируя по схеме¹⁷⁶:



Действительно, полярографическим, спектрофотометрическим и рН-метрическим методами было установлено^{182—186}, что единственным комплексом, присутствующим в растворе двуокиси германия, содержащем дифенол, является соответствующая тридифенолгерманиевая кислота. Тридифенолгерманиевые кислоты очень сильные. Термодинамические вторые константы ионизации¹⁸⁶ трипирокатехин- и трипирогаллолгерма-

ниевой кислот равны соответственно $(1,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$ и $(2,21 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$ при 25°.

Тридифенолгерманиевые кислоты более устойчивы, чем германийдифенолы. Формальные константы образования трипирокатехинового^{185, 187}, трипирогаллолового¹⁸⁷ и тритайронового¹⁸⁷ комплексов определялись без учета ионизации германиевой кислоты и соответствующих комплексных кислот и не характеризуют их истинной устойчивости. Термодинамические константы диссоциации трипирокатехинового и трипирогаллолового комплексов по схеме¹⁸⁸

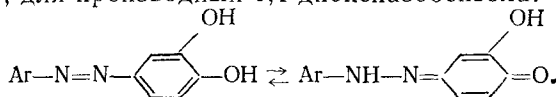


при 25° равны соответственно $(2,16 \pm 0,12) \cdot 10^{-9}$ и $(0,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-9}$.

Получены многочисленные двухзамещенные соли тридифенолгерманиевых кислот с аммонием, органическими основаниями — пиридином, хинолином, трифенилметановыми красителями — и феррофенантролиновым комплексным катионом¹⁷⁹. Образование трипирокатехингерманата кадмийфенантролина $[\text{CdPhen}_2][\text{Ge}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ используется для весового¹⁸⁹, а трипирокатехингерманата α, β -дипиридила — для экстракционно-фотометрического¹⁹⁰ определения германия. Образование самой комплексной трипирокатехиногерманиевой кислоты также используется в анализе для объемного^{176, 191–193}, полярографического^{194, 195} и амперометрического¹⁹⁶ определения германия.

Заслуживают внимания комплексы германия с таннином и гуминовыми кислотами, строение которых характеризуется наличием одного или нескольких ароматических ядер с двумя или более фенольными гидроксильными группами. Таннин имеет значение в технологии¹⁹⁷ и аналитической химии^{93, 103, 198, 199} германия. С гуминовыми кислотами в геохимии германия связывают накопление его в ископаемых углях. Полагают, что накопление обусловлено сорбцией германия гуминовыми кислотами из циркулирующих растворов на стадии образования угля^{200–202}. О комплексообразовании германия с гуминовыми кислотами приведены только предварительные данные^{203, 204}, о комплексообразовании же с таннином данные в литературе отсутствуют. Это обусловлено недостаточной изученностью индивидуальных химических соединений, объединяемых общим наименованием «таннин» и «гуминовые кислоты».

Комплексы германия с оксикарбонильными соединениями. Окрашенные или флуоресцирующие комплексы с ароматическими гидроксилсодержащими лигандами играют важную роль в аналитической химии германия⁹³, являясь основой фотометрических методов его определения. Для этих лигандов характерно присутствие фенольного гидроксила в орто- или, реже, в пери-положении к карбонильной (хинонной) группе или двух фенольных гидроксильных групп в орто-положении друг к другу, причем, к одному из них в пара- или орто-положении находится группа, создающая возможность таутомерного перехода соединения в о-оксихинон, например, для производных 3,4-диоксиазобензола:



Все относящиеся сюда многочисленные соединения можно разделить на два типа.

А. Соединения, уже содержащие в молекуле орто- или периксикарбонильную группировку.

1) Трифенилметановые красители: пирогаллолаурин, пирогаллолсукцинеин, пирокатехинфалеин^{205–208}, пирокатехин-фиолетовый²⁰⁹ и др.

2) Ксантоновые красители: галлеин²⁰⁵, церулеин²⁰⁸ и производные 2,3,7-триокси-6-флуорона, замещенные у углерода C₉ ароматическим или

алифатическим радикалом ²¹⁰⁻²¹⁴, в том числе известный фотометрический реактив на германий 9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон или фенилфлуорон ²¹⁵⁻²¹⁷.

3) Флавоновые красители: 3-оксифлавоны ²¹⁸ и его оксипроизводные: 3,5,7,2',4'-пентаоксифлавоны (морин) ^{218, 219}, 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоны (кверцетин) и 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоны-6-сульфоокислоты (кверцетин-сульфоокислота) ^{220, 221}.

4) Производные γ -пирана, хиноидные красители растительного происхождения (бразилеин ^{205, 207} и гематеин ^{205, 207, 222}).

5) Трополоновый краситель пурпурагаллин ²⁰⁵⁻²⁰⁸, а также сам трополон, 3-окси- и 3-аминотрополон ²²³. Последние образуют с германием бесцветные комплексы.

6) Оксиксантихины, содержащие оксигруппу в периположении к карбонильной группе, реагирующие с германием в крепкой серной кислоте, например, хинализарин, пурпурин, 1,2,4,5,6,8-гексаоксиксантихинон ^{39, 224, 225}, близкая к ним по строению монооксинафтаценхинон-сульфоокислота ²²⁶, а также ацетилхинализарин ²²⁷, в отличие от хинализарина реагирующий с германием в слабокислой среде.

7) Неокрашенные соединения, образующие с германием комплексы, люминесцирующие при облучении УФ-светом. Эти соединения содержат оксигруппу в орто-положении к углеродному атому бензольного кольца, соединенному в боковой цепи с карбонильной группой: резациетофенон ²²⁸, флуороацетофенон, ω -метоксирезациетофенон, 4-метокси-2-оксисбензальдегид, β -резорциловый и салициловый альдегиды ²²⁹. Флуоресцирующее соединение с германием образует также бензоин ²²⁹, содержащий кетонольную группировку, заключенную между двумя фенильными радикалами.

8) Диоксипроизводные пафтохинона ²³⁰: спиназарин, спинохромы В1 и М1 и др.

Б. Соединения о-дифенольного строения, способные к таутомерному переходу в о-оксихиноны.

1) о-Диоксизосоединения ²⁰⁵⁻²⁰⁸: 3,4-диоксизобензол, 3,4-диоксизобензол-4'-сульфоокислота, 2,3-диоксинафталиназобензол и др.

2) о-Диоксипроизводные триарилкарбинола ²⁰⁵⁻²⁰⁸: 3,4-диокситрифенилкарбинол, 3,4-диоксинафтилдифенилкарбинол, 3,4-диокси-4',4''-тетраметилдиаминотрифенилкарбинол и др.

3) Шиффовы основания из диоксиальдегидов, оксимы и фенилгидразоны диоксиальдегидов ^{205, 207}: 3,4-диоксибензальанилин, фенилгидразон и оксим протокатехинового альдегида и др.

4) 3,5-Динитропирокатехин ^{205, 207}.

5) Антоцианидины, содержащие оксигруппы у углеродов C₃' и C₄'—дельфинидин и цианидин ²⁰⁸, а также близкие к ним о-диоксикхроменолы ²³¹.

6) Диоксипроизводные кумарина: 6,7-диокси-4-метилкумарин (метилэскулетин) ²³⁰ и 7,8-диокси-4-метилкумарин ²³².

7) Диоксипроизводные бензофурана ²⁰⁸: 6,7-диоксикумарон-3, галлорубин, 4'-диметиламинобензаль-6,7-диоксикумарон-3.

8) Оксациновые красители: галлоцианин и фиолет-модерн ²⁰⁵⁻²⁰⁸.

Все эти соединения реагируют с германием в кислой среде, образуя растворимые или нерастворимые окрашенные, реже бесцветные или флуоресцирующие комплексы. Комплексы эти изучены совершенно недостаточно, для многих из них не определен даже состав. Чакириан и Бевиер предположили ^{205-207, 233, 234}, что реакция с германием о-оксихинонных соединений типа А обусловлена присутствием в их молекуле именно о-оксихинонной группировки, реакционная же способность о-дифенольных соединений типа Б объясняется предварительным таутомерным пере-

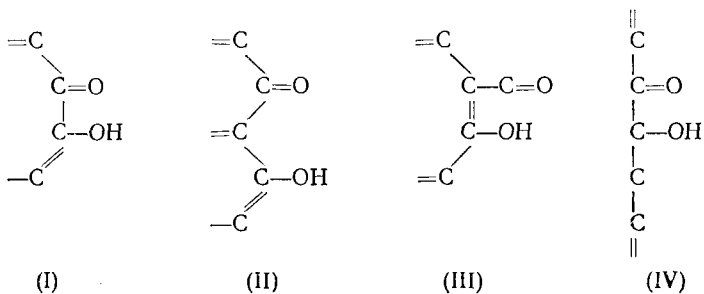
ходом их в *о*-оксихинонную форму. Впоследствии Бевийяр отказался^{208, 235} от такой точки зрения и пришел к мнению, что эти соединения реагируют с германием в *о*-дифенольной форме, образуя комплексы типа фенолгерманиевых кислот¹⁷⁹ состава H_2GeL_3 , причем хиноидные структуры, если они даже присутствуют в молекуле лиганда, не участвуют во взаимодействии с германием. Кимура и сотрудники²³⁰, не установив взаимодействия германия с частично и полностью метилированным фенолфлуороном и 2-окси-1,4-нафтохиноном, пришли к такому же мнению. Однако доказательства Кимура не убедительны, так как метилированный фенолфлуорон вообще не способен к образованию циклических комплексов с ионами металлов, а для оксинафтохинона равноценной является структура 4-окси-1,2-нафтохинона, в которой это соединение также не способно к образованию циклических комплексов.

Последующими исследованиями было установлено, что комплексы германия с соединениями типа А имеют иной состав, чем фенолгерманиевые кислоты. Так, для триоксифлуоронов было найдено^{214, 236, 237} отношение $\text{Ge} : \text{L} = 1 : 2$. Было показано, что триоксифлуороны, имеющие обе группировки — *о*-дифенольную и *о*-оксихинонную, реагируют с германием²³⁸, а также с цирконием²³⁸, сурьмой²³⁸, скандием²³⁸ и молибденом²³⁹ как *о*-оксикарбонильные соединения. Такие же доказательства были получены для комплексов германия с пирокатехиновым фиолетовым²⁴⁰ и пурпурогаллином²⁴¹. Хлорангидридная кислота, 2,5-диокси-3,6-дихлоро-1,4-бензохинон, способная к таутомерному переходу в 4,5-диокси-3,6-дихлоро-1,2-бензохинон, реагирует с германием в *о*-оксихинонной форме²⁴², образуя три окрашенных комплекса с отношениями $\text{Ge} : \text{L} = 1 : 1$, $1 : 2$ и $1 : 3$. Канно установил^{218, 243}, что к реакциям с германием в кислой среде способны лишь те оксифлавоны, которые имеют незамещенную оксигруппу у углерода C_3 , т. е. реагирующей группировкой является *о*-оксикарбонильная $\text{C}_3 - \text{C}_4$. Аналогичные результаты были получены ранее при изучении взаимодействия оксифлавонов с цирконием^{244–246}.

Реакционную способность *о*-диоксихроменолов по отношению к германию и другим металлам объясняют²³¹ таутомерным переходом красителей в ангидросоединения, имеющие строение *о*-оксихинонов. Наконец, было показано²⁴⁷, что *о*-дифенольные соединения 3,4-диоксиазобензол-4'-сульфокислота и 3,4-диоксинафтилдифенилкарбинол реагируют с германием в разбавленных сильноокислых растворах лишь после перехода в *о*-оксихинонные формы, образуя комплексы состава GeL и GeL_2 (первое соединение) и только GeL (второе).

Для образующихся в серноокислой среде комплексов германия с оксинафтрахинонами установлен³⁹ состав GeL .

Реагирующие с германием в кислой среде группировки атомов в молекулах оксикарбонильных соединений можно представить фрагментами: I (соединение типа А1 — 5,8 и все соединения типа Б в таутомерной форме), II (А6), III (А7, *о*-оксифеноны и *о*-оксиальдегиды), IV (А7, бензоин)



Группировки (I)—(III) являются частями системы сопряженных связей ароматических ядер, а в окрашенных соединениях — и частями системы сопряжения хромофоров. Группировка (IV) бензоина не является частью ароматического кольца, но влияние систем сопряжения двух фенильных радикалов, между которыми она заключена, придает ей «ароматический» характер. При взаимодействии с ионами германия или другого многовалентного металла образуются пяти- (группировки I и IV) или шестичленные (группировки II и III) циклические комплексы, в которых атом металла связан с кислородами лиганда неравноценными связями: ионной или близкой к ней ковалентной с фенольным и донорно-акцепторной — с карбонильным кислородом. Комплексы, в которых ион металла при образовании цикла замещает в молекуле лиганда лишь один атом водорода, более прочны, чем циклические комплексы, образованные дифенолами, при образовании которых замещаются два атома водорода. По закону действия масс ионы водорода в первом случае влияют на равновесие образования комплекса первой степенью концентрации, а во втором — квадратом концентрации. Природу комплексообразующей связи в фенилфлуоронатах германия и других металлов рассматривал Сано²⁴⁸. В неокрашенных комплексах присоединения тетрагалогенидов германия с ацетилацетоном и другими β -дикетонами²⁴⁹ лиганд присутствует в кетоенольной форме, что в известной мере является аналогией комплексам германия с ортооксикарбонильными ароматическими лигандами.

Азот- и серусодержащие комплексы германия. Кроме продуктов присоединения тетрагалогенидов германия, комплексы его с соединениями, содержащими азот и серу, немногочисленны. Принято считать, что образование комплексов со связью $\text{Ge}-\text{N}$ нехарактерно для германия. Однако установлено образование комплекса германия с 1,1'-диантримидом в серной кислоте²⁵⁰, аналогичного комплексу бора с тем же реактивом, и комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H_4Y) в слабокислых растворах²⁵¹, пригодного для количественного анализа. Комплекс с H_4Y состава $\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделен²⁵⁸ в кристаллическом состоянии при действии GeCl_4 на горячий раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Комплексный характер, несомненно, имеют природные сульфиды германия — аргиродит, германит, реньерит, а также двойные сульфиды²⁵² типа $\text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$. Выделенные Шварцем и Гизе²⁵³ сульфогерманаты калия и натрия $\text{Me}_6[\text{Ge}_2\text{S}_7] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ имеют структуру двудерных комплексов. Образование двудерного комплексного сульфогерманата $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ использовано для иодометрического определения германия¹⁷². Из органических тиосоединений описан как реактив на германий метил-3,4-димеркаптобензол²⁵⁴ (дитиол), образующий комплексный дитиолат. С тиоловыми аналогами оксикарбоновых кислот — тиогликолевой, тиояблочной, меркаптопропионовой — германий образует комплексные двух- и трехосновные кислоты²⁵⁹. Определены константы ионизации этих комплексных кислот.

Получены²⁵⁵ селеногерманаты калия и натрия $\text{Me}_6[\text{Ge}_2\text{Se}_7] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, аналогичные соответствующим сульфогерманатам.

Комплексообразующие ионы германия. Очевидно, что для комплексов двухвалентного германия ионом-комплексообразователем является Ge^{2+} , даже если он существует в незначительных количествах лишь как одна из равновесных форм. Заключение о комплексообразующих ионах четырехвалентного германия, из-за недостаточного знания состояния его в растворах, сделать значительно труднее.

Можно считать установленным, что в реакциях с полиолами и дифенолами комплексообразователем является ион метагерманиевой кисло-

ты HGeO_3^- , поскольку комплексообразование протекает при концентрациях германия, исключающих образование полимерных форм как в кислой, так и в щелочной среде, где катионы германия отсутствуют. Это находится в соответствии с тем, что для аналогичных борополиоловых и мышьяковополиоловых комплексов комплексообразователями считают однозарядные ионы борной и мышьяковистой кислот²⁵⁶. Можно утверждать, что в реакциях с оксиантрахинонами в крепкой серной кислоте комплексообразователем является катион германия, поскольку для аналогичных реакций бора было показано²⁵⁷, что комплексообразователем является катион бора. Точно так же по аналогии можно считать, что в реакциях с ортооксикарбонильными соединениями и этилендиамин-тетрауксусной кислотой, протекающих в кислой среде, участвуют катионы германия. Вероятно, во всех реакциях комплексообразования, протекающих в кислой среде, комплексообразователями выступают катионы германия. Однако нет никаких данных для характеристики этих катионов.

Совершенно очевидно, что успешное изучение химии комплексных соединений германия с количественной стороны возможно лишь в том случае, если будут известны формы компонентов равновесия реакций комплексообразования. Ввиду этого определение констант диссоциации GeO_2 как основания и установление областей существования отдельных катионов становится первоочередной задачей химии германия.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 2 изд. Госхимиздат, Л.—М., 1951, стр. 431.
2. O. H. Johnson, Chem. Rev., **51**, 431 (1952); Усп. химии, **25**, 105 (1956).
3. Г. Новотный, Усп. химии, **27**, 996 (1958).
4. J. Bardet, A. Tchakirian, C. r., **186**, 637 (1928).
5. L. M. Dennis, R. E. Hulse, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3553 (1930).
6. W. Pugh, J. Chem. Soc., **1926**, 2828.
7. D. A. Everest, H. Terrey, Там же, **1950**, 2282.
8. A. Hantzsch, H. Carlsohn, Ber., **58**, 1741 (1925).
9. H. W. Powell, F. M. Brewer, J. Chem. Soc., **1938**, 197.
10. G. Carpeni, A. Tchakirian, C. r., **226**, 725 (1948).
11. A. Tchakirian, G. Carpeni, C. r., **226**, 1094 (1948).
12. M-me Lourijsen-Teyssedre, Bull. Soc. chim. France, **1955**, 1118.
13. P. Souchay, M. Teyssedre, C. r., **236**, 1965 (1953).
14. D. E. Everest, J. E. Salmon, J. Chem. Soc., **1954**, 2438.
15. D. E. Everest, J. E. Salmon, Там же, **1955**, 1444.
16. A. Wittmann, H. Novotny, Monatsh. Chem., **87**, 654 (1956).
17. D. A. Everest, J. C. Harrison, J. Chem. Soc., **1959**, 2178.
18. H. Brintzinger, Ztschr. anorg. Chem., **256**, 98 (1948).
19. S. K. Dhar, Analyt. chim. acta, **15**, 91 (1956).
20. G. Carpeni, J. Chim. Phys., **45**, 128 (1948).
21. G. Brauer, H. Renner, Ztschr. anorg. Chem., **278**, 108 (1958).
22. Справочник химика, том 3, Госхимиздат, М., 1952, стр. 493.
23. W. Pugh, J. Chem. Soc., **1929**, 1994.
24. C. E. Gulezian, J. H. Müller, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3143 (1932).
25. G. Carpeni, Bull. Soc. chim. France, **1948**, 629.
26. P. J. Antikainen, Suomen kem., **30**, B 123 (1957).
27. W. A. Roth, O. Schwarz, Ber., **59**, 338 (1926).
28. R. Schwarz, E. Huf, Ztschr. anorg. Chem., **203**, 188 (1931).
29. H. S. Harned, N. D. Embree, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1050 (1934).
30. P. J. Antikainen, Suomen kem., **33**, B 38 (1960).
31. P. J. Antikainen, V. M. K. Rossi, Suomen kem., **33**, B 210 (1960).
32. К. Б. Яцмирский, Ж. неорг. химии, **8**, 811 (1963).
33. A. Tchakirian, Ann. Chim., **12**, 415 (1939).
34. R. G. de Carvalho, M. Lederer, Analyt. chim. acta, **13**, 437 (1955).
35. W. Pugh, J. Chem. Soc., **1929**, 1537.

36. П. Н. Коваленко, Л. Б. Резник, Изв. ВУзов, Химия и хим. технол., **4**, 193 (1961).
37. В. А. Лейцин, Там же, **5**, 679 (1962).
38. Е. А. Князев, Там же, **6**, 173 (1963).
39. Л. С. Колесникова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1955.
40. M. Reisach, W. Pugh, F. Sebba, J. Chem. Soc., **1950**, 949.
41. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова, Н. В. Лебедева, Укр. хим. ж., **28**, 266 (1962).
42. Р. М. Драницкая, А. И. Гаврильченко, А. А. Морозов, Там же, **28**, 866 (1962).
43. Д. Я. Евдокимов, Е. А. Коган, Там же, **29**, 1020 (1963).
44. D. A. Everest, J. Chem. Soc., **1953**, 4117.
45. A. Tchakirian, C. r., **192**, 233 (1931).
46. D. A. Everest, J. Chem. Soc., **1952**, 1670.
47. И. В. Тананаев, К. А. Авдеевская, Ж. неорг. химии, **3**, 2165 (1958).
48. И. И. Тычинская, Н. С. Николаев, Там же, **8**, 734 (1963).
49. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, Там же, **1**, 2 (1956).
50. А. К. Бабко, Там же, **4**, 1067 (1959).
51. И. Г. Рысс, Н. Ф. Кулиш, Там же, **8**, 342 (1963).
52. R. H. Schmitt, E. L. Grove, R. D. Brown, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5292 (1960).
53. R. L. Benoit, J. Place, Canad. J. Chem., **41**, 1170 (1963).
54. J. H. Müller, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2549 (1921).
55. U. Schindewolf, J. W. Irving, Analyt. Chem., **30**, 906 (1958).
56. A. F. Clifford, N. C. Beachell, W. M. Jack, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 57 (1957).
57. H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc., **84**, 898 (1962).
58. T. N. Srivastava, M. Onyszchuk, Proc. Chem. Soc., **1961**, 205.
59. A. W. Laubengayer, O. B. Billings, A. E. Newkirk, J. Am. Chem. Soc., **62**, 546 (1940).
60. В. В. Удовенко, Ю. Я. Фиалков, Ж. неорг. химии, **5**, 1502 (1960).
61. D. A. Everest, J. C. Harrison, J. Chem. Soc., **1957**, 1820.
62. T. C. Waddington, F. Klanberg, Naturwiss., **46**, 578 (1959).
63. R. Schwarz, H. Giese, Ber., **63**, 2428 (1930).
64. G. Brauer, H. Müller, Ztschr. anorg. Chem., **287**, 71 (1956).
65. Г. А. Цыганов, Т. Артыкбаев, Сб. Исследование минерального и растительного сырья Узбекистана, Изд. АН УзССР, Ташкент, 1962, стр. 45.
66. Т. Артыкбаев, Г. А. Цыганов, Узб. хим. ж., **1962**, № 4, 38.
67. A. Angerstein, W. Davidson, Ztschr. anorg. allg. Chem., **310**, 26 (1961).
68. R. L. Benoit, P. Clerc, J. Phys. Chem., **65**, 676 (1961).
69. F. Nelson, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4508 (1955).
70. F. Nelson, R. M. Rush, Там же, **82**, 339 (1960).
71. Е. А. Князев, Ж. неорг. химии, **8**, 2384 (1963).
72. Р. Л. Мюллер, Т. П. Маркова, С. М. Репинский, Вестн. Ленингр. унив., сер. физ. хим., **1959**, № 16, 106.
73. M. C. Cretella, H. C. Gatos, J. Elektrochem. Soc., **105**, 487 (1958).
74. К. А. Авдеевская, И. В. Тананаев, Ж. неорг. химии, **8**, 1020 (1963).
75. A. Brukl, Monatsh. Chem., **56**, 179 (1930).
76. C. G. Grosscup, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5154 (1930).
77. P. Pfeiffer, Ztschr. anorg. Chem., **105**, 26 (1919).
78. Б. Н. Иванов-Эмин, ЖОХ, **10**, 826 (1940).
79. А. И. Кокорин, М. Б. Бардин, Н. А. Полотебнова, Уч. зап. Кишиневского ун-та, **7**, 59 (1953).
80. А. И. Кокорин, Н. А. Полотебнова, Там же, **7**, 63 (1953).
81. Н. А. Полотебнова, Кандидатская диссертация, Кишинев, Университет, 1955.
82. Р. К. Моторкина, Ж. неорг. химии, **2**, 92 (1957).
83. Р. К. Моторкина, Кандидатская диссертация, МГУ, 1955.
84. A. Brukl, B. Hahn, Monatsh. Chem., **60**, 145 (1932).
85. J. W. Illingworth, J. E. Keggin, J. Chem. Soc., **1935**, 575.
86. A. Tchakirian, P. Souclay, Ann. Chim. (12), **1**, 232 (1946).
87. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, ЖОХ, **26**, 2663 (1956).
88. И. П. Алимарин, З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, ДАН, **106**, 61 (1956).
89. З. Ф. Шахова, Г. Н. Тищенко, Р. К. Моторкина, ЖОХ, **27**, 1118 (1957).
90. Е. Я. Роде, М. М. Иванова, Ж. неорг. химии, **3**, 2333 (1958).
91. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, Труды комиссии по анал. химии, VIII (XI), **100** (1958).
92. W. Kemula, S. Rosolowski, Roczn. chem., **34**, 835 (1960).
93. В. А. Назаренко, В кн.: Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, М., **1961**, стр. 400.

94. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, Сб. Методы анализа редких и цветных металлов, Изд. МГУ, М., 1956, стр. 47.
95. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, Ж. анал. химии, **11**, 698 (1956).
96. P. Souclay, A. Tchakirian, Ann. Chim. (12), **1**, 249 (1946).
97. В. А. Назаренко, Е. А. Бирюк, Г. И. Бык, С. Я. Винковецкая, Н. В. Лебедева, Т. А. Суричан, М. Б. Шустова, Сб. научн. трудов, Гиредмет, **2**, 77 (1959).
98. А. К. Бабко, С. С. Шановская, Зав. лаб., **18**, 1417 (1952).
99. Ф. Файгль, Капельный анализ, 2 изд., ОНТИ, М., 1937, стр. 207, 391.
100. А. С. Комаровский, Н. С. Полуэктов, Ж. прикл. химии, **9**, 159 (1936).
101. W. Geilmann, K. Brünge, Biochem. Ztschr., **275**, 375 (1935).
102. N. H. Furman, H. M. State, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **8**, 420 (1936).
103. G. R. Davies, G. Morgan, Analyst, **63**, 388 (1938).
104. И. П. Алимарин, О. А. Алексеева, Ж. прикл. химии, **12**, 1900 (1939).
105. Th. Dupuis, Mikrochemie, **35**, 449 (1950).
106. F. Hecht, G. Bartelmus, Mikrochemie, **36/37**, 446 (1951).
107. Th. Dupuis, Cl. Duval, Analyt. Chim. acta, **4**, 186 (1950).
108. L. H. Phifer, Dissert. Abstr., **13**, 968 (1953).
109. P. R. Subbaraman, J. Sci. Ind. Res. India, **14B**, 640 (1955).
110. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, Вестник МГУ, Сер. мат., мех., астр., физ., хим., **1957**, № 2, 183.
111. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин, Т. Н. Якубовская, Ж. неорг. х., **3**, 1374 (1958).
112. J. P. Labbe, Mikrochim. acta, **1962**, 283.
113. J. F. Keggin, Nature, **132**, 351 (1933).
114. R. Signer, H. Gross, Helv. chim. acta, **17**, 1076 (1934).
115. J. A. Santos, Proc. Roy. Soc., **150**, A 309 (1935).
116. Е. Я. Роде, П. М. Соколова, Ж. неорг. химии, **3**, 2323 (1958).
117. Е. Я. Роде, Н. А. Кротов, Там же, **8**, 939 (1963).
118. G. A. Barbieri, Atti Accad. Lincei, **23**, 805 (1914).
119. L. C. W. Baker, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2493 (1953).
120. З. Ф. Шахова, С. А. Гаврилова, Вестник МГУ, Сер. мат., мех., астр., физ., хим., **1959**, № 2, 179.
121. G. A. Barbieri, Atti Accad. Lincei, **22**, 781 (1913).
122. A. Rosenheim, M. Pieck, J. Pinsker, Ztschr. anorg. Chem., **96**, 139 (1916).
123. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Ж. неорг. химии, **8**, 934 (1963).
124. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семеновская, Е. Н. Тимофеева, Вестник МГУ, химия, **1962**, № 1, 55.
125. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семеновская, О. В. Кузнецова, Там же, **1962**, № 4, 61.
126. Е. Н. Семеновская, Кандидатская диссертация, МГУ, 1963.
127. K. S. Aggarwal, M. Opyszchuk, Proc. Chem. Soc., **1962**, 20.
128. В. Г. Тронов, В. Г. Лебедев, Ж. неорг. химии, **3**, 2272 (1958).
129. В. Г. Лебедев, В. Г. Тронов, Там же, **5**, 1725 (1960).
130. E. W. Abel, J. Chem. Soc., **1958**, 3746.
131. J. E. Fergusson, D. K. Grant, R. H. Hickford, C. J. Wilkins, Там же, **1959**, 99.
132. W. Johnson, A. Sidwell, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1884 (1933).
133. W. Trost, Canad. J. Chem., **30**, 835 (1952).
134. В. Г. Лебедев, В. Г. Тронов, Ж. неорг. химии, **5**, 2849 (1960).
135. G. Nakagawa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **81**, 1255 (1960). РЖХим., **1961**, 9Д43.
136. В. В. Удовенко, Ю. Я. Фиалков, Ж. неорг. химии, **2**, 434 (1957).
137. В. В. Удовенко, Ю. Я. Фиалков, Ж. неорг. химии, **2**, 2126 (1957).
138. A. Tchakirian, С. г., **187**, 229 (1928).
139. K. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **73**, 573 (1952); С. А., **1953**, 9925.
140. D. A. Everest, J. C. Harrison, J. Chem. Soc., **1957**, 4319.
141. D. A. Everest, J. C. Harrison, Там же, **1960**, 1745.
142. P. J. Antikainen, Suomen kem., **30**, B 147 (1957).
143. P. J. Antikainen, Там же, **31**, B 291 (1958).
144. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова, Ж. неорг. химии, **8**, 1370 (1963).
145. Н. С. Полуэктов, Зав. лаб., **5**, 27 (1936).
146. H. J. Cluley, Analyst, **76**, 517 (1951).
147. С. Д. Гурьев, Н. Н. Лутченко, Сб. тр. Гинцветмет, **1962**, № 19, 722.
148. F. Csaro, H. Repetschnig, Ztschr. analyt. Chem., **173**, 273 (1960).
149. K. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **73**, 457 (1952); С. А., **1953**, 2632.
150. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, В кн. Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, М., **1961**, стр. 432.
151. P. J. Antikainen, Acta chem. scand., **13**, 312 (1959).

152. K. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **73**, 519 (1952); С. А., **1952**, 8662.
153. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова, Ж. неорг. химии, **8**, 2271 (1963).
154. P. J. Antikainen, V. M. K. Rossi, Suomen kem., **32**, В 182 (1959).
155. P. J. Antikainen, K. Tevanen, Там же, **32**, В 214 (1959).
156. O. Vartapetian, A. Tchakirian, С. г., **236**, 81 (1953).
157. G. Mattock, J. Chem. Soc., **1954**, 989.
158. O. Vartapetian, Ann. Chim., **2**, 916 (1957).
159. A. Pflugmacher, J. Rohrmann, Angew. Chem., **69**, 778 (1957).
160. E. R. Clark, J. A. Waddams, Nature, **180**, 904 (1957).
161. D. A. Everest, J. C. Harrison, J. Chem. Soc., **1960**, 3752.
162. E. R. Clark, Nature, **183**, 536 (1959).
163. E. R. Clark, J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 366 (1961).
164. O. Vartapetian, С. г., **239**, 1139 (1954).
165. E. R. Clark, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 81 (1962).
166. J. Bardet, A. Tchakirian, С. г., **189**, 914 (1929).
167. D. A. Everest, J. Chem. Soc., **1955**, 4415.
168. И. В. Тананаев, К. А. Авдеевская, Ж. неорг. химии, **3**, 2172 (1958).
169. G. N. Schrauzer, Mikrochim. acta, **1953**, 124.
170. Унохара, Нихон какаку дзасси, **75**, 287 (1954); РЖХим., **1956**, № 4, 10038.
171. E. N. Strickland, Analyst, **80**, 548 (1955).
172. H. H. Willard, C. W. Zuehlke, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 322 (1944).
173. A. Tchakirian, С. г., **204**, 356 (1937).
174. Th. Moeller, N. C. Nielsen, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5106 (1953).
175. F. Douville, Cl. Duval, С. г., **212**, 697 (1941).
176. P. Bevilard, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 304.
177. P. Bevilard, С. г., **234**, 2606 (1952).
178. P. Bevilard, С. г., **235**, 880 (1952).
179. P. Bevilard, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 296.
180. P. J. Antikainen, Suomen kem., **32**, В 211 (1959).
181. Т. В. Дроздова, Р. П. Кравцова, К. И. Тобелко, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 38.
182. N. Koporik, Monatsch. Chem., **91**, 717 (1960).
183. N. Koporik, Там же, **92**, 8 (1961).
184. M. Nadasy, K. Jonas, Veszpremi Vegyipari egyet. Közl., **5**, 177 (1961); РЖХим., **1963**, 7B40.
185. M. Nadasy, K. Jonas, Acta chim. Acad. sci. hung., **34**, 339 (1962).
186. А. М. Андрианов, В. А. Назаренко, Ж. неорг. химии, **8**, 2276 (1963).
187. P. J. Antikainen, P. J. Mätkönen, Suomen kem., **32**, В 179 (1959).
188. А. М. Андрианов, В. А. Назаренко, Ж. неорг. химии, **8**, 2281 (1963).
189. В. А. Назаренко, А. М. Андрианов, Зав. лаб., **29**, 795 (1963).
190. Ш. Т. Талипов, Р. Х. Джиянбаева, В. С. Анискина, Узб. хим. ж., **1962**, № 5, 25.
191. K. Yoshida, A. Kusama, Coal Tar, **9**, № 7, 333 (1957); РЖХим., **1958**, 60609.
192. E. Wunderlich, E. Göhring, Ztschr. anal. Chem., **169**, 346 (1959).
193. В. А. Назаренко, А. М. Андрианов, Укр. хим. ж., **30**, 620 (1964).
194. N. Koporik, Ztschr. anal. Chem., **186**, 127 (1962).
195. N. Koporik, Acta chim. Acad. sci. hung., **34**, 157 (1962).
196. А. И. Зелянская, Н. В. Сташкова, Ж. анал. химии, **16**, 430 (1961).
197. W. Schreiter, Seltene Metalle, Leipzig, 1963, Bd. 1, 165, 2 Aufl.
198. И. П. Алимарин, О. А. Алексеева, Ж. прикл. химии, **13**, 1393 (1940).
199. H. Holness, Analyt. chim. acta, **2**, 254 (1948).
200. В. М. Ратынский, ДАН, **49**, 119 (1945).
201. С. А. Гордон, К. Ю. Волкова, М. А. Менковский, Геохимия, **1958**, 384.
202. С. А. Гордон, Сб. научн. тр. Московск. горн. ин-та, **1959**, № 27, 47.
203. С. М. Манская, Т. В. Дроздова, Р. П. Кравцова, К. И. Тобелко, Геохимия, **1961**, 433.
204. Л. В. Петровская, Сб. научн. тр. Московск. горн. ин-та, **1959**, № 27, 27, 35.
205. A. Tchakirian, P. Bevilard, С. г., **233**, 256 (1951).
206. A. Tchakirian, P. Bevilard, С. г., **233**, 1033 (1951).
207. P. Bevilard, Mikrochemie, **39**, 209 (1952).
208. P. Bevilard, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 307.
209. V. Patrovsky, Chem. listy, **51**, 968 (1957); Coll. Czechosl. Chem. Commun., **23**, 549 (1958).
210. J. Gillis, J. Hoste, A. Claeys, Analyt. chim. acta, **1**, 302 (1947).
211. J. Gillis, Там же, **8**, 97 (1953).
212. K. Kimura, H. Sano, M. Asada, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 640 (1956).
213. H. Sano, Там же, **31**, 974 (1958).
214. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, Зав. лаб., **25**, 899 (1959).
215. H. J. Cluley, Analyst, **76**, 523 (1951).

216. W. A. Schneider, E. B. Sandell, *Mikrochim. acta*, **1954**, 263.
217. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, Р. В. Равицкая, *Зав. лаб.*, **24**, 9 (1958).
218. T. Kanno, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem Sect.*, **79**, 310 (1958); *РЖХим*, **1959**, 934.
219. V. Patrovsky, *Chem. listy*, **47**, 676 (1953).
220. Y. Oka, S. Matsuo, *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A6**, 597 (1954).
221. T. Kanno, Там же, **A10**, 251 (1958).
222. H. Newcombe, W. A. E. McBryde, J. Barlett, F. E. Beamish, *Anal. Chem.*, **23**, 1023 (1951).
223. Y. Oka, S. Matsuo, *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A8**, 532 (1956).
224. Н. С. Полуэктов, *Ж. прикл. химии*, **9**, 164 (1936).
225. И. М. Коренман, Н. В. Курина, Е. А. Емелин, *Труды по химии и хим. технол.*, Горький, **1958**, вып. 1, 134.
226. Н. С. Полуэктов, *Ж. прикл. химии*, **9**, 2302 (1936).
227. C. K. N. Nair, J. Gupta, *J. Sci. Ind. Res. India*, **10B**, 300 (1951).
228. N. Appala Raju, G. Gopala Rao, *Nature*, **174**, 400 (1954).
229. N. Appala Raju, G. Gopala Rao, *Nature*, **175**, 167 (1955).
230. K. Kimura, K. Saito, M. Asada, *Bull. Soc. Chem. Japan*, **29**, 635 (1956).
231. Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктов, *Ж. анал. химии*, **15**, 61 (1960).
232. V. Patrovsky, *Chem. listy*, **55**, 983 (1961).
233. A. Tchakirian, P. Bevilard, *C. r.*, **233**, 1112 (1951).
234. P. Bevilard, *C. r.*, **234**, 216 (1952).
235. P. Bevilard, *C. r.*, **239**, 59 (1954).
236. P. Stipanitz, F. Hecht, *Ztschr. anal. Chem.*, **152**, 185 (1956).
237. Ф. Г. Жаровский, А. Т. Пилипенко, *Зав. лаб.*, **24**, 1192 (1958).
238. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, Е. А. Бирюк, М. Б. Шустова, *Ж. неорг. химии*, **7**, 2731 (1962).
239. М. Б. Шустова, В. А. Назаренко, *Ж. анал. химии*, **18**, 964 (1963).
240. В. А. Назаренко, Л. И. Винарова, Там же, **18**, 1217 (1963).
241. В. А. Назаренко, Е. Н. Полуэктова, Там же, **19**, 1459 (1964).
242. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова, *Ж. неорг. химии*, **7**, 2335 (1962).
243. T. Kanno, *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A11**, 145 (1959).
244. L. Hörhammer, R. Hänsel, *Arch. der Pharmazie*, **286/58**, 425 (1953).
245. L. Hörhammer, R. Hänsel, W. Hieber, *Naturwiss.*, **41**, 529 (1954).
246. L. Hörhammer, R. Hänsel, W. Hieber, *Ztschr. anal. Chem.*, **148**, 251 (1955).
247. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова, *Ж. анал. химии*, **18**, 172 (1963).
248. H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 286 (1960).
249. G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1261 (1924).
250. O. B. Scaar, F. J. Langmyhr, *Analyt. Chim. acta*, **21**, 370 (1959).
251. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, Л. И. Винарова, *Ж. анал. химии*, **19**, 87 (1964).
252. В. И. Давыдов, Н. П. Диев, *Ж. прикл. химии*, **32**, 441 (1959).
253. R. Schwarz, H. Giese, *Ber.*, **63**, 778 (1930).
254. R. E. D. Clark, *Analyst*, **82**, 760 (1957).
255. Б. Н. Иванов-Эмин, В. М. Кострикин, *ЖОХ*, **17**, 1253 (1947).
256. G. L. Roy, A. L. Laferriere, J. O. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 106 (1957).
257. В. И. Кузнецов, *Труды комиссии по аналит. химии*, **11**, 35 (1960).
258. H. G. Lander, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **26**, 59 (1964).
259. E. R. Clark, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **25**, 353 (1963).

Институт общей и неорганической химии
АН УССР
Лаборатории в Одессе