

*А. В. Кострикин, И. В. Линько, О. В. Косенкова,
П. А. Кострикин*

ГИДРАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ГЕРМАНИЯ

Вопрос о существовании гидратированного диоксида германия к настоящему времени окончательно не решен. Один из методов его получения – гидролиз галогенидных соединений германия. Однако продукт гидролиза тетрахлорида GeCl_4 представляет собой смесь гексагональной и аморфной модификации GeO_2 и содержит до 30 масс. % воды [1]. По данным [2], где гидратированный диоксид германия готовили из коммерческого GeO_2 , растворением его в воде с последующим выпариванием раствора, содержание воды в осадках изменяется в пределах 0,7...3,5 масс. %. В то же время в [3] констатируется постепенное и полное удаление воды из состава $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на воздухе. Однако в [1] отмечено, что даже после нагревания до 380 °С в течение 12 часов в образцах $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сохраняется 0,3 масс. % воды. В [4] найдено, что образцы $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, прогретые до 300 °С, обладают максимальной сорбционной способностью по отношению к парам воды.

Таким образом, в литературе нет единого мнения относительно состава гидратированного диоксида германия, не изучены также и особенности его дегидратации.

Цель настоящей работы синтезировать гидратированный диоксид германия, изучить его физико-химические свойства и особенности дегидратации при нагревании.

Гидратированный диоксид германия готовили растворением коммерческого образца GeO_2 (гексагональная модификация) в горячей воде, с последующим выпариванием истинного раствора при 50 °С. Выпаривание производили в тефлоновых стаканах. Гидратированный диоксид германия выпадал на дне и стенках сосуда в виде корки. Согласно данным кристаллооптического анализа (поляризационный микроскоп МИН-8), осадок представлен мелкими бесцветными пластинчатыми кристаллами, анизотропными с показателем преломления $n > 1,60$.

Химический анализ (выполнен по известным методикам [5]) позволил определить их состав как $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенофазный анализ выполнен по рентгенодифракционным спектрам образцов, записанным на приборе ДРОН-3М, CoK_α – излучение, Fe_β – фильтр (режим сканирования по точкам, шаг сканирования 0,05...0,1 °θ, время сканирования в точке 3...10 с), метод порошка. Набор дифракционных максимумов, наблюдаемых в рентгенограммах, полностью отвечает таковому исходного коммерческого соединения.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе марки Q-1500Д, нагрев на воздухе в динамическом режиме, скорость нагрева 10 град/мин до 1000 °С, использовали открытый платиновый тигель, эталон – свежeproкаленный Al_2O_3 , навеска образца 200 мг, чувствительность весовой шкалы 100 мг, ДТГ – 250 мВ, ДТА – 250 мВ и в квазиизотермических условиях: нагрев на воздухе до 1000 °С, навеска 200 мг, чувствительность весовой шкалы 100 мг, скорость разложения 0,4 мг/мин, держатель пробы – закрытый конический платиновый тигель.

Дегидратация образца в динамическом режиме наблюдается в широком температурном интервале 50...705 °С в одну ступень. Надежно зафиксировать какие-либо максимумы или минимумы на кривых ДТА и ДТГ, указывающих на изменение скорости разложения или теплосодержания в системе не представляется возможным.

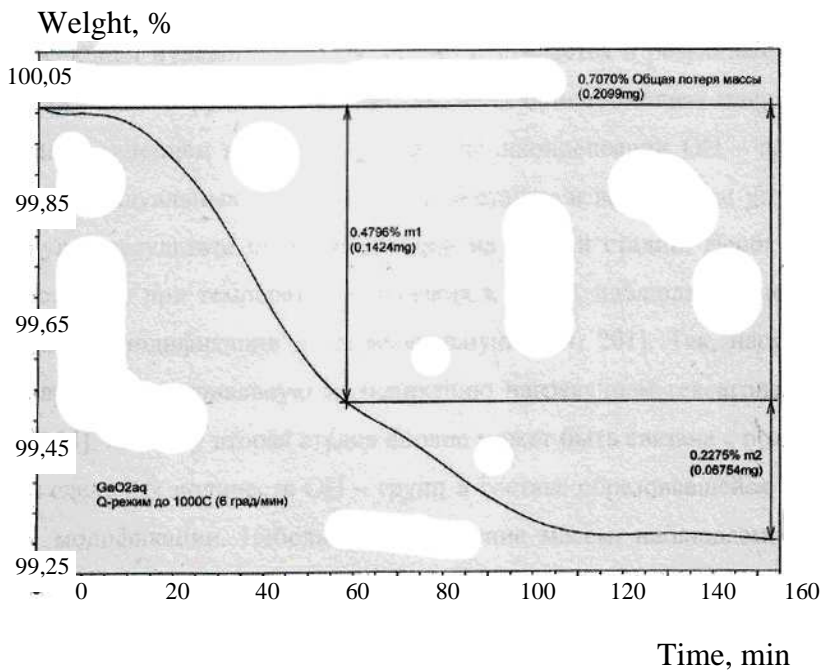


Рис. 1. Термогравиграмма $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ в квазиизотермических условиях

Нагревание образца в квазиизотермических условиях позволяет констатировать удаление воды в две стадии. В интервале $55 \dots 425$ °С из состава соединения удаляется $0,03$ моль воды, а при температуре $425 \dots 780$ °С – еще $0,01$ моль воды. Характер хода кривой потери в массе в квазиизотермических условиях (рис. 1) позволяет констатировать, что процесс термолиза осуществляется, кроме того, и в результате поликонденсации $\equiv \text{GeOH}$ групп. Наблюдаемые две стадии термолиза, фактически, следовых количеств воды могут быть обусловлены следующим. При температуре близкой к наблюдаемой (420 °С) отмечается переход гексагональной модификации в тетрагональную [6, 7]. Таким образом, вторая стадия дегидратации, зафиксированная в квазиизотермических условиях нагревания, наиболее вероятно, обусловлена поликонденсацией следовых количеств ОН-групп в составе новообразовавшейся тетрагональной модификации. Небольшое увеличение массы, отмечающееся при температурах превышающих 720 °С (рис. 1), может быть связано с адсорбцией паров воды продуктами термолиза. Этим же процессом (адсорбцией паров воды продуктами термолиза) объясняется различие в удалении количеств воды в динамическом режиме и квазиизотермических условиях.

Для получения данных о строении $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термолиза, формах воды в его составе и особенностях дегидратации были записаны ИК спектры поглощения $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продуктов термолиза, выделенных нагреванием исходного образца в течение одного часа при температурах 120 , 200 и 1000 °С. ИК спектры поглощения записаны на приборе Specord M82 в области $4000 \dots 300$ cm^{-1} . Образцы готовили в матрице из бромиды калия. Наблюдаемые максимумы полос поглощения, их относительные интенсивности и отнесение (выполнено на основании данных [8 – 17]) сведены в таблицу, где также приводятся данные ИК спектра коммерческого образца GeO_2 . Необходимо отметить, что характер спектра коммерческого образца полностью соответствует таковому продукта термолиза $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$, выделенного при 200 °С.

В ИК спектрах всех образцов присутствует ряд полос поглощения обусловленных валентными колебаниями $\nu(\text{OH})$ как свободных ОН-групп (максимум поглощения около 3730 cm^{-1} [8]), так и принимающих участие в водородном связывании различной интенсивности [9]. В области колебаний $\delta(\text{H}_2\text{O})$ наблюдаются слабые полосы поглощения, обусловленные присутствием в структурах $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продуктов термолиза молекул воды. Отметим присутствие в спектрах $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продукта его термолиза при 120 °С полос поглощения с максимумами 1768 и 1687 cm^{-1} , соответственно. В этих же спектрах в области поглощения $\nu(\text{OH})$ наблюдаются полосы с максимумами 2920 и 2913 cm^{-1} . Совместное присутствие указанных полос в спектрах $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продукта его термолиза при 120 °С обусловлено ионами H_3O^+ [18], которые, вполне вероятно, входят в структуру названных образцов.

Максимумы полос поглощения (см^{-1}), их интенсивность и отнесение в ИК спектрах $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продуктах его термоллиза, выделенных при различных температурах

Температура нагревания, °С				Отнесение
50	120	200	1000	
3735 сл.	3734 сл.		3734 сл.	} $\nu(\text{OH})$
3618 сл.	3614 сл.		3637 сл.	
		3519 сл.	3537 сл. 3535 сл.	
3446 ср.	3435 ср.	3482 ср. 3458 ср.	3482 сл. 3446 сл.	
	3379 ср. 3319 ср.	3399 ср.	3389 сл.	
3259 ср.	3270 ср.	3236 сл.		
3184 ср.	3146 сл.		3181 сл.	
3051 сл.	3028 сл.			
2938 сл.	2913 сл.	2953 сл.		
1676 сл.	1687 сл.			
1638 о.с л.	1650 сл.	1634 о.сл.	1640 сл.	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1515 сл.	1541 сл. 1507 сл.	1536 сл.	1530 сл.	} $2\nu(\text{GeO})$
1423 сл.	1454 сл.	1415 сл.	1457 сл. 1436 сл.	
1320 сл.	1317 сл.	1323 сл.	1325 сл.	
1209 с.	1221 ср.	1245 пл.	1227 пл.	} $\delta(\text{GeOH})$
		1162 пл. 1102 пл.		
1065 пл.	1075 пл.	1038 пл.	1059 пл.	} $\nu(\text{GeO})$
966 пл.	973 с.	966 с. 923 пл.	971 с. 930 пл.	
881 о.с.	885 о.с. 862 о.с. 836 пл.	877 о.с. 828 пл. 802 пл.	878 о.с.	
718 пл.	757 пл. 728 пл.	779 пл. 707 пл.	785 пл. 746 пл. 723 с.	
682 пл.	676 пл.	667 пл.	693 пл.	
581 с. 546 с. 515 с.	595 пл. 566 с. 517 с.	577 с. 555 с. 515 с.	584 с. 551 с. 511 с.	} $\nu_s(\text{GeOGe})$
450 пл.	466 с.	468 пл. 441 пл.	460 пл.	$\delta(\text{OGeO})$

В области поглощения колебаний $\delta(\text{GeOH})$ наблюдается ряд слабых полос, интенсивность которых с увеличением температуры нагревания уменьшается, что указывает на присутствие в образцах групп $\equiv \text{GeOH}$.

В области поглощения колебаний $\nu(\text{GeO})$ и $\nu(\text{GeOGe})$ наблюдается ряд сильных полос поглощения обусловленных присутствием цепочек германий – кислотных тетраэдров.

Отметим, что область проявления $\nu(\text{OH})$ в продукте термоллиза, выделенном при 1000 °С приблизительно на 200 см^{-1} уже, чем в спектре исходного образца $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$, что указывает на меньшее разнообразие в интенсивности взаимодействия молекул воды и OH-групп в структуре продукта термоллиза по сравнению с исходным образцом.

Таким образом, основываясь на ИК спектроскопическом исследовании $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термоллиза можно констатировать присутствие в структурах соединений наравне с германий-кислород-

ными тетраэдрами групп $\equiv \text{GeOH}$ и молекул воды, а в $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и продукте термоллиза выделенном при 120°C еще и ионов гидроксония H_3O^+ . Последние не отмечены в соединениях, выделенных при более высоких температурах, что вполне объясняется уменьшением числа молекул воды в результате дегидратации. Необходимо также констатировать адсорбцию воды продуктами термоллиза.

В результате исследования можно сделать выводы:

1) гидратированный диоксид германия $\text{GeO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гидратированные и гидроксильированные кристаллы гексагональной модификации GeO_2 ;

2) часть молекул воды взаимодействуют с элементами кристаллической решетки, образуя ионы H_3O^+ ;

3) при нагревании соединения на процесс дегидратации накладывается полиморфный переход GeO_2 (гексагон) \rightarrow GeO_2 (тетрагон), что обуславливает две стадии дегидратации – молекулы воды удаляются из структур разных кристаллических модификаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев, И.В. Химия германия / И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. – М. : Химия, 1967. – 452 с.
2. Pietri M.A., Haladjian J., Perinet G., Carpeni G. // Bull. Soc. Chim. – France, 1960. – P. 1909 – 1914.
3. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М. : Мир, 1972. – Т. 1. – 842 с.
4. Прудников Р.В., Киселев В.Ф., Егоров М.М. // Доклады АН СССР. – 1966. – Т. 166, № 2. – С. 395 – 398.
5. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебрандт, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. – М. : Химия, 1966. – 1112 с.
6. Schwarz R., Huf E. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1932. – В. 203. – S. 188.
7. Schwarz R., Haschke S. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1943. – В. 252. – S. 170.
8. Кострикин, А.В. Дис. ... канд. хим. наук / А.В. Кострикин. – М. : МГПИ им. В.И. Ленина, 1988. – 182 с.
9. Иванов-Эмин Б.Н., Зайцев Б.Е., Кострикин А.В., Линько И.В., Ежов А.И. // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33, вып. 11. – С. 2791 – 2797.
10. Лазарев А.Н., Тенишева Т.Ф. // Оптика и спектроскопия. – 1961. – Т. 10, вып. 1. – С. 79 – 85.
11. Рыскин, Я.И. Водородная связь и структура силикатов / Я.И. Рыскин, Г.Г. Ставицкая. – Л. : Наука, 1972. – 164 с.
12. Tarte P., Ringwood A.E. // Nature. – 1964. – Vol. 201. – N 4921. – P. 819.
13. Lippincott R., Valkenburg A.V., Weir C.E., Bunfig E.N. // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1958. – Vol. 61. – P. 61 – 70.
14. Демьянец, Л.Н. Германаты редкоземельных элементов / Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев, Г.А. Емельченко. – М. : Наука, 1980. – 152 с.
15. Князев Е.А. // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23, вып. 5. – С. 1411–1412.
16. Ставицкая Г.П., Рыскин Я.И. // Оптика и спектроскопия. – 1961. – Т. 10, № 3. – С. 343 – 347.
17. Jezowska-Trzebiatowska B., Hanuza J., Wojciechowski W. // Spectrochim. Acta. – 1967. – Vol. 23A. – P. 2631 – 2636.
18. Макатун, В.Н. Химия неорганических гидратов / В.Н. Макатун. – Минск : Наука и техника, 1985. – 216 с.

*Мичуринский государственный педагогический институт,
Российский университет дружбы народов. Москва,
Мичуринский государственный аграрный университет*