

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ И СОСТОЯНИЕ ЕГО В РАСТВОРАХ

*B. A. Назаренко и A. M. 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 элементов<sup>1</sup>. В обзора по химии германия<sup>2,3</sup> 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 комплексонаты.

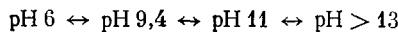
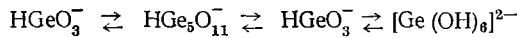
Для четырехвалентного германия характерно координационное число 6, для двухвалентного 4.

*Состояние германия в водных растворах.* Двухвалентный германий образуется при восстановлении  $GeO_2$  фосфорноватистой кислотой в солянокислом растворе<sup>4,5</sup>. По мнению Пафа<sup>6</sup>, гидроокись двухвалентного германия по своим кислотным свойствам похожа на гидроокись трехвалентного мышьяка. Однако, по данным Эвереста и Терри<sup>7</sup>, 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 Карлсоном<sup>8</sup> мнение о существовании равновесия между гидроокисью двухвалентного германия и германиевой кислотой теперь не принимается во внимание.

Вследствие легкой гидролизуемости и склонности к комплексообразованию катионы  $\text{Ge}^{2+}$  в водных растворах не существуют, хотя и были найдены в кристаллическом диодиде германия<sup>9</sup>.

В водных растворах  $\text{GeO}_2$  присутствуют ионы метагерманиевой  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  и пентагерманиевой  $\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$  кислот. Соотношение между ними определяется рН раствора и общей концентрацией германия<sup>10, 11</sup>. При концентрации  $\text{GeO}_2$  меньше 0,01 M существуют лишь ионы метагерманиевой кислоты; ионы пентагерманиевой кислоты присутствуют в более концентрированных растворах<sup>12, 13</sup> при определенных значениях рН. Методом ионного обмена Эверест и Сэлмон показали<sup>14, 15</sup>, что в области рН 6,9—9,4 единственным ионом германия является однозарядный ион пентагерманиевой кислоты  $\text{HGe}_5\text{O}_{11}^-$ . Ниже и выше этих значений рН происходит деполимеризация пентагерманатных ионов и образование метагерманиевой кислоты. Существует мнение<sup>16, 17</sup>, что германий образует не пентагерманатные ионы, а комплексные гептагерманатные —  $\text{HGe}_7\text{O}_{16}^{3-}$  и  $\text{H}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}^{2-}$ . Бринцингер<sup>18</sup> показал, что в сильнощелочных растворах (2,5 M по KOH) четырехвалентный германий присутствует в виде ионов  $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$ . На основании всех этих данных Дхар<sup>19</sup> установил следующие границы существования в растворах различных ионов германиевых кислот:



Выделить германиевые кислоты из растворов в твердом виде не удалось. Сообщение Карпени и Чакириана<sup>10, 20</sup> о выделении пентагерманиевой кислоты впоследствии не подтвердилось<sup>21</sup>.

Константы ионизации метагерманиевой кислоты принимаются<sup>22</sup> равными:  $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-9}$  и  $K_2 = 1,9 \cdot 10^{-13}$  при 20°, согласно измерениям Пафа<sup>23</sup>. Позднее другие авторы получили для первой константы ионизации метагерманиевой кислоты величины, близкие к приведенной: Гулециан и Мюллер<sup>24</sup> между 1,0 и  $3,0 \cdot 10^{-9}$  при 25°, Карпени<sup>25</sup>  $0,79 \cdot 10^{-9}$  при 12°, Лоурийсен-Тейседр<sup>12</sup>  $0,89 \cdot 10^{-9}$ . Термодинамическое значение первой константы ионизации  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ , по Антикайнену<sup>26</sup>, равно  $1,86 \cdot 10^{-9}$  при 25°. Значения  $K_1$  для метагерманиевой кислоты, которые получили Рот и Шварц<sup>27</sup> ( $1,2 \cdot 10^{-7}$  при 18°), а также Шварц и Гуф<sup>28</sup> ( $0,5 \cdot 10^{-7}$  при 20°), слишком высоки и могут объясняться недостаточной чистотой применявшейся двуокиси германия. Значение второй константы ионизации метагерманиевой кислоты, определенное Карпени<sup>25</sup> ( $2 \cdot 10^{-13}$  при 12°), согласуется с величиной, найденной Пафом.

Антикайнен<sup>26</sup> установил неожиданно большое влияние температуры на ионизацию метагерманиевой кислоты. Так, при повышении температуры от 10 до 45° первая константа ионизации  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  возрастает почти в 20 раз. Такое сильное влияние температуры не наблюдается для слабых кислот<sup>29</sup>. 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 M) растворов двуокиси герма-

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

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

чивости некоторых полиоксианионов рассмотрел Яцимирский<sup>32</sup>.

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<sup>33</sup>.

Катионы четырехвалентного германия в растворах почти не изучены. Де Карвальо и Ледерер<sup>34</sup> лишь указывают на возможность существования катионных форм германия в кислых растворах. На основании сравнения растворимости двуокиси германия и трехокиси мышьяка Паф полагал<sup>35</sup>, что константа диссоциации  $\text{GeO}_2$  как основания должна быть меньше такой же константы диссоциации  $\text{As}_2\text{O}_3$ , близкой к  $1 \cdot 10^{-14}$ . Эверест и Сэлмон<sup>14</sup> из опытов с катионообменными смолами делают вывод, что в интервале pH 7—1 в растворе отсутствуют катионы германия. Указание<sup>36</sup> об образовании при pH 3,36—3,31 катиона  $\text{Ge}^{4+}$  согласно равновесию  $\text{GeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ge}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O}$  необосновано и подверглось критике<sup>37, 38</sup>. Катионы  $\text{Ge}^{4+}$  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  $\text{MO}^{2+}$ ,  $\text{M}(\text{OH})_2^{2+}$  и  $\text{M}^{4+}$ . С фениларсоновой кислотой и ее производными германий реагирует подобно олову и цирконию<sup>39</sup>. В реакциях с сульфидами и  $\text{o}$ -оксикинонами поведение германия аналогично олову. Существование иона германила  $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$  или  $\text{GeO}^{2+}$  подтверждается образованием ферроцианида германила  $[\text{Ge}(\text{OH})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  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<sup>40</sup>.

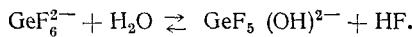
Опыты по электромиграции дали возможность обнаружить катионы германия в слабокислых растворах и ориентировочно установить области их существования<sup>41</sup>. Выбор концентрации двуокиси германия в этих опытах исключал возможность образования коллоидных частиц  $\text{GeO}_2$ . Результаты показывают, что катионы германия появляются уже при  $\text{pH} \sim 7$  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<sup>42</sup> и в статических условиях<sup>43</sup>.

*Состояние германия в растворах неорганических кислот.* Эверест полагает<sup>44</sup>, что двухвалентный германий существует в кислых растворах только в форме комплексных соединений. В галогеноводородных кислотах присутствуют ацидокомплексы  $\text{HGeX}_3$ , соли которых  $\text{MGeX}_3$ , где  $\text{M}$  — щелочной металл, а  $\text{X}$  — хлор, бром или иод, были выделены<sup>45, 46</sup>. Получены комплексные фосфат<sup>44</sup>  $\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{GeHPO}_4$  и галогеногипофосфаты германия<sup>44, 46</sup>  $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeCl}_2$ ,  $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeBr}_2$  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 Авдуевская<sup>47</sup> установили в системе  $\text{GeO}_2$ —HF— $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{GeF}_6$  наиболее сильная. Более богатые фтором комплексы не образуются. Фторогерманатные комплексы более прочны, чем фторосиликатные. Так, гексафторогерманаты щелочных металлов растворяются в 100%-ной HF без разложения<sup>48</sup>, в отличие от гексафторосиликатов, которые разлагаются в таких условиях с выделением тетрафторида кремния<sup>49</sup>. Сопоставление зависимости между прочностью фторидных комплексов и положением элемента в Периодической системе показывает<sup>50</sup>, что прочность в общем увеличивается с уменьшением радиуса центрального иона, но эта зависимость усложняется конкурирующим влиянием связи иона-комплексообразователя с кислородом. Для фторокомплексов пары Ge—Si конкурирующее влияние связи с кислородом выражено явственно.

Криоскопические исследования<sup>52</sup>, выполненные с 0,01—0,2 M растворами гексафторогерманатов K, Rb, Cs, показывают, что из молекулы соли образуются три иона. Растворимость  $\text{K}_2\text{GeF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{GeF}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{GeF}_6$  в воде при 25° составляет соответственно 0,0221, 0,0167 и 0,0471 моль/л.

Щелочами гексафторогерманаты разлагаются полностью. Гидролиз гексафторогерманатов в воде протекает автокатализически по механизму сольволитической диссоциации<sup>51</sup>:



За этой реакцией происходит быстрый гидролиз иона  $\text{GeF}_5(\text{OH})^{2-}$  вплоть до  $\text{GeO}_2$ .

По данным Бенуа и Плейса<sup>53</sup>, в кислых растворах гексафторогерманатный комплекс не образуется. В зависимости от концентрации HF образуются одноядерные фторогидроксогерманиевые комплексы состава  $\text{GeF}_i(\text{OH})_j$ , где  $i$  максимально достигает 5. Определенные в 0,5 M  $\text{HClO}_4$  общие константы устойчивости комплексов  $\text{GeF}_5(\text{OH})_i^{(i+1)-}$  и  $\text{GeF}_4(\text{OH})_i^{i-}$  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 мышьяка<sup>54</sup>. Сорбцию фторогерманиевой кислоты на анионите также используют для такого отделения<sup>55</sup>.

Фторирование металлического германия действием  $\text{ClF}_3$  в жидким фтористом водороде приводит к образованию гексафторогерманиевой кислоты, которая может быть выделена затем в виде серебряной соли<sup>56</sup>. Как и в водном растворе, в жидким фтористом водороде германофторидный комплекс прочнее кремнефторидного и легко образуется.

Легкость образования фторидных комплексов распространяется также на фторометаллоорганические соединения германия и на фторогерманы. Так, трифторметилтрифторогерман,  $\text{CF}_3\text{GeF}_3$ , в водном растворе при добавлении KF образует труднорастворимый осадок  $\text{K}_2[\text{CF}_3\text{GeF}_5]$ . Кларк и Виллис<sup>57</sup>, изучавшие эту реакцию, полагают, что в водном растворе  $\text{CF}_3\text{GeF}_3$  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  $\text{GeH}_3\text{F}$  образует с аммиаком при  $-78^\circ$  продукт присоединения<sup>58</sup>

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

Гексахлорогерманатный комплекс образуется значительно труднее, чем гексафторогерманатный. Гексахлорогерманаты цезия<sup>59-61</sup> и рубидия<sup>60, 61</sup> образуются в особых условиях. После неудачных попыток<sup>62</sup> был также получен<sup>60</sup> гексахлорогерманат тетраметиламмония  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{GeCl}_6$ . Выделить свободную гексахлорогерманиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeCl}_6$  не удалось<sup>59, 61, 63</sup>. Тем не менее существованием этой кислоты как одной из форм равновесия объясняют максимум на кривой растворимости двуокиси германия в соляной кислоте<sup>64</sup> и механизм экстракции германия из солянокислых растворов<sup>65, 66</sup>. Утверждают, что понижение растворимости  $\text{GeO}_2$  после прохождения через максимум<sup>64</sup> и уменьшение коэффициента распределения германия<sup>65, 66</sup> связаны с разрушением  $\text{H}_2\text{GeCl}_6$  и выделением  $\text{GeCl}_4$  в отдельную фазу при увеличении концентрации соляной кислоты.

Изучение растворов двуокиси и тетрахлорида германия в соляной кислоте с применением ионного обмена привело Эвереста и Гаррисона<sup>61</sup> к заключению, что в 6—9 M HCl существует равновесие между метагерманиевой кислотой или двуокисью германия и хлорогерманатными анионами  $\text{GeCl}_5^-$  или  $\text{GeCl}_6^{2-}$ . 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. Авторы<sup>61</sup> полагают, что однозарядный ацидокомплекс более вероятен. Промежуточный ацидокомплекс является главным видом соединений германия в 6,5—9 M HCl. При концентрации HCl ниже 6,5 M происходит гидролиз промежуточного комплекса с выпадением двуокиси германия. Увеличение концентрации соляной кислоты выше 9 M приводит к хлорированию промежуточного ацидокомплекса с выделением тетрахлорида германия в отдельную фазу. Ионообменным методом не удалось определить количество ионов  $\text{GeCl}_6^{2-}$ , участвующих в равновесии. Только путем измерения УФ-поглощения солянокислыми растворами тетрахлорида германия Ангерштейн и Давидсон нашли<sup>67</sup>, что фотометрически измеримые количества ионов  $\text{GeCl}_6^{2-}$  появляются в 6—7 M HCl и достигают 80% в 12 M HCl; при увеличении концентрации HCl выше 12 M содержание гексахлорогерманатных ионов возрастает, но не достигает 100%. Последний факт находится в согласии с данными Бенуа и Клерка<sup>68</sup>, которые, кроме того, считают невероятным образование иона  $\text{GeCl}_6^{2-}$  в безводной HCl. В этом германий отличается от олова, так как ион  $\text{SnCl}_6^{2-}$  в таких условиях образуется<sup>62</sup>.

Методом ионного обмена Нельсон и Краус<sup>69</sup> получили результаты, свидетельствующие о том, что при концентрациях HCl 0,1—4 M образование анионных комплексов германия ничтожно. Это подтверждается и более поздней работой тех же авторов<sup>70</sup>. При увеличении концентрации HCl комплексообразование возрастает, не давая максимума вплоть до самых высоких концентраций HCl, переходя через область образования незаряженных частиц  $\text{GeCl}_4$ , но без выделения отдельной фазы тетрахлорида германия. Расхождение в этом пункте данных работ<sup>61, 64-66</sup> и<sup>67-69</sup> объясняется, вероятнее всего, различной концентрацией германия в растворах. Так, например, в опытах Нельсона и Крауса<sup>69</sup> при низкой концентрации германия выделение отдельной фазы  $\text{GeCl}_4$  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  $\text{GeCl}_4$  в соляной кислоте см. также<sup>71</sup>.

В бромистоводородной кислоте Брауэр и Мюллер<sup>64</sup> допускают существование незаряженных комплексных частиц вида  $\text{Ge}(\text{OH})_{4-x}\text{Br}_x$ , где

$x$  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<sup>72, 73</sup>.

Эверест и Сэлмон<sup>15</sup> на основании результатов изучения ионного обмена в растворах двуокиси германия, содержащих сульфат- и фосфат-ионы, предполагают существование комплексных ионов  $[GeO_2(SO_4)]^{2-}$  и  $[HGeO_2(PO_4)]^{2-}$  в интервале рН 7—9. Изучая взаимодействие растворимой двуокиси германия с ортофосфорной кислотой, Эверест<sup>44</sup> установил, что в 35—50%-ной  $H_3PO_4$  образуется соединение, состав которого соответствует формуле  $Ge(HPO_4)_2$ ; это соединение легко гидролизуется и растворяется в концентрированной  $H_3PO_4$ . Основной причиной, вызывающей растворение двуокиси германия в концентрированной ортофосфорной кислоте, Авдуевская и Тананаев<sup>74</sup> считают комплексообразование. Поэтому выделенная авторами новая фаза состава  $GeO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$  рассматривается ими как дифосфорногерманиевая кислота, для которой предполагается одна из следующих формул:  $H[Ge(OH)(HPO_4)_2]$  или  $H_2[GeO(HPO_4)_2]$ .

*Гетерополикислоты германия.* Первые исследователи гетерополикислот германия<sup>68, 75, 76</sup> приписывали им, на основании работы Пфейффера<sup>77</sup>, завершающей представления Миолати — Розенгейма, формулы  $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$  и  $H_8[Ge(W_2O_7)_6]$ . Дальнейшие работы по синтезу, а также по изучению строения и свойств<sup>80, 83—92</sup> гетерополикислот германия связаны с широким использованием их в анализе<sup>93</sup>. Были получены германованадиймolibденовая<sup>78—83</sup> и германованадийвольфрамовая<sup>92—83</sup> гетерополикислоты, в которых ванадий изоморфно замещает молибден либо вольфрам в гетерополианионе. Это подтверждается электронографическим исследованием германованадиймolibденовой гетерополикислоты<sup>88</sup>.

Гетерополикислоты 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 разлагается<sup>94</sup> еще в 3,3  $N$   $H_2SO_4$ . Тройные гетерополикомплексы германия менее прочны, чем двойные. Кислотность устойчивых растворов германованадиймolibденовой кислоты<sup>95</sup> соответствует 0,20—0,28  $N$ .

С повышением рН раствора гетерополикислоты германия также разлагаются.

Чакириан и Суше<sup>86</sup> нашли, что Ge-12-вольфраматы при рН 3,2 начинают превращаться в Ge-11-вольфраматы. Превращение практически завершается при рН 4,2. При  $pH > 7,3$  Ge-11-вольфраматы полностью разлагаются на германаты и вольфраматы. Молибденовые гетерополикомплексы менее устойчивы, чем соответствующие соединения вольфрама. Ge-11-молибдат существует в пределах рН от 3,5 до 4,2; при рН выше 4,2 это соединение начинает разлагаться на германат и молибдат<sup>96</sup>, реакция заканчивается при рН 5,4. В отличие от кремниймolibде-

новой кислоты, германомолибденовая<sup>97</sup>, как и фосфоромолибденовая кислота<sup>98</sup>, 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<sup>87, 88</sup>. В синем анионе часть (примерно 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<sup>99, 100</sup>, по которому координационно-связанные в гетерополикислотах молибден или вольфрам обладают повышенной окислительной способностью, было показано<sup>87, 88</sup>, что окислительно-восстановительные потенциалы систем  $\text{Mo}^{(\text{VI})}/\text{Mo}^{(\text{V})}$  и  $\text{W}^{(\text{VI})}/\text{W}^{(\text{V})}$  в гетерополисоединениях не выше, а ниже потенциалов не связанных в комплекс молибдена и вольфрама, и что повышенным окислительно-восстановительным потенциалом обладает весь комплексный гетерополи-ион. Введение ванадия в гетерополи-ион значительно повышает окислительно-восстановительный потенциал последнего<sup>87</sup>.

Полученный обширный практический материал<sup>76, 78, 85, 90, 101, 112</sup>, 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 восьмисосновными. Низкую основность молибденовых и вольфрамовых гетерополикислот удачно объясняли Кеггин и его последователи<sup>85, 113—115</sup> на основании рентгеноструктурных измерений. Физико-химическими исследованиями была установлена трехосновность фосфорно-12-вольфрамовой<sup>116</sup>, а также четырехосновность германий-12-вольфрамовой<sup>91</sup> и кремний-12-вольфрамовой<sup>117</sup> гетерополикислот. С другой стороны, существуют экспериментальные данные, подтверждающие высокую основность некоторых других гетерополикислот; эти данные не могут быть объяснены по Кеггину. Так, была показана восьмисосновность церий-12-молибденовой<sup>118—120</sup>, торий-12-молибденовой<sup>121</sup> и олово-12-молибденовой<sup>122</sup> гетерополикислот.

Бабко и Шкаравский<sup>123</sup> 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) —  $\text{B}^{(\text{III})}$ ,  $\text{Si}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{Ge}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ,  $\text{As}^{(\text{V})}$  — 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 —  $\text{Sn}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{Th}^{(\text{IV})}$  — более устойчивым является октаэдр, и основность соответствующих гетерополикислот должна равняться  $12 - n$ . Не все факты, однако, укладываются и в эту схему: цирконо-12-молибденовая<sup>124, 126</sup> и титано-12-молибденовая<sup>125, 126</sup> гетерополикислоты четырехосновны, хотя радиусы ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  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 аммиак<sup>127</sup> и азотсодержащие основания — гидразин, пиперидин, пирролидин<sup>127</sup>, этилендиамин<sup>127, 128</sup>, 2,2'-дипиридин<sup>129</sup>, 1,10-фенантролин<sup>130</sup>, пиридин<sup>128–130</sup>, trimетиламин, тетра-N-метилэтилендиамин<sup>131</sup>, триэтиламин<sup>132, 133</sup>, *o*-оксихинолин<sup>128, 134</sup>. Эти продукты присоединения обычно легко гидролизуются водой. Наоборот, высокомолекулярные амины, например N-додецилтриалкиламин<sup>135</sup>, 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 серу<sup>127</sup>. Кроме комплексов с перечисленными выше азотистыми соединениями, получены комплексы с фосфином и trimетилфосфидом, с ацетоном, окисью этилена, метаполом, 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-мостиками<sup>127</sup>.

Удовенко и Фиалков путем измерения вязкости<sup>136</sup> и диэлектрической проницаемости<sup>137</sup> систем тетрахлорид германия — простые и сложные эфиры установили, что в этих системах  $\text{GeCl}_4$  не образует продуктов присоединения, в отличие от тетрахлоридов титана и олова. Уменьшение комплексообразующей способности тетрахлорида германия по сравнению с  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$  авторы объясняют<sup>136</sup> 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  $\text{GeCl}_4$ , чем у  $\text{GeF}_4$ .

*Комплексные соединения германия с полиолами.* Добавление многоатомного спирта или моносахарида к нейтральному водному раствору двуокиси германия приводит к понижению рН раствора вследствие образования комплексных кислот, более сильных, чем простые германиевые кислоты. Впервые описавший это явление Чакириан предполагал<sup>33, 138</sup> в случае маннита образование двуядерного комплекса с отношением германия к лиганду 1 : 1 и свойствами двухосновной кислоты. Методами высокочастотного титрования, рН-метрическим и полярографическим Сaito<sup>139</sup> 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, восстанавливющийся на ртутном электроде. Разноречивые данные о составе комплексов германия с этиленгликолем, глицерином и маннитом получили Эверест и Гаррисон методом ионного обмена<sup>140, 141</sup>. Антикайнен<sup>142, 143</sup> 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 рН-метрическим методом<sup>144</sup>. 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<sup>33</sup>, <sup>138</sup>, <sup>145-148</sup>, фруктозу<sup>149</sup> и инвертный сахар<sup>150</sup>, состоящий из фруктозы и глюкозы.

По Антиайнену<sup>148, 151</sup>, 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<sup>140, 152, 153</sup>. Антиайнен с сотрудниками<sup>142, 143, 151, 154, 155</sup> 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 показано<sup>153</sup> сильное влияние как концентрации полиола, так и ионной силы на образование полиологерманиевых комплексов. Термодинамические константы диссоциации диглицерино-, диглюкозо-, дигалактозо-, диманнито- и дифруктозогерманиевого 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  $25^\circ$ .

Были рассмотрены некоторые факторы, оказывающие влияние на комплексообразование германия с полиолами<sup>139, 151, 154, 155</sup>. 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 сахарида 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<sup>156-161</sup>, тартарновой<sup>159</sup>, хинной, циклопентанол-1-карбоновой<sup>160</sup>, яблочной<sup>157, 158, 160</sup>, слизевой<sup>160, 161</sup>, фенилмолочной, бромминдальной, бензиловой,  $\alpha$ -окси-каприловой<sup>162</sup>, молочной<sup>161, 162</sup>, глюконовой<sup>160, 161, 163</sup>, миндальной<sup>158-160, 162, 164, 165</sup> и щавелевой<sup>33, 166-168</sup> кислотами. Такие кислоты, как троповая, дигликолевая, глицериновая, аскорбиновая и  $\gamma$ -оксимасляная, комплексных соединений с германием не образуют<sup>160</sup>.

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<sup>169-172</sup>.

\* Здесь и далее L — лиганд.

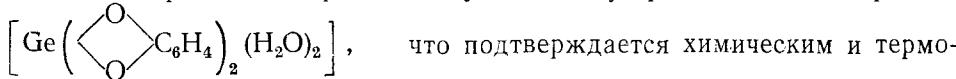
Эверест и Гаррисон<sup>161</sup> установили методом ионного обмена, что тарtrатный комплекс германия состава 1:1 образуется в интервале pH 0,78—9; при pH>11 комплекс полностью разрушается. С увеличением концентрации германия при большом избытке винной кислоты образуется комплекс с отношением германия к лиганду 2:3; избыток германия приводит к образованию многоядерного комплекса состава 5:4. Тарtrатный комплекс состава 1:2 Эверест и Гаррисон не установили, но выделение бариевой соли<sup>169</sup> 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<sup>33, 172—174</sup>. Получен<sup>168</sup> 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 соединения<sup>175</sup>. Ионообменным методом было найдено<sup>167</sup>, что в щелочной среде оксалатные комплексы германия не образуются; при pH<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 pH 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 pH и электропроводности<sup>168</sup> 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 Вартапетян<sup>158</sup>, она возрастает в ряду кислот: молочная, яблочная, миндальная, винная.

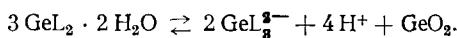
*Комплексные соединения германия с дифенолами.* Двуокись германия в водных растворах реагирует с простыми ортодифенолами (пирокатехин, пирогаллол, оксигидрохинон, 2,3-диоксиафталин и др.), образуя два типа соединений: труднорастворимые нейтральные комплексы состава  $\text{GeL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , так называемые германий-дифенолы<sup>176</sup>, и растворимые комплексы  $\text{H}_2\text{GeL}_3$ , названные фенолгерманиевыми<sup>177—179</sup> или тридифенолгерманиевыми кислотами.

Германий-дифенолы образуются в концентрированных растворах двуокиси германия и дифенола и нерастворимы в органических растворителях. Дипирокатехингерманиевому комплексу приписываются<sup>176</sup> строение



гравиметрическим анализом<sup>176</sup>, измерением инфракрасных спектров<sup>180</sup> и рентгеноструктурным исследованием соединения<sup>181</sup>. Состав  $\text{GeL}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , приписываемый дипирокатехингерманию<sup>180</sup>, не согласуется с указанным выше строением комплекса.

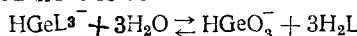
В растворах германий-дифенолы не существуют, диссоциируя по схеме<sup>176</sup>:



Действительно, полярографическим, спектрофотометрическим и pH-метрическим методами было установлено<sup>182—186</sup>, что единственным комплексом, присутствующим в растворе двуокиси германия, содержащем дифенол, является соответствующая тридифенолгерманиевая кислота. Тридифенолгерманиевые кислоты очень сильные. Термодинамические вторые константы ионизации<sup>186</sup> 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  $25^\circ$ .

Тридиленолгерманиевые кислоты более устойчивы, чем германийдиленолы. Формальные константы образования трипирокатехинового<sup>185, 187</sup>, трипирогаллолового<sup>187</sup> и тритайдронового<sup>187</sup> 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 схеме<sup>188</sup>

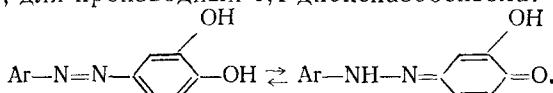


при  $25^\circ$  равны соответственно  $(2,16 \pm 0,12) \cdot 10^{-9}$  и  $(0,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-9}$ .

Получены многочисленные двухзамещенные соли тридиленолгерманиевых кислот с аммонием, органическими основаниями — пиридином, хинолином, трифенилметановыми красителями — и феррофенантролиновым комплексным катионом<sup>179</sup>. Образование трипирокатехингерманата кадмийфенантролина  $[\text{CdPhen}_2][\text{Ge}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$  используется для весового<sup>189</sup>, а трипирокатехингерманата  $\alpha, \beta$ -дипиридила — для экстракционно-фотометрического<sup>190</sup> определения германия. Образование самой комплексной трипирокатехингерманиевой кислоты также используется в анализе для объемного<sup>176, 191–193</sup>, полярографического<sup>194, 195</sup> и амперометрического<sup>196</sup> определения германия.

Заслуживают внимания комплексы германия с танином и гуминовыми кислотами, строение которых характеризуется наличием одного или нескольких ароматических ядер с двумя или более фенольными гидроксилами. Танин имеет значение в технологии<sup>197</sup> и аналитической химии<sup>93, 103, 198, 199</sup> 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<sup>200–202</sup>. О комплексообразовании германия с гуминовыми кислотами приведены только предварительные данные<sup>203, 204</sup>, о комплексообразовании же с танином данные в литературе отсутствуют. Это обусловлено недостаточной изученностью индивидуальных химических соединений, объединяемых общим наименованием «танин» и «гуминовые кислоты».

Комплексы германия с оксикарбонильными соединениями. Окрашенные или флуоресцирующие комплексы с ароматическими гидроксилсодержащими лигандами играют важную роль в аналитической химии германия<sup>93</sup>, 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 гидроксилов в орто-положении друг к другу, причем, к одному из них в пара- или орто-положении находится группа, создающая возможность таутомерного перехода соединения в *o*-оксихинон, например, для производных 3,4-диоксизобензола:



Все относящиеся сюда многочисленные соединения можно разделить на два типа.

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

1) Трифенилметановые красители: пирогаллолаурин, пирогаллолсукцинеин, пирокатехинфталеин<sup>205–208</sup>, пирокатехин-фиолетовый<sup>209</sup> и др.

2) Ксантеновые красители: галлеин<sup>205</sup>, церулеин<sup>208</sup> и производные 2,3,7-триокси-6-флуорона, замещенные у углерода C<sub>9</sub> ароматическим или

алифатическим радикалом<sup>210–214</sup>, в том числе известный фотометрический реагент на германий 9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон или фенилфлуорон<sup>215–217</sup>.

3) Флавоновые красители: 3-оксифлавон<sup>218</sup> и его оксипроизводные: 3,5,7,2',4'-пентаоксифлавон (морин)<sup>218, 219</sup>, 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавон (кверцетин) и 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавон-6-сульфокислота (кверцетин-сульфокислота)<sup>220, 221</sup>.

4) Производные γ-пирана, хиноидные красители растительного происхождения (бразилеин<sup>205, 207</sup> и гематеин<sup>205, 207, 222</sup>).

5) Трополоновый краситель пурпурогаллин<sup>205–208</sup>, а также сам трополон, 3-окси- и 3-аминотрополон<sup>223</sup>. Последние образуют с германием бесцветные комплексы.

6) Оксигантрахиноны, содержащие оксигруппу в периположении к карбонильной группе, реагирующие с германием в крепкой серной кислоте, например, хинализарин, пурпурин, 1,2,4,5,6,8-гексаоксигантрахинон<sup>39, 224, 225</sup>, близкая к ним по строению монооксинафтаценхинонсульфокислота<sup>226</sup>, а также ацетилхинализарин<sup>227</sup>, 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: резацетофенон<sup>228</sup>, флуороацетофенон,  $\alpha$ -метоксирезацетофенон, 4-метокси-2-оксибензальдегид,  $\beta$ -резорциловый и салициловый альдегиды<sup>229</sup>. Флуоресцирующее соединение с германием образует также бензоин<sup>229</sup>, содержащий кетоенольную группировку, заключенную между двумя фенильными радикалами.

8) Диоксипроизводные нафтохинона<sup>230</sup>: спиназарин, спинохромы B1 и M1 и др.

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

1) *o*-Диоксигеносоединения<sup>205–208</sup>: 3,4-диоксизобензол, 3,4-диоксизобензол-4'-сульфокислота, 2,3-диоксинафталинизобензол и др.

2) *o*-Диоксипроизводные триарилкарбинола<sup>205–208</sup>: 3,4-диокситрифенилкарбинол, 3,4-диоксинафтилдифенилкарбинол, 3,4-диокси-4',4"-тетраметилдиаминотрифенилкарбинол и др.

3) Шиффовы основания из диоксиальдегидов, оксими и фенилгидразоны диоксиальдегидов<sup>205, 207</sup>: 3,4-диоксибензальанилин, фенилгидразон и оксим протокатехинового альдегида и др.

4) 3,5-Динитропирокатехин<sup>205, 207</sup>.

5) Антоцианидины, содержащие оксигруппы у углеродов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>—дельфинидин и цианидин<sup>208</sup>, а также близкие к ним *o*-диоксихроменоны<sup>231</sup>.

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

7) Диоксипроизводные бензофурана<sup>208</sup>: 6,7-диоксикумаронон-3, галлорубин, 4'-диметиламинобензаль-6,7-диоксикумаронон-3.

8) Оксазиновые красители: галлоцианин и виолет-модерн<sup>205–208</sup>.

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 Бевиляр предположили<sup>205–207, 233, 234</sup>, что реакция с германием *o*-оксихинонных соединений типа А обусловлена присутствием в их молекуле именно *o*-оксихинонной группировке, реакционная же способность *o*-дифенольных соединений типа Б объясняется предварительным таутомерным пере-

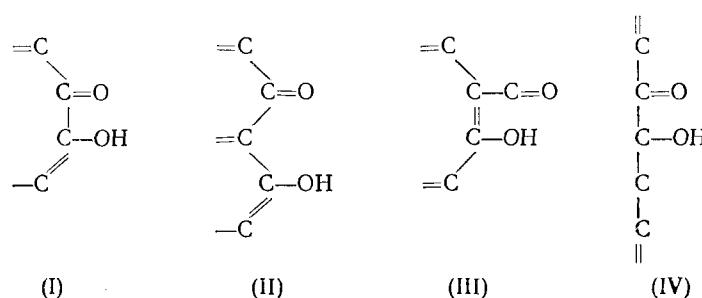
ходом их в *o*-оксихинонную форму. Впоследствии Бевийар отказался<sup>208, 235</sup> от такой точки зрения и пришел к мнению, что эти соединения реагируют с германием в *o*-дифенольной форме, образуя комплексы типа фенолгерманиевых кислот<sup>179</sup> состава  $H_2GeL_3$ , причем хиноидные структуры, если они даже присутствуют в молекуле лиганда, не участвуют во взаимодействии с германием. Кимура и сотрудники<sup>230</sup>, не установив взаимодействия германия с частично и полностью метилированным фенилфлуороном и 2-окси-1,4-нафтохиноном, пришли к такому же мнению. Однако доказательства Кимура не убедительны, так как метилированный фенилфлуорон вообще не способен к образованию циклических комплексов с ионами металлов, а для оксинафтохинона равнозначенной 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<sup>214, 236, 237</sup> отношение  $Ge : L = 1 : 2$ . Было показано, что триоксифлуороны, имеющие обе группировки — *o*-дифенольную и *o*-оксихинонную, реагируют с германием<sup>238</sup>, а также с цирконием<sup>238</sup>, сурьмой<sup>238</sup>, скандием<sup>238</sup> и молибденом<sup>239</sup> как *o*-оксикарбонильные соединения. Такие же доказательства были получены для комплексов германия с пирокатехиновым фиолетовым<sup>240</sup> и пурпурогаллином<sup>241</sup>. Хлораниловая 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 *o*-оксихинонной форме<sup>242</sup>, образуя три окрашенных комплекса с отношениями  $Ge : L = 1 : 1, 1 : 2$  и  $1 : 3$ . Канно установил<sup>218, 243</sup>, 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 *o*-оксикарбонильная  $C_3 — C_4$ . Аналогичные результаты были получены ранее при изучении взаимодействия оксифлавонов с цирконием<sup>244-246</sup>.

Реакционную способность *o*-диоксихроменолов по отношению к германию и другим металлам объясняют<sup>231</sup> таутомерным переходом красителей в ангидрососнования, имеющие строение *o*-оксихинонов. Наконец, было показано<sup>247</sup>, что *o*-дифенольные соединения 3,4-диоксиазобензол-4'-сульфокислота и 3,4-диоксинафтилдифенилкарбинол реагируют с германием в разбавленных сильнокислых растворах лишь после перехода в *o*-оксихинонные формы, образуя комплексы состава  $GeL$  и  $GeL_2$  (первое соединение) и только  $GeL$  (второе).

Для образующихся в сернокислой среде комплексов германия с оксиантрахинонами установлен<sup>39</sup> состав GeL.

Реагирующие с германием в кислой среде группировки атомов в молекулах оксикарбонильных соединений можно представить фрагментами I (соединение типа A1 — 5,8 и все соединения типа Б в таутомерной форме), II (A6), III (A'7, *o*-оксифеноны и *o*-оксиальдегиды), IV (A7, 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. Комpleксы, 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 Сано<sup>248</sup>. В неокрашенных комплексах присоединения тетрагалогенидов германия с ацетилацетоном и другими  $\beta$ -дикетонами<sup>249</sup> 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 Ge—N нехарактерно для германия. Однако установлено образование комплекса германия с 1,1'-диантримидом в серной кислоте<sup>250</sup>, аналогичного комплексу бора с тем же реагентом, и комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H<sub>4</sub>Y) в слабокислых растворах<sup>251</sup>, пригодного для количественного анализа. Комплекс с H<sub>4</sub>Y состава GeY · 2H<sub>2</sub>O выделен<sup>258</sup> в кристаллическом состоянии при действии GeCl<sub>4</sub> на горячий раствор Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y.

Комплексный характер, несомненно, имеют природные сульфиды германия — аргиродит, германит, реньерит, а также двойные сульфиды<sup>252</sup> типа CuS · GeS<sub>2</sub>. Выделенные Шварцем и Гизе<sup>253</sup> сульфогерманаты калия и натрия Me<sub>6</sub>[Ge<sub>2</sub>S<sub>7</sub>] · 9H<sub>2</sub>O имеют структуру двуядерных комплексов. Образование двуядерного комплексного сульфогерманата K<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub> использовано для иодометрического определения германия<sup>172</sup>. Из органических тиосоединений описан как реагент на германий метил-3,4-димеркаптобензол<sup>254</sup> (дитиол), образующий комплексный дитиолат. С тиоловыми аналогами оксикарбоновых кислот — тиогликолевой, тиояблочной, меркаптопропионовой — германий образует комплексные двух- и трехосновные кислоты<sup>259</sup>. Определены константы ионизации этих комплексных кислот.

Получены<sup>255</sup> селеногерманаты калия и натрия Me<sub>6</sub>[Ge<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>] · 9H<sub>2</sub>O, аналогичные соответствующим сульфогерманатам.

*Комплексообразующие ионы германия.* Очевидно, что для комплексов двухвалентного германия ионом-комплексообразователем является Ge<sup>2+</sup>, 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 кислот<sup>256</sup>. Можно утверждать, что в реакциях с оксиантрахинонами в крепкой серной кислоте комплексообразователем является катион германия, поскольку для аналогичных реакций бора было показано<sup>257</sup>, что комплексообразователем является катион бора. Точно так же по аналогии можно считать, что в реакциях с ортооксиарбонильными соединениями и этилендиаминетраужусной 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, С. г., **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, Н. Теггеу, Там же, **1950**, 2282.
8. A. Hantzschi, H. Carlsohn, Ber., **58**, 1741 (1925).
9. H. W. Powell, F. M. Brewster, J. Chem. Soc., **1938**, 197.
10. G. Cargnelli, A. Tchakirian, С. г., **226**, 725 (1948).
11. A. Tchakirian, G. Cargnelli, С. г., **226**, 1094 (1948).
12. Mme Lourijes-Teyssedre, Bull. Soc. chim. France, **1955**, 1118.
13. P. Souchay, M. Teyssedre, С. г., **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. Cargnelli, J. Chim. Phys., **45**, 128 (1948).
21. G. Btaeg, H. Renniger, 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. Cargnelli, 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. Peisach, 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. Авдулевская, 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, Analyst. 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. Garrison, 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. Г. Вгацег, Н. 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. Grelle, H. C. Gatos, J. Elektrochem. Soc., **105**, 487 (1958).
74. К. А. Авдулевская, И. В. Тананаев, Ж. неорг. химии, **8**, 1020 (1963).
75. A. Brükl, 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, ЖХХ, **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. Brükl, B. Nahn, Monatsh. Chem., **60**, 145 (1932).
85. J. W. Illingworth, J. E. Keggins, J. Chem. Soc., **1935**, 575.
86. A. Tchakirian, P. Souchay, Ann. Chim. (12), **1**, 232 (1946).
87. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, ЖХХ, **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, ЖХХ, **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. Наваренко, 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. Souchay, 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, Гиреджет, 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. Brüngger, Biochem. Ztschr., 275, 375 (1935).
102. N. H. Furman, N. 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. Bartelmeus, 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. C. Aggarwal, M. Opuszczuk, 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. Ferguson, 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, 943.
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, C. r., 187, 229 (1928).
139. K. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 573 (1952); C. A., 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. Clukey, Analyst, 76, 517 (1951).
147. С. Д. Гурьев, Н. Н. Лутченко, Сб. тр. Гипицветмет, 1962, № 19, 722.
148. F. Csapo, H. Repetschig, Ztschr. analyt. Chem., 173, 273 (1960).
149. K. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 457 (1952); C. A., 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); C. A., **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**, B 182 (1959).
155. P. J. Antikainen, K. Tevanen, Там же, **32**, B 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. Танаев, К. А. Авдуевская, Ж. неорг. химии, **3**, 2172 (1958).
169. G. N. Schrauzer, Mikrochim. acta, **1953**, 124.
170. Унохара, Нихон кагаку 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. Bevillard, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 304.
177. P. Bevillard, С. г., **234**, 2606 (1952).
178. P. Bevillard, С. г., **235**, 880 (1952).
179. P. Bevillard, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 296.
180. P. J. Antikainen, Suomen kem., **32**, B 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. A. M. Andrianov, В. А. Назаренко, Ж. неорг. химии, **8**, 2276 (1963).
187. P. J. Antikainen, P. J. Mälkönen, Suomen kem., **32**, B 179 (1959).
188. A. M. Andrianov, 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. Bevillard, С. г., **233**, 256 (1951).
206. A. Tchakirian, P. Bevillard, С. г., **233**, 1033 (1951).
207. P. Bevillard, Mikrochemie, **39**, 209 (1952).
208. P. Bevillard, 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. B. A. Назаренко, Н. В. Лебедева, Р. В. Равицкая, *Зав. лаб.*, **24**, 9 (1958).
218. T. Kappo, *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. Kappo, *Там же*, **A10**, 251 (1958).
222. H. Newcombe, W. A. E. McBryde, J. Barlett, F. E. Beamisch, *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. Bevillard, *C. r.*, **233**, 1112 (1951).
234. P. Bevillard, *C. r.*, **234**, 216 (1952).
235. P. Bevillard, *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. Kappo, *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A11**, 145 (1959).
244. L. Höglhamer, R. Hänsel, *Arch. der Pharmazie*, **286/58**, 425 (1953).
245. L. Höglhamer, R. Hänsel, W. Hieber, *Naturwiss.*, **41**, 529 (1954).
246. L. Höglhamer, 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. Scaag, F. J. Langmuir, *Analyst. 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. Schwarcz, 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. Lafeggere, 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  
Лаборатория в Одессе