

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т.Д. Геоэкологические принципы проектирования природотехнических геосистем. М.: Изд-во ИГРАН, 1987. 322 с.
2. Касимов Н.С., Перельман А.И. Геохимическая систематика городских ландшафтов // Вестник МГУ. 1994. Серия 5. География. № 4. С. 36-42.
3. Сает Ю.Е., Ревич Б.А. Эколого-геохимические подходы к разработке критериев нормативов оценки состояния городской среды // Известия АН СССР. Серия география. 1988. № 4. С. 37-46.
4. Сорокина Е.П. Картографирование техногенных аномалий в целях геохимической оценки урбанизированных территорий // Вопросы географии. М., 1983. № 120. С. 55-67.

В. В. Девяткин

Исследование условий синтеза германатов празеодима (III) в растворах

Германаты редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в современной технике [1,2]. Исследования [3, 4] показали возможность синтеза общих для РЗЭ соединений  $2 Me_2O_3 \cdot GeO_2$ ,  $Me_2O_3 \cdot GeO_2$ ,  $Me_2O_3 \cdot 2 GeO_2$  и  $7 Me_2O_3 \cdot 9 GeO_2$  по керамической технологии. Некоторые из подобных веществ получены препаративным методом [5], не позволяющим изучить условия синтеза соединений в широких концентрационных пределах. Поэтому изучение условий синтеза германатов РЗЭ с использованием методов физико-химического анализа является актуальной задачей.

Основная трудность получения соединений такого типа связана с полярным поведением ионов в растворах. Ионы празеодима (III) стабильны в водных растворах хлоридов с  $pH < 7,05$  [6], тогда как ионы  $GeO_3^{2-}$  устойчивы в среде с  $pH > 9,4$ . При  $pH < 7$  появляются катионные формы германия (IV) [7]. Изменение  $pH$  среды приводит к осаждению нерастворимых гидроксидов РЗЭ, полимеризации гидрокомплексов германия или выпадению в осадок  $GeO_2$  и германатов различного состава [8].

Следовательно, необходимо изучить возможности синтеза германатов РЗЭ в водных растворах при различных значениях  $pH$ , а также неводных

растворителях, исключающих образование гидроксидов РЗЭ.

С этой целью исследовано взаимодействие между компонентами систем  $PrCl_3 - K_2GeO_3 - L$ , ( $L - H_2O$  и  $C_2H_5OH$ ) методом остаточных концентраций И.В.Тананаева при  $25^\circ C$ . Исходными веществами являлись безводный хлорид празеодима (III) и синтезированный по методике [9] метагерманат калия  $K_2GeO_3$ .

При составлении смесей использовались растворы указанных веществ в этаноле и воде со следующими концентрациями:

№	С исходн., моль/л	$K_2GeO_3$	$PrCl_3$
	Система		
1	$PrCl_3 - K_2GeO_3 - H_2O$	$2,438 \times 10^{-1}$	$1,435 \times 10^{-1}$
2	$PrCl_3 - K_2GeO_3 - C_2H_5OH$	$8,994 \times 10^{-2}$	$6,737 \times 10^{-2}$

К раствору метагерманата калия добавляли возрастающие количества раствора хлорида празеодима, разбавляли до 50 мл соответствующим растворителем и перемешивали в течение 14 суток до установления равновесия. Отделённые жидкие и калённые ( $500^\circ C$ ) твёрдые фазы анализировали на содержание ионов празеодима (III) методом комплексонометрического титрования с ксиленоловым оранжевым в присутствии уротропинового буфера [10]. Содержание германия (IV) определялось методом гравиметрического осаждения германо-молибдата 8-оксихинолина [11]. Электропроводность ( $\chi$ ) равновесных насыщенных растворов измеряли с помощью реохордного моста Р-38. Показатель активности ионов водорода регистрировали на рН-метре рН-150.

Результаты и их обсуждение

Ранее проведённые исследования [12-14] показали, что в процессе образования гидроксидов ряда трёхвалентных элементов происходит соосаждение соединений германия из раствора в осадок, объясняемое образованием сильно гидратированных германатов. Остаточная концентрация  $GeO_2$  в растворе тем меньше, чем больше исходное соотношение  $Me_2O_3 : GeO_2$ . Указывалось на образование соединений состава  $2 Me_2O_3 \cdot x GeO_2 \cdot n H_2O$ ,  $Me_2O_3 \cdot x GeO_2 \cdot n H_2O$  и  $Me_2O_3 \cdot 2 GeO_2 \cdot n H_2O$ . Высказывались противоречивые мнения о возможности существования соединения  $Me_2O_3 \cdot 3 GeO_2$  [4].

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе  $\text{PrCl}_3 - \text{K}_2\text{GeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  приведены в табл.1. и на рис.1. Из представленных данных следует, что взаимодействие хлорида празеодима с метагерманатом калия существенно зависит от соотношения компонентов в исходном состоянии системы, которое определяет реакцию среды.

Остаточные концентрации ионов германия по мере увеличения отношения  $c(\text{Pr}^{3+}) / c(\text{Ge}^{4+})$  в исходных растворах ( $n$ ) от 0,06 до 5,06 уменьшаются. В среде с  $\text{pH} > 6,97$  ионы празеодима (III) в равновесной жидкой фазе отсутствуют. Несмотря на сильную щелочную среду в интервалах  $n < 0,59$  (табл.1.), осаждения гидроксидов РЗЭ не происходит, так как ионы  $\text{Pr}^{3+}$  связываются в строгой стехиометрии с германат-ионами. Об этом свидетельствует неизменное отношение количеств Pr (III) и германия (IV) в равновесной твёрдой фазе, равное 0,67 (табл.1, точки 1-5). В смесях  $n > 0,83$  отношение компонентов в твёрдой фазе близко к 1. Такой состав образующихся осадков сохраняется в интервале  $\text{pH} = 6,97 - 6,93$  (табл.1, точки 7-19). Осадки с указанным соотношением компонентов были отделены от жидких фаз и промыты горячей водой до отрицательного аналитического сигнала на ионы калия (тетрафенилборат натрия) и хлора (нитрат серебра) [15]. После прокаливания ( $500^\circ\text{C}$ ) полученных мелкодисперсных фаз и их химического анализа было установлено, что состав твёрдых фаз соответствует соединениям  $\text{Pr}_2(\text{GeO}_3)_3$  и  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе  $\text{PrCl}_3 - \text{K}_2\text{GeO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  приведены в табл.2 и на рис.2.

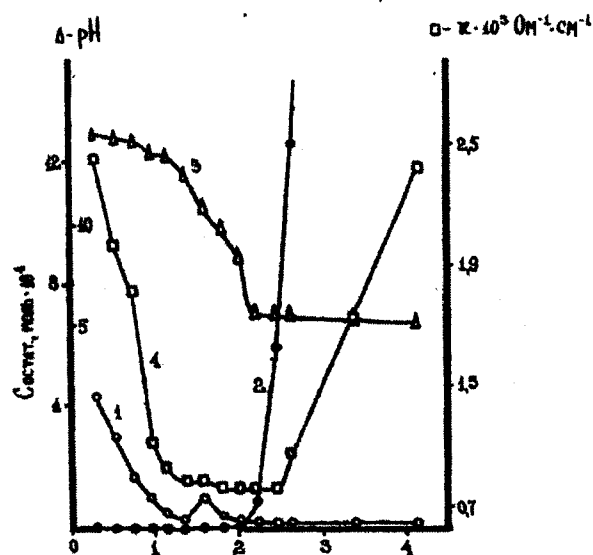
Как и в водной системе, соотношение компонентов в твёрдых фазах определяется исходным составом системы, от которого, в свою очередь, зависит кислотность среды.

№		Pr	Ge
1	Найдено, % :	43,68	33,69
	Вычислено для $\text{Pr}_2(\text{GeO}_3)_3$ , % :	43,79	33,84
2	Найдено, % :	52,17	26,79
	Вычислено для $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , % :	52,29	26,94

По мере увеличения концентрации празеодима (III) в исходных растворах содержание германия (IV) в равновесной жидкой фазе уменьшается от  $4,28 \times 10^{-4}$  до  $0,08 \times 10^{-4}$  до  $0,08 \times 10^{-4}$  моль. Ионы празеодима (III) аналитически не обнаруживаются вплоть до  $n = 2,03$ . Количество прореагировавшего германия (IV) с увеличением  $n$  возрастает, достигая постоянного значения  $0,08 \cdot 10^{-4}$  моль в слабо кислых растворах. В щелочных растворах при  $n < 0,75$  выделяется твёрдая фаза постоянного состава с отношением компонентов, равным 1. В узкой области концентраций при  $1,61 < n < 2,25$  состав осадков также остаётся постоянным: на один моль германия (IV) приходится два моля празеодима (III).

Полученные твёрдые фазы с соотношением компонентов, равным 1 и 2, были отделены от жидких фаз, промыты этанолом и эфиром до отрицательной реакции на ионы калия и хлора. После прокаливания ( $500^\circ\text{C}$ ) и химического анализа мелкодисперсных фаз установлено, что их состав соответствует соединениям  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Pr}_2\text{GeO}_5$ .

№		Pr	Ge
1	Найдено, % :	51,99	26,86
	Вычислено для $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , % :	52,29	26,94
2	Найдено, % :	64,57	16,39
	Вычислено для $\text{Pr}_2\text{GeO}_5$ , % :	64,88	16,71

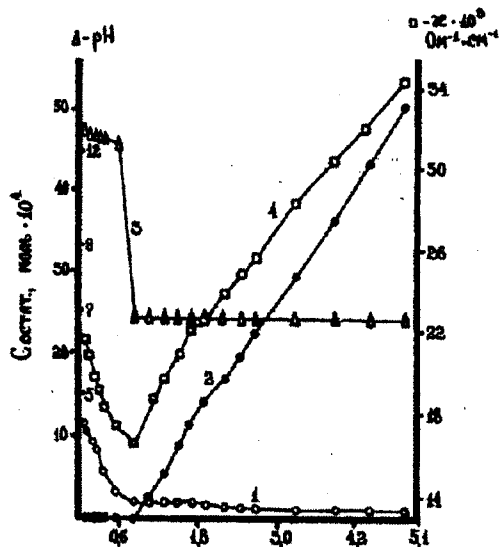


Отношение  $c(\text{Pr}^{3+}) / c(\text{Ge}^{4+})$  в исходных растворах

Рис.1. Остаточные концентрации  $\text{Ge}^{4+}$  (1)  $\text{Pr}^{3+}$  (2), водородные показатели (3) и электропроводность (4) жидких фаз

ЛИТЕРАТУРА

1. Скориков В.М. Автореф. дис.... докт.хим. наук. ИОНХ АН СССР, 1985. С.7.
2. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 452 с.
3. Бондарь И.А., Петрова М.А. // Неорган. материалы. 1970. Т.6.С.1285.
4. Петрова М.А., Бондарь И.А., Доманский А.И. // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. №3. С.837.
5. Schwarz, Trageser G. // anorg. allg. Chem. 1932. В. 208. S. 65.
6. Химия редких и рассеянных элементов / Под. ред. К.А.Большакова. М.: Высш. шк., 1969. Т.2. С. 301.
7. Алексеева И.И., Немзер И.И. // Журн. неорган. химии. 1971. Т.16. С. 1857.
8. Everest D.A., Salmon I.E. // Chem. Soc. 1954. P.2438.
9. Pugh W. // I. Chem. Soc. 1926. P. 2828.



Отношение  $c(Pr^{3+}) / c(Ge^{4+})$  в исходных растворах

Рис.2. Остаточные концентрации  $Ge^{4+}$  (1)  $Pr^{3+}$  (2), показатели активности ионов водорода (3) и электропроводность (4) жидких фаз в системе  $PrCl_3 - K_2GeO_3 - C_2H_5OH$

Таблица 1

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе  $PrCl_3 - K_2GeO_3 - H_2O$

№	Взято $Pr^{3+}$ моль $\cdot 10^4$	Отношение $c(Pr^{3+}) / c(Ge^{4+})$ в исх. р-ре	Найдено в жидкой фазе, моль $\cdot 10^4$		Прореагировало $10^4$		Отношение $c(Pr^{3+}) / c(Ge^{4+})$ в твердой фазе	Свойства жидкой фазы	
			$Pr^{3+}$	$Ge^{4+}$	$Pr^{3+}$	$Ge^{4+}$		pH	$\chi \times 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
1	0,72	0,06	—	11,11	0,72	1,08	0,67	12,70	21,55
2	1,44	0,12	—	10,04	1,44	2,15	0,67	12,68	20,78
3	2,15	0,18	—	8,98	2,15	3,21	0,67	12,65	19,80
4	2,87	0,24	—	7,90	2,87	4,29	0,67	12,62	19,18
5	4,31	0,36	—	5,76	4,31	6,43	0,67	12,38	18,39
6	7,17	0,59	—	3,39	7,17	8,80	0,82	12,18	17,43
7	10,04	0,83	—	2,07	10,04	10,12	0,99	6,97	16,67
8	12,91	1,06	2,61	2,06	10,31	10,13	1,02	6,96	18,69
9	15,78	1,30	5,07	2,05	10,71	10,14	1,06	6,96	19,75
10	18,65	1,53	8,53	2,05	10,12	10,14	1,00	6,96	20,91
11	21,52	1,77	11,14	1,87	10,38	10,32	1,01	6,95	22,08
12	24,39	2,00	13,79	1,60	10,60	10,59	1,00	6,95	22,63
13	27,26	2,24	16,56	1,49	10,70	10,70	1,00	6,94	23,94
14	30,12	2,47	19,35	1,45	10,77	10,74	1,00	6,94	24,89
15	32,99	2,71	22,18	1,41	10,81	10,78	1,00	6,93	25,61
16	40,16	3,30	29,26	1,36	10,90	10,83	1,01	6,93	28,39
17	47,34	3,89	36,35	1,30	10,99	10,89	1,01	6,93	30,38
18	54,51	4,47	43,39	1,22	11,12	10,97	1,02	6,93	32,07
19	61,68	5,06	50,27	1,13	11,41	11,06	1,03	6,93	34,29

Взято  $K_2GeO_3 = 1,219 \times 10^{-3}$  моль Объем смесей 50 мл.

Таблица 2

Результаты исследования взаимодействия компонентов в системе  $PrCl_3 - K_2GeO_3 - C_2H_5OH$

№	Взято $Pr^{3+}$ моль $\cdot 10^4$	Отношение $c(Pr^{3+}) / c(Ge^{4+})$ в исх. р-ре	Найдено в жидкой фазе моль $\cdot 10^4$		Прореагировало моль $\cdot 10^4$		Отношение $c(Pr^{3+}) / c(Ge^{4+})$ в твердой фазе	Свойства жидкой фазы	
			$Pr^{3+}$	$Ge^{4+}$	$Pr^{3+}$	$Ge^{4+}$		pH	$\chi \times 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
1.	2,02	0,32	—	4,28	2,02	2,02	1,00	14,38	2,42
2.	3,37	0,54	—	2,99	3,37	3,31	1,02	14,33	1,99
3.	4,72	0,75	—	1,74	4,72	4,56	1,04	13,91	1,78
4.	6,07	0,97	—	1,01	6,07	5,29	1,15	13,54	1,05
5.	7,41	1,18	—	0,63	7,41	5,67	1,31	13,38	0,89
6.	8,76	1,39	—	0,27	8,76	6,03	1,45	12,36	0,83
7.	10,11	1,61	—	1,20	10,11	5,10	1,98	10,86	0,84
8.	11,46	1,82	—	0,57	11,46	5,73	2,00	9,66	0,80
9.	12,80	2,03	—	0,10	12,80	6,20	2,07	8,39	0,79
10.	14,15	2,25	0,61	0,09	13,54	6,21	2,18	5,50	0,78
11.	15,50	2,46	6,04	0,08	9,46	6,22	1,52	5,35	0,78
12.	16,84	2,67	12,75	0,08	4,09	6,22	0,66	5,29	0,95
13.	21,56	3,42	19,75	0,08	1,51	6,22	0,24	5,25	1,65
14.	26,28	4,17	25,59	0,08	0,69	6,22	0,11	5,25	2,38

Взято  $K_2GeO_3 = 6,30 \times 10^{-4}$  моль Объем смесей 50 мл.