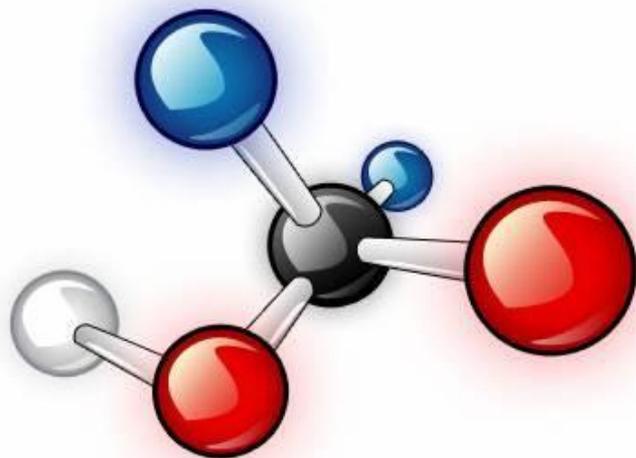


***Гидроксо- и гидроксооксосоединения
элементов подгрупп германия и
титана: синтез, строение и свойства***



Кострикин
Александр Валентинович

История вопроса

- Анализ литературных данных приводит к следующим выводам. Получаемые гидролизом в виде ксерогелей гидратированные диоксиды олова, титана, циркония и гафния рентгеноаморфны, их состав зависит от условий выделения, прежде всего температурных. Температурными условиями обусловлены и дефекты поверхностей, возникающие при дегидратации ксерогелей. Вопрос о существовании гидратированных диоксидов германия и свинца однозначно не решен. При нагревании гидратированные диоксиды олова титана циркония и гафния переходят в соответствующие диоксиды, кристаллизующиеся в той или иной кристаллической модификации, переходящие друг в друга при нагревании их до соответствующих значений температур. Структура их поверхности зависит от температуры нагревания. При нагревании гидратированных диоксидов появление микротрещин. Поверхность диоксида германия, находящегося в атмосфере содержащей пары воды, адсорбирует их.
- Литературные данные по растворимости диоксидов и гидратированных диоксидов в растворах щелочей единичны, бессистемны и противоречивы. В широком интервале концентраций щелочи построены изотермы растворимости для диоксида германия и диоксида гафния в растворах гидроксида натрия. Изотерма растворимости в растворах гидроксида калия построена только для диоксида гафния. При этом соединения, образующиеся в системах растворимости, выделены в упомянутых системах лишь для диоксида германия. В остальных случаях не установлены надежно их формулы и классификационная принадлежность.
- В литературе присутствуют работы по синтетическому выделению соединений, образующихся при взаимодействии со щелочными растворами тех или иных прекурсоров, но до настоящего времени систематического выделения и изучения данной группы соединений не проводилось, исключая соединения олова. Гексагидроксиокомплексы олова изучены относительно подробно. Для соединений остальных элементов подгрупп германия и титана со щелочными элементами, отмечаются лишь фрагментарные сведения, которые часто противоречивы. Ряд соединений получены в результате единичных экспериментов и требуют повторного выделения. Надежные методы синтеза их к настоящему времени не разработаны, а предлагаемые формулы спорны. Их строение и свойства не изучены. Для ряда соединений противоречивым является даже их классификационная принадлежность.
- Вклад изучение вопроса несли -иностраные исследователи:
 - наши соотечественники:

Цель исследования заключалась в выявлении физико-химических закономерностей взаимодействия гидратированных диоксидов элементов подгрупп германия и титана с водно-щелочными средами, в выделении соединений, образующихся на различных стадиях взаимодействия при атмосферном давлении и «мягких» (25 – 200°C) температурах, поиск закономерностей, связывающих физико-химические свойства соединений с их кристаллическим и электронным строением.

Для ее достижения необходимо решение следующих задач:

- *Разработка методик синтеза и выделение в кристаллическом состоянии, в том числе в виде монокристаллов гидроксо-, гидроксооксо- и оксосоединений, образующихся в водно-щелочных средах.*
- *Установление физико-химических свойств синтезированных соединений: кислотно-основных свойств гидратированных диоксидов; особенностей взаимодействия их с водно-щелочными растворами.*
- *Установление состава и строения образующихся в водно-щелочных средах соединений, определение их свойств.*
- *Выявление общих закономерностей, связывающих химические и физико-химические свойства оксо-, гидроксооксо- и гидроксо соединений с их кристаллическим и электронным строением.*

Синтез соединений

Синтез гидратированных диоксидов осуществляли методом осаждения из их кислых водных растворов.

Синтез гидрокси- и гидроксооксосолей осуществляли из щелочных растворов коммерческих и приготовленных гидратированных диоксидов.

В основу *синтеза* положены:

- а) способность гидратированных диоксидов растворяться в щелочных растворах;
- б) различная термическая стабильность соединений;
- в) способность замещения щелочного элемента щелочноземельным в гидроксокомплексе.

Новизна заключается в разработке оригинальных методик синтеза соединений, в том числе в виде монокристаллов, в использовании иных, в сравнении с литературными данными, прекурсоров, в экспериментальном обосновании концентрационных и температурных параметров выделения соединений.

Получено 39 соединений, из них **19 впервые**.

Разработаны методики получения соединений (синтезированы впервые):

$\text{HfO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HfO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{GeO}_3(\text{OH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]$, $\text{Cs}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Rb}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{Cs}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{Li}_{10}[\text{Pb}_5\text{O}_8(\text{OH})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{K}_3\text{Hf}_2\text{O}_3(\text{OH})_5$, $\text{K}_2\text{Hf}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{K}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Hf}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_2[\text{Ti}_5\text{O}_9(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6]$,
 $\text{SrHfO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{Hf}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{(1-x)}\text{HfO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (выделены фазы: $\text{K}_{0,3}\text{Ba}_{0,85}\text{HfO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,7}\text{HfO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$).

Модифицированы методики получения соединений:

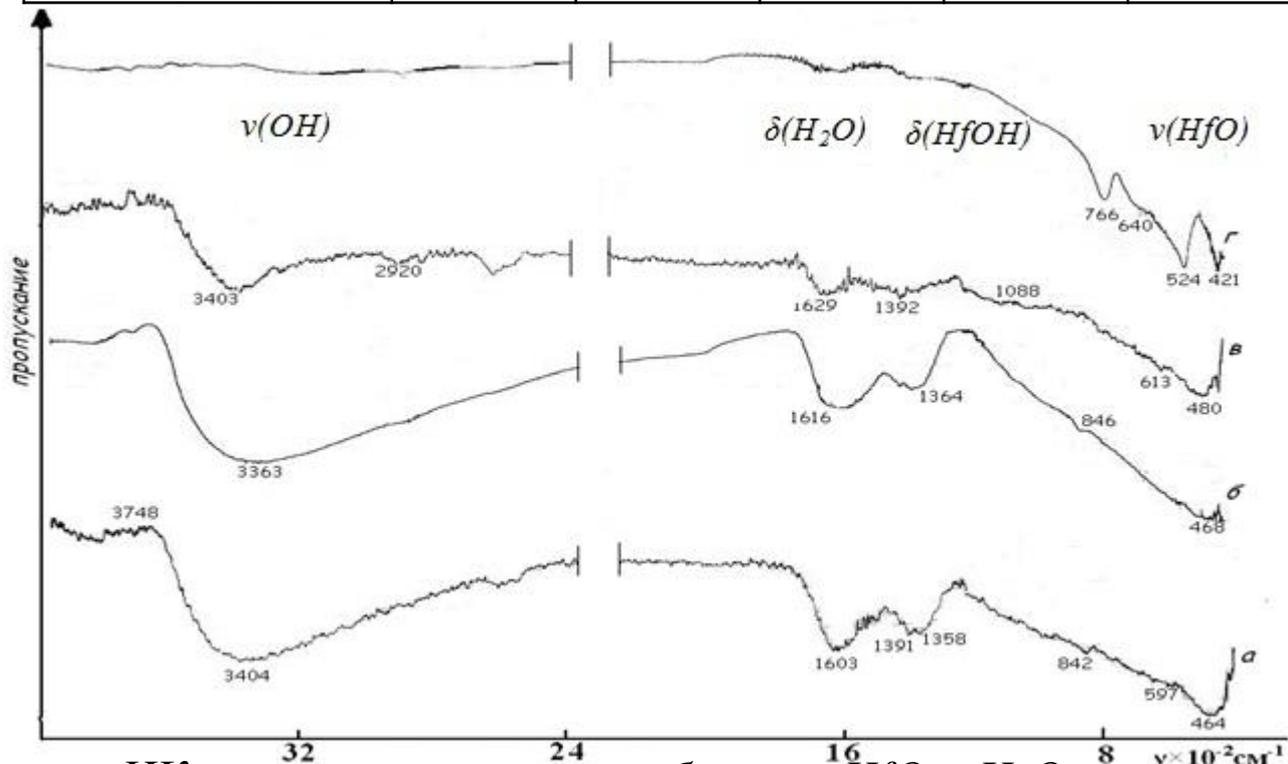
$\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfO}_2 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$, Li_2GeO_3 ,
 $\text{Na}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Rb_2GeO_3 , $\text{Li}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$,
 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, K_2PbO_3 ,
 $\text{Rb}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, $\text{Cs}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2\text{Hf}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Hf}_3\text{O}_7$,
 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Методы исследования

- **Химический анализ** соединений на содержание титана, циркония, гафния, германия и олова осуществляли гравиметрическим методом (гравиметрическая форма – диоксид), на содержание свинца – йодометрическим титрованием. Содержание других компонентов определяли стандартными волюмометрическими или гравиметрическими методами. *Обработку результатов параллельных определений проводили с применением методов математической статистики. Стандартные отклонения по содержанию элементов 4 и 14 групп не превышают 0,50%, по катионам 1 группы – 0,70%, по катионам 2 группы – 0,30%.*
- **Кристаллооптический анализ** выполняли на поляризационном микроскопе МИН – 8 с использованием стандартного набора иммерсионных жидкостей ИЖ–1.
- **Рентгенофазовый анализ** выполняли на рентгеновском аппарате ДРОН – 3,0 с кобальтовым анодом (Fe β – фильтр).
- **Рентгеноструктурные исследования монокристаллов** выполняли на дифрактометрах Enraf-Nonius CAD–4 и STADI–4 (Stoe). Образцы монокристаллов помещали в запаянные пирексовые капилляры диаметром 1–2 мм.
- **Инфракрасные спектры поглощения** записывали на приборах SPECORD 75 IR (4000 – 400 cm^{-1}) и SPECORD M 82 (4000–300 cm^{-1}). Образцы готовили в виде суспензии порошка в вазелиновом масле и таблеток с KBr.
- **Термогравиметрические исследования** выполнены на воздухе в динамическом режиме нагревания и в квазиизотермических условиях на дериватографах ОД–102 и Q–1500D системы MOM.
- **Удельную поверхность** измеряли тепловой адсорбцией – десорбцией азота на газометре ГХ–1. Эталоны: силикагель КСС–3, 600 $\text{m}^2/\text{г}$; силохром СХ–3, 110 $\text{m}^2/\text{г}$.
- **Потенциометрическое титрование** водных суспензий гидратированных диоксидов выполняли на рН-метре ЭВ–74 с хлоридсеребряным и стеклянным электродами.
- **Квантово-химическое моделирование** проводилось в рамках приближения теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP, улучшенного корреляционно-согласованного валентно-трехэкспонентного базисного набора aug-cc-pVTZ и основного псевдопотенциала LANL2DZ для описания электронных оболочек переходных металлов. Все расчеты проводились средствами программного комплекса Firefly 7.1.G на суперкомпьютере НИВЦ МГУ «Чебышев».
- **Микрофотографии** образцов соединений получены на сканирующем электронном микроскопе YSM-850 при 400 – 4000-кратном увеличении.

Удельная поверхность (m^2/g) образцов $ЭO_2 \cdot nH_2O$ при различных значениях температур их обработки

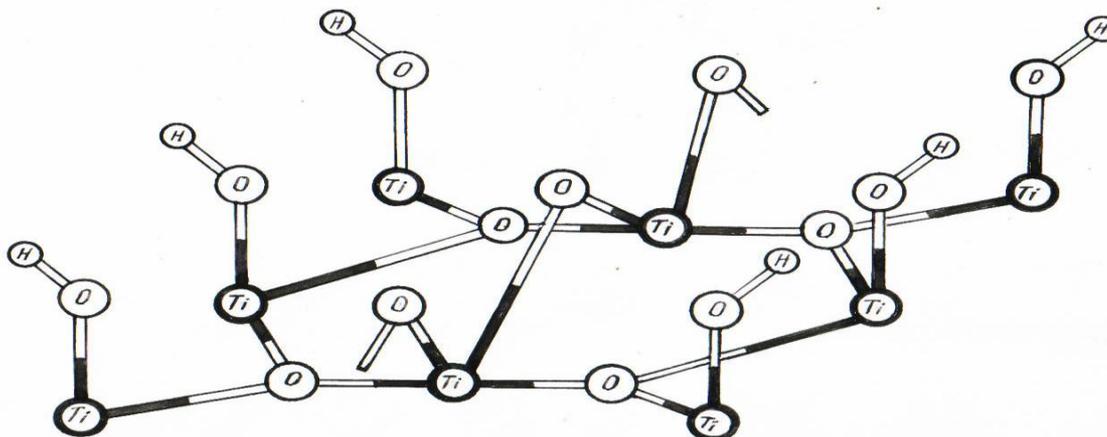
Исходное соединение	Температура, °C				
	50	90	120	200	700
$SnO_2 \cdot 1,75H_2O$	115,0	-	294,5	119,0	-
$TiO_2 \cdot H_2O$	245	280	221	110	-
$HfO_2 \cdot 2,3H_2O$	107,0	-	143,5	57,0	32,0
$ZrO_2 \cdot 2,5H_2O$	248,0	-	239,5	162,0	142,0



ИК спектры поглощения образцов $HfO_2 \cdot nH_2O$, выделенных при 50 (а), 120 (б), 200 (в) и 700°C (г)

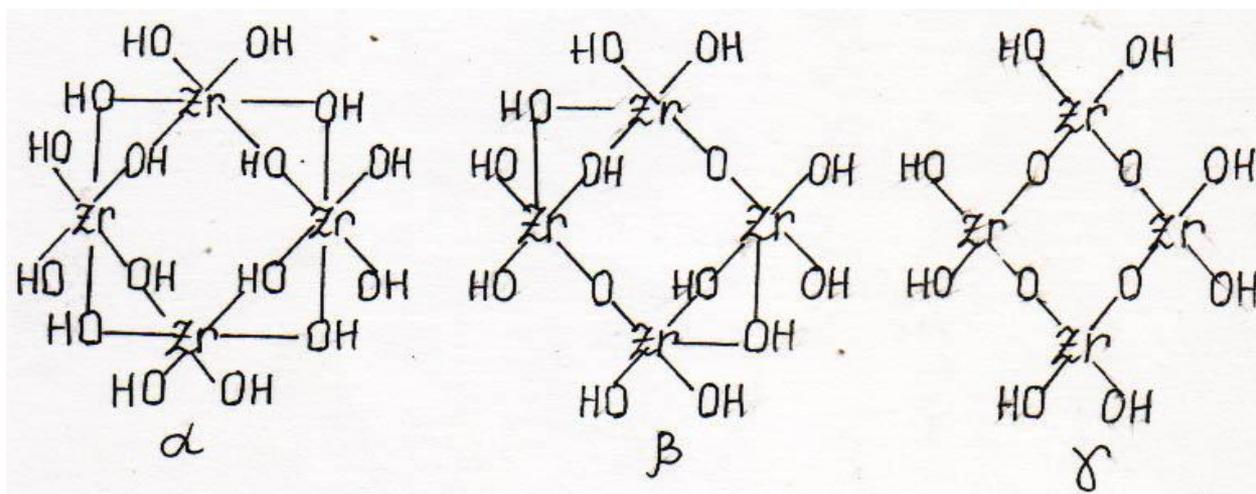
*Результаты термогравиметрических исследований
гидратированных диоксидов*

Стадии дегидратации и фазовые переходы	Тип эффекта, температура максимума, °С	Фазовый переход, температура, °С	Убыль массы, %	
			выч.	эксп.
50–705°С GeO ₂ ·0,1H ₂ O → GeO ₂ -0,1 H ₂ O	не установлены	гексагональная → тетрагональн., 425	1,7	1,5
50–125°С SnO ₂ ·1,75H ₂ O → SnO ₂ ·0,75H ₂ O -H ₂ O	эндотермический, 105	нет	9,9	10,5
125–890°С SnO ₂ ·0,75H ₂ O → SnO ₂ -0,75H ₂ O	эндотермический, 335	аморфная → касситерит, >200	7,4	6,8
60–150°С PbO ₂ ·0,1H ₂ O → PbO ₂ -0,1 H ₂ O	эндотермический, 150	нет	0,7	0,6
150–250°С PbO ₂ → PbO -½O ₂	эндотермический, 250	диоксид → монооксид	6,6	7,6.
55–200°С TiO ₂ ·H ₂ O → TiO ₂ ·0,25H ₂ O -0,75H ₂ O	эндотермический, 135	нет	13,8	14,0
200–630°С TiO ₂ ·0,25H ₂ O → TiO ₂ (анатаз) -0,25H ₂ O	экзотермический, 390	аморфная → анатаз	4,6	5,1
TiO ₂ (анатаз) → TiO ₂ (рутил)	экзотермический, 970	анатаз → рутил	отсутствует	
55–145°С ZrO ₂ ·2,5H ₂ O → ZrO ₂ ·H ₂ O -1,5H ₂ O	эндотермический, 95	нет	16,1	16,6
145–485°С ZrO ₂ ·H ₂ O → ZrO ₂ -H ₂ O	экзотермический, 395	аморфная → тетрагональн. 395	10,7	10,7
75–220°С HfO ₂ ·2,3H ₂ O → HfO ₂ ·0,5H ₂ O -1,8H ₂ O	эндотермический, 110	нет	12,9	12,9
220–520°С HfO ₂ ·0,5H ₂ O → HfO ₂ -0,5H ₂ O	эндотермический, 295	нет	3,6	3,8
HfO ₂ (аморфн.) → HfO ₂ (моноклин.)	экзотермический, 540	аморфная → моноклинная	отсутствует	



Строение поверхностного слоя 110 гидратированного диоксида титана (рутил)

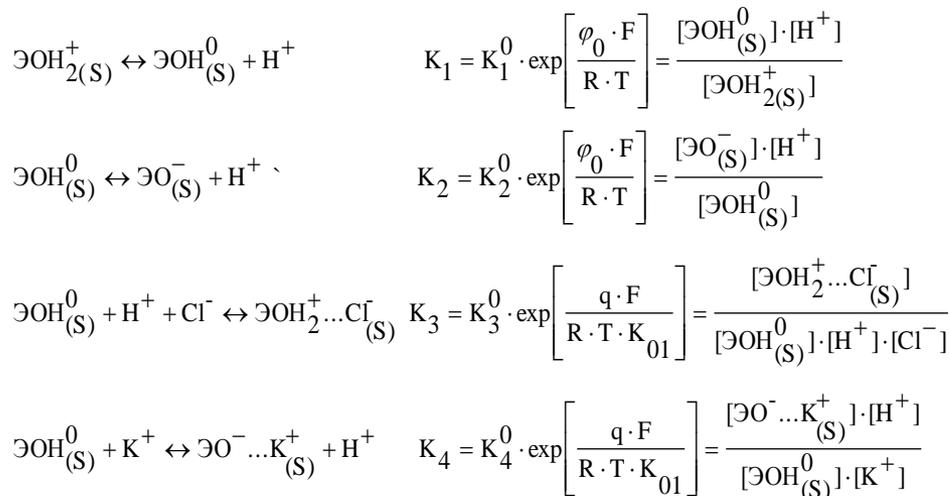
Составлено по данным работы: Thompson, T. L. Surface science studies of TiO_2 – new photochemical processes / T.L. Thompson, J.T. Yates // Chem. Rev. – 2006. – V.106 – №10. – P.4428



α-, β-, γ-модификации гидратированного диоксида циркония

По данным: Зайцев Л.М. О гидроокисях циркония / Л.М. Зайцев // Журн. неорган. Хим. – 1966. – Т.11, в.7. – С. 1684

Кислотно-основные свойства гидратированного диоксида в растворе электролита обусловлены следующими поверхностными равновесиями



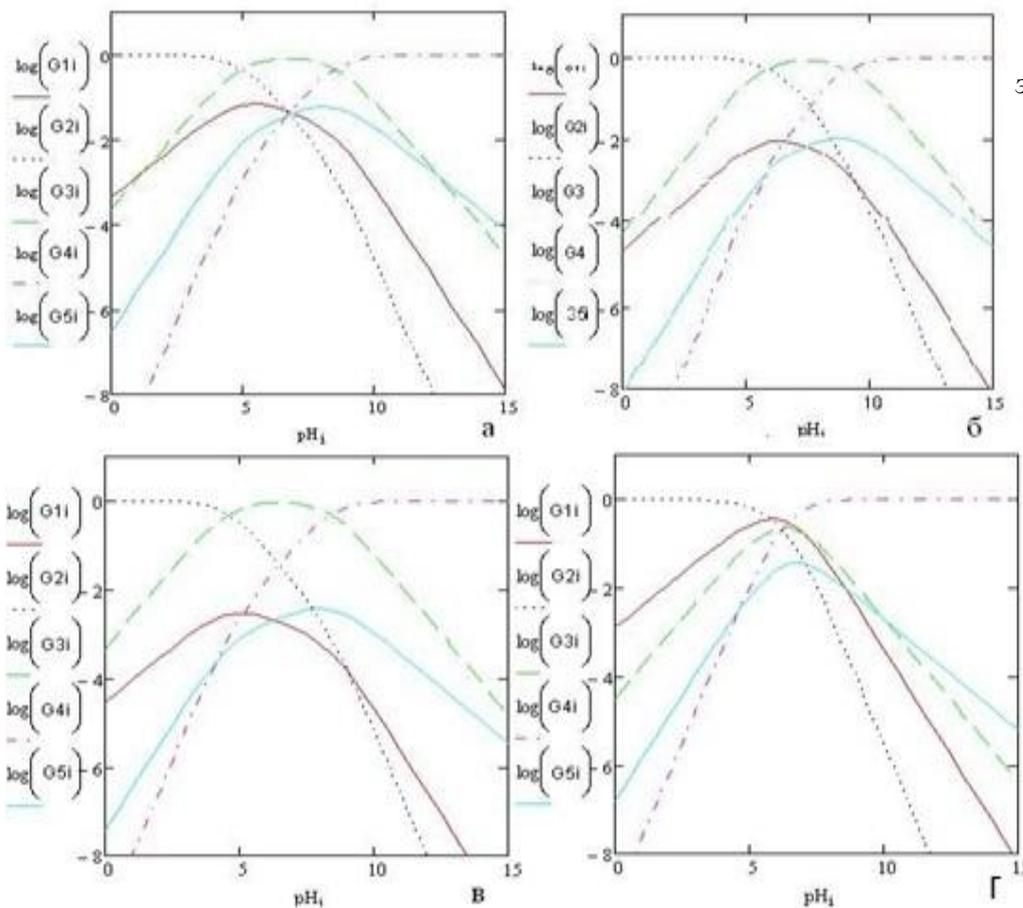
В случае коммерческих образцов диоксидов германия и свинца были получены следующие результаты:

$$\begin{aligned} pK_1^0 &= 7,0; pK_2^0 = 7,7; \\ pH_{\text{тнз}} &= 7,0 \\ &\text{для GeO}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} pK_1^0 &= 6,5; pK_2^0 = 7,8; \\ pH_{\text{тнз}} &= 7,2 \\ &\text{для PbO}_2 \end{aligned}$$

Значения pK_1^0 , pK_2^0 и $pH_{\text{тнз}}$ для гидратированных диоксидов олова, титана, циркония и гафния при различных значениях температуры их обработки

Исходный диоксид	Показатель	50°C	120°C	200°C	700°C
TiO₂·H₂O	pK_1^0	5,6	5,4		
	pK_2^0	9,8	8,9		
	$pH_{\text{тнз}}$	7,8	7,1		
ZrO₂·2,5H₂O	pK_1^0	4,5	4,7	4,9	4,9
	pK_2^0	8,8	8,9	9,2	9,8
	$pH_{\text{тнз}}$	6,5	6,6	7,0	6,8
SnO₂·1,75H₂O	pK_1^0	5,6	5,0	5,0	5,0
	pK_2^0	8,2	9,0	9,3	9,9
	$pH_{\text{тнз}}$	6,9	6,8	7,0	6,9
HfO₂·2,3H₂O	pK_1^0	3,8	3,9	4,0	4,5
	pK_2^0	9,1	9,5	9,7	9,7
	$pH_{\text{тнз}}$	6,5	6,7	6,8	6,9



Зависимость логарифма концентрации поверхностных комплексов от рН на границе гидратированный диоксид /водный раствор электролита (концентрация раствора КСl 0,05 моль/л) ($G_1 - \text{ЭОН}_2^+$; $G_2 - \text{ЭОН}_2^+ \dots \text{Cl}^-$; $G_3 - \text{ЭОН}^0$; $G_4 - \text{ЭО}^- \dots \text{K}^+$; $G_5 - \text{ЭО}^-$),

а- $\text{SnO}_2 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$, б- $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 в- $\text{HfO}_2 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$, г- GeO_2 (коммерч.)

Зависимость максимумов показателей концентрации поверхностных комплексов на границе диоксид/раствор электролита от рН для гидратированных диоксидов титана, олова, циркония и гафния

Гидратированный диоксид	Показат. конц. поверх. комплекс.	Температура обработки, °С							
		50		120		200		700	
		max	pH	max	pH	max	pH	max	pH
$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	pTiOH_2	2,12	6,58	1,68	6,41				
	pTiOH	0,04	7,55	0,07	6,98				
	pTiO	2,00	8,53	1,80	7,93				
$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	pSnOH_2	1,14	5,98	1,55	5,27	1,62	4,62	1,55	4,68
	pSnOH	0,09	6,62	0,00	6,76	0,00	6,31	0,00	6,62
	pSnO	1,35	7,83	1,97	8,57	2,25	8,30	2,98	8,17
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	pZrOH_2	1,86	5,41	1,73	5,04	1,94	5,63	1,47	4,50
	pZrOH	0,00	6,56	0,00	6,62	0,01	7,10	0,00	6,06
	pZrO	2,06	8,62	2,02	8,56	1,99	8,90	2,89	7,93
$\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	pHfOH_2	2,56	5,45	2,50	5,05	2,67	5,68	2,04	4,92
	pHfOH	0,06	6,53	0,00	7,05	0,02	6,86	0,00	6,63
	pHfO	2,44	7,68	2,56	8,54	2,60	8,60	2,64	8,05

Зависимость максимумов показателей концентрации поверхностных комплексов на границе диоксид/водный раствор электролита от рН для коммерческих образцов диоксидов германия и свинца

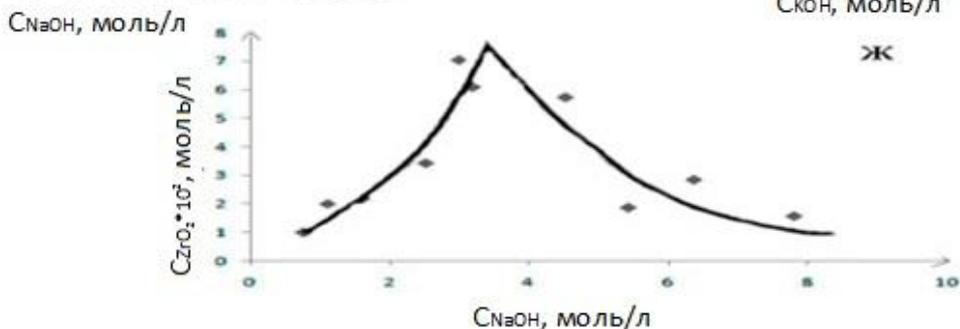
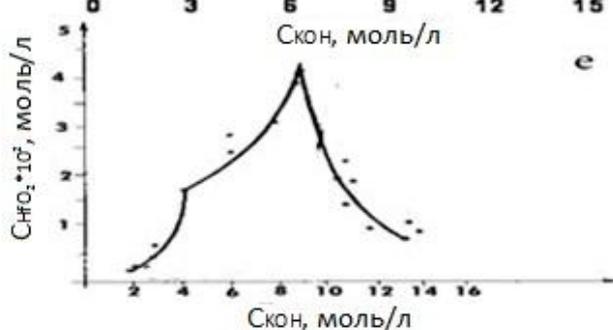
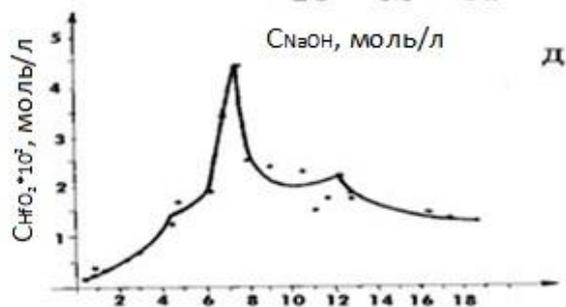
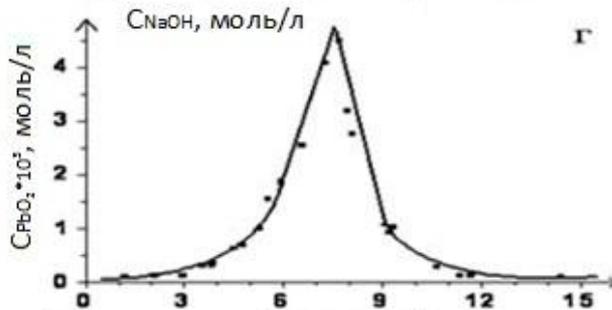
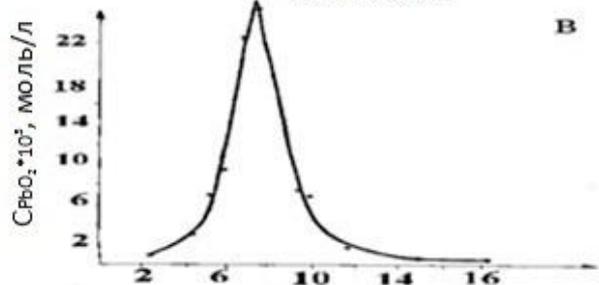
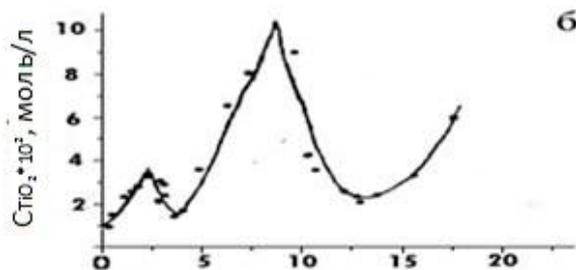
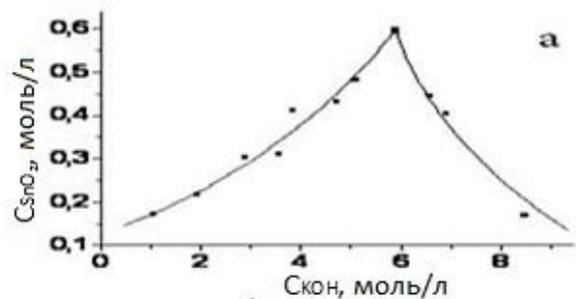
Диоксид		Показатель концентрации поверхностного комплекса		
		pЭОН_2	pЭОН	pЭО
GeO_2 (гексагон.)	max	0,42	0,63	1,38
	pH	5,89	6,36	6,68
PbO_2 (тетрагон.)	max	1,13	0,32	0,87
	pH	7,06	7,49	7,78

Для всех диоксидов вне зависимости от температуры их предварительной обработки основные свойства преобладают над кислотными. Кислотные свойства по мере повышения температуры высушивания уменьшаются.

Корреляции:

- С ростом ионного радиуса элемента кислотные свойства гидратированных диоксидов, ослабевают в ряду Ti>Ge>Sn>Zr>Hf.
- С ростом относительной электроотрицательности основные свойства гидратированных диоксидов уменьшаются в ряду Hf>Zr>Ti>Pb>Ge.
- С ростом среднего значения потенциала ионизации увеличиваются кислотные и ослабевают основные свойства гидратированных диоксидов ряду Hf-Zr-Ti-Sn-Pb-Ge.
- С ростом значений эффективных зарядов атомов, электроотрицательностей элементов, средних потенциалов ионизации основность поверхности гидратированных диоксидов уменьшается.

Растворимость гидратированных диоксидов в растворах щелочей



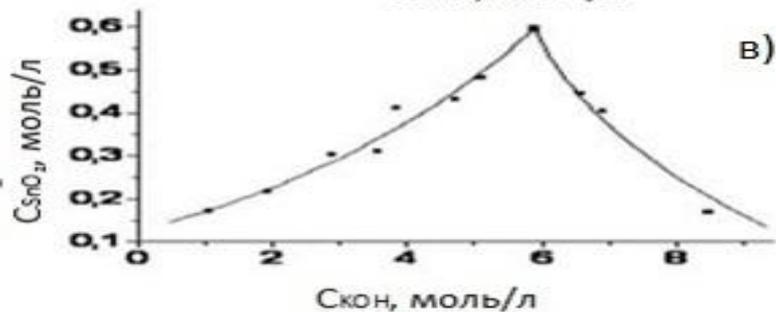
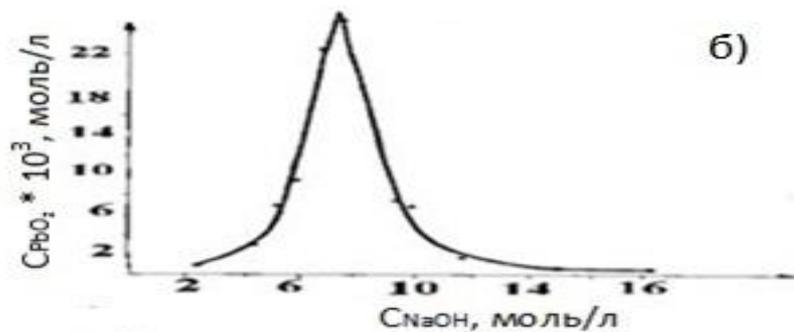
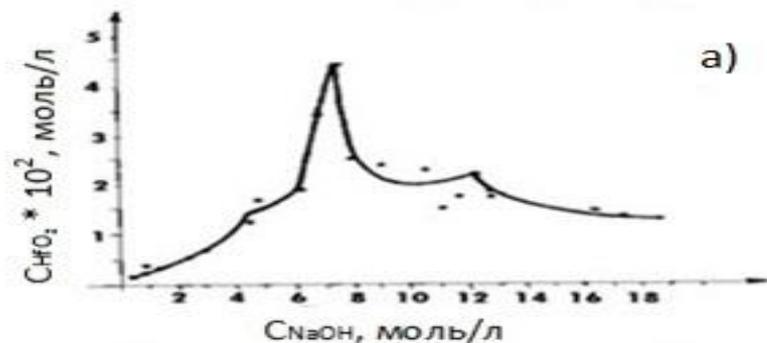
Изотермы растворимости в системах при 25 °С:
 KOH–SnO₂·1,75H₂O–H₂O (а),
 NaOH–TiO₂·H₂O–H₂O (б),
 NaOH–PbO₂–H₂O (в),
 KOH–PbO₂–H₂O (г),
 NaOH–HfO₂·2,3H₂O–H₂O (д),
 KOH–HfO₂·2,3H₂O–H₂O (е),
 NaOH–ZrO₂·H₂O–H₂O (ж)

Основные характеристики изотерм растворимости в системах $MOH-ЭO_2 \cdot nH_2O-H_2O$, где $M=Na, K$; $Э=Ti, Ge, Sn, Hf, Pb$

Система	Концентрация, моль/л		Изменение растворимости	Состав твердой фазы
	$C(MOH)$	$C(Э^{4+}) \cdot 10^2$		
NaOH–TiO₂·H₂O–H₂O	2,30	3,90	максимум	Na₂[Ti₅O₉(OH)₄]·8H₂O
	9,50	10,90	максимум	Na₂[Ti₃O₅(OH)₄]·5H₂O
NaOH–GeO₂–H₂O¹	0,135	54,00	максимум	Na₂Ge₅O₁₁·4H₂O
	0,39	18,60	излом	Na₂Ge₄O₉·6H₂O
	2,31	116,30	максимум	Na₂[GeO₂(OH)₂]·6H₂O
KOH–GeO₂–H₂O²	0,123	41,80	максимум	Коллоидные осадки
KOH–SnO₂·1,75H₂O–H₂O	5,89	59,80	максимум	K₂[Sn(OH)₆]
NaOH – ZrO₂·H₂O – H₂O	3,50	7,7	максимум	Na₂Zr₃O₇·nH₂O
NaOH–HfO₂·2,3H₂O–H₂O	4,50	1,27	излом	Na₂Hf₄O₉·5H₂O
	7,50	4,40	максимум	Na₂[Hf(OH)₆] + неуст. фаза
	12,50	2,00	излом	Na₂[Hf(OH)₆]
KOH–HfO₂·2,3H₂O–H₂O	4,60	1,98	излом	K₂Hf₂O₅·9H₂O
	8,80	4,80	максимум	K₂[Hf(OH)₆]
NaOH–PbO₂–H₂O	7,00	4,20	максимум	Na₂[Pb(OH)₆]
KOH–PbO₂–H₂O	7,78	4,88	максимум	K₂[Pb(OH)₆]

¹Князев, Е. А. Система Na₂O-GeO₂-H₂O при 25°С / Е. А. Князев, С. В. Борисова // Журн. неорган. хим. – 1967. – Т.12, В. 10. –С. 2785.

²Шагисултанова, Г. А. Поведение двуокиси германия в щелочных растворах / Г. А. Шагисултанова, Г. И. Курневич, Э. М. Лойко // Журн. неорган. хим. – 1968. – Т.13, №11. – С. 3100.



Общие характеристики :

1) наличие нескольких максимумов (*а*) или одного максимума на изотерме растворимости (*б* и *в*);

2) состав твердой фазы после максимума растворимости, т.е. полиядерные соединения или гексагидроксикомплексы образуются в результате взаимодействия компонентов в системе;

3) различная крутизна восходящей и нисходящей ветвей кривой растворимости (*б* и *в*);

4) зависимость формы кривой растворимости от способа получения исходного гидратированного диоксида;

Диоксиды (вне зависимости от степени гидратации соединения) делятся на две группы: образующие в щелочных растворах кривую растворимости с одним максимумом и образующие кривую растворимости с несколькими максимумами растворимости.

Системы: *а*) $\text{NaOH-HfO}_2 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$

б) $\text{NaOH-PbO}_2\text{-H}_2\text{O}$

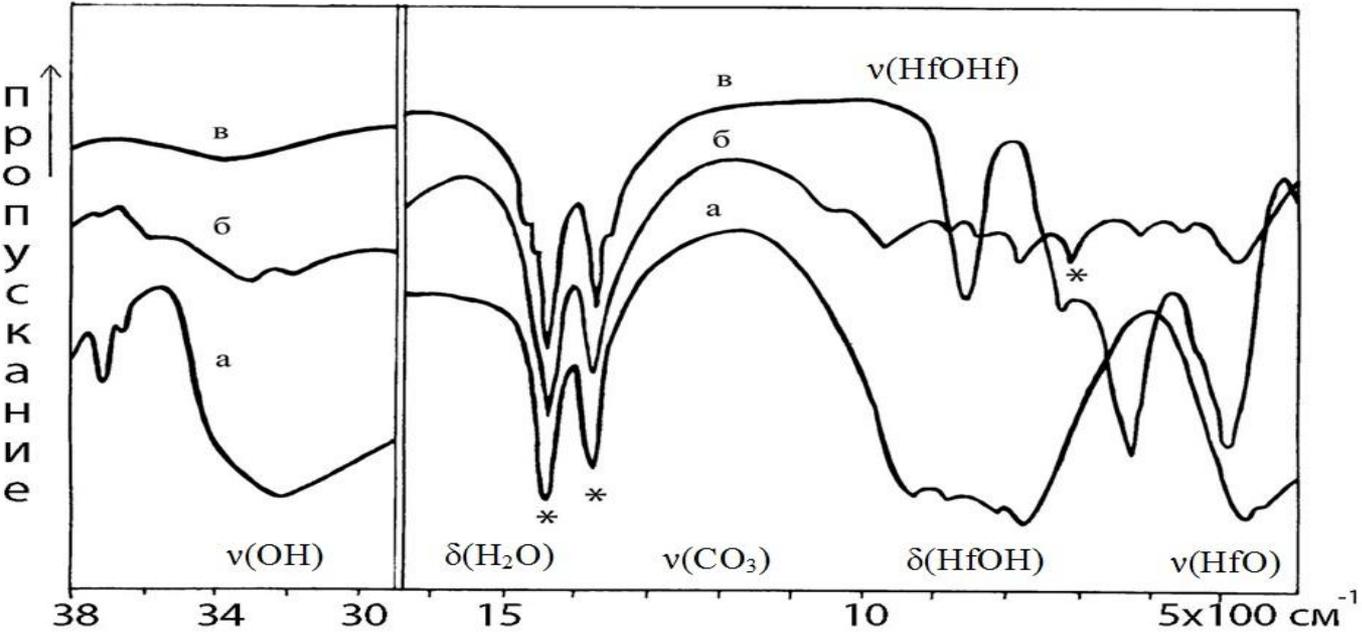
в) $\text{KOH-SnO}_2 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$

Выделенные соединения и мольные отношения элементов, использованные в их синтезах

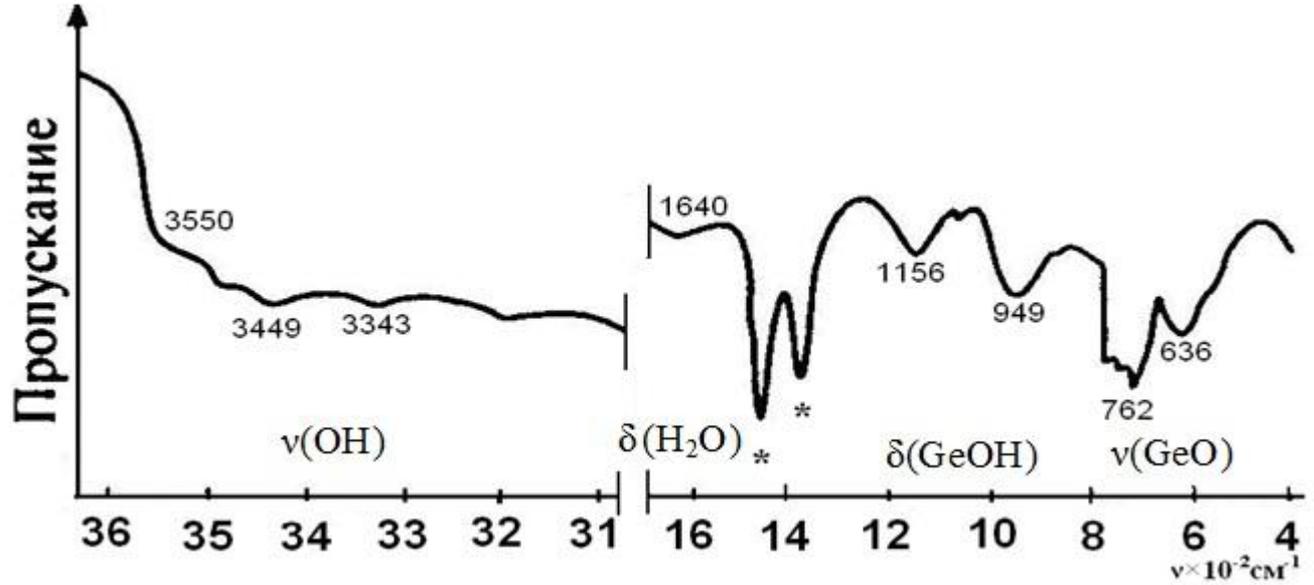
№ п/п	Соединение	Мольные отношения		№ п/п	Соединение	Мольные отношения	
1	Li₂GeO₃	Li:Ge	4,5:1	13	K₂[Pb(OH)₆]	K:Pb	95,0:1
2	Na₂[GeO₂(OH)₂]·6H₂O	Na:Ge	5,8:1	14	Rb₂[Pb(OH)₆]	Rb:Pb	58,0:1
3	Na₃[GeO₃(OH)]·9H₂O	Na:Ge	6,7:1	15	Cs₂[Pb(OH)₆]	Cs:Pb	45,0:1
4	Rb₂[GeO₂(OH)₂]·2H₂O	Rb:Ge	4,0:1	16	Na₂[Hf(OH)₆]	Na:Hf	232,0:1
5	Cs₂[GeO₂(OH)₂]·3H₂O	Cs:Ge	5,0:1	17	K₂[Hf(OH)₆]	K:Hf	99,0:1
6	Li₂[Sn(OH)₆]·2H₂O	Li:Sn	3,0:1	18	K₂[Hf(OH)₆]·0,5H₂O	K:Hf	187,0:1
7	Na₂[Sn(OH)₆]	Na:Sn	9,0:1	19	Na₂Hf₄O₉·5H₂O	Na:Hf	34,2:1
8	K₂[Sn(OH)₆]	K:Sn	11,0:1	20	Na₂[Ti₅O₉(OH)₄]·8H₂O	Na:Ti	6,5:1
9	Rb₂[Sn(OH)₆]	Rb:Sn	4,0:1	21	Na₂[Ti₃O₅(OH)₄]·5H₂O	Na:Ti	29,5:1
10	Cs₂[Sn(OH)₆]	Cs:Sn	4,0:1	22	SrHfO₃·2H₂O	Sr:Hf	0,5:1
11	Li₁₀[Pb₅O₈(OH)₁₂]·4H₂O	Li:Pb	13,5:1	23	K_{2x}Ba_(1-x)HfO₃·2H₂O	K:Ba:Hf	93,0:1,0:1
12	Na₂[Pb(OH)₆]	Na:Pb	15,0:1	24	Ba₄Hf₃O₁₀·12H₂O	Ba:Hf	1,9:1

Результаты индицирования порошковых рентгенограмм синтезированных соединений

№ п/п	Соединение	Сингония	Параметры			
			a, Å	b, Å	c, Å	β, град
1	$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	гексагональная	5,947	-	14,14	-
2	$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	гексагональная	6,528	-	12,776	-
3	$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$	гексагональная	6,020	-	14,22	-
4	$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$	гексагональная	6,607	-	12,98	-
5	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	моноклинная	8,571	3,804	9,135	101,57
6	$\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6]$	гексагональная	6,012	-	14,198	-
7	$\text{K}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6]$	орторомбическая	13,51	16,58	5,71	-
8	$\text{Na}_2\text{Hf}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	кубическая	5,10	-	-	-
9	$\text{K}_2\text{Hf}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	кубическая	4,183	-	-	-
10	$\text{SrHfO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	кубическая	4,072	-	-	-
11	$\text{K}_{0,3}\text{Ba}_{0,85}\text{HfO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	кубическая	4,230	-	-	-
12	$\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,7}\text{HfO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$	кубическая	4,218	-	-	-
13	$\text{Ba}_4\text{Hf}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	кубическая	9,070	-	-	-



ИК спектры поглощения $\text{K}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6]$ (а) и продуктов его термолиза при 250°C (б) и 500°C (в) (знаком * отмечены полосы поглощения вазелинового масла)



ИК спектр образца $\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (знаком * отмечены полосы поглощения вазелинового масла)

Некоторые особенности ИК спектров поглощения гидроксоослей

Максимумы (в см⁻¹) полос поглощения, их относительная интенсивность и отнесение в ИК спектрах гидроксооксогерманатов

Гидроксооксогерманаты щелочных металлов							Отнесение
Li ₂ GeO ₃ ·0,4H ₂ O	Na ₂ [GeO ₂ (OH) ₂] ·6H ₂ O	Na ₃ [GeO ₃ (OH)] ·9H ₂ O	Rb ₂ [GeO ₂ (OH) ₂] ·2H ₂ O	Rb ₂ [GeO ₂ (OD) ₂] ·2D ₂ O	Изотопный сдвиг	Cs ₂ [GeO ₂ (OH) ₂] ·3H ₂ O	
3544 с. 3353 с.	3620 с. 3474 с. 3377 с.	3600 пл. 3470 с. 3343 с. 3263 с.	3550 с. 3488 с. 3449 с. 3343 с.	3319 с* 3224 с*		3435 с. 3325 с.	ν(OH)
1633 с.	1650 ср. 1603 с.	1643 с.	1640 ср.	2630 с 2502 с	1,35/1,33 1,37/1,34	1677 ср.	δ(H ₂ O)
1027 ср. 940 сл.	1124 с. 1025 сл. 1004 сл. 887 ср.	1150 ср. 963 с.	1156 с. 1070 сл 949 с. 882 ср.	1130 с. 975 с. 927 ср.* 873 пл.	1,40 1,32	1203 сл. 1116 сл. 1029 с. 1001 с. 927 с.	δ(GeOH)
811 о.с. 740 о.с. 693 о.с.	804 ср. 784 с. 764 с. 730 пл. 650 с.	843 пл. 816 пл. 763 с. 623 сл.	789 с. 762 с. 722 с. 636 с.	779 с. 677 с. 657 сл. 623 сл.	1,34	792 с. 758 с. 718с. 691 с. 650 с.	ν _{ас} (GeO) ν _с (GeO) ν _{ас} (GeO) ν _{ас} (GeO)
571 с.							ν _с (GeOGe)
487 о.с.	464 с.	476 с.				495 с.	δ(OGеO)

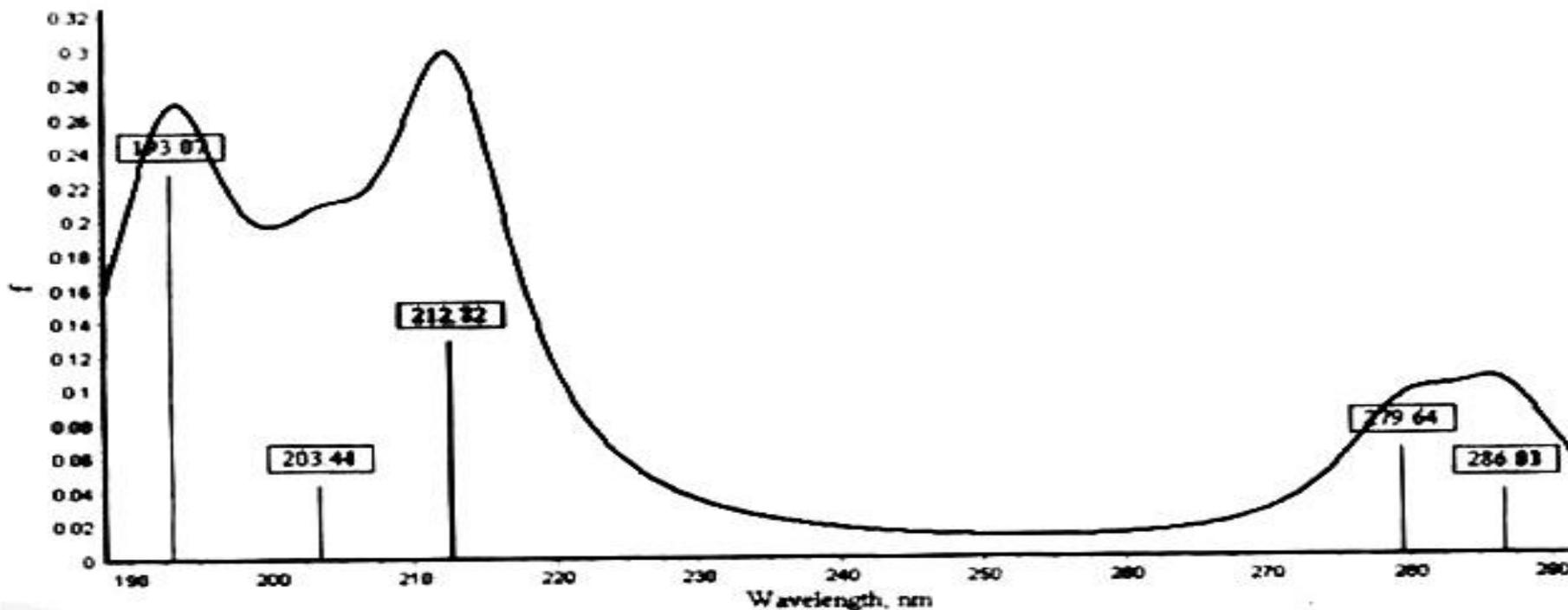
*- обусловлены неполнотой дейтерирования

Расчет ИК спектров поглощения

Расчетные/наблюдаемые максимумы полос поглощения (в см^{-1}) в ИК спектрах соединений с анионом $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$

$[\text{Hf}(\text{OH})_6]^{2-}$		$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$		$[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$	
Частота	Отнесение	Частота	Отнесение	Частота	Отнесение
367	$\nu(\text{HfO})$				
458, 506/473	$\nu(\text{HfO})$	447/495	$\nu(\text{SnO})$	509/460	$\nu(\text{PbO})$
570, 770/779	$\delta(\text{HfOH})$	526	$\delta(\text{SnOH})$	885/873	$\delta(\text{PbOH})$
836/889	$\delta(\text{HfOH})$	908/935	$\delta(\text{SnOH})$	887	$\delta(\text{PbOH})$
		921/1015	$\delta(\text{SnOH})$	905/1004	$\delta(\text{PbOH})$
3770, 3786 /3210, 3721	$\nu(\text{OH})$	3785/3346	$\nu(\text{OH})$	3767/3366	$\nu(\text{OH})$

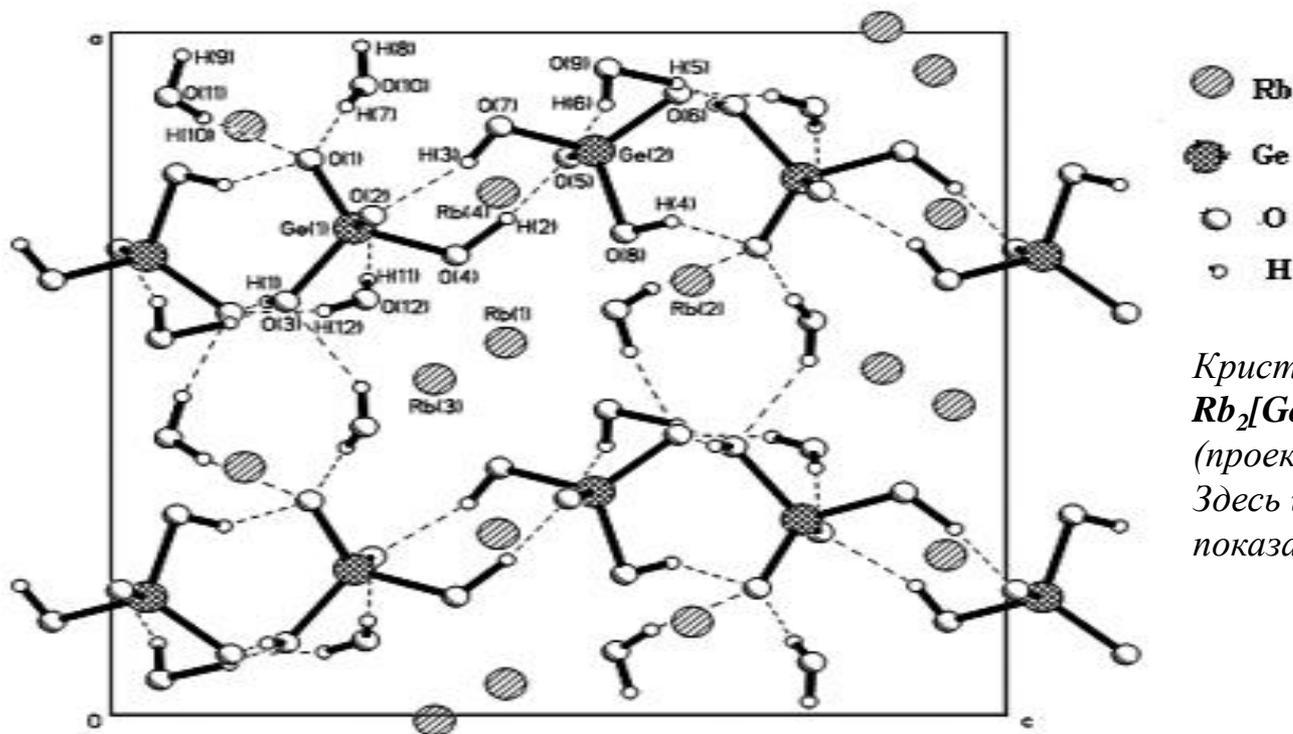
Расчитанный электронный спектр аниона $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$



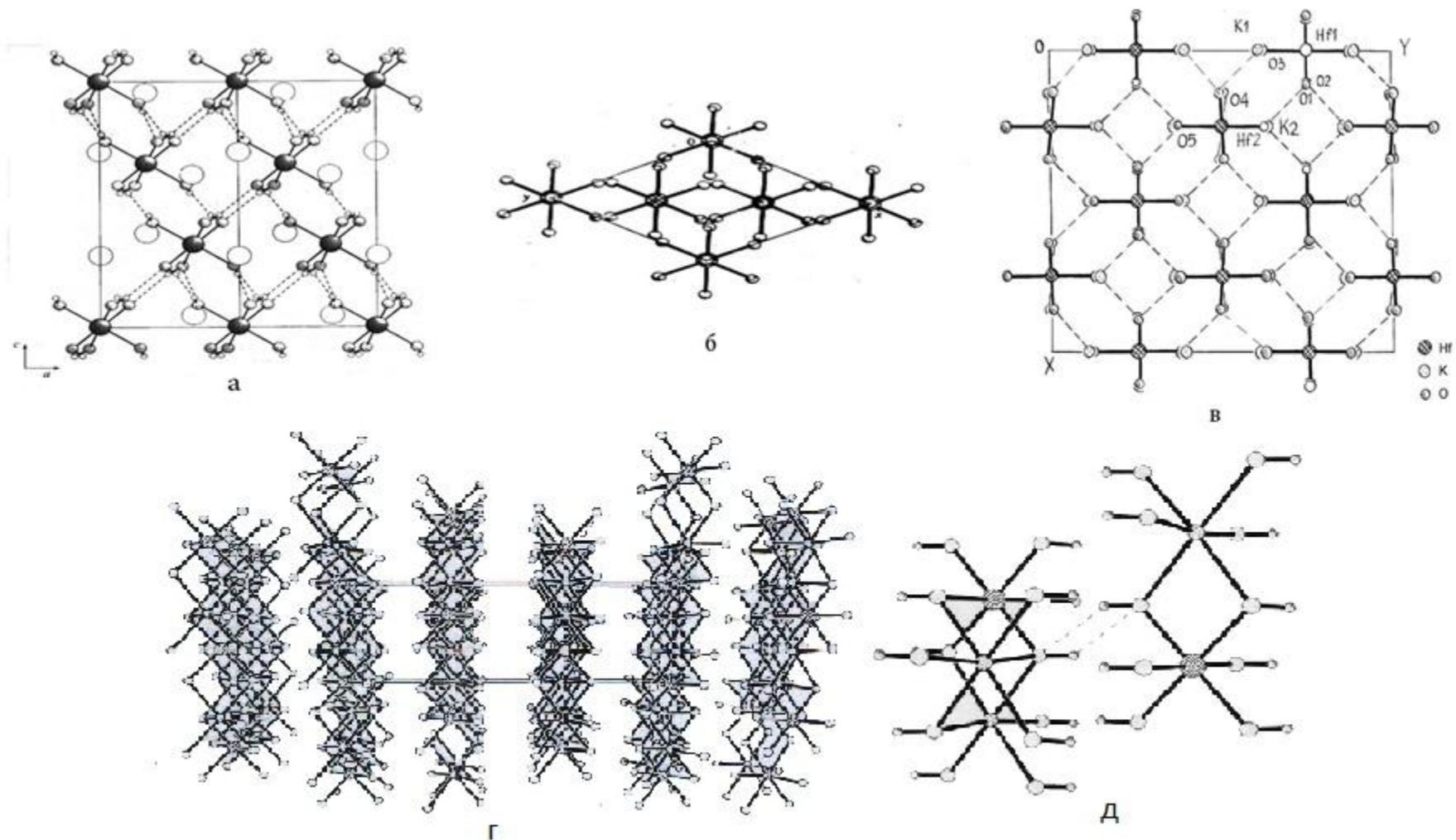
*Кристаллографические характеристики
гидроксосоединений (по данным рентгеноструктурного
анализа)*

№ п/п	Соединение	Сингония	Параметры, Å				Пространств. группа	Число форм. един., Z
			a	b	c	γ, град		
1	$\text{Na}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	монокл	6,454	8,495	17,481	88,08	P2 1/b	4
2	$\text{Rb}_2[\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ромб.	13,523	8,143	13,407	90,00	Pna2 ₁	8
3	$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	гексаг.	6,545	–	12,808	90,00	R3	3
4	$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$	гексаг.	6,0361	–	14,253	90,00	R3	3
5	$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$	гексаг.	6,621	–	12,975	90,00	R3	3
6	$\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6]$	гексаг.	6,001	–	14,205	90,00	R3	3
7	$\text{K}_2[\text{Hf}(\text{OH})_6]$	ромб.	13,564	16,651	5,754	90,00	Cmma	8

Строение гидроксосоединений



Строение гидроксосоединений

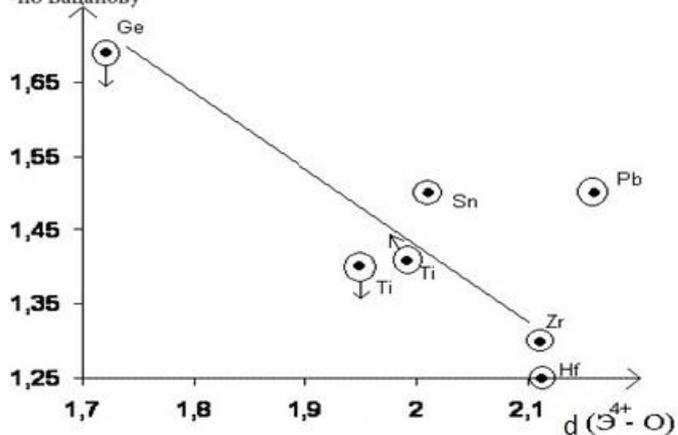


а – $K_2[Sn(OH)_6]$ – проекция на плоскость ac ; б – $Na_2[Hf(OH)_6]$ – проекция на плоскость xu
 в – $K_2[Hf(OH)_6]$ – проекция на плоскость ab ; г — $Na_2[Pb(OH)_6]$ проекция на плоскость $xu0$
 д — водородные связи в структуре $Na_2[Pb(OH)_6]$

*Длины связей (найденные и рассчитанные)
в гексагидрокомплексах натрия и калия*

Длина связи Э-О (в Å) в соединении	Комплексный анион					
	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$		$[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$		$[\text{Hf}(\text{OH})_6]^{2-}$	
	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
натрия	2,071	2,108	2,165	2,223	2,077	2,142
калия	2,068		2,155		2,06-2,09	

χ - электроотрицательность по Бабанову

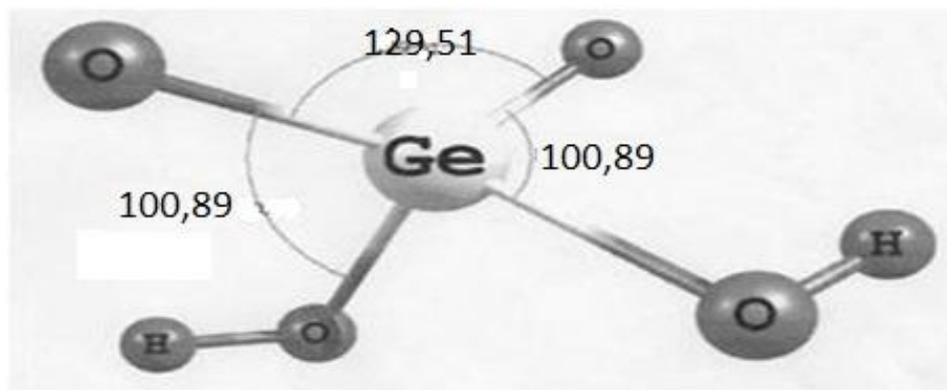


Расстояния $d(\text{Э}-\text{O})$ (Å) в октаэдре $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$, энергия гидратации (E, кДж/моль) и радиус (r, Å) внешнесферного катиона в структуре гексагидрокомплексов олова, свинца и гафния

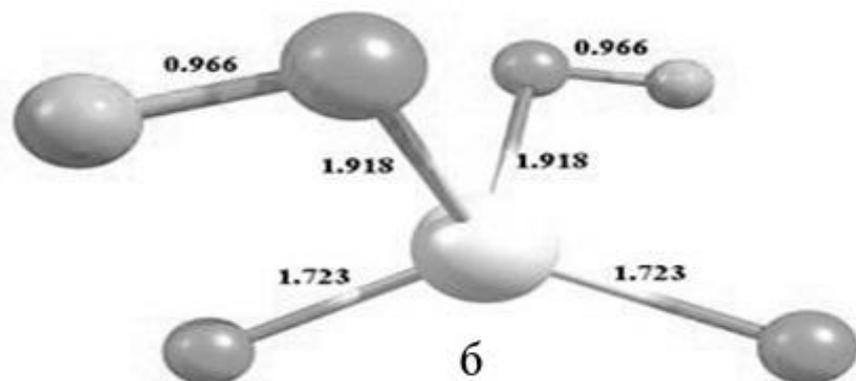
Катион	r	E	$d(\text{Sn}-\text{O})$	$d(\text{Pb}-\text{O})$	$d(\text{Hf}-\text{O})$
Li^+	0,76	520,1	2,0388 – 2,063	–	–
Na^+	1,02	405,5	2,071	2,165	2,077
K^+	1,38	321,9	2,068	2,155	2,06 – 2,09

Зависимость длин связей $d(\text{Э}^{4+}-\text{O})$ – от ионных радиусов $r(\text{Э}^{4+})$:

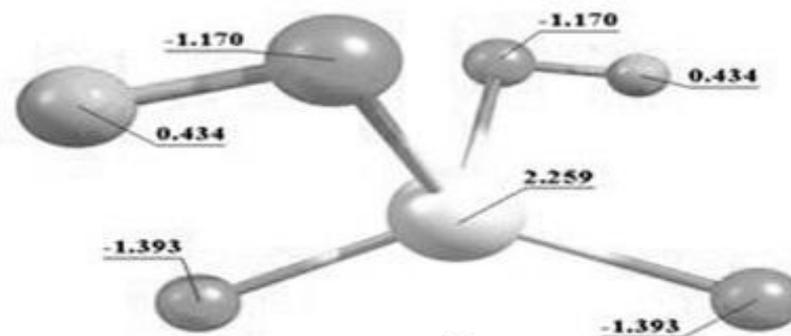
символ «стрелка – вниз» - наименьшее значение, символ «стрелка – вверх» - наибольшее значение



а



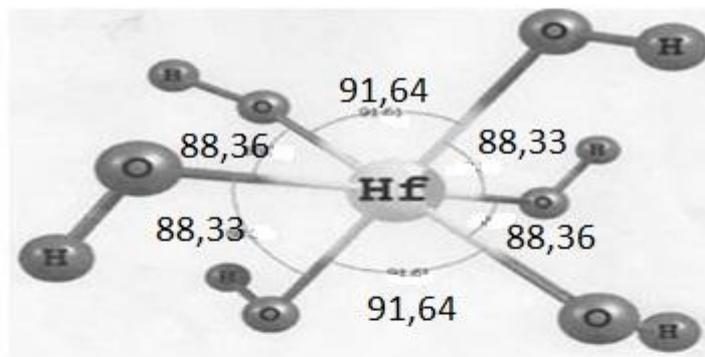
б



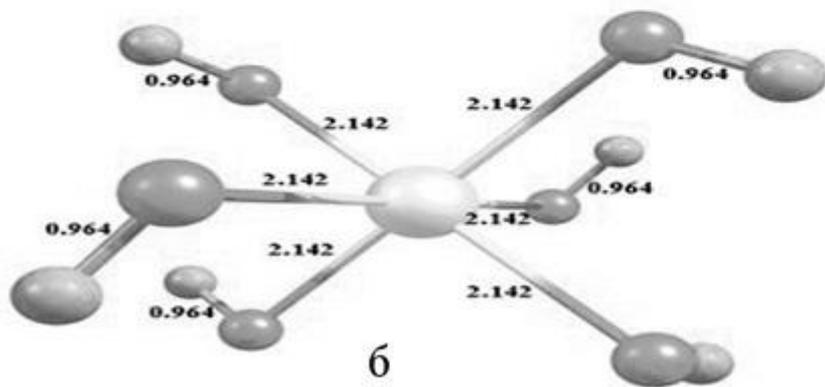
в

Электронная структура $[GeO_2(OH)_2]^{2-}$:

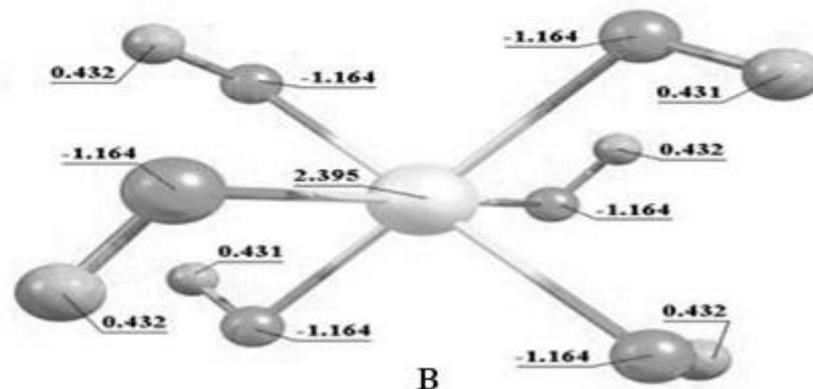
- а) валентные углы,*
- б) длины связей,*
- в) заряды на атомах.*



а



б

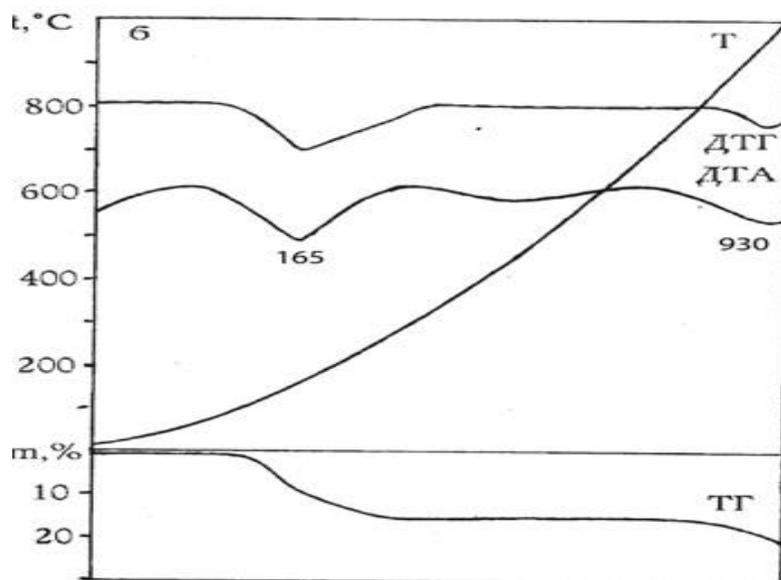
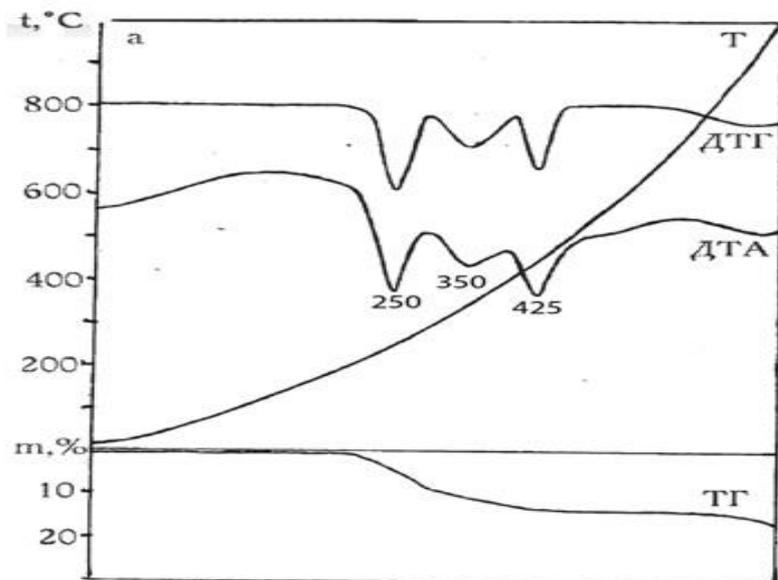


в

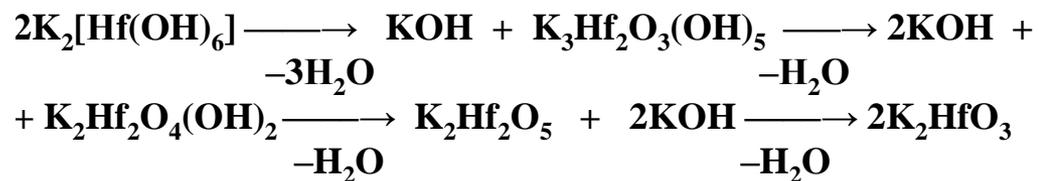
Электронная структура $[Hf(OH)_6]^{2-}$:

- а) валентные углы,
- б) длины связей,
- в) заряды на атомах.

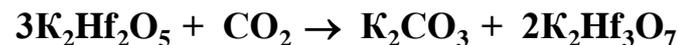
Термогравиметрические исследования

Термогравиметрические исследования $K_2[Hf(OH)_6]$ (а) $K_2[Hf(OH)_6] \cdot 0,5H_2O$ (б)

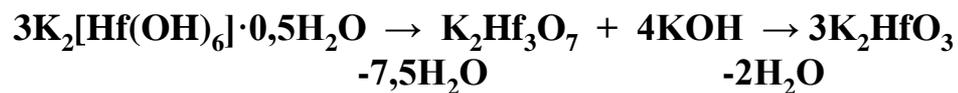
Термолиз гексагидроксиафната калия



Побочный процесс



Термолиз гидрата гексагидроксиафната калия



Результаты термогравиметрических исследований гексагидроксо- и гидроксооксосоединений гафния и свинца

№ п/п	Соединение	Температура, °С		Твердофазный продукт термоллиза	Убыль массы, %	
		интервал термоллиза	максимум эндоэфекта		эксп.	выч.
1	$K_2[Hf(OH)_6]$	220–300	250	$K_3Hf_2O_3(OH)_5 + KOH$	7,3	7,5
		300–400	350	$K_2Hf_2O_4(OH)_2 + 2KOH$	2,8	2,5
		410–470	425	$K_2Hf_2O_5 + 2KOH$	2,3	2,5
		700–>1000	–	K_2HfO_3	2,8	2,5
2	$K_2[Hf(OH)_6] \cdot 0,5H_2O$	90–295	165	$K_2Hf_3O_7 + 4KOH$	15,2	13,9
		825–995	930	K_2HfO_3	3,3	3,3
3	$Na_2[Hf(OH)_6]$	120–850	230	Na_2HfO_3	16,5	16,4
4	$SrHfO_3 \cdot 2H_2O$	55–850	185	$SrHfO_3$	11,1	10,3
5	$K_{0,3}Ba_{0,85}HfO_3 \cdot 2H_2O$	40–930	120	$K_{0,3}Ba_{0,85}HfO_3$	9,3	9,2
6	$K_{0,6}Ba_{0,7}HfO_3 \cdot 2,7H_2O$	35–960	110	$K_{0,6}Ba_{0,7}HfO_3$	12,7	12,3

№ п/п	Соединение	Интервал термоллиза, °С	Твердофазный продукт термоллиза	Убыль массы, %	
				выч.	эксп.
1	$Na_2[Pb(OH)_6]$	140–205	$Na_2Pb_2O_5 + NaOH$	12,7	12,9
		205–570	Na_2PbO_3	2,5	2,5
2	$K_2[Pb(OH)_6]$	160–245	$K_2PbO(OH)_4$	7,7	8,1
		245–350	$K_4Pb_5O_{12} + KOH$	3,4	2,8
		380–490	K_2PbO_3	2,9	2,5
		168–262	$Rb_6[Pb_3O_5(OH)_8]$	6,2	6,4
3	$Rb_2[Pb(OH)_6]$	262–345	$Rb_2Pb_3O_7 + RbOH$	2,5	2,4
		345–415	Rb_2PbO_3	2,5	2,2
		185–285	$Cs_2Pb_3O_7 + CsOH$	5,2	5,2
4	$Cs_2[Pb(OH)_6]$	285–390	Cs_2PbO_3	4,2	4,1
		5	$Li_{10}[Pb_5O_8(OH)_{12}] \cdot 4H_2O$	45–102	$Li_{10}[Pb_5O_8(OH)_{12}]$
155–327	Li_2PbO_3			7,1	6,9

Выводы

- Выполнено фундаментальное исследование по направлениям синтез, строение, свойства гидратированных диоксидов элементов подгрупп германия и титана и их солей, образующихся в щелочных средах.
- По оригинальным и модифицированным методикам, обоснованным при исследовании свойств диоксидов выделено 39 соединений, из них 19 впервые. Семь соединений получены в виде монокристаллов.
- Получен обширный массив экспериментальных данных: параметры кристаллических структур; константы кислотно-основных равновесий процессов взаимодействия диоксидов с водно-щелочными средами; характеристики термического разложения соединений; параметры тройных систем растворения; ИК спектры поглощения соединений; кристаллооптические и рентгеновские характеристики.
- Установлено, что рентгеноаморфные гидратированные диоксиды олова, титана, циркония и гафния представляют собой гидратированные полимерные образования, содержащие концевые и мостиковые гидроксо- и оксогруппы, соотношение которых в индивидуальных частицах непостоянно и зависит от концентрационных и температурных условий синтеза.
- Установлены закономерности гидратации диоксидов элементов подгрупп германия и титана: доказано, что независимо от температуры синтеза количество основных центров больше, чем кислотных; максимум концентрации кислотных центров на гидратированных диоксидах зависит от степени их гидратации.
- Методом растворимости в тройных системах установлено, что гидратированные диоксиды по взаимодействию со щелочными растворами делятся на две группы: образующие единственное соединение – гексагидроксиокомплекс и образующие несколько соединений.
- Термическая устойчивость комплексов германия, олова, гафния и свинца с щелочными элементами возрастает с увеличением радиуса внешнесферного катиона. Термолиз $M_2[Э(ОН)_6]$ сопровождается образованием щелочи и соединений с полиядерными анионами, содержащими два и три атома $Э^4$. Триоксоплюмбаты(IV) термически нестабильны и при повышении температуры распадаются с отщеплением кислорода.
- На основе рентгеноструктурных данных и квантово-химических расчетов установлены особенности строения кристаллических дигидроксодиоксиокомплексов и гексагидроксиокомплексов германия, олова, свинца и гафния.
- Октаэдрическая система связей формируется за счет участия sp^3d^2 -орбиталей для элементов подгруппы германия и d^2sp^3 -орбиталей для элементов подгруппы титана, что обусловлено строением валентной оболочки центрального атома, при этом степень участия f-орбиталей незначительна. Распределение зарядов характеризуется переносом электронной плотности с гидроксильной группы как с атома кислорода, так и с атома водорода. Установлено, что атом кислорода при координации с центральным атомом находится в sp^3 -состоянии, что обусловлено участием атома кислорода гидроксильной группы в образовании координационной связи.
- Для надежного отнесения экспериментально наблюдаемых полос поглощения сделаны квантово-химические расчеты колебательных и электронных спектров анионных фрагментов.

Благодарю за внимание

Выражаю сердечную благодарность

- Профессору Зайцеву Борису Ефимовичу – моему научному консультанту
- Профессору Троянову Сергею Игоревичу
- Профессору Горичеву Игорю Георгиевичу
- Профессору Комиссаровой Лидии Николаевне
- Профессору Давыдову Виктору Владимировичу
- Старшему научному сотруднику, доценту Спиридонову Феликсу Максвичу
- Доценту Линько Ивану Владиславовичу
- Всем сотрудникам кафедры общей химии РУДН
- Всем, кто советами или ценными замечаниями помогал мне в этой работе