

УДК: 546.832

К 150-летию Периодической таблицы

**ТОРЖЕСТВО ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.
ЭЛЕМЕНТ №32 В ИССЛЕДОВАНИЯХ РУССКИХ ХИМИКОВ
СООБЩЕНИЕ 3. СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ
ОКСОГИДРОКСОГЕРМАНАТОВ**

Кострикин А.В.,

д.х.н., профессор

ФГБОУ ВО Мичуринский ГАУ

Мичуринск, Россия

Спиридонов Ф.М.,

к.х.н., доцент, с.н.с.

Московский государственный

университет им. М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

Кострикина Л.П.,

ст. преподаватель

ФГБОУ ВО Мичуринский ГАУ

Мичуринск, Россия

Аннотация: В статье приведены результаты исследования отечественных химиков в вопросах открытия ряда соединений германия. Приводятся результаты оригинальных исследований структур ряда гидроксооксосолей.

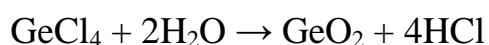
Ключевые слова: германий, диоксид германия, тетрахлорид германия, дигидроксодиоксогерманаты, дигидроксодиоксосиликаты, тетраэдрические атомные узлы.

В продолжении нашего исследования, цель и задачи которого определены нами в сообщении 1 и в сообщении 2 [1] отметим, что предсказанные Д.И. Менделеевым диоксид и тетрахлорид германия, полученные из отечественного сырья, явились основой для исследования кислотных свойств диоксида германия, послужили исходным реагентами для выделения новых соединений.

Цель настоящего сообщения – на основе собственных и литературных данных проанализировать современное состояние проблемы реализации кислотных свойств диоксидом германия – проблеме означенной Д.И. Менделеевым в своих первых работах по этому вопросу.

Одним из методов изучения кислотных свойств оксидов является растворение их в растворах щелочей различной концентрации и выделение образующихся соединений, а также поиск таковых в земной коре.

Отметим, что предсказанные Д.И. Менделеевым кислотные свойства диоксида германия, впервые экспериментально зафиксированы К. Винклером в 1885 году. За более чем 130-летний период изучения диоксида германия в этом направлении получены германаты, практически, всех щелочных и щелочноземельных элементов, см. например [2, 3]. Однако большинство германатов получены в результате сплавления диоксида германия с твердыми щелочами или щелочноземельными оксидами. Наиболее ярким проявлением кислотных свойств оксидом считается его растворимость в растворах щелочей, протекающее при температурах 25 - 150°C. Однако диоксид германия в его тетраэдрической модификации растворяется в растворах щелочей весьма ограниченно [2]. Этот недостаток удалось преодолеть использованием гидратированного диоксида германия, полученного водным гидролизом тетрахлорида германия GeCl_4 , протекающего количественно по уравнению:



В состав германатов, выделяемых из щелочных растворов входит тетраэдрический ион $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ [4]. Таковой же формы ион $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$

характерен и для соединений кремния, например, в частности, для силиката $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [5].

В 1958 году в Намибии в местности Тсумб был найден минерал штоттит (stottite) (его состав описан как $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$), рентгеноструктурные исследования, впервые выполненные Струнцем Х. и Гиглио М. в 1961 году, указали на присутствие в его структуре аниона $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$ [6, 7]. Для кремния соединения с таким ионом не известны. Нами, под руководством профессора Иванова-Эмина Б.Н., растворением диоксида германия (получен водным гидролизом GeCl_4) в растворе гидроксида рубидия RbOH впервые было выделено соединение похожего состава, а именно $\text{Rb}_2\text{GeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8]. Учитывая строение штоттита, а также ряд данных монографии [9], вполне можно было ожидать присутствие в этом соединении иона $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$. Однозначный ответ на этот вопрос дают результаты рентгеноструктурного анализа монокристалла. Монокристаллы соединения $\text{Rb}_2\text{GeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ были нами получены.

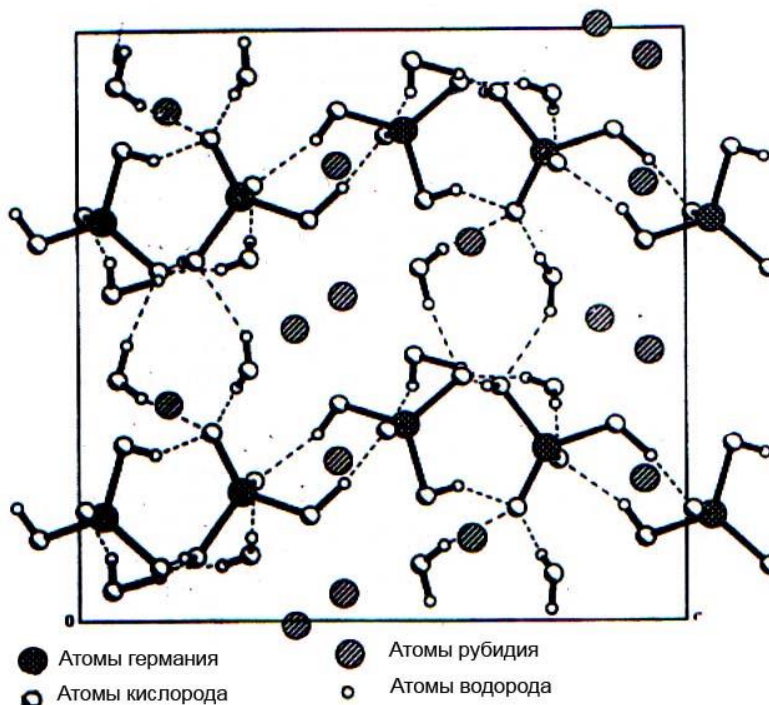


Рис.1. Проекция кристаллической структуры $\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ на плоскость ac . Штриховыми линиями показаны водородные связи.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла позволил приписать соединению, вместо предполагаемой формулы $\text{Rb}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, иную формулу, а именно, $\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10] и подчеркнуть, что в элементарной ячейке присутствуют четыре катиона рубидия, два дигидроксодиоксогерманат-аниона $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и четыре молекулы воды (рис.1). Таким образом, при растворении диоксида германия в растворах гидроксида рубидия образуется гидрат диоксодигидроксогерманата рубидия $\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеющий такое же строение и состав аниона, как и в случае силикатов. Большое структурное сходство отмечается и для других соединений кремния и германия. Так, например, для атома кремния в структурах соединений $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n = 4$ [11], 7 [12], 8 [5]) характерно тетраэдрическое кремний-кислородное окружение и образование цепей тетраэдрических групп атомов за счет водородных связей. Тетраэдрические группы $[\text{ЭO}_3(\text{OH})]^{3-}$ присутствуют в кристаллических структурах гидратированных триоксогидроксосиликата $\text{Na}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13] и триоксогидроксогерманата $\text{Na}_3[\text{GeO}_3(\text{OH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [8]. Таким образом, для координационной химии германия к настоящему времени имеется лишь один пример гексагидроксикомплекса – в минерале штоттит $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$. Какой из катионов (железо или германий) в данном случае играет определяющую роль из литературных источников не ясно. Завесу тайны приоткрывает квантово-химическое моделирование строения названных комплексных анионов. Электронные конфигурации рассчитаны методом NBO (Natural Bond Orbital), а инфракрасные спектры, используемые в качестве дополнительного метода контроля корректности расчетов, методом TDDFT (Time-dependent density functional theory). В качестве исходных структур использованы тетраэдрические и октаэдрические модели координационных анионов. Основанием выбора таких структур являлись экспериментальные данные [4]. Согласие вычисленных значений длин связей, структуры полиэдров, значений частот ИК спектров поглощения и соответствующих экспериментальных данных свидетельствуют о

правомерности использования тетраэдрических и октаэдрических моделей при расчетах атомных узлов [4]. Квантово-химическое моделирование было выполнено также для гипотетических анионов $[\text{TiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$, где $\text{Э}=\text{Ge}, \text{Ti}$. Сравнение германия с титаном проведено, основываясь на прогнозах Меделеева Д.И. «Что касается до... свойств... окиси EsO_2 . Она, конечно, образует студенистый гидрат, способный растворяться в щелочах и кислотах..., подобно тому, как это замечается для титановой кислоты. Однако же, по сравнению с последней, окись экасилиция должна обладать ясными кислотными свойствами» [14]. Расчетные характеристики атомных узлов $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$, где $\text{Э}=\text{Ge}, \text{Ti}$ приведены в таблице.

Таблица 1

Эффективные заряды на атомах и изобарно-изотермический потенциал G° образования атомных узлов гидроксосолей

Пара метр	Состав атомного узла				
		$\text{GeO}_2(\text{OH})_2$	$\text{TiO}_2(\text{OH})_2$	$\text{Ge}(\text{OH})_6$	$\text{Ti}(\text{OH})_6$
Заряд на атомах	Э(IV)	+2,259	+1.489	+2,386	+1,533
	O	-1,393	-1,057	-	-
	O(H)	-1,170	-1,106	-1,170	-0,917
					-1,102
					-1,024
-1,047					
H	+0,434	+0,418	+0,439	+0,442 +0,444 +0,447 +0,449 +0,450	
G° ккал / моль	1,256	0,012	30,060	28,376	

Обращают на себя внимание аномально низкие значения заряда на атомах титана в гипотетических анионах $[\text{TiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ в сравнении с таковыми для остальных атомов-комплексобразователей, а также разнообразие зарядов на атомах кислорода и водорода в последнем из этих анионов. Это свидетельствует о том, что существование гидроксосоединений титана, содержащих мономерные анионы $[\text{TiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ скорее всего невозможно. Для тетраэдрического аниона $[\text{TiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ кроме того,

изобарно-изотермический потенциал его образования G° весьма невелик. Сравнение данных таблицы для атомных узлов $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$ позволяет констатировать более высокую устойчивость первого. А, следовательно, существование $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ объясняется стабилизирующим влиянием на $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$ иона Fe^{2+} . Однако очевидна необходимость проведения повторного исследования этого минерала на современной приборной базе. Сейчас же можно утверждать, что особенность проявления кислотных свойств диоксидом германия, в том числе и в части структур, образующихся при взаимодействии со щелочными растворами соединений аналогично кремнию, т.е. именно так, как указывал в своих выводах Д.И. Менделеев [14].

Выводы

Прогнозы Д.И. Менделеева относительно форм и свойств соединений германия, основанные на Периодическом законе и свойствах Периодической системы элементов его имени, неоднократно использовались отечественными и зарубежными исследователями как направление научного поиска и подтверждались в экспериментальных работах. Отметим, что аналогии в проявлении кислотных свойств диоксидами германия и кремния, особо подчеркнутые Д.И. Менделеевым, наблюдаются и в строении образующихся в щелочных растворах германатов и силикатов.

Список литературы

1. Кострикин, А.В. Торжество Периодической системы Д.И. Менделеева. Элемент №32 в исследованиях русских химиков. Сообщение 1. Открытие германия, Сообщение 2. Первые исследования по получению препаратов германия из отечественного сырья / А.В. Кострикин, Л.П. Кострикина // Наука и образование. – 2019. – Вып.4. (в печати).

2. Кострикин, А.В. Синтез, строение и некоторые физико-химические свойства элементов подгруппы германия и щелочных металлов / А.В. Кострикин // Дис. ... канд. хим. наук М.: МГПИ, 1988. - 165с.
3. Рыскин Я.Н., Ставицкая Г.П. Водородная связь и структура силикатов. Л.: Наука, 1972. - 164 с.
4. Кострикин, А.В. Гидроксо- и гидроксооксосоединения элементов подгрупп германия и титана: синтез, строение и свойства / А.В. Кострикин // Дис. ... докт. хим. наук. М.: Российский университет дружбы народов, 2015. - 341 с.
5. Schmid, R.L. Thermal studies on sodium silicate hydrates. IV. Thermal stability of sodium silicate hydrates $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 5, 7, 8$). Phase relations and decomposition characteristics under open-system conditions / R. L. Schmid, J. Felsche, G.J. McIntyre // *Acta Cryst.* - C. - 1984. - V.40. - P. 733.
6. Strunz, H. Die Kristallstruktur von Stottit $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ / H. Strunz, M. Giglio // *Acta Crystallographica.* - 1961. - V.14. - P.205.
7. Ross, C.R. Crystal-structure refinement of stottite, $\text{FeGe}(\text{OH})_6$ / C.R. Ross, L.R. Bernsteein, G.A. Waychunas // *Amer. Mineral.* - 1988. - V.73. - P.657.
8. Иванов-Эмин, Б.Н. Оксогидроксогерманаты натрия / Б.Н. Иванов-Эмин, Б.Е. Зайцев, А.В. Кострикин, И.В. Линько, А.И. Ежов // *Журнал неорганической химии.* - 1988. – Т.33. - №11. – С.2791 – 2797
9. Демьянец, Л.Н., Лобачев А.Н., Емельченко Г.А. Германаты редкоземельных элементов / Л.Н. Демьянец, А.Н.Лобачев, Г.А. Емельченко М.: Наука, 1980. 152с.
10. Троянов, С.И. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / С.И. Троянов, А.В. Кострикин, Ф.М. Спиридонов, Б.Е. Зайцев, С.В. Тарасова, О.В. Косенкова // *Кристаллография.* – 2006. – Т.51. - №3. – с. 447 – 451.
11. Schmid, R.L. Location and anisotropic refinement of hydrogen atoms in disodium dihydrogensilicate tetrahydrate, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, by neutron diffraction; hydrogen bonding at 173 K / R.L. Schmid, J. Felsche // *Acta Cryst.* - C. - 1985. - V.41. - P.638.

12. Felsche, J. Location and anisotropic refinement of deuterium atoms in disodium dideuteriumsilicate heptahydrate (D_2O) by neutron diffraction; hydrogen bonding at 296 K and thermal properties / J. Felsche, B. Ketterer, R.L. Schmid Gregson D. // Acta Cryst. - C. - 1987. - V. 43. - P. 1015.

13. Schmid, R.L. Structure of trisodium hydrogenorthosilicate monohydrate / R.L. Schmid, J. Felsche // Acta Cryst. - C. - 1990. - V. 46. - P.1365.

14. Менделеев, Д.И. Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов / Д.И. Менделеев // Журнал Русского химического общества. - 1870. - Т.111. - №2. - С.25.

THE TRIUMPH OF THE MENDELEEV PERIODIC TABLE. ELEMENT NUMBER 32 IN THE RESEARCH OF RUSSIAN CHEMISTS.

COMMUNICATION 3. MODERN STUDIES OF THE STRUCTURE OF OXOHYDROXOGERMANATES

Kostrikin A.V.,

d.c.s., professor

Michurinsk State Agrarian University

Michurinsk, Russia

Spiridonov F.M.,

c.c.s., associate professor, h. s. c.

Moscow State

Lomonosov University,

Moscow, Russia

Kostrikina L.P.,

art. teacher

Michurinsk State Agrarian University

Michurinsk, Russia

Resume: The article presents the results of the study of domestic chemists in the discovery of a number of German compounds. The results of the original studies of the structures of a number of hydroxoxosalts are presented.

Key words: Germanium, germanium dioxide, germanium tetrachloride, dihydroxodioxogermanates, dihydroxodioxosilicates, tetraedric atomic nodes.