

ОБРАЗОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Si(IV) И Ge(IV) В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.Н.Головнев*

На основании анализа литературных данных о равновесиях образования фторидных комплексов кремния(IV) и германия(IV) в разбавленных водных растворах установлена аналогия в поведении данных систем, проявляющаяся в однотипности существующих равновесий и в подобном влиянии на них величины рН.

Характеристика и прогнозирование состояния химических элементов во фторидных растворах имеют большое теоретическое и практическое значение. Необходимые для расчета диаграмм распределения элементов по различным химическим формам (химической спецификации, chemical speciation) значения констант устойчивости фторидных комплексов ионов металлов в водных растворах обобщены и сопоставлены в работе [1], но данные для ряда легко гидролизующихся центральных ионов, например кремния(IV) и германия(IV), не приведены. Сопоставление и критический анализ литературных сведений по образованию комплексов фторид-ионов с легко гидролизующимися ионами-комплексобразователями вообще вызывает определенные затруднения. В этом случае необходимо учитывать конкурирующие равновесия протонирования лиганда, гидролиза центрального иона и образования смешанных гидроксолигандных комплексов.

Экспериментально определяемые эффективные (условные) константы устойчивости фторидных комплексов обычно являются комбинацией констант более простых равновесий. Для определения констант равновесий образования смешанных гидроксофторидных форм $X(OH)_i F_n^{z-i-n}$ (z - заряд центрального иона X^{z+}) целесообразно одновременно измерять равновесные концентрации протонов $[H^+]$ и фторид-ионов $[F^-]$, а корректный расчет констант образования фторидных и (или) гидроксофторидных комплексов требует учета сопряженных с комплексообразованием (по H^+ или OH^-) равновесий образования HF , HF_2^- и гидроксокомплексов $X(OH)_i^{z-i}$. Все это делает необходимым повышение точности первичных экспериментальных данных, а также использование планирования эксперимента и адекватной математической обработки. Из-за этих осложнений представленный в литературе материал дает весьма отрывочные и противоречивые сведения о составе и особенно о константах образования фторидных комплексов при гидролизе центральных атомов. Типичными примерами разногласий в литературных результатах служат равновесия образования фторидных комплексов Si(IV) и Ge(IV) в водном растворе.

Образование фторидных комплексов кремния(IV) и германия(IV) может определять формы нахождения и миграцию данных элементов в геотермальных растворах, так как содержание фторид-ионов в последних обычно составляет 10^{-3} - 10^{-4} М. Комплексообразование Si(IV) и Ge(IV) с ионами F^- широко используется в химической технологии и аналитической химии [2-4]. Общим в поведении данных центральных атомов является доминирование в разбавленных растворах с $pH < 8$ соответствующих нейтральных тетрагидроксокомплексов $X(OH)_4$ ($X = Si$ или Ge) [2, 3].

Литературные сведения об образовании фторидных комплексов германия(IV) и кремния(IV) в водном растворе уже рассматривались в соответствующих обзорах [5, 6]. Представленный в них материал не отражает данные отдельных работ и не содержит критического анализа часто не согласующихся между собой результатов.

Цель настоящего обзора – обобщение и анализ литературных данных о равновесиях образования фторидных комплексов Si(IV) и Ge(IV) в водных растворах, а также выявление закономерностей ступенчатого комплексообразования в исследуемых системах.

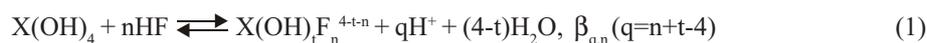
Данные по исследованию образования фторидных комплексов кремния(IV) в водном растворе сравнительно многочисленны, они достаточно полно рассмотрены в работах [6-17]. Для изучения равновесия использованы методы потенциометрии, криоскопии, ЯМР ^{19}F , ИК и КР спектроскопии. Экспериментальные результаты интерпретированы в предположении доминирования формы SiF_6^{2-} [7-10, 12, 15, 17] или образования SiF_6^{2-} , $SiF_5(H_2O)$, $SiF_4(H_2O)_2$, $Si(OH)F_3$ [6, 11, 13, 14, 16]. В обзоре [6] при обобщении литературных данных не рассматривались результаты работ [7-10, 12, 15, 17], указывающие на преобладание иона SiF_6^{2-} в водном растворе. Потенциометрические измерения свидетельствуют о малой представленности в материальном балансе системы форм с молярным соотношением $F:Si < 6$ [7, 8, 17] в растворах с $pH > 2$. Криоскопическим методом установлено преимущественное образование SiF_6^{2-} в водных растворах гексафторосиликатов натрия [10], серебра, магния и цинка [12]. В работе [9] наблюдали в спектре ЯМР ^{19}F 18 масс. % раствора соли $(NH_4)_2SiF_6$ один узкий сигнал, который был отнесен к форме SiF_6^{2-} .

* © Н.Н.Головнев, Красноярский государственный университет, 2003.

Сведения о равновесиях образования фторидных комплексов германия(IV) также достаточно противоречивы [18-23], некоторые из них недавно сопоставлены в обзоре [5]. Приведем некоторые типичные примеры, отчасти проясняющие сложившуюся ситуацию. В работах [18, 19] экспериментальные данные интерпретированы с точки зрения образования форм GeF_6^{2-} , $\text{GeF}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{GeF}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. На основании результатов потенциометрии, растворимости и экстракции в 0.5 М. HClO_4 предполагается образование $\text{GeF}_4(\text{OH})_i^-$ и $\text{GeF}_5(\text{OH})_j^{(i+1)-}$ [20]. Доминирование GeF_6^{2-} в слабокислых растворах подтверждается экстракционными данными [22]. Данные ЯМР ^{19}F спектроскопии также указывают на преобладание GeF_6^{2-} в водных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ [23], однако в сильноокислых растворах комплексный анион значительно диссоциирует. Этим же методом в кислых растворах установлено существование в соизмеримых количествах форм GeF_6^{2-} , GeF_5OH^- и $\text{GeF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [21].

Обобщение литературных данных показывает, что представленные результаты не противоречат друг другу, так как они получены при разной кислотности среды. На основании этого считаем целесообразным первоначально рассмотреть данные по комплексообразованию в отдельных сравнительно узких интервалах кислотности среды (H_0) или pH, а затем сопоставить и проанализировать всю полученную информацию с целью установления степени достоверности результатов определения стехиометрического состава комплексных форм и расчета соответствующих констант равновесия. Поэтому при обсуждении материала для удобства разделим его на две части. Вначале рассмотрим данные о комплексообразовании в области $\text{pH} > 2$, а затем – в сильноокислой среде ($\text{pH} < 2$).

При исследовании в слабокислой среде ионная сила (I) преимущественно создается фоновым электролитом, что обеспечивает практическое постоянство коэффициентов активности (эффектов среды) участников равновесия H^+ , F^- , HF , $\text{X}(\text{OH})_4$ ($\text{X}=\text{Si}$, Ge), XF_6^{2-} , H_2O и т.д. Тогда определяемые значения концентрационных констант равновесия при $I=\text{const}$ не должны заметно зависеть от концентраций реагентов. При работе в сильноокислой среде в случае рассматриваемого типа систем $\text{X}(\text{OH})_4 - \text{H}^+ - \text{F}^- - \text{HF} - \text{X}(\text{OH})_t\text{F}_n$, обычно первоначально определяют условные константы устойчивости (K_n^* , n - число координируемых фторид-ионов) при постоянной ионной силе и нескольких значениях равновесной концентрации ионов водорода ($[\text{H}^+]$). Условные константы равновесия K_n^* строго термодинамически обоснованы, так как при фиксированной ионной среде, практически создаваемой HY и MeY ($\text{Y} = \text{Cl}$ или ClO_4 , $\text{Me} = \text{Li}$ или Na), равновесная концентрация воды и коэффициенты активности всех участников равновесия таковы:



(β_{qn} - константа равновесия (1)), а значит, и условные константы равновесия K_n^* (здесь и далее по возможности заряды форм для простоты опущены) должны быть постоянными:

$$K_n^* = [\text{XF}_n] / ([\text{X}(\text{OH})_4][\text{HF}]^n), ([\text{XF}_n] = \sum [\text{X}(\text{OH})_t\text{F}_n]) \quad (2)$$

Значение q в равновесии (1) может принимать как положительные, так и отрицательные значения. В последнем случае абсолютная величина q показывает число OH^- , выделяющихся вместо ионов H^+ .

При сопоставлении величин K_n^* , полученных при различных высоких значениях концентрации свободной кислоты HY ($c_{\text{HY}} \approx [\text{H}^+]$), с целью установления стехиометрического состава форм $\text{X}(\text{OH})_t\text{F}_n$ необходимо иметь в виду, что варьирование концентрации кислоты в условиях $I=\text{const}$ осуществляется за счет частичной или даже полной замены катиона фоновой соли (обычно Li^+ или Na^+) протоном. Это приводит к значительному изменению эффектов среды и делает совместную обработку данных при различных значениях $[\text{H}^+]$ термодинамически не обоснованной. Для выявления реального стехиометрического состава и расчета констант равновесий образования форм $\text{X}(\text{OH})_t\text{F}_n$ необходимо корректно разделить эффекты комплексообразования и эффекты среды. В настоящее время это одна из трудноразрешимых проблем (см., например, [24, 25]).

Образование SiF_6^{2-} и GeF_6^{2-} в слабокислых растворах ($\text{pH} > 2$). Наиболее надежные выводы о составе и значениях констант равновесий образования фторидных комплексов кремния(IV) и германия(IV), по нашему мнению, получены потенциометрическим методом с использованием фторидселективного электрода, позволяющего непосредственно определять равновесную концентрацию фторид-ионов $[\text{F}^-]$. Равновесные значения электродных потенциалов устанавливались за 2-5 мин [7, 8, 17]. Применение в качестве исходных кремнийсодержащих реактивов водных растворов Na_2SiF_6 или $\text{Si}(\text{OH})_4$ дополнительно подтвердило [17], что равновесный состав исследуемых растворов в случае $\text{Si}(\text{IV})$ не зависит от того, с какой стороны приближаться к нему. В работах [7, 8, 17, 26, 27] доказан факт практически мгновенного достижения равновесия в исследуемых системах. В кислых растворах с $\text{pH} > 2$ координация всех шести лигандов практически происходит в узком интервале значений pF (~ 1), что указывает на необычное распределение комплексов и сравнительно низкую устойчивость форм с координационными числами по фтору (Q) меньше шести. Максимальный наклон в средней точке функций образования $dZ/d(-\lg[\text{F}^-])_{Z=N/2}$ совпал со значением, рассчитанным в предположении образования одного комплекса с $Q=6$ и равным $2.303(N/2)^2$ (Z – среднелигандное число, N – максимальное значение Q по фтору, равное шести). Эти результаты привели к выводу о преобладании в разбавленных растворах $\text{Si}(\text{IV})$ и $\text{Ge}(\text{IV})$ при $\text{pH} > 2$ равновесия (3).



Здесь K_6 - константа равновесия (3).

Как следует из данных табл.1 и 2, комплексный ион SiF_6^{2-} термодинамически более устойчив, чем ион GeF_6^{2-} . Из-за различий в составе ионных сред сопоставление материала, приведенного в табл. 1 и 2, не совсем корректно. В целом, соответствующие значения $\lg K_6$, по данным разных исследователей, удовлетворительно совпадают. Так, результаты работ [8, 29] при ионной силе 1 (NaCl) в пределах ошибок совпадают. Следует отметить, что данные, помеченные звездочками, вычислены из литературных значений, полученных при высокой кислотности растворов. В этом случае равновесия комплексообразования в общем виде были представлены уравнением (1) [27]. Легко показать, что значения константы равновесия (1) при $q=2, t=0$ и $n=6$ ($\beta_{2,6}$) и K_6 связывает соотношение (4)

$$\lg K_6 = \lg \beta_{2,6} + 6 \lg \beta_{\text{HF}} \quad (4)$$

здесь β_{HF} – константа образования HF при определенной ионной силе и температуре. Вычисленные нами из значений $\beta_{0,6}$ и β_{HF} [27] по уравнению (4) величины K_6 (табл.1 и 2) содержат значительные погрешности за счет ошибок определения величин β_{HF} . Кроме того, сопоставление значений K_6 , вычисленных при различных постоянных величинах $[\text{H}^+]$, показало, что они увеличиваются с возрастанием кислотности среды. Например, $\lg K_6$ для образования GeF_6^{2-} при изменении $[\text{H}^+]$ от 0.03 до 0.3 м (м - моляльная концентрация) увеличиваются с 29.2 до 29.6, в дальнейшем возрастание $\lg K_6$ с повышением кислотности становится более существенным. Это, по-видимому, связано с изменением коэффициентов активности участников равновесий по мере замены катиона фоновой соли (Na^+ или Li^+) ионом H^+ . С учетом этих обстоятельств величины $\lg K_6$, рассчитанные из экспериментальных данных для сильнокислых растворов, удовлетворительно согласуются с полученными в слабокислой области с $\text{pH} > 2$.

Как следует из уравнения (3), на 11 молей реагентов в левой части приходится всего пять молей реагентов в правой, что, по-видимому, приводит к отрицательной величине ΔS (табл.3). Отрицательное значение ΔH , очевидно, во многом связано с экзотермичностью реакции образования молекул воды, протекающей одновременно с образованием комплекса [уравнение (3)].

Остановимся на анализе результатов определения величин K_6 , не рассмотренных в обзорной литературе [5, 6].

В исследовании [7] на основании результатов потенциометрических измерений с фторидселективным электродом предположено образование в водном растворе только комплексной формы SiF_6^{2-} и рассчитано значение константы равновесия образования этого иона (табл.1). Однако использованная авторами потенциометрическая установка позволяла определять ЭДС с точностью 2-5 мВ, что привело к низкой точности определения значений $\lg K_6$.

В работе [8] с использованием фторидселективного электрода также установлен факт доминирования иона SiF_6^{2-} при $\text{pH} > 2$. Лучшее описание экспериментальных данных получено в предположении образования в незначительных количествах формы $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ (298 К) или $\text{Si}(\text{OH})\text{F}_4^-$ (273 К). Авторы справедливо признали, что они не смогли надежно установить состав комплексов с величиной $Q < 6$, так как максимальные значения мольных долей форм с $Q < 6$ не превышали 5%. Заслуживают внимания результаты анализа известных литературных данных на предмет их согласования с выводом о преимущественном образовании SiF_6^{2-} в слабокислой среде. Из данных по

Таблица 1

Константа равновесия (3) для X=Si при 298 К и разных ионных силах (NaCl)

Ссылка	[7]	[8]	[28]							[26]
			0.10	0.2	0.4	0.8	1.0	2.0	3.0	
<i>I</i>	0.20*	1.0**								3.0***
$\lg K_6$	31.08	29.98	29.48	29.43	29.50	29.70	29.94	30.9	32.3	33-34

* Ионная сила создавалась NH_4NO_3 . **Использована моляльная шкала концентрации.

*** Вычислено из данных [26], полученных с использованием LiClO_4 и моляльной концентрации.

Таблица 2

$\lg K_6$ образования GeF_6^{2-} согласно равновесию (3) при разных *I* (NaCl) и 298 К

Ссылка	[17]					[27]	
	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0*	3.0**
$\lg K_6$	26.9	26.6	26.9	27.4	28.2	30.3	29.2

* Фоновый электролит LiClO_4 и ** - NaClO_4 .

Таблица 3

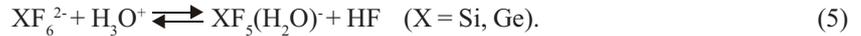
Влияние температуры на образование SiF_6^{2-} при *I*=1 м (NaCl) [8]

<i>T</i> , К	273	298	333	$\Delta H = -99$ кДж моль ⁻¹
$\lg K_6$	31.68	29.94	28.23	$\Delta S = -240$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹

измерению pH и $[F^-]$ в разбавленных растворах H_2SiF_6 [29] в работе [8] вычислено среднее значение lgK_6 , равное 30.8 ± 0.5 . С учетом того, что последняя величина рассчитана при условии переменной ионной силы, полученное совпадение с цифровым материалом табл. 1 можно считать удовлетворительным. После интерпретации других известных литературных данных в исследовании [8] получены значения константы равновесия (3), которые в пределах возможных погрешностей согласуются с представленными в табл. 1.

В работе [15] показано, что при 288-323 К образование фторосиликатных комплексов ограничено узким диапазоном pH (3-5) и довольно высокими концентрациями фторид-ионов (10^{-3} - 10^{-4} моль/л). Формы SiF_4 и $SiF_5(H_2O)^-$ в исследованном интервале температур практически не образуются, а в равновесии с ортокремниевой кислотой находится только форма SiF_6^{2-} .

В работах [11, 16] допускается, что в кислой среде в основном представлено равновесие (5):



Авторами использована методика изучения гидролиза ионов XF_6^{2-} при их постоянной концентрации, основанная на анализе зависимости растворимости солей X_2SiF_6 от значений pH. В предположении преобладания равновесия (5) было принято, что выполняются соотношения (6)

$$[XF_5(H_2O)^-] \approx [HF], \quad c_M \approx [XF_6^{2-}] + [XF_5(H_2O)^-] \quad (6)$$

В работе [8] показано, что в исследовании [11] использована концентрационная область, в которой должно происходить накопление формы $Si(OH)_4$, а это делает некорректным предположение о доминировании равновесия (5). Позже было рассчитано [16] возможное содержание $Si(OH)_4$ в экспериментальных условиях работы [11] при учете только равновесия (5), которое не превышало 5%. Авторы работы [26] отметили, что при интерпретации данных [11] необходимо учитывать образование как $Si(OH)_4$, так и SiF_4 , $Si(OH)_3F$.

Из результатов измерений активности ионов H^+ и F^- вычислено [19] значение lgK_6 равновесия (3); в случае образования GeF_6^{2-} оно оказалось равно 25.8 ± 0.3 , что достаточно близко к приведенному в табл. 2, если учесть несоблюдение в [19] принципа постоянной ионной силы.

Анализ данных сообщения [20] привел авторов работы [27] к выводу, что экспериментальные результаты лучше описываются, если предположить образование тетрафторидного и гексафторидного комплексов германия(IV). Полученные при этом величины $lgK_4^* = 7.5 \pm 0.1$ и $lgK_6^* = 10.2 \pm 0.1$ (0.5 М $HClO_4$, 298 К) [уравнение (2)] удовлетворительно согласовывались с вычисленными на основании измерений с фторидселективным электродом (табл. 4). Таким образом, результаты определения K_6^* с использованием окислительно-восстановительного электрода [20] и фторидселективного электрода [27, 17] совпали.

Представляет интерес выявление закономерностей влияния pH на равновесия образования XF_6^{2-} . Литературные данные по влиянию pH на образование ионов SiF_6^{2-} и GeF_6^{2-} противоречивы. В работах [9, 11, 13] установлено, что с ростом кислотности среды термодинамическая устойчивость SiF_6^{2-} уменьшается, а это не согласуется с другими результатами [7, 8, 17]. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае GeF_6^{2-} [16, 20, 27, 17]. Экспериментально показано [34] и теоретически обосновано [17], что кажущиеся противоречия в литературных сведениях по влиянию pH на равновесия образования XF_6^{2-} ($X=Si$ или Ge) связаны с наличием максимума на зависимости мольная доля XF_6^{2-} (α_6) – pH. При $pH > pH_{opt}$ (pH_{opt} – оптимальное значение pH для образования XF_6^{2-}) величина α_6 возрастает с уменьшением pH, как это и следует из экспериментальных результатов [7, 8, 17]. Если $pH < pH_{opt}$, то значение α_6 , наоборот, уменьшается с увеличением кислотности среды, что согласуется с данными [13, 16, 18-21]. При условии образования преимущественно XF_6^{2-} pH_{opt} можно вычислить из формулы (7) [17]:

$$pH_{opt} = pK_{HF} - 0.301. \quad (7)$$

Здесь K_{HF} – константа диссоциации HF. Значения K_{HF} , а значит и pH_{opt} , зависят от величины ионной силы, температуры, а также в случае использования смешанного водно-органического растворителя - от состава последнего. Кривые зависимости (Z)-pH при образовании XF_6^{2-} имеют максимум при pH, положение которого не зависит от природы и концентрации X, а также от концентрации не связанных в комплекс ("свободных") фторид-ионов (c_F) $\{c_F = [F^-] + [HF],$ а величины $[HF_2^-], [H_2F_2]$ и $[H_2F^+]$ при рассматриваемых условиях пренебрежимо малы}. Значение pH_{opt} на этих кривых количественно совпадает с pH_{opt} , вычисленным по уравнению (7), что можно считать экспериментальным обоснованием последнего.

Таким образом, комплексные формы с $Q < 6$ (по фтору) при $pH > 2$ практически не представлены в материальном балансе рассматриваемых систем. Среди предложенных объяснений наблюдаемой аномалии ступенчатого комплексообразования можно выделить следующие: изменение геометрической конфигурации комплексного полиэдра с тетраэдрического (XF_4) на октаэдрический (XF_6^{2-}) [27]; стабилизация иона XF_6^{2-} относительно других фторидсодержащих форм в слабокислых растворах, связанная со спецификой влияния pH на распределение концентраций фторидных комплексов [17] (подробнее см. ниже); взаимное влияние лигандов в комплексах.

В результате сопоставления выражений для констант равновесия (3) в случае $X = Si$ и $X = Ge$, подобно тому как это сделано в работе [8], получается соотношение (8), из которого следует наличие прямо пропорциональной зависимости между соответствующими отношениями концентраций. Последняя должна соблюдаться в слабых растворах независимо от значений pH и $[F^-]$.

$$[\text{SiF}_6^{2-}]/[\text{Si}(\text{OH})_4] = k[\text{GeF}_6^{2-}]/[\text{Ge}(\text{OH})_4]. \quad (8)$$

Здесь $k = K_6(\text{SiF}_6^{2-})/K_6(\text{GeF}_6^{2-})$.

Однотипность равновесий образования SiF_6^{2-} и GeF_6^{2-} , проявляющаяся в совпадении стехиометрических коэффициентов, обуславливает существование такой взаимосвязи (см. ниже). Подобное сопоставление дает представление об относительной устойчивости комплексов [8].

Фторидные комплексы в сильнокислых растворах (pH<2). В табл. 4 приведены значения условных констант образования фторидных комплексов кремния(IV) и германия(IV) K_n^* [см. соотношение (2)], полученные при использовании моляльной или молярной концентрации.

Сопоставление результатов табл.4 для фторидных комплексов германия(IV) указывает на их удовлетворительную согласованность, если значения K_n^* определены в примерно одинаковых экспериментальных условиях (см. данные при $I=3$). Изменение величины I в меньшей степени влияет на значения K_n^* , чем c_{HCl} ($c_{\text{HCl}} @ [\text{H}^+]$). Поэтому сравнение значений K_n^* при $[\text{H}^+]=\text{const}$, но при разных величинах I также представляется оправданным. Соответствующие величины K_2^* и K_4^* [см. уравнение (2) соответственно при $n=2$ и $n=4$] при разных ионных силах и $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ m}$ (или 1 М) для $Y = \text{Cl}$ или ClO_4 также удовлетворительно совпадают. Природа катионов фоновой соли в значительной степени влияет на K_n^* . Это указывает на необходимость учета эффектов среды при последующем анализе зависимости $K_n^* - [\text{H}^+]$ с целью определения стехиометрического состава и “истинных” констант равновесий образования комплексных форм $\text{X}(\text{OH})_i\text{F}_n$. Влияние природы аниона менее существенно. Следует отметить, что, несмотря на сложившееся в научной литературе негативное отношение к условным (эффективным) константам равновесий, значения K_n^* при $I=\text{const}$ и $c_{\text{HCl}}=\text{const}$ количественно характеризуют равновесия в данных конкретных условиях. Более того, ясно, что все константы равновесий в растворах являются в какой-то степени условными [30].

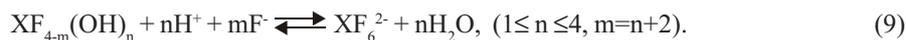
Результаты наших исследований, суммированные в работе [17], свидетельствуют о том, что распределение равновесных концентраций комплексов существенно зависит от pH при взаимодействии центрального атома в гидролизованном состоянии с протонируемым лигандом. Литературные данные указывают, что формирование фторидных комплексов кремния(IV) и германия(IV) осуществляется в результате последовательного замещения ионов OH^- во внутренней координационной сфере центральных атомов ионами F^- . Ввиду этого равновесия образования XF_6^{2-} из $\text{X}(\text{OH})_4$ или фторидных форм с $Q<6$ (по фтору) в кислых растворах можно представить в виде уравнения (9):

Таблица 4

$\lg K_n^*$ фторидных комплексов Si(IV) и Ge(IV) при 298 К

M	I (фоновые электролиты)	c_{HCl}	$\lg K_2^*$	$\lg K_4^*$	$\lg K_6^*$	Ссылки	
Si	3.0 m ($\text{LiClO}_4 + \text{HClO}_4$)	0.30 m ^a	-	9.46	14.65	[26]	
		1.0 m ^b	-	9.39	13.97		
		3.0 m ^b	-	9.40	13.44		
Ge	3.0 m ($\text{LiClO}_4 + \text{HClO}_4$)	0.30 m	-	7.76	11.30	[27]	
		1.0 m	3.18	7.78	10.82		
	3.0 m ($\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$)	0.030 m	-	8.26	12.59		
		0.10 m	-	7.83	11.66		
	1.0 M ($\text{NaCl} + \text{HCl}$)	2.9 m	-	5.57	10.95	[17]	
		0.10 M	-	7.55	11.1		
		0.50 M	-	7.36	-		
		1.0. M	2.99	7.37	-		
		5.0 M ($\text{HCl} + \text{NaCl}$)	1.0 M	3.37	7.58		-
			2.0 M	3.52	7.78		-
	3.0 M		3.84	7.83	-		
	4.0 M		4.19	8.04	-		
0.50 M (HCl)	0.50 M	-	7.27	-			
2.0 M (HCl)	2.0 M	3.19	7.59	-			
3.0 M (HCl)	3.0 M	3.63	7.90	-			
4.0 M (HCl)	4.0 M	4.04	8.07	-			

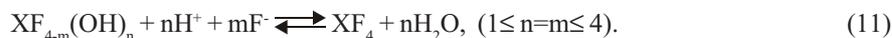
Примечания. $\lg K_n^*$ а) 2.45, б) 2.52, в) 2.59.



При $m > n$ кривые, отражающие зависимости $[\text{XF}_6^{2-}]/[\text{XF}_{6-m}(\text{OH})_n] - \text{pH}$, имеют по одному максимуму при $\text{pH}_{\text{онт}}$, значение которого можно вычислить по формуле (10) [17]:

$$\text{pH}_{\text{онт}} = \text{pK}_{\text{HF}} + \lg\{(m-n)/n\}. \quad (10)$$

Равенство коэффициентов n и m в уравнении равновесия (11) является причиной увеличения отношений $[\text{XF}_4]/[\text{XF}_{6-m}(\text{OH})_n]$ с уменьшением pH :



Приведенные рассуждения качественно объясняют наблюдаемое накопление формы $[\text{XF}_6^{2-}]$ в слабодиссоциированных, а XF_4 – в сильноокислых водных растворах.

Закономерности влияния pH на ступенчатое комплексообразование для рассматриваемого типа равновесных систем определяются соотношением между величинами стехиометрических коэффициентов n и m в уравнениях (9) или (11). Однотипность кривых изменения концентрации тетра- и гексафторидных комплексов $\text{Si}(\text{IV})$ и $\text{Ge}(\text{IV})$ в зависимости от pH , по-видимому, связана с подобным соотношением между коэффициентами n и m в уравнениях равновесий их образования, но полной аналогии по составу промежуточных фторидных комплексов для исследуемых систем не наблюдается (табл.5).

Как уже отмечалось выше, для установления состава форм $\text{X}(\text{OH})_n\text{F}_n$ обычно анализируется зависимость $K_n^* - [\text{H}^+]$. При этом необходимо корректно разделить эффекты за счет комплексообразования и изменения коэффициентов активности реагентов (эффекты среды). С этой целью при интерпретации экспериментального материала по образованию фторидных комплексов $\text{Si}(\text{IV})$ и $\text{Ge}(\text{IV})$ использовали [26, 27] “теорию специфического взаимодействия” (Specific Interaction Theory, сокращенно **SIT**). Результаты вычислений $\beta_{q,n}$ приведены в табл.5. Как следует из уравнений равновесий (1, 3, 9) или (11), вода в данных случаях является реагентом, поэтому изменение активности воды (a_w) также необходимо учитывать при рассмотрении эффектов среды. При определении константы K_6 в слабокислой области или K_n^* при $I = \text{const}$, $[\text{H}^+] = \text{const}$ величина a_w оказывается практически постоянной, и ее как константу вполне обоснованно можно не принимать в расчет. Однако при значительных заменах одного фонового электролита другим активность воды будет изменяться при вариации состава ионной среды даже в условиях постоянной ионной силы. При определении $\beta_{q,n}$ фторидных комплексов кремния(IV) из данных $K_n^*(\text{H}^+)$ с применением **SIT** изменение a_w не принималось во внимание [26]. Более того, не учитывались эффекты среды для анионов и нейтральных частиц при замещении ионов Li^+ ионами H^+ . В более поздней работе этих же авторов [27] для нахождения $\beta_{q,n}$ образования $\text{Ge}(\text{OH})_n\text{F}_n$ [уравнение (1)] учитывались изменения коэффициентов активности воды и незаряженных форм. Следует отметить, что применение **SIT** для учета эффектов среды в случае уравнений равновесий с высокими значениями стехиометрических коэффициентов неэффективно из-за значительного накопления ошибок. Действительно, коэффициенты специфического взаимодействия определяются с экспериментальными ошибками, а их умножение на значения соответствующих стехиометрических коэффициентов при математической обработке результатов дополнительно увеличивает погрешность оцениваемых параметров (констант равновесия, неизвестных коэффициентов специфического взаимодействия). Поэтому, на наш взгляд, проведенный в работе [27] учет эффектов среды при вычислении $\beta_{q,n}$ гидроксофторидных комплексов $\text{Ge}(\text{IV})$ является приближенным. По-видимому, по этой причине при использовании в качестве фонового электролита NaClO_4 установлено образование GeF_4 и $\text{Ge}(\text{OH})\text{F}_4^-$, а на фоне LiClO_4 – только GeF_4 . Сами авторы [27] отмечают нестрогость использованного полуэмпирического подхода **SIT** при учете эффектов среды, поэтому результаты определения состава форм $\text{Ge}(\text{OH})_n\text{F}_n$ и соответствующих констант равновесий $\beta_{q,n}$ нуждаются в дополнительной проверке.

Таким образом, в разбавленных растворах кремния(IV) и германия(IV) при $\text{pH} > 2$ преимущественно образуются соответствующие гексафторидные формы SiF_6^{2-} и GeF_6^{2-} , образование других фторидных комплексов имеет гораздо меньшее значение, и для их достоверной идентификации требуется накопление дополнительного экспериментального материала. Экспериментально и теоретически обосновано, что зависимость концентрации $[\text{XF}_6^{2-}] - \text{pH}$ имеет максимум, а соответствующее ему значение $\text{pH}_{\text{онт}}$ не зависит от концентрации и природы X ($\text{X} = \text{Si}$ или Ge), а также от концентрации не связанных в комплекс фторид-ионов (c_{F^-}). Установлена аналогия в закономерностях влияния pH на образование фторидных комплексов кремния(IV) и германия(IV). В сильноокислых растворах

Таблица 5

$\lg \beta_{q,n}$ при $I = 3 \text{ m MeClO}_4$ и 298 K [26, 27]

X	Me	$\lg \beta_{0,1}$	$\lg \beta_{-1,1}^*$	$\lg \beta_{-1,2}$	$\lg \beta_{0,4}$	$\lg \beta_{1,4}$	$\lg \beta_{1,6}$	$\lg \beta_{2,6}$
Si*	Li	2.40	1.66	-	9.35	-	13.88	13.23
Ge	Li	-	-	3.2	7.73	-	10.8	-
	Na	-	-	2.9	7.18	6.65	9.94	9.59

* Отрицательные значения q показывают число ионов OH^- , выделяющихся в результате реакции (1), вместо H^+ ионов [26, 27].

$\text{pH} < 1-2$, наряду с XF_6^{2-} , происходит образование фторидных комплексов с $\text{Q} < 6$ по фтору. Получены согласующиеся значения условных констант равновесий образования комплексов. Для исследуемых систем характерно образование устойчивых гекса- и тетрафторидных комплексов. Определены константы образования гидроксофторидных комплексов, однако из-за сложности корректного учета эффектов среды их следует рассматривать как предварительные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond A.M., Hefter G.T. IUPAC Chemical Data. Series № 27. Oxford: Pergamon, 1980. 101 p.
2. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. - М.: Мир, 1982. - Ч.1. - 416 с.
3. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия / И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. - М.: Химия, 1967. - 361 с.
4. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия / В.А. Назаренко. - М.: Наука, 1973. - 262 с.
5. Гельмбольдт В.О. Химия фторокомплексов германия(IV) / В.О. Гельмбольдт // Коорд. химия. - 1997. - Т. 23. - № 5. - С. 323-328.
6. Гельмбольдт В.О. Фторокомплексы кремния(IV) с кислородсодержащими донорными лигандами / В.О. Гельмбольдт, А.А. Эннан // Коорд. химия. - 1983. - Т. 9, № 5. - С. 579-581.
7. Масалович В.М. Изучение комплексообразования в растворах фтористоводородной и кремниевой кислот / В.М. Масалович, Г.А. Мошкарева, П.К. Агасян // Журн. неорганической химии. - 1979. - Т. 24. - № 2. - С. 353-356.
8. Busey R.H., Shwartz E., Mesmer R.E. Fluorosilicate Equilibria in Sodium Chloride Solution from 0 to 60°C // Inorg. Chem. - 1980. - Vol. 19. - No. 3. - P. 758-761.
9. Буслаев Ю.А. О составе фторокомплексов алюминия и кремнефтористоводородной кислоты в водных растворах / Ю.А. Буслаев, С.П. Петросянц // Коорд. химия. - 1979. - Т. 5. - № 2. - С. 163-170.
10. Крылов В.Н. Исследование свойств растворов CaSiF_6 методом «солевой» криоскопии / В.Н. Крылов, Е.В. Комаров // Журн. неорганической химии. - 1970. - Т. 15, №3. - С. 757-760.
11. Плахотник В.Н. Исследование равновесия гидролиза аниона гексафторосиликата в насыщенных растворах K_2SiF_6 / В.Н. Плахотник, Т.Н. Котляр // Журн. физ. химии. - 1976. - Т. 50. - № 5. - С. 1199-1201.
12. Haque R., Reeves L.W. Chemical Shift Changes in Fluoroanions of Some Diamagnetic Salts // Canad. J. Chem. - 1966. - Vol. 44. - N 11. - P. 2769-2772.
13. Бородин П.М. Об устойчивости иона гексафторосиликата в водных растворах кремнефтористоводородной кислоты по данным ЯМР ^{19}F / П.М. Бородин, Нгуен Ким Зао, И.С. Петров // Журн. структ. химии. - 1973. - Т. 14. - № 4. - С. 605-610.
14. Thomsen S.M. High-Silica Fluorosilic Acids // J. Amer. Chem. Soc. - 1950. - Vol. 72. - N 6. P. 2798.
15. Веселый И. Устойчивость гексафторосиликатного комплекса в интервале температур 15-50°C / И. Веселый, Й. Чадек // Сб. науч. тр. 7 Симп. МАГРМ. - Владивосток, 1986. - С. 143-148.
16. Плахотник В.Н. Термодинамическая и кинетическая устойчивость гексафторокомплексов кремния и германия / В.Н. Плахотник, Л.А. Ярышкина // Коорд. химия. - 1985. - Т. 11. - № 6. - С. 761-765.
17. Головнев Н.Н. Закономерности образования фторидных и тиомочевинных комплексов р-элементов в водных растворах: Дисс... д-ра. хим. наук / Н.Н. Головнев - Красноярск, 1998. - 298 с.
18. Рысс И.Г. Равновесие первой ступени гидролиза иона фторогерманата / И.Г. Рысс, Н.Ф. Кулиш // Журн. неорганической химии. - 1964. - Т. 9. - № 5. - С. 1103-1108.
19. Рысс И.Г. Общая константа равновесия гидролиза иона гексафторогерманата GeF_6^{2-} при 25°C / И.Г. Рысс, Н.Ф. Кулиш // Журн. неорганической химии. - 1965. - Т. 10. - № 8. - С. 1827-1832.
20. Benoit R.L., Place I. Fluoride Complexes of Germanium(IV) in Aqueous Solution // Canad. J. Chem. - 1964. - Vol. 41. - N 5. - P. 1170-1180.
21. Буслаев Ю.А. Фторокомплексы германия в водном растворе / Ю.А. Буслаев, С.П. Петросянц, В.П. Тарасов // Журн. структ. химии. - 1969. - Т. 10. - № 3. - С. 411-416.
22. Назаренко В.А. Фторидные комплексы германия / В.А. Назаренко, Н.М. Варламова // Укр. хим. журн. - 1979. - Т. 45. - № 7. - С. 596-598.
23. Dean P.A., Evans D.F. Spectroscopic Studies of Inorganic Fluoro-complexes // J. Chem. Soc. - 1967. - A. - № 4. - P. 698-701.
24. Федоров В.А. Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах электролитов: Автореф. дисс... д-ра хим. наук / В.А. Федоров. - Иваново, 1990. - 72 с.
25. Белеванцев В.И. Оценка параметров равновесий в системах малоустойчивых комплексов / В.И. Белеванцев, В.И. Малкова, И.В. Миронов // Журн. неорганической химии. - 1983. - Т. 28. - № 3. - С. 547-552.
26. Ciavatta L., Iuliano M., Porto R. Fluorosilicate Equilibria in Acid // Polyhedron. - 1988. - Vol. 7. - N 18. - P. 1773-1779.
27. Ciavatta L., Iuliano M., Porto R. Fluorogermanate(IV) Equilibria in Acid Media // Polyhedron. - 1990. - Vol. 9. - N 10. - P. 1263-1270.

28. Плахотник В.Н. Термодинамические величины первой степени гидролиза гексафторокомплексов элементов IVA группы / В.Н. Плахотник, Л.А. Ярышкина // Тез. докл. XIII Всесоюзн. конф. по химической термодинамике и калориметрии. - Красноярск, 1991. - С. 79.
29. Crosby N.T. Equilibria of Fluorosilicate Solution with Special Reference to the Fluoridation of Public Water Supplies // J. Appl. Chem. - 1969. - Vol. 19. - N 4. - P. 100-102.
30. Белеванцев В.И. Исследование сложных равновесий в растворе / В.И. Белеванцев, Б.И. Пещевецкий - Новосибирск: Наука, 1978. - 256 с.

**FORMATION FLUORIDE OF COMPLEXES SI(IV) AND GE(IV)
IN THE DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS**

N.N. Golovnev

On the basis of the analysis of the literary data about equilibrium formation fluoride complexes of silicon(IV) and germanium(IV) in the diluted aqueous solutions is established analogy in behaviour of the given systems, shown in uniformity existing equilibrium and in similar influence on them of pH.