

С координируется кобальтом по оксихинонной группировке с вытеснением по одному протону от карбоксильной группы. Фен координируется за счет свободных электронных пар азота. С ТSФ кобальт образует ионный ассоциат, в котором ТSФ является противоионом, нейтрализующим заряд комплексного катиона, насыщенного тремя бидентатными лигандами *o*-фенантролина. Ионизация оксигруппы происходит при увеличении щелочности среды и заключается в удалении протона от кислорода. Этот процесс сопровождается появлением у атомов кислорода еще одной неподеленной пары электронов, постоянного, эффективного отрицательного заряда и превращением нейтральной молекулы красителя в анион. Возникновение эффективности отрицательного заряда значительно усиливает электронодонорность оксигруппы, что в свою очередь приводит к сдвигу  $\lambda_{\text{макс}}$  в длинноволновую область спектра и к увеличению интенсивности поглощения красителя [8, 9]. Образующиеся комплексы представляют собой диамагнитные соединения, о чем свидетельствуют проведенные магнитные измерения свежеприготовленных образцов при комнатной температуре и температуре жидкого азота на спектрометре ЭПР марки РЭ-1301.

1. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
2. Лисицина Д. И., Щербов Д. П. Аналитическое использование флуоресценции катионных комплексов элементов с анионами оксиксантеновых красителей.— Там же, № 6, с. 1203—1205.
3. Тананайко М. М., Горенштейн Л. И. Исследование и аналитическое применение комплексов Ni и Co с фенантролином и ксантеновыми красителями.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, 18, № 6, с. 893—895.
4. Матвеец М. А., Ахметова С. Д., Щербов Д. П. Экстракционно-фотометрическое изучение взаимодействия кобальта с 1,10-фенантролином и оксиксантеновыми красителями.— Журн. аналит. химии, 1980, 35, № 8, с. 1640—1644.
5. Шестидесятная Н. Л., Милева Н. М. Условия образования и состав экстрагирующихся комплексов кобальта (II) с 1,2-диоксикантрахинонами и *o*-фенантролином.— Координац. химия, 1981, 7, № 9, с. 1380—1383.
6. Мартынов А. П., Новак В. П., Резник Б. Е. Хромазуrol. Свойства. Метод очистки.— Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 3, с. 519—525.
7. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— 4-е изд. перераб. и доп.— Л.: Химия, 1976.— 375 с.
8. Индикаторы / Под ред. Э. Бишоп.— М.: Мир, 1976.— Т. 1. 151 с.
9. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей.— М.: Химия, 1971.— 39 с.

Украинская сельскохозяйственная академия,  
Киев

Поступила 14.04.83

УДК 546.289.04;547.815

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМАНИЯ (IV) С ИЗОПРОПИЛКСАНТОГЕНАТОМ КАЛИЯ

И. И. Сейфуллина, А. И. Присяжнюк, Е. Л. Гужавина

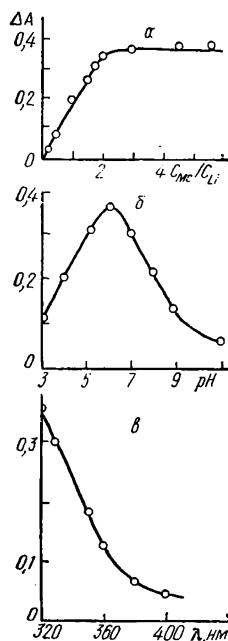
Ранее было показано [1], что германий (IV) образует комплексные соединения с рядом нормальных (этил-, бутил-, амил-) ксантогенатов, существующих в растворе. Определен состав ксантогенатов германия (IV), соответствующий мольному соотношению германий : лиганд = 1 : 2, доказана их внутрикмплексная природа, рассчитаны константы устойчивости и получен ряд по устойчивости рассмотренных комплексов.

Развивая данные работы, интересно было проследить влияние разветвления цепи радикала в молекуле лиганда на состав и устойчивость образующихся комплексов. В настоящей работе исследовано взаимо-

действие германия (IV) с изопропилксантогенатом калия в водном растворе. С этой целью использовали оксид германия (IV) с содержанием отдельных примесей не более  $1 \cdot 10^{-5} \%$ , изопропилксантогенат калия марки «х. ч». Поскольку водные растворы исходных веществ и продуктов взаимодействия не окрашены, измерение оптической плотности осуществляли в УФ-области (200—420 нм) на спектрофотометре СФ-16 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм при  $20 \pm 0,5^\circ$ . Все измерения были проведены спустя 30 мин (времени наступления равновесного состояния).

Комплексообразование германия (IV) с изопропилксантогенатом калия исследовали при трех ионных силах (0,1; 0,5; 1,0), концентрации германия  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, при которой отсутствуют полимерные формы [2]; область концентраций изопропилксантогената калия составляла  $2,5 \cdot 10^{-5} - 6 \times 10^{-4}$  моль/л; рН растворов создавали 2,5 М раствором азотной кислоты (азотная кислота не образует с германием (IV) комплексов [3]).

Было установлено, что растворы оксида германия (IV) в интервале 200—420 нм не поглощают. Оптическая плотность смесей растворов оксида германия (IV) и изопропилксантогената калия меньше, чем растворов самого изопропилксантоге-

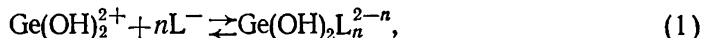


Зависимость оптической плотности растворов в системе диоксид германия — изопропилксантогенат калия — вода: от мольного соотношения германий: изопропилксантогенат калия при  $C_{\text{Ge}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda = 320$  нм, рН 6 (а); рН раствора при Ge: L = 1:2,  $\lambda = 320$  нм (б) и от длины волны при Ge:L = 1:2, рН 6 (в).

ната калия той же концентрации. Максимальная разница в величинах оптической плотности растворов наблюдалась при рН 6,0 на длине волны 320 нм. Смещение максимума поглощения растворов не происходило, и наблюдалось понижение оптической плотности (рисунок, б, в). Это позволило сделать вывод, что изопропилксантогенат германия не поглощает на указанных длинах волн. Следовательно, о процессе комплексообразования германия (IV) в данном случае можно судить по понижению оптической плотности растворов лиганда.

Состав образующегося комплекса устанавливали по методу сдвига равновесия. Отношение стехиометрических коэффициентов в составе комплекса, определенное из кривой насыщения (см. рисунок, а), в первом приближении равно двум.

Комплексообразование германия (IV) с изопропилксантогенатом калия, учитывая диаграммы состояния ионов германия (IV) в растворе в зависимости от рН [2], можно представить общей схемой



где  $\text{L}^-$  — ионизированная форма лиганда;  $n$  — число координируемых молекул лиганда.

Исходя из схемы (1), запишем константу устойчивости ксантогенатного комплекса германия (IV):

$$K_y = \frac{[\text{Ge}(\text{OH})_2\text{L}_n^{2-n}]}{[\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}][\text{L}^-]^n}. \quad (2)$$

Поскольку наибольшей концентрации ксантогенатного комплекса соответствует минимальная оптическая плотность, то равновесную концентрацию комплекса можно представить равенством

$$[\text{Ge}(\text{OH})_2\text{L}_n^{2-n}] = [\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}]_{\text{общ}} \frac{\Delta A_x}{\Delta A_{\text{макс}}}, \quad (3)$$

где  $\Delta A_x$  — разность оптических плотностей растворов чистого реагента и германия (IV) с ксантогенатом калия;  $\Delta A_{\text{макс}}$  — максимальная разность оптических плотностей растворов чистого реагента и германия (IV) с ксантогенатом;  $[\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}]_{\text{общ}}$  — общая концентрация германия (IV) в растворе.

Равновесные концентрации других реагирующих форм, необходимые для расчета константы устойчивости комплекса, легко выразить через общие концентрации германия (IV), лиганда и полученную концентрацию комплекса. Значение  $n$ , уточненное ограничено-логарифмическим методом [4], как и при первом приближении, равно двум. Были рассчитаны значения концентрационных констант:  $(6,8 \pm 0,8) \cdot 10^8$  ( $\mu = 0,1$ );  $(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^8$  ( $\mu = 0,5$ );  $(6,6 \pm 0,8) \cdot 10^8$  ( $\mu = 1,0$ ). Таким образом, можно считать, что концентрационные константы практически не зависят от ионной силы раствора.

Исходя из высказанных ранее соображений [1] о характере координации лигандов в ксантогенатных комплексах германия (IV) и о преимущественном влиянии индукционного  $I$ -эффекта алкильной группы на устойчивость образующихся комплексов, можно сделать вывод, что рассматриваемый изопропилксантогенат германия должен быть несколько прочнее, чем этил-, бутил- и амил-ксантогенаты германия. Действительно, наличие вторичного углеродного атома в молекуле изопропилксантогената приводит к значительному увеличению  $I$ -эффекта по сравнению с неразветвленным ксантогенатом, что в свою очередь сказывается на прочности образующихся комплексов. В итоге был получен ряд по устойчивости исследованных ксантогенатов германия (IV): амил- < бутил- < этил- < изопропил-.

1. Сейфуллина И. И., Гужавина Е. Л., Назарова И. Н. Комплексообразование германия (IV) с производными ксантогенатов (этил-, бутил-, амил-) в водных растворах.— Координац. химия, 1982, 8, № 8, с. 1095—1098.
2. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах.— М.: Атомиздат, 1979.— 192 с.
3. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия.— М.: Наука, 1973.— 263 с.
4. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— Л.: Химия, 1972.— 408 с.

Одесский  
государственный университет

Поступила 23.03.83

УДК 541.183.2:513.71

## ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ АНИОННОГО ОБМЕНА

В. В. Лукачина, Л. Н. Спасенова

Ионный обмен широко применяется для определения состава и устойчивости комплексов в растворе. О присоединении к иону металла анионных лигандов при увеличении их равновесной концентрации судят по понижению сорбции иона металла на катионитах и повышению его поглощения на анионитах. При использовании хроматографических методов исследования процессов комплексообразования исходят из предпосылки, что ионный обмен отображает процессы, происходящие в водном растворе. Чтобы это условие соблюдалось при изучении образования ацидокомплексов, рекомендуют применять сильноосновные аниониты [1]. К последним, в частности, относятся АВ-17, АДВ-1, Дауэкс-1. При изучении состава и устойчивости комплексов используются также растворы солей высокомолекулярных третичных аминов,