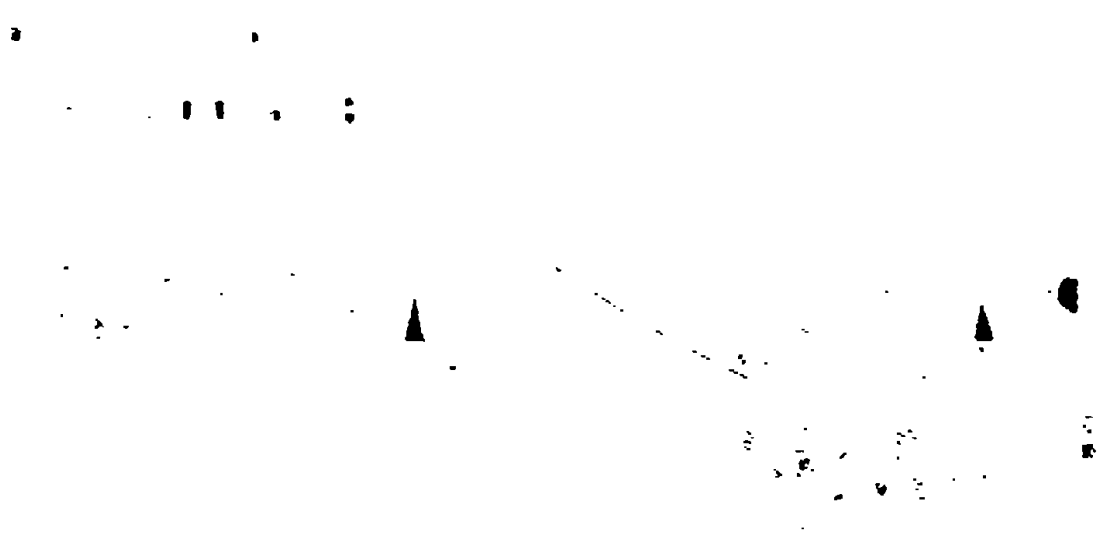


В. И. Спицын,
Л. И. Мартыненко

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть II

Рекомендовано Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению и специальности «Химия»



ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1994

ББК 24.1
С 72
УДК 546

Федеральная программа книгоиздания России

Рецензенты:

кафедра неорганической химии Университета Дружбы народов им. П. Лумумбы, профессор *И. М. Дятлова*

Спицын В. И., Мартыненко Л. И.
С 72 Неорганическая химия. Ч. II: Учебник. — М.: Изд-во МГУ, 1994.— 624 с.: ил.
ISBN 5—211—02494—X (Ч. II)
ISBN 5—211—02759—0

Учебник (ч. I — 1991 г.) написан в полном соответствии с вузовской программой одноименного курса. Первый раздел посвящен описательной химии металлов. Во втором разделе рассматриваются общие вопросы неорганической химии, такие как методы разделения и глубокой очистки неорганических соединений, характеристика физико-химических методов исследования, применяемых в неорганической химии для анализа состава веществ, изучения их свойств и строения.

Для студентов химических факультетов вузов, преподавателей и научных сотрудников.

С $\frac{1704000000(4309000000)—085}{077(02)—94}$ 83 — 94 ББК 24.1

ISBN 5—211—02494—X (Ч. II)
ISBN 5—211—02759—0

© В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко, 1994

Предисловие

Каждый, кто изучал или преподавал неорганическую химию, знает, как трудно справиться с огромной массой описательного материала: к неорганической химии относятся многие тысячи соединений, различающихся по свойствам, условиям получения, областям применения. Учебники по неорганической химии спасает от превращения в некие справочники (статистическая констатация фактов) только менделеевский периодический закон. Он не является математически точным, поскольку атомы химических элементов и состоящие из них простые и сложные вещества представляют собой слишком сложные многофакторные системы. Вследствие этого менделеевский закон оперирует с полуколичественными закономерностями, рассматривая лишь основные тенденции в изменении свойств и строения химических соединений в рядах и группах периодической системы. Для большинства конкретных классов соединений такие тенденции, подтверждающие периодическую закономерность, не всегда легко увидеть, так как обычно одновременно действует несколько факторов, накладывающихся друг на друга и затушевывающих зависимость, диктуемую периодическим законом. Множество исключений, тоже закономерных, но искажающих монотонный ход изменения свойств соединений данного класса в группе или периоде, также осложняет анализ.

Чтобы увидеть закономерность, необходимо рассмотреть как можно более широкую совокупность свойств нескольких классов или типов соединений. При этом важно учитывать, что критерии подчинения неорганических соединений менделеевскому закону (эмпирическому, полуколичественному) тоже должны быть полуколичественными. Иначе, встав на позицию «слишком количественных» оценок, мы не увидим «за деревьями леса» — не распознаем тенденции, периодической закономерности.

В I части учебника, вышедшей в 1991 г., представлены примеры таких закономерностей и отклонений от них для соединений элементов-неметаллов. В предлагаемой вниманию читателя II части учебника аналогичное рассмотрение продолжено для групп периодической системы, включающих элементы-металлы. Последние составляют 3/4 периодической системы, поэтому особенно трудно отобрать из огромной массы данных описательный материал, характеризующий наиболее важные тенденции в изменении свойств элементов той или иной группы.

Эта проблема была хорошо решена в лекциях по неорганической химии академика Спицына Виктора Ивановича, положенных в основу настоящего учебника. В. И. Спицын был блестящим знатоком периодического закона и вслед за Менделеевым строил описательные разделы курса неорганической химии, рассматривая закономерности в изменении прежде всего окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств, а также типа химической связи в водородных, кислородных соединениях и галогенопроизводных химических элементов. В настоящей книге прослеживается, кроме того, закономерность в изменении комплексообразующей способности элементов-металлов в группах и рядах системы.

В соответствии с принципом химической аналогии главы описательного раздела, кроме традиционной «Общей характеристики» и параграфа «Простое вещество», включают обязательное рассмотрение окислительно-восстановительных, кислотно-основных и комплексообразующих свойств элементов каждой подгруппы. Это основной костяк построения всех 13 глав описательного раздела, посвященных подгруппам периодической системы, включающих элементы-металлы.

Мы считали обязательным дать в настоящем учебнике достаточно подробное описание технологии получения нескольких важнейших металлов — железа, меди, свинца и др., — поскольку этого нет в других лекционных курсах химических факультетов университетов.

Из-за большого объема раздела описательной химии элементов-металлов в учебнике не уделено достаточного внимания специфическим соединениям, еще слишком мало изученным, чтобы их можно было «уложить» в менделеевскую закономерность. Это относится, например, к кластерам со связью металл—металл, которые только упомянуты в соответствующих главах, а также к разнолигандным комплексным соединениям элементов-металлов в низких степенях окисления.

Таким образом, главной задачей настоящего учебника является не сообщение новейших данных науки (оставим это для специальных курсов), а систематическое изложение теоретических основ неорганической химии, не противоречащих состоянию современной науки о строении вещества. Мы полагали, что, усвоив эти основы, студент сможет самостоятельно изучить экзотические соединения, а также получить недостающие сведения в процессе работы в спецпрактикумах и слушая спецкурсы.

Опыт преподавательской работы показывает, что даже основы неорганической химии во временных рамках лекционного курса, определяемых учебным планом, сообщить студентам очень трудно ввиду обширности материала. Выход из положения нам видится в том, чтобы рекомендовать студентам настоящий учебник для самостоятельного изучения хотя бы части необходимого описательного материала. Кроме того, при наличии данного учебника преподаватель сможет часть лекционного времени использовать для изложения новейших сведений по неорганической химии или для рассмотрения (более подробного) тех разделов, которые, с точки зрения лектора, наиболее ярко характеризуют предмет науки. Добавим к этому, что только четкое распределение материала неорганической химии между различными формами учебной работы (обсуждение на семинарах, сдача зачетов, работа в практикуме и т. д.) позволит решить труднейшую задачу обучения студентов этой дисциплине в рамках существующего учебного плана.

В соответствии с планом лекций и программой курса неорганической химии химического факультета МГУ, которые в течение многих десятилетий составлялись сотрудниками кафедры неорганической химии для университетов страны, учебник начинается главами описательного раздела, посвященными щелочным, щелочноземельным и редкоземельным элементам (главы 1—3), поскольку их химия отличается относительной простотой (часто кажущейся). Затем следует описание химии переходных элементов (главы 4—10). Завершается описательный раздел главами о постпереходных элементах (главы 11—13) и обзорной главой 14.

Химия переходных и особенно постпереходных элементов наиболее сложна, так как сочетает в себе свойства, характерные как для элементов-металлов, так и для неметаллов. Переход к свойствам неметаллов при движении в подгруппах снизу вверх (особенно резкий в под-

группах германия и мышьяка), а также для переходных и постпереходных элементов при переходе от их соединений с низкими степенями окисления к соединениям с высокими степенями окисления требует обязательного знания всего объема неорганической химии. По нашему убеждению, рассмотрение химии именно этих элементов должно завершать курс.

Для облегчения усвоения и запоминания материал каждой из 13 описательных глав излагается по единому плану, оговоренному в программе курса неорганической химии. Вначале дается общая характеристика элемента или группы элементов (место в периодической системе, строение атома, распространенность, изотопный состав, формы нахождения в природе, основные типы химических соединений, главные области применения). Затем рассматриваются физические и химические свойства наиболее важных в научном и практическом плане простых и сложных соединений, способы их получения, строение, свойства.

Особое внимание уделяется закономерностям в изменении состава, строения и свойств однотипных соединений в периодах и группах. Такое рассмотрение конкретно иллюстрирует принцип химической аналогии, развитый Д. И. Менделеевым в процессе работы над периодическим законом и позволяющий предсказывать свойства не открытых еще элементов и соединений. Этот принцип открывает возможности использования периодического закона для направленного синтеза соединений с заданными свойствами, а поэтому является весьма современным и важным, подчеркивает неустаревающую ценность периодического закона.

Корреляции, используемые в учебнике при изложении материала описательного раздела, как правило, основаны на поляризационной теории, незаслуженно, на наш взгляд, отброшенной во многих учебных пособиях по неорганической химии. Падение престижа поляризационной теории связано с принятым ранее положением, согласно которому атомы элементов в высокой степени окисления несут большой положительный заряд. Например, принималось, что «шестивалентный» хром в хромат-ионе CrO_4^{2-} находится в форме шестизарядного катиона Cr^{6+}, а семивалентный марганец в перманганат-ионе — в форме семизарядного катиона Mn^{7+}. Сейчас различными физико-химическими методами показано, что положительный заряд на атомах любой электронной структуры и при любом окружении никогда не превышает 2+. Таким образом, старые поляризационные представления неверны. Однако в некоторых случаях все же соблюдается корреляция между величиной условного заряда на атомах (степень окисления) и характером химической связи, в которой участвуют контактирующие атомы: чем выше положительный условный заряд, тем больше ковалентная составляющая химической связи.

В настоящем учебнике теория поляризации используется в новом варианте, исключающем предположение о большом положительном заряде на атомах элементов в высокой степени окисления. С этой целью предложен (в I части, с. 287—311) подход к объяснению причин возникновения преимущественно ковалентных связей в соединениях, содержащих атомы элементов в высокой степени окисления. Такой подход позволяет обосновать (на качественном уровне) столь важные для классификации неорганических соединений закономерности, как изменение кислотно-основных свойств окислов (оксидов) и гидроокисей (гидроксидов) в ряду соединений данного элемента при изменении степени окисления, а также в группах и периодах периодической системы для однотипных соединений элементов-аналогов при зафикси-

рованной степени окисления (см., например, подгруппу хрома, с. 146). Такие корреляции имеют реальный физический смысл и, как показывает опыт преподавания, облегчает запоминание содержания описательных разделов курса неорганической химии, а также помогают применять периодический закон при решении практических задач, например, при выборе условий направленного синтеза новых неорганических соединений с заданными свойствами.

Поскольку предлагаемый подход является новым, мы просим читателей дать свои критические замечания, особенно по тем разделам учебника, где этот подход используется.

В отличие от многих пособий по неорганической химии акцент в данном учебнике сделан именно на ХИМИИ ВЕЩЕСТВА — способах синтеза, химической реакционной способности, химических аналогиях. Представления физической химии при этом широко привлекаются, но не как самоцель, а для объяснения особенностей строения вещества, механизма процессов. Основным объектом рассмотрения при этом остается химическое вещество, неорганический синтез, неорганическая технология.

Следует отметить, что мы солидарны с американскими преподавателями неорганической химии, которые высказывают тревогу по поводу забвения в последние десятилетия описательной химии (конгресс Американского химического общества//J. Chem. Education. 1980. Vol. 57. N 11. P. 761—780). Так, трудно не согласиться с замечанием Ф. Коттона по поводу того, что учебники по неорганической химии для I курса превратились в «отпрыски» учебников по квантовой механике, а также с Ф. Басоло, который опасается, что выпускники университетов будут «в судебном порядке преследовать своих профессоров за то, что те их не научили даже самым обычным химическим реакциям». По Басоло, нельзя оправдать преподавание таких «роскошных вопросов», как, например, окислительное присоединение или восстановительное отщепление в металлоорганических соединениях, миграция лигандов в комплексах, неорганическая химия твердого состояния, за счет обучения студентов тому, как получаются обычные химические соединения: Na_2CO_3, $KMnO_4$ и др. Как заметил известный спектроскопист и неорганик Г. Грей, «мы не должны попадаться в ловушку и превращать (продвинутый) курс неорганической химии в «дитя физхимии».

Общие вопросы неорганической химии, служащие в некоторой степени подсобным материалом для изложения описательной части курса, представлены в предлагаемой книге (как и в I части) в разделе II. Большая часть приведенных здесь сведений редко рассматривается в курсах и учебниках неорганической химии, хотя, на наш взгляд, это совершенно необходимо. Речь идет прежде всего о методах неорганического синтеза, способах выделения неорганических соединений в индивидуальном состоянии, в том числе о получении высокочистых веществ, что важно для полноценного обсуждения свойств неорганических соединений, описанных в разделе I.

В разделе II специально выделена глава «Бионеорганическая химия», где без излишних подробностей показана важность неорганических соединений для биологической сферы и экологии. Там же помещена глава о металлоорганических соединениях, поскольку в описательном разделе мы не имели возможности представить этот материал достаточно полно и обобщить его. Вместе с тем изменение способности элементов-металлов образовывать соединения со связью металл—углерод столь же информативная характеристика, как изменение в рядах и группах прочности связи металл—кислород и металл—водород. По-

этому рассмотрение химии металлоорганических соединений необходимо для подтверждения менделеевской периодической закономерности свойствами таких соединений, которые еще недавно казались экзотическими, а сейчас получены для подавляющего большинства элементов периодической системы.

Особое место в разделе II занимает глава о строении комплексных соединений. Она содержит более углубленное, чем в I части, обсуждение строения и свойств комплексов с позиций теории кристаллического поля и теории поля лигандов. В частности, подробнее рассмотрены вопросы о магнитных свойствах и окраске комплексных соединений, приведены данные о нефелоауксетическом эффекте и о комплексах с переносом заряда. В эту главу включены контрольные вопросы (и ответы на них), призванные облегчить усвоение студентами этих достаточно сложных вопросов.

Мы с чрезвычайным вниманием и благодарностью воспримем замечания и рекомендации для дальнейшего улучшения предлагаемого учебника.

Проф. Л. И. Мартыненко

Раздел I

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-МЕТАЛЛОВ

Глава I.1

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Применительно к элементам I главной подгруппы периодической системы название «щелочные элементы» более правильно, чем «щелочные металлы» (хотя и последним часто пользуются). Вероятно, читателю ясно [1, 2], почему это так: понятие «элемент» (в клетках периодической системы находятся символы именно элементов, а не соответствующих простых веществ) значительно шире, чем понятие «металл», поскольку металлическое состояние — это одно из многочисленнейших возможных химических состояний элемента.

Элементы главной подгруппы I группы периодической системы названы щелочными потому, что они образуют соединения, большинство которых растворимо. По-славянски «растворять» звучит как «выщелачивать». Крестьяне, да и городские жители в старину растворяли печную золу в воде и получали «щелок» — раствор, обладающий моющим действием. Последнее было связано с присутствием в растворе карбонатов щелочных элементов (ЩЭ), подвергающихся гидролизу и создающих щелочную среду. Вода становилась более мягкой. Поскольку многие соединения ЩЭ известны и применялись очень давно, отголоски старой терминологии сохранились не только в названии ЩЭ, но и в названиях их соединений. Мы до сих пор говорим «едкое кали», «едкий натр», «поташ», «сода» и т. д. Все это свидетельствует о том, что соединения ЩЭ издавна известны человеку и сыграли большую роль в развитии цивилизации.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Образуя главную подгруппу I группы периодической системы, ЩЭ — $_{3}Li$, $_{11}Na$, $_{19}K$, $_{37}Rb$, $_{55}Cs$, $_{87}Fr$ — следуют непосредственно за инертными газами [2], и их «собственные» электроны располагаются на новом энергетическом уровне, начиная электронный слой с главным квантовым числом на единицу бо́льшим, чем у элементов предыдущего периода (табл. I.1.1). Валентным ns^1-электронам предшествует завершенная электронная оболочка типа инертного газа. Понятно поэтому, что валентные электроны каждого ЩЭ отщепляются легче, чем у любого другого элемента того же периода: электронный слой, только что начав формироваться, еще очень далек от завершения и поэтому непрочен. Впрочем, как видно из табл. I.1.1, величины ионизационных потенциалов ($ПИ_1$) для металлического состояния ЩЭ все же велики. Это относится прежде всего к литию, для которого $ПИ_1$=5,37 эВ (~ 123,5 ккал/моль). С ростом атомного и ионного радиуса величины

второго электрона от нейтрального атома ЩЭ. Для лития энергетические затраты на превращение $Li^+ \rightarrow Li^{2+}$ составляют величину, естественно максимальную в подгруппе ЩЭ: 75,62 эВ. Для цезия эта же величина существенно меньше ($ПИ_2$=23,4 эВ), что позволяет надеяться на получение в будущем соединений «двухвалентного» цезия. Впрочем, очевидно, что Cs^{2+} будет стремиться восстановить свою 8-электронную подкладку и проявит свойства сильнейшего окислителя.

Возникает вопрос: возможно ли для ЩЭ валентное состояние, характеризуемое степенью окисления —1; например, можно ли получить соединения, содержащие ионы Na^-, K^- и т. д. (по аналогии с гидрид-ионами у водорода)?

В последнее время удалось стабилизировать состояние ЩЭ$^{-1}$: для натрия получено производное Na (электронная оболочка $3s^2$): стабилизация малоустойчивых ионов Na^- достигается при их введении в состав сложных комплексных соединений, образованных макроциклическими лигандами типа криптатов (с. 607).

Таким образом, валентные возможности ЩЭ не слишком разнообразны — это металлическое состояние (степень окисления 0) и одновалентное состояние (степень окисления +1), причем из-за относительно низкой величины $ПИ_1$ и жесткости электронной структуры ионное состояние M^+ именно для ЩЭ наиболее характерно. Поэтому соединения ЩЭ(I) обычно используются как модельные, когда нужно изучить свойства соединений с преимущественно ионной связью. Для теоретической, да и практической химии ионные соединения, которым присущи, например, высокие температуры плавления и кипения, высокая термическая устойчивость, представляют большой интерес. Кроме того, ионы $ЩЭ^+$ имеют наименьшее среди других катионов поляризующее действие, закономерно уменьшающееся в ряду Li^+—Cs^+. Это позволяет, подбирая катион $ЩЭ^+$ с необходимыми характеристиками, получать соединения (гидриды, перекиси и др.), которые не могут существовать, если роль катиона выполняет более сильный поляризатор, чем $ЩЭ^+$.

Говоря о химической специфике ЩЭ, следует подчеркнуть их громадную роль в геохимической жизни Земли. Как видно из табл. I.1.1, наиболее распространены Na и K, а Li, Rb и особенно Cs редки. Na и K относятся к числу металлов жизни (с. 602), остальные ЩЭ (кроме Fr, который в биосфере отсутствует) также проявляют биологическую активность и используются как активное начало некоторых лекарств.

Все ЩЭ литофильны и, конечно, встречаются в природе в форме однозарядных катионов, поскольку их металлическое состояние в условиях Земли термодинамически неустойчиво: стандартные электродные потенциалы, отвечающие равновесию M^+/M^0, имеют самую большую в периодической системе отрицательную величину, близкую к —3 В:

ЩЭ	Li	Na	K	Rb	Cs
$E^0 M^+/M^0$, В	—3,045	2,714	—2,925	—2,925	—2,923

Геохимия ЩЭ сложна: они встречаются и в форме первичных (изверженных) минералов и являются составной частью (иногда и главной) осадочных пород. Как уже упоминалось, ЩЭ — важнейшая составляющая животных и растительных организмов (см. калиево-натриевый клеточный обмен, с. 612).

Будучи литофильными по своей природе, ЩЭ тяготеют к верхним слоям Земли. Их мало в мантии Земли и совсем нет в ее ядре. В литосфере ЩЭ находятся главным образом в форме алюмосиликатов. Так, например, калиевая соль алюмокремневой кислоты — ортоклаз, или полевой шпат (от немецкого *spalten* — расщеплять), — имеет состав $K_2[Al_2Si_6O_{16}]$; это главный калийсодержащий минерал. Соответствующий натрийсодержащий алюмосиликат — альбит — имеет состав $Na_2[Al_2Si_6O_{16}]$. Полевые шпаты являются изверженными породами и относятся к числу цеолитов [2]. При их разрушении («выветривании») значительная доля ЩЭ переходит в природные воды. В морской воде накапливаются соли ЩЭ, приносимые речной водой. Среднее содержание минеральных солей в морях и океанах ~3%. Несмотря на практически одинаковую распространенность Na и K (см. табл. I.1.1), содержание NaCl в морской воде составляет 73,6, а KCl — только 3,7%.

Почему NaCl имеет столь существенное преимущество при миграции к морям и океанам? Причиной является бóльшая сорбируемость ионов K^+ (по сравнению с ионами Na^+) почвами, из которых соли ЩЭ извлекаются в речную, а затем переходят в морскую воду. Чтобы объяснить причину различного геохимического поведения солей наиболее распространенных ЩЭ (натрия и калия), нужно сравнить величины ионных радиусов ЩЭ — гидратированных и безводных:

Щелочной элемент	$r_{ЩЭ^+}$, Å	$r_{ЩЭ^+ \cdot aq}$, Å
Литий	0,78	10,03
Натрий	0,98	7,00
Калий	1,33	5,32
Рубидий	1,49	5,09
Цезий	1,65	5,05

Хорошо видно, что чем меньше радиус собственно иона $ЩЭ^+$, тем сильнее он гидратируется, тем бóльшие размеры имеет гидратированный ион. Так как в условиях разрушения горных пород при выветривании, а также при дальнейшей миграции ЩЭ обязательным партнером ионов $ЩЭ^+$ является вода, следует рассматривать сорбцию именно гидратированных ионов. С этой точки зрения наибольшим эффектом сорбции обладают «тяжелые» $ЩЭ^+$, в том числе $K^+ \cdot aq$, а наименьшим — «легкие» $ЩЭ^+$, в том числе $Na^+ \cdot aq$, отличающийся «громадным» (7 Å!) радиусом гидратированного иона. Большой радиус гидратированного иона $Na^+ \cdot aq$ препятствует проникновению таких частиц в поры природных ионообменных материалов — цеолитов, в структуры почвенных гуминовых кислот и т. д. Поэтому $Na^+ \cdot aq$ преимущественно остается в растворенном состоянии и уносится в океан, а $K^+ \cdot aq$ задерживается почвой и растениями. Понятно, что на дне древних (теперь высохших) морей откладывался хлорид натрия как минеральная составляющая морской воды. Поэтому месторождения NaCl («каменной» или «самосадочной» соли) встречаются довольно часто, а таких же по запасам и концентрации основного компонента месторождений KCl известно мало.

Основными натрий- и калийсодержащими минералами осадочного происхождения считаются следующие: каменная соль (галит, самосадочная соль) NaCl; сильвинит $NaCl \cdot KCl$; сильвин KCl; карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; натрон Na_2CO_3; астраханит $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$; полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Мирабилит в нашей стране долгое время добывали в заливе Кас-

пийского моря — Кара-Богаз-Голе. Так как кристаллизация $Na_2SO_4 \times \times 10H_2O$ наступает при температуре ниже +5,5 °С, добычу вели зимой. Кристаллизация $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ способствует смещению вправо равновесия

$$2NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Поэтому выход мирабилита был высоким. После того как в 1980 г. залив Кара-Богаз-Гол был дамбой отделен от Каспия, добывать мирабилит в заливе стало существенно труднее, так как высыхание залива, лишенного притока новой воды, привело к практически одновременной кристаллизации большинства солей (и хлоридов и сульфатов). Сейчас залив снова «открыли»; вероятно, добыча $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ будет восстановлена.

Литий, рубидий и цезий являются редкими элементами. Наиболее богаты ими алюмосиликаты, многие из которых относятся к слюдам и имеют слоистое строение, например $M^I_2[Al_2Si_3O_9(F, OH)]$ — *лепидолит* (M^I=K^+, Li^+, Rb^+, Cs^+). Среднее содержание редких щелочных элементов в лепидолите в пересчете на окисел M^I_2O составляет: Li_2O — 1—5%; Rb_2O — до 3%; Cs_2O — до 0,8%.

Другой минерал этого типа — $Li_2[Al_2Si_4O_{12}]$ — *сподумен*, максимальное содержание Li_2O в нем составляет 8%; тяжелых редких ЩЭ сподумен не содержит.

Очень ценен для технологии тяжелого ЩЭ — цезия минерал *полуцит* — редко встречающийся алюмосиликат состава $Cs_2[Al_2Si_4O_{12}] \times \times H_2O$.

Все ЩЭ имеют нечетный номер. В связи с этим число стабильных изотопов в природной плеяде относительно мало. Как видно из табл. I.1.1, натрий и цезий являются элементами-одиночками. Природный литий представляет собой смесь двух стабильных изотопов — ^7Li и ^6Li. Литий был первым элементом (после водорода), изотопы которого стали разделять в промышленном масштабе (для получения трития, используемого при термоядерном синтезе). В плеяду изотопов природного калия входят три изотопа. Наиболее распространен ^{39}K с типом ядра по массе $4n+3$, что характерно для нечетных элементов первой половины периодической системы. Распространенность изотопа ^{41}K (тип ядра по массе $4n+1$) на порядок ниже, а изотоп ^{40}K (тип ядра по массе $4n$) неустойчив, имеет слабую β^--радиоактивность. Его доля в смеси изотопов мала (0,01%), но активирующее действие постоянно присутствующего в организме человека и животных радиоизотопа калия, по всей видимости, имеет большое биологическое значение. Впрочем, период полураспада ^{40}K очень велик: $\sim 10^9$ лет, т. е. соизмерим с возрастом Земли.

При переходе от K к Rb происходит смена строения ядра наиболее стабильного изотопа плеяды. В отличие от калия самый распространенный изотоп у рубидия (^{85}Rb) имеет тип ядра по массе $4n+1$ (а не $4n+3$). Изотоп же ^{87}Rb (тип $4n+3$) имеет слабую радиоактивность — ядра такого типа у элементов второй половины периодической системы нестабильны.

Важно отметить, что единственный стабильный изотоп цезия ^{133}Cs имеет тип ядра по массе $4n+1$, тогда как у легкого элемента-одиночки группы ЩЭ — натрия — тоже единственный изотоп (^{23}Na) имеет тип ядра $4n+3$.

Таким образом, изотопный состав ЩЭ — прекрасная иллюстрация закономерного изменения в распространенности атомных ядер различного типа для нечетных элементов в зависимости от их атомного но-

мера. Здесь хорошо выполняется геохимическое правило Менделеева: легкие Na и K имеют бо́льшую распространенность, чем тяжелые рубидий и цезий. Исключение составляет литий, «слишком» низкий кларк которого объясняется аномальной величиной дефекта масс (см. [2, с. 389]) у атомных ядер элементов начала периодической системы.

Кроме стабильных и почти стабильных изотопов ЩЭ имеют много радионуклидов.

Нельзя не упомянуть печально известный радионзотоп ^{137}Cs [2, с. 363] — один из самых долгоживущих «осколков» ($T_{1/2}$ ~30 лет), образующихся при делении ядерного горючего. В частности, с удалением из почвы ^{137}Cs связано решение проблемы Чернобыля: активность ^{137}Cs станет пренебрежимо малой только через ~300 лет [2, с. 366—367].

2. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Щелочные элементы в металлическом состоянии — собственно *щелочные металлы* (ЩМ) — имеют ряд особенностей, отличающих эти металлы от других такого же типа простых соединений элементов-металлов. Все ЩМ легкоплавки, а температура плавления закономерно понижается от Li к Cs (табл. I.1.2). Непрочность кристал-

Таблица I.1.2

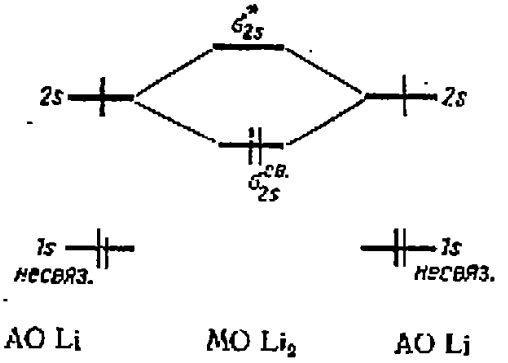
Некоторые свойства щелочных металлов

Металл	Т. пл., °С/Т. кип., °С	Удельная масса, г/см³	Энергия диссоциации молекул $Э_2$, ккал/моль
Li	180/1336	0,53	25,8
Na	97,83/880	0,97	17,5
K	63,7/762	0,86 (изменение кристаллической структуры)	11,9
Rb	38,5/696	1,52	11,3
Cs	28,5/670	1,87	10,4

лической структуры металла, несомненно, связана с большим (для данного периода) размером атомов ЩЭ и относительно низкой концентрацией валентных электронов. Принимающие участие в образовании металлической связи ns^1-электроны находятся в зоне проводимости, и, таким образом, в отличие от других групп элементов-металлов у ЩМ нет электронов, которые могли бы осуществлять связь металл-металл ковалентного типа. Впрочем, образование ковалентных двухатомных молекул $Э_2$ для ЩЭ доказано теоретически и экспериментально. Так, пары ЩМ примерно на 1% состоят из двухатомных молекул. В табл. I.1.2 приведены значения энергии диссоциации $Э_2$, указывающие на закономерное уменьшение прочности связи Э—Э в ряду Li—Cs. С точки зрения метода МО образование двухатомных молекул ЩМ может быть представлено (например, для лития) в схеме на с. 14.

Валентные $2s^1$-электроны атомов лития участвуют в образовании σ_{2s}-связывающей орбитали, а σ_{2s}-разрыхляющая орбиталь остается вакантной. Это обеспечивает превышение эффекта связывания над эффектом разрыхления: молекула Li_2 может существовать и действительно существует, причем прочность связи Li—Li довольно велика (25,8 ккал/моль, см. табл. I.1.2). В то же время у тяжелых ЩМ проч-

ность двухатомных молекул резко снижается (до ~10 ккал/моль у K, Rb и Cs) и сравнима (по энергии диссоциации $Э_2$) с водородными связями [2, с. 33] — сказывается большой размер атомов тяжелых ЩЭ, удаленность валентных электронов от ядра и малое перекрывание *s*—АО для атомов с большим значением главного квантового числа.



АО Li МО Li_2 АО Li

Слабое межатомное взаимодействие у ЩМ проявляется не только в их легкоплавкости, но и в малой их плотности (ЩМ — «легкие» металлы, с. 443). Самый легкий из ЩМ литий (0,53 г/см³, см. табл. I.1.2), он всплывает на поверхность даже легких масел; это затрудняет изоляцию лития от действия атмосферы и усложняет его хранение. В несколько меньшей степени это характерно для ряда Na—Cs, но в целом относится ко всем ЩМ.

Хотя в ряду Li—Cs удельная масса в общем растет, изменение ее величины происходит не монотонно, поскольку удельная масса металлического калия «слишком» мала, меньше, чем у его легкого аналога — натрия. Это связано с тем, что при переходе от Na к K упаковка бо́льших по размеру атомов калия становится более рыхлой.

Все щелочные металлы (кроме золотисто-желтого цезия) мягкие, серебристо-белые. Самый жесткий из ЩМ литий, но и он режется ножом, на срезе имеет серовато-белую окраску.

Химическая активность ЩМ не имеет себе равных среди других металлов. Хранят ЩМ обычно в керосине, герметично упакованными в запаянных железных коробках. На воздухе ЩМ быстро покрываются пленкой сложного состава, в которой присутствуют окислы (перекиси), нитриды, гидраты окислов, карбонаты и др. Чтобы ввести ЩМ в реакцию, обычно кусочек металла нужного размера отрезают от монолита скальпелем под слоем органического неполярного растворителя, например керосина или бензола. Тщательно скальпелем убирают с поверхности металла следы коррозии. При необходимости несколько раз меняют растворитель и процедуру очистки проводят в сухой камере, заполненной инертным газом, например аргоном.

Важной характеристикой химической активности ЩМ является их реакция с водой. Наиболее «сдержан» металлический литий, его реакция с водой протекает спокойно, без взрыва и образования пламени (водород-кислородного): $Li + H_2O = LiOH + 0{,}5H_2$. Можно поставить эксперимент таким образом, чтобы водород, выделяющийся при взаимодействии лития с водой, накапливался под стеклянной воронкой, прикрывающей фарфоровую чашку, где идет реакция. После проверки водорода на чистоту его можно поджечь у «носика» воронки. Пламя окрашивается в карминово-красный цвет за счет следов соединений лития, содержащихся в парах воды.

При такой же постановке опыта с металлическим натрием наблюдается горение и взрыв. Обычно взрывает кусочек металлического нат-

рия, прилипающий при движении по воде к стенке сосуда. Если натрий осторожно положить на мокрую фильтровальную бумагу, его взаимодействие с водой пройдет более спокойно, хотя в конце реакции все же обязательно будет небольшой взрыв — это экзотермически взаимодействуют с водой шлаки, накопившиеся при горении.

Металлический калий еще более химически активен. Его серебристо-белая поверхность на воздухе очень быстро тускнеет. При попадании в воду или на мокрый фильтр калий сразу загорается, а в конце реакции, даже при работе с очень маленькими количествами, обязательно наблюдается щелчок — взрыв.

Такое же, как в реакции с водой, усиление химической активности при переходе от легких ЩМ к тяжелым характерно для горения ЩМ на воздухе. Легкие ЩМ — Li и Na — необходимо предварительно нагреть, чтобы окисление кислородом приобрело большую скорость и сопровождалось горением. Металлический калий самопроизвольно загорается на воздухе. Так же ведут себя и тяжелые ЩМ.

Продукты горения ЩМ на воздухе имеют различный состав. Только литий дает нормальный окисел состава Li_2O. Горение Na на воздухе дает перекись Na_2O_2, а в продуктах горения K, Rb и Cs содержание кислорода еще выше: образуются надперекиси, содержащие ион O_2^-. Так, при горении калия образуется надперекись K_2O_4. Усложнение состава кислородсодержащих продуктов горения, повышение в них содержания кислорода можно объяснить возрастанием устойчивости перекисных (O_2^{2-}) и надперекисных (O_2^-) группировок по мере уменьшения поляризующего действия ионов ЩЭ$^+$ в ряду от Li^+ к Cs^+. Самым слабым поляризующим действием обладает Cs^+, он может быть «неразрушающим партнером» многих неустойчивых анионов (гидрид-ион, перекиси и т. д.).

Пары щелочных металлов (простые вещества) и сложных соединений ЩЭ имеют характерное окрашивание: Li — карминово-красное, Na — желтое, K — фиолетово-розовое, Rb — беловато-розовое, Cs — фиолетово-розовое. Как известно, окраска пламени возникает в результате температурного возбуждения атома или иона, сопровождающегося «перескоком» электронов на более высоко лежащие энергетические уровни. Возвращение «назад» (на основной уровень) сопровождается излучением энергии определенной для данного элемента длины волны или нескольких длин волн (спектр испускания). Кстати, тяжелые щелочные элементы — Rb и Cs — были открыты спектральным методом, и их названия отражают присутствие в спектрах отдельных характеристичных линий: спектр рубидия содержит кроме других красную линию («рубидос» — красный), цезий — голубую («целеос» — небесно-голубой).

Очень высокая химическая активность щелочных металлов обусловлена низким $ПИ_1$, низкой температурой плавления, рыхлой, легкоразрушаемой кристаллической структурой, малой плотностью. Все эти, а также многие другие характеристики ЩЭ в металлическом состоянии взаимно связаны, и общей причиной уникальных свойств ЩМ, конечно, является их особая электронная структура — наличие только одного электрона на наружной электронной оболочке с главным квантовым числом, равным номеру периода, что делает эту оболочку очень непрочной, легко разрушаемой.

Щелочные металлы, обладая высокой реакционной способностью, взаимодействуют в мягких условиях со всеми неметаллами (кроме инертных газов), а также с большинством металлов. Известны интерметаллические соединения, образованные разноименными ЩМ при их

взаимодействии друг с другом; например, описаны Na_2K, Na_2Cs, K_2Cs, K_7Cs_8. Существует также громадное количество интерметаллидов — продуктов реакции ЩМ с переходными и «запереходными» металлами. Примером могут быть $NaZn_{12}$, набор «ртутных» и «оловянных» соединений с различным соотношением компонентов: от $NaHg_4$ до Na_2Hg; от $NaSn_6$ до Na_4Sn и т. д.

Способность ЩМ реагировать с большинством простых и сложных веществ, проявляя при этом свойства сильнейших восстановителей, обусловливает сложность технологии получения ЩМ (трудности с подбором материалов для аппаратуры, необходимость изоляции от влаги и воздуха и т. д.). В то же время, несмотря на высокую химическую активность, ЩМ незаменимы во многих областях техники и химической технологии, которые потребляют ЩЭ именно в металлической форме.

Среди ЩМ в наибольшем количестве получают металлический натрий. Для его получения обычно используется электролиз расплава NaCl, принцип которого состоит в следующем. Электролитом (напряжение 7 В) служит смесь NaCl (40%) и $CaCl_2$ (60%), имеющая относительно низкую т. пл. 580 °С («чистый» NaCl плавится при 800 °С). На катоде выделяется смесь расплавленных Na и Ca. При охлаждении кальций кристаллизуется первым (более высокая т. пл.) и может быть отфильтрован (через металлическую сетку) от расплавленного натрия (105—110 °С). Кальций затем возвращают в электролит (способ Даунса). Для получения металлического натрия также используют электролиз расплава едкого натра. Преимущество этого способа в более низкой т. пл. электролита (т. пл. NaOH 320—330 °С). Однако здесь возникает больше сложностей побочного характера, связанных со свойствами NaOH и продуктов анодного окисления.

Металлический натрий имеет разнообразное техническое применение. Назовем три основные области его использования: 1) 80% мирового производства натрия расходуется для получения сплава Na—Pb, применяемого для синтеза тетраэтилсвинца (с. 593) — металлоорганического, токсичного (к сожалению) вещества, служащего антидетонационной добавкой к моторному топливу, пока не превзойденной по эксплуатационным качествам; 2) 10% металлического натрия используют в металлургии для получения металлического титана путем восстановления $TiCl_4$ натрием ($TiCl_4 + 4Na \rightarrow Ti + 4NaCl$); 3) остальные ~10% натрия используются для получения натриевых производных, необходимых для органического и неорганического синтеза. Среди этих соединений есть сильнейшие восстановители (гидрид NaH, метилат CH_3ONa, амид NH_2Na), сильнейшие окислители (перекись Na_2O_2, озонид NaO_3). В качестве сильнейшего восстановителя используют также амальгаму натрия.

Кроме того, металлический натрий применяют как теплоноситель в охлаждающем контуре одной из конструкций ядерных реакторов, работающих на быстрых нейтронах, а также в качестве катализатора.

Принцип одного из способов получения металлического калия состоит в осуществлении обменной реакции $Na + KCl \rightleftharpoons K + NaCl$. Обмен проводят в противоточной колонне (из нержавеющей стали). Сверху вниз движется расплав KCl, снизу вверх — пары натрия. При этом происходит возгонка металлического калия, пары которого улавливаются в холодильнике. Большая, чем у натрия, летучесть калия (более низкая т. кип., см. табл. I.1.2) приводит к смещению вправо обменного равновесия: $KCl + Na \rightleftharpoons K + NaCl$. Дополнительная очистка перегонкой дает металлический калий высокой чистоты (~99,99%).

Применение металлического калия сходно с таковым у натрия, но он производится и используется в меньшем количестве, так как намного дороже натрия. Из металлического калия получают: надперекись K_2O_4 (или, что то же, KO_2), которая служит твердым низкотемпературным генератором кислорода:

$$2KO_2+H_2O+2CO_2=2KHCO_3+3/2O_2.$$

Хотя калий имеет бо́льшую атомную массу, чем натрий, все же процентное содержание кислорода в KO_2 выше, чем в наиболее стабильном для натрия перекисном соединении Na_2O_2, что делает использование KO_2 предпочтительным.

Сплав Na—K (40—90% K) имеет преимущества перед металлическим Na при использовании его для охлаждения атомных реакторов. Применяют металлический калий и для изготовления фотоэлементов. Кроме того, из металлического калия синтезируют многие органические и неорганические производные калия.

Редкие ЩМ — Li, Rb, Cs — получают электролизом расплава их галогенидов. Использование металлических Li, Rb и Cs разнообразно. В частности, тяжелые ЩМ — незаменимый материал для изготовления фотоэлементов (малая величина $ПИ_t$).

3. СЛОЖНЫЕ (ГЕТЕРОАТОМНЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Особенностью всех без исключения сложных соединений щелочных элементов является их в значительной мере ионный характер. Будучи самыми электроположительными среди элементов периодической системы, атомы ЩЭ, даже при контакте с наиболее легко поляризующимися атомами элементов-партнеров, переходят в преимущественно ионное состояние с очень малой ковалентной составляющей химической связи. Причина состоит в низком поляризующем действии однозарядных катионов $ЩЭ^+$: минимальный положительный заряд сосредоточен в большом (особенно у тяжелых ЩЭ) объеме, и, кроме того, потеря валентного электрона изолированным атомом ЩЭ обнажает жесткую, малодеформирующую электронную оболочку типа инертного газа.

Минимальным поляризующим действием в ряду Li—Cs должен был бы обладать Cs. Однако, согласно последним сведениям, иону Cs^+ в некоторой степени свойствен эффект дополнительной поляризации. Поэтому в соединениях Cs^+ с сильно поляризующимися анионами благородногазовая электронная оболочка иона $Cs^+(4d^{10}5s^25p^6)$ испытывает деформацию, приводящую к возникновению химической связи катион—анион, включающей значительную ковалентную составляющую. По-видимому, только фторид цезия из-за жесткости иона F^- свободен от такого рода поляризационных взаимодействий. Уже для CsCl теоретический расчет показывает значительный перенос заряда с хлора, более мягкого, чем фтор, на цезий, в результате чего эффективный положительный заряд на атоме цезия много меньше, чем +1.

Поляризационными эффектами может быть объяснен своеобразный характер изменения температуры плавления *безводных галогенидов ЩЭ* [2, с. 297] (см. с. 18).

Изменение величин т. пл. в ряду галогенидов ЩЭ для каждого из галогенов происходит не монотонно. Максимум т. пл. всегда приходится на середину ряда ЩЭ. Это, несомненно, связано с двоякой природой поляризационного взаимодействия катионов щелочных металлов с

анионами галогенов. С одной стороны, катионы легких ЩЭ действуют, как довольно сильные поляризаторы, что объясняет существенное отклонение структуры галогенида от чисто ионной модели (малый размер «жесткого» катиона). С другой стороны, катионы тяжелых ЩЭ (например, в случае йодидов) поляризуют этот анион и одновременно

Хлорид ЩЭ	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Т. пл., °С	600	800	768	717	645
Иодид ЩЭ	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
Т. пл., °С	450	661	680	642	621

сами поляризуются, развивая, особенно при нагревании, дополнительный поляризационный эффект. В результате структура тех галогенидов ЩЭ, строение которых так или иначе связано с поляризационными эффектами, в некоторой степени становится «молекулярной». Это приводит к уменьшению прочности кристаллической структуры и понижению температуры плавления. Максимум т. пл. галогенидов, отвечающий минимуму ковалентного вклада в химическую связь, смещается по ряду ЩЭ от Li к Cs при переходе от фторидов к йодидам [2, с. 297].

Не только в галогенидах, но и в *кислородных соединениях ЩЭ* фиксируется ковалентная составляющая, хотя ион кислорода O^{2-} принадлежит к числу наименее поляризующихся анионов. Подтверждением поляризационного взаимодействия в кислородных соединениях ЩЭ является углубление окраски по ряду Li—Cs в их *нормальных окислах* (оксидах):

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Белый	Белый	Желтоватый	Желтый	Оранжевый

Кроме того, в Cs_2O зафиксировано [3] аномально (для связи ионного типа) короткое расстояние Cs—O, что также свидетельствует о ковалентной связи и объясняется поляризационным эффектом.

Нормальный окисел цезия Cs_2O, хотя и может быть получен, термически неустойчив и претерпевает диспропорционирование: $2Cs_2O = 3Cs + CsO_2$. Ковалентная составляющая связи Cs—O в образующейся при этом надперекиси еще больше, чем в Cs_2O, — на это указывает заметная летучесть CsO_2: структура этого вещества, по-видимому, близка к молекулярной.

Разница в окраске при переходе от Li к Cs возрастает, если ряд кислородных соединений ЩЭ составить не из нормальных окислов, а из кислородных соединений, реально получающихся при сжигании ЩМ на воздухе:

Li_2O	Na_2O_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
Окись белого цвета	Перекись светло-желтая	Надперекись оранжевая	Надперекись темно-коричневая	Надперекись желтая

Приведенный ряд показывает, что состав кислородных соединений от Li к Cs изменяется, причем стабильность перекисных соединений

возрастает при переходе от легких ЩЭ к тяжелым. Литий, имеющий минимальные в ряду ЩЭ размеры катиона, является настолько сильным поляризатором (но, конечно, без дополнительного поляризационного эффекта), что ни перекись, ни тем более надперекись для него в условиях горения ЩМ получить не удается. Белый цвет нормального окисла Li_2O, получаемого обычно термолизом его карбоната ($Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$), свидетельствует об отсутствии дополнительной поляризации. Уже у натрия в его перекиси проявляются поляризационные эффекты. Причины следующие. С одной стороны, ион Na^+ — более слабый поляризатор, чем Li^+ (размеры ионов различаются существенно). Это приводит к образованию стабильного перекисного соединения Na_2O_2 при горении натрия на воздухе. С другой стороны, ион Na^+ уже обладает слабой поляризуемостью, поэтому его перекись слабо окрашена. Для натрия может быть получена и надперекись (NaO_2), но в особых условиях: сжиганием Na в атмосфере O_2 с повышенным давлением кислорода или обработкой аммиачного раствора натрия стехиометрическим количеством перекиси водорода. Нормальную окись натрия Na_2O можно синтезировать несколькими, но тоже «особыми» способами, например:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O \text{ или } NaOH + Na = Na_2O + 1/2H_2.$$

Для более тяжелых ЩЭ «особые» условия при синтезе надперекисей не нужны — это связано с уменьшением поляризующего действия в ряду Li^+—Cs^+. Однако более глубокое окрашивание надперекисей по сравнению с перекисями и нормальными окислами говорит о переносе заряда в этих соединениях, который в случае производных однозарядных катионов ЩЭ, обладающих благородногазовой электронной оболочкой, может иметь только поляризационную природу (с. 17). Очевидно растущая в ряду Li^+—Cs^+ деформируемость ионов $Щ Э^+$ приводит к стабилизации надперекисей, неустойчивых в случае других элементов-металлов. То же относится и к озонидам $ЭO_3$, которые стабильны только для тяжелых ЩЭ (начиная с калия).

Свойства кислородных соединений щелочных элементов, таким образом, доказывают, что «чисто ионных» соединений нет даже среди гетероатомных веществ, образованных элементами с максимально различающейся электроотрицательностью.

Кроме нормальных окислов и перекисей различного состава ЩЭ образуют так называемые низшие окислы. Их стабильность мала: наиболее устойчивые из них (для тяжелых ЩЭ) разлагаются уже при температуре ниже нуля. Так, окисел Rb_6O стабилен только до —7,6 °С. При более высокой температуре происходит разложение: $2Rb_6O = 3Rb + Rb_9O_2$ с образованием другого и тоже неустойчивого низшего окисла Rb_9O_2. Для цезия найдены следующие низшие окислы: Cs_7O (бронзового цвета), Cs_4O (т. пл. = —7,7°С), $Cs_{11}O_3$ (т. пл. = 52,2°С), Cs_3O (широкая область гомогенности с изменением окраски от зелено-голубой до черной). Очевидно, что в низших окислах связь металл—металл только частично замещается на связь металл—кислород.

Многие кислородные соединения ЩЭ имеют важное практическое значение — уже отмечалась возможность их использования как генераторов кислорода, а также в качестве сильнейших окислителей и незаменимых реагентов при органическом и неорганическом синтезе.

В теоретической и практической химии ЩЭ большое значение имеют их *гидроокиси*, относящиеся, как известно, к числу оснований, наиболее сильных из существующих и называемых щелочами (растворимые гидроокиси). Причиной отсутствия заметной ассоциации в раз-

бавленных водных растворах ионов $ЩЭ^+ \cdot aq$ и $OH^- aq$ с образованием «ионных молекул» или даже «ионных пар» типа $\{Na^+ \cdot aq\}\{OH^- \cdot aq\}$ является, как и в случае раствора солей, слабое поляризующее действие однозарядных катионов ЩЭ. В ряду Li—Cs оно ослабевает (если раствор разбавлен и анион не проявляет дополнительного эффекта поляризации). Таким образом, самым сильным из неорганических оснований нужно считать CsOH. Соли, отвечающие этому основанию, гидролизуются в минимальной степени. По силе основных свойств с CsOH могут конкурировать только основания, в которых роль однозарядного катиона играют очень большие по размерам органические частицы. Примером могут быть производные четвертичных аммониевых оснований. Поэтому во многих исследованиях, когда нужно полностью исключить гидролиз солей, пользуются наряду с солями цезия солями — производными гидроокиси тетрабутиламмония $[N(C_4H_9)_4]^+OH^-$. Это одно из самых сильных описанных в литературе оснований.

Существует большое число различных способов *получения гидроокисей щелочных металлов.* На практике применяют главным образом электрохимические методы. Наиболее крупномасштабным является производство едкого натра электролизом концентрированного водного раствора поваренной соли (300 г NaCl/л, 60—90 °С, напряжение 3,6 В, сила тока 1000 А). Катод изготовляют из стали, анод — из графита. За разрядку на электродах конкурируют две пары катионов и анионов:

Напряжение разрядки, В	1,7	2,7	1,3	1,7
Разряжающийся ион	H^+	Na^+	Cl^-	OH^-

В соответствии с приведенными величинами напряжения разрядки на стальном (железном) катоде идет реакция: $H^+ + e = 1/2H_2$, а на графитном аноде: $Cl^- - e = 1/2Cl_2$. Выделяющиеся в катодном и анодном пространстве газы используют чаще всего для синтеза HCl [1, 2], а в растворе накапливаются ионы Na^+ и OH^-. Образующийся раствор NaOH упаривают и получают твердую щелочь.

Если использовать не железный, а ртутный катод, то благодаря так называемому перенапряжению разрядки ионов H^+, составляющему 0,78 В, на катоде выделяется не водород, а натрий, образующий амальгаму. Содержание натрия в амальгаме невелико (0,2—0,3%), так как присутствующая в системе вода медленно разлагает амальгаму (Na/Hg) с выделением водорода. Однако именно таким способом — электролизом NaCl на ртутном электроде — можно получить особенно чистый едкий натр. Для этого амальгаму натрия выводят из электролизера, промывают для удаления электролита, а затем разлагают водой при 70—110 °С:

$$Na/Hg + H_2O \xrightarrow{\sim 100\,^\circ C} NaOH + 1/2H_2 + Hg.$$

Аналогичный прием используют для получения KOH и гидроокисей других щелочных элементов.

Старый способ получения NaOH взаимодействием соды с гашеной известью (равно как и другие старые способы) теперь практически не используется, он сохранил только историческое значение:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaOH.$$

Эта реакция интересна своей обратимостью: в обеих частях уравнения есть плохо растворимые вещества — $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. Обратимость препятствует доведению реакции «до конца», т. е. полному сдвигу равновесия вправо. Поэтому получаемый таким дешевым способом едкий натр всегда содержал примесь соды, однако для ряда технических целей этот способ с успехом применялся.

Едкие щелочи в твердом состоянии представляют собой белые, сильно гигроскопичные, расплывающиеся на влажном воздухе вещества (т. пл. $NaOH_{тв}$=320 °С, т. пл. $KOH_{тв}$=360 °С). Гигроскопичность твердых щелочей позволяет их использовать в качестве сильных осушителей, в частности, в неорганическом синтезе. Едкие щелочи растворяются не только в воде, но и в других полярных растворителях, например в спиртах. Твердые щелочи при нагревании возгоняются без разложения (350—400 °С); установлено [3], что пары их содержат димеры $[ЩЭ(OH)]_2$.

4. СОЛИ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наименее растворимыми являются литиевые соли, возможно, потому, что из-за самого малого в ряду $ЩЭ^+$ радиуса катиона при прочих равных условиях энергия кристаллической структуры солей лития максимальна. Однако большинство минеральных и органических солей ЩЭ хорошо растворимы. Это определяет возможности и пути их практического использования, а также способы выделения из природного сырья и очистки. Практическое применение имеют галогениды, ацетаты, нитриты, нитраты, различной замещенности сульфаты, карбонаты, фосфаты и др.

Важное значение имеет промышленная переработка *каменной* (самосадочной) *соли* — сырья для получения других соединений натрия. Природная соль NaCl содержит лишь небольшое количество примесей (в сумме всего 1% $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, органические примеси). Для очистки от Ca^{2+} и Mg^{2+} к раствору NaCl добавляют соду, в результате в осадок выпадает $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, а также основной карбонат магния, и раствор NaCl становится чистым. «Перекристаллизацией» в точном смысле слова NaCl очистить трудно, так как растворимость хлорида натрия мало изменяется с температурой:

Температура, °С	0	60	100
Растворимость, NaCl г/100 г раствора в H_2O	26,21	27,14	28,38

Так как охлаждение нагретого при растворении раствора NaCl неэффективно, процедура перекристаллизации NaCl обязательно включает упаривание маточного раствора, которое иногда для ускорения проводят в вакууме. Без упаривания потери соли NaCl, уходящей с маточным раствором, были бы слишком велики.

Хлорид натрия используют во многих областях химической технологии, в том числе для производства металлического Na, едкого натра (см. выше), а также для *производства соды*. Это одно из самых крупнотоннажных производств химической индустрии: сода как самый дешевый щелочной реагент (создание щелочной среды в растворах, введение щелочного начала в твердые смешанные окислы) используется, например, при производстве стекла, очистке бокситов для производства алюминия и при переработке хромистого железняка.

Основное количество соды во всем мире и у нас в стране производят по методу Сольве, разработанному еще в начале века. Способ состоит в насыщении «рассола» — водного раствора NaCl (~300 г/л), к которому добавлен $NH_3 \cdot aq$ (~90 г NH_3/л), — газообразным CO_2 ($p_{CO_2} \approx 2{,}5$ ат). Обычно CO_2 получают на том же предприятии термолизом известняка:

$$CaCO_3 \xrightarrow{900^\circ C} CaO + CO_2.$$

Насыщение рассола углекислым газом ведут в больших колоннах, например, диаметром 2,3 м и высотой 23 м; температура раствора составляет 26—30 °С. При этом образуется относительно малорастворимый бикарбонат (или, что то же, гидрокарбонат, кислый карбонат) натрия, выпадающий в осадок:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl.$$

В соответствии со способом Сольве аммиак, перешедший в результате обменной реакции в форму NH_4Cl, затем регенерируют:

$$2NH_4Cl + CaO \xrightarrow{t^\circ} 2NH_3\uparrow + H_2O + CaCl_2.$$

Для этого применяют известь, получаемую при термолизе известняка.

Выделяющийся при регенерации газообразный NH_3 используется для приготовления новых порций «рассола». Таким образом, единственным отходом производства соды по Сольве является $CaCl_2$, который также находит применение. Поэтому производство соды по Сольве долгое время считалось примером прогрессивной «безотходной» технологии. Реальная картина, к сожалению, не соответствует оптимистическим представлениям о «безотходных» производствах: содовые заводы, как правило, окружены обширными озерами, выполняющими роль естественных выпарных устройств для отработанных маточных растворов. Происходит засоление земель на больших пространствах. Поэтому актуальнейшей задачей неорганической технологии является разработка нового способа получения соды, действительно безотходного.

Аммиачный способ получения соды можно реализовать, используя в качестве исходного сырья не только NaCl, но и Na_2SO_4:

$$Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Полученный по Сольве *бикарбонат натрия* (питьевая сода) только частично применяется в виде $NaHCO_3$; бóльшая часть $NaHCO_3$ подвергается прокаливанию для получения более сильного щелочного агента Na_2CO_3 (кальцинированная, или стиральная, сода):

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

При обсуждении химизма аммиачного способа получения соды возникает вопрос: зачем в систему $NaCl + CO_2 + H_2O$ вводят аммиак? Казалось бы, в приведенной системе есть все компоненты, необходимые для получения соды: и ионы Na^+, и угольная кислота — источник HCO_3^-. Надо иметь в виду, однако, что при пропускании тока CO_2 через нейтральный водный раствор NaCl (или Na_2SO_4) возникает кислая среда, допускающая присутствие в растворе только очень низкой концентрации ионов HCO_3^- и особенно CO_3^{2-} (см. значения $K_{дис}^{H_2CO_3}$, например, в [2, 3]). Таким образом, добавка аммиака необходима для нейтрализации кислой среды и смещения вправо равновесия

$$H_2CO_3 \underset{\leftarrow}{\overset{NH_3 \cdot aq}{\rightleftharpoons}} H^+ + HCO_3^-.$$

Только при щелочной среде в рассоле устанавливается достаточно высокая концентрация ионов HCO_3^-, необходимая для пересыщения раствора $NaHCO_3$, что приводит к выпадению этой соли в осадок (при заданном уровне концентрации ионов Na^+).

В некоторых учебных пособиях, например в [4], неточно трактуется химизм получения соды аммиачным способом. Рассматриваются две стадии процесса. На первой стадии предполагается образование бикарбоната аммония:

$$CO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4HCO_3.$$

На второй стадии — обмен между NaCl и бикарбонатом аммония:

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Очевидно, что такое рассмотрение не имеет под собой правильной физико-химической основы. Действительно, если в рассоле создаются условия для образования достаточного количества бикарбонат-ионов, то выделение стадии образования NH_4HCO_3 — хорошо растворимой соли, полностью диссоциирующей на ионы NH_4^+ и HCO_3^-, является искусственным: преимущество в образовании бикарбоната имеют не ионы NH_4^+, а ионы Na^+, поскольку последние дают малорастворимый бикарбонат. Реальные стадии, которые должны быть выделены в данном технологическом процессе, — это: 1) нейтрализация углекислой среды (аммиаком) с образованием высокой концентрации бикарбонат-иона и 2) выпадение осадка $NaHCO_3$.

Более 80% *солей калия*, имеющих практическое значение, используются как удобрения. Это хлорид калия KCl (он служит также исходным сырьем при синтезе KOH, поташа K_2CO_3 и др.); калийная селитра KNO_3; сульфат калия K_2SO_4; так называемый шенит $K_2SO_4 \times \times MgSO_4 \cdot 6H_2O$, иногда применяемый в качестве удобрения, и др.

Источником солей калия (кроме золы растений, содержащей 30—40% калия в пересчете на K_2O) служит главным образом сильвинит ($mKCl + nNaCl$). Задача разделения хлоридов калия и натрия решается следующим образом. Сильвинит обрабатывают горячим водным раствором, уже насыщенным KCl и NaCl. В раствор, в соответствии с правилами растворимости солей с одноименным анионом, переходит дополнительно KCl, обладающий лучшей, чем NaCl, растворимостью при повышенных температурах, а NaCl выделяется в осадок, который затем отфильтровывают. Из охлажденного раствора кристаллизуется KCl. Разделение KCl и NaCl основано, таким образом, на значительно большей, чем у NaCl, разнице в растворимости KCl при обычных (20 °C — 34,4 г/л) и повышенных (100 °C — 56,2 г/л) температурах: эта разница составляет около 20 г/л.

Такие соли калия, как K_2CO_3, KNO_3, $KClO_4$, KCH_3COO и др., обычно получают нейтрализацией соответствующей кислоты едким кали. Например, практическое значение имеет поташ — средний карбонат калия, применяемый в фотографии, как еще более сильный, чем Na_2CO_3, щелочной агент. Его синтезируют по реакции

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Аммиачный способ для получения карбонатов калия неприменим, поскольку, в отличие от $NaHCO_3$ (с. 22), бикарбонат калия хорошо растворим.

Одно из важных свойств солей ЩЭ — закономерное *изменение термической устойчивости* в ряду Li—Cs. Из общих соображений, ос-

нованных, например, на учете поляризующего действия катиона ЩЭ (на тот или иной анион), следует, что при наиболее низкой температуре будут разлагаться соли лития. Действительно, твердый бикарбонат $LiHCO_3$ настолько неустойчив, что его, в отличие от других $(ЩЭ)HCO_3$, нельзя выделить в твердом состоянии. При наиболее высокой температуре должны, с этой точки зрения, разлагаться соли цезия [2]. Однако очень часто эта закономерность существенно усложняется. Причиной является не только изменение кристаллической структуры солей ЩЭ в ряду Li—Cs, но и разница в составе и свойствах продуктов разложения. Например, если термолиз карбоната лития протекает по простой схеме

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2,$$

то для других ЩЭ оксиды простого состава $(ЩЭ)_2O$ при термолизе карбонатов даже в инертной атмосфере, как правило, не образуются. В частности, для Cs_2CO_3 характерно диспропорционирование Cs_2O, образующегося в первый момент термолиза, на металлический цезий и надпероксид CsO_2 (см. выше). Так как CsO_2 обладает заметной летучестью в условиях образования (термолиз карбоната, нитрата и т. д.), то равновесие диссоциации Cs_2CO_3 смещается вправо, что приводит, вопреки предсказаниям теории поляризации [1, 2], к распаду карбоната цезия даже при более низкой температуре, чем температура распада Li_2CO_3.

5. НЕОБЫЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЭ

Традиционно ЩЭ считались самыми простыми элементами, всегда проявляющими одновалентность в гетероатомных соединениях, образующими только «простые», т. е. некомплексные, полностью диссоциирующие и хорошо растворимые, соли. Однако в последнее время отношение к ЩЭ изменилось. Эти элементы, впрочем, как и все остальные в периодической системе, еще не полностью изучены и таят в себе много особенностей и неожиданностей.

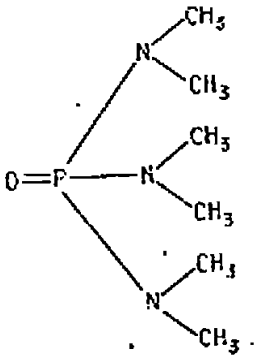
Одно из неожиданных свойств ЩЭ — их способность образовывать комплексные соединения. Обычно полагали, что большие однозарядные катионы ЩЭ не могут выполнять роль центрального иона при комплексообразовании: нет подходящих орбиталей для перекрывания с орбиталями лигандов, а ионная связь металл—лиганд слаба, так как ионы ЩЭ имеют малое поляризующее действие.

Тем не менее комплексные соединения ЩЭ все же существуют. Как комплексы можно, например, рассматривать многочисленные внутрисферные гидраты катионов ЩЭ (и твердые, и растворимые в воде). Описаны аммиакаты ЩЭ, правда, очень неустойчивые, но в правильно подобранных условиях способные к длительному существованию. Это $[Li(NH_3)_4]Cl$, $[Na(NH_3)_6]I$, $[K(NH_3)_6]I$. Так как в комплексах катионов ЩЭ взаимодействие центрального иона и лигандов имеет электростатическую природу, наиболее прочные комплексы с любыми монодентатными лигандами при прочих равных условиях образует литий. Однако оказалось, что играют важную роль и другие факторы. Так, устойчивость комплексов катионов $ЩЭ^+$ с полидентатными, особенно макроциклическими, лигандами (с. 607) типа криптатов и краунэфиров, а также с их природными аналогами (ионофоры) зависит главным образом от соответствия размера внутренней полости макроциклического лиганда размеру катиона $ЩЭ^+$, а не от абсолютной величины иона-комплексообразователя. Удалось синтезировать лиганды, которые

избирательно закомплексовывают катионы одного или нескольких ЩЭ, оставляя другие в форме, например, акваионов [ЩЭ$^{+}$·aq] или сольватов различного состава. Это позволяет надеяться на разработку новых эффективных методов выделения и избирательного концентрирования ЩЭ из сложных смесей (о других методах разделения смесей ЩЭ — ионообменном, фракционного осаждения и кристаллизации — см. с. 446, 454—462).

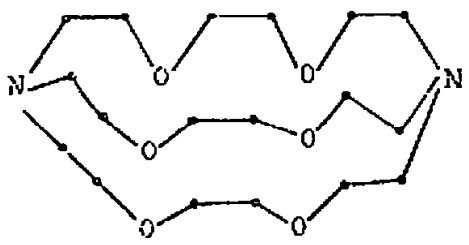
Говоря о необычных соединениях ЩЭ, необходимо упомянуть о так называемых интеркалятах [5], получаемых путем обработки графита парáми или расплавом щелочного металла, например калия. Атомы калия занимают пространство между слоями графита, увеличивая межслоевое расстояние от 3,36 до 5,4 Å. Состав интеркалята зависит от того, сколько слоев графита разделяют слои ЩМ. Для калия получены соединения C_8K (слои атомов калия разделяет один слой графита), $C_{24}K$ (два разделительных слоя графита), $C_{36}K$ (три слоя графита) и т. д. Замечательно, что электропроводность в плоскости калиевого слоя увеличивается по сравнению с обычной в 10 раз, а перпендикулярно к плоскости — в 300 раз! Считают, что в интеркаляционных соединениях существует система π-связей и что эти вещества перспективны как высокотемпературные сверхпроводники.

Известно, что ЩМ растворяются в жидком аммиаке [2, с. 111] и его производных, например аминах и амидах. В частности, металлический Na растворяется в так называемом «гексаметаполе» — гексаметилтриамиде ортофосфорной кислоты:



Предполагается, что металлический натрий теряет при этом электрон, последний сольватируется, что стабилизирует систему и является движущей силой этой, в общем необычной, реакции. Гексаметапольные растворы, содержащие Na^{+} и сольватированный электрон, обладают свойствами сильнейшего восстановителя.

Еще более необычны реакции, участвуя в которых ЩЭ, по-видимому, проявляют отрицательную степень окисления. Так, анион Na^{-} (строение наружной электронной оболочки $3s^2$) удалось стабилизировать с помощью полициклического эфира, одного из уже упоминавшихся криптатов. Криптат — бициклический полиоксодиамин (2,2,2-криптат, сокращенно «С») — построен следующим образом:



(черными точками обозначены атомы углерода углеводородных мостиков, соединяющих гетероатомы азота и кислорода).

В отсутствие криптата растворимость металлического натрия в этиламине ($C_2H_5NH_2$) не превышает 10^{-6} М. Введение «С» увеличивает растворимость до 0,4 М. Из полученной системы удалось выделить золотистые гексагональные пластинчатые кристаллы (устойчивы до —10 °С), состав которых может быть описан формулой $[Na^+ \cdot C]Na^-$. Таким образом, закомплексовывание катиона Na^+ криптатом приводит к сдвигу вправо равновесия диссоциации металлического натрия по уравнению $2Na^0 \rightleftarrows Na^+ + Na^-$.

К необычным можно отнести и водородные соединения ЩЭ — гидриды MH, имеющие своеобразный характер и обладающие ценнейшими качествами. О свойствах и способах получения гидридов ЩЭ см. [2, с. 41, 42].

Кроме ЩЭ только щелочноземельные и редкоземельные элементы (а также некоторые актиниды) образуют солеобразные гидриды с преобладающе ионным типом химической связи. Это объясняется слабым поляризующим действием катионов ЩЭ, не нарушающим столь малоустойчивого образования, каким является гидрид-ион H^- (электронная оболочка $1s^2$).

Таким образом, щелочные элементы при всей их «обыкновенности» обладают уникальными свойствами, образуют соединения различных, иногда глубоко различных типов с комплексом характеристик, недостижимых аналогичными по составу производными элементов других групп периодической системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983.
2. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. I—III.
4. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1965. Т. I—III.
5. Сайто К. Химия и периодическая таблица. М., 1982.

Глава I.2

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Главную подгруппу II группы периодической системы возглавляют «типические» элементы бериллий ($_4$Be) и магний ($_{12}$Mg). Их тяжелые аналоги — кальций ($_{20}$Ca), стронций ($_{38}$Sr) и барий ($_{56}$Ba) — объединены под названием «щелочноземельные элементы» (ЩЗЭ). Самый тяжелый элемент подгруппы, радий ($_{88}$Ra), не имеет стабильных изотопов, поэтому его относят к числу радиоактивных элементов, химия которых обсуждается в особом разделе курса неорганической химии [1, с. 370].

Наименование «щелочноземельные элементы» связано с принятым еще во времена алхимиков обычаем называть все плохо растворимые в воде соединения «землями»: окись магния MgO — горькозем; окись алюминия Al_2O_3, которую получали из глины, — глинозем; двуокись кремния SiO_2 — кремнезем и т. д. Поскольку «земли» CaO, SrO, BaO

при смачивании водой давали щелочную реакцию, эти окислы стали называть щелочными землями, а элементы — щелочноземельными, сокращенно ЩЗЭ. Часто это название распространяют на всю подгруппу (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).

Бериллий (его оксид) был открыт Вокеленом в 1798 г. Название свое этот элемент получил от немецкого *Brille* — очки; стекла очков в старые времена изготавливались из прозрачных монокристальных образцов берилла (в старорусском языке — смарагд) — минерала, содержащего Be.

Магний как элемент стал известен (Дэви, 1807 г.) после того, как удалось получить магний-металл из «горькой соли» $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, выделенной из воды Эксонского озера (Англия) и употребляемой в качестве слабительного (Дэви после окончания школы 3 года был аптекарем).

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

Основные характеристики элементов главной подгруппы II группы периодической системы (табл. I.2.1) изменяются в ряду Be—Ra закономерно: как и следовало ожидать, величины атомных и ионных радиусов растут, величины потенциалов ионизации уменьшаются, атомная масса увеличивается, «металлические» и кислотно-основные свойства становятся все более явными.

Элементы II главной подгруппы являются четными и в связи с этим (кроме радия) имеют большое число стабильных изотопов (так, у бария их семь). Исключением является элемент-одиночка бериллий. Он имеет только один стабильный изотоп ($^{9}_{4}Be$), и тип его ядра по массе несвойствен четным элементам — $4n+1$. Это свойство бериллия — аномалия, характерная для самых легких элементов. В соответствии с основной геохимической закономерностью максимально распространенным у бериллия должен был бы быть стабильный изотоп $^{8}_{4}Be$ с типом ядра по массе $4n$. Однако этот изотоп хотя и был синтезирован, оказался радиоактивным и крайне неустойчивым: период полураспада его менее секунды. Другие «соседние» изотопы также нестабильны:

Изотоп	$^{7}_{4}Be$	$^{10}_{4}Be$	$^{8}_{4}Be$
$T_{1/2}$	53 сут	$2{,}9 \cdot 10^{6}$ лет	0,65 с
Тип излучения	K, γ	$\bar{\beta}$	α

В то же время для магния, кальция и стронция (см. табл. I.2.1) наиболее распространенные изотопы имеют тип ядра по массе $4n$, как и «положено» четным элементам. По-видимому, причиной аномального изотопного состава бериллия является малая величина дефекта массы, понижающая стабильность четно-четных [2, с. 359, 389] легких ядер.

Ядерные свойства $^{9}_{4}Be$ очень важны и интересны: сечение захвата нейтронов мало (0,01 барн), т. е. фактически бериллий не поглощает нейтронов. Это имеет большое значение для реакторостроения: нейтроны отражаются от бериллиевых стенок «котла» и возвращаются внутрь реактора.

Бериллий сыграл важнейшую роль в истории открытия искусственной радиоактивности. В 30-е годы нашего столетия было установлено, что бомбардировка бериллия α-частицами, например излучаемыми радием, приводит к возникновению новых, «бериллиевых» лучей, которые, как впоследствии оказалось, представляли собой поток нейтронов: ${}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{12}_{6}\mathrm{C}$. Таким образом, бериллий был непосредственным «участником» открытия нейтронов.

При переходе от Sr к Ba тип ядра по массе главного, наиболее распространенного стабильного изотопа меняется (см. табл. I.2.1). Для относительно «легкого» стронция это изотоп ${}^{88}\mathrm{Sr}$ (тип $4n$), а для значительно более тяжелого бария — ${}^{138}\mathrm{Ba}$ (тип $4n+2$). Важно отметить, что изотоп стронция с типом ядра по массе $4n+2$ (${}^{90}\mathrm{Sr}$) является радиоактивным (β^-, $T_{1/2}$=25 лет) и присутствует среди продуктов деления урана. ${}^{90}\mathrm{Sr}$ очень опасен не только потому, что имеет жесткое излучение и продолжительное время жизни, но и потому, что способен изоморфно замещать кальций в живых организмах, например в костной ткани человека и животных. «Инкорпорированный» ${}^{90}\mathrm{Sr}$ по этой причине долго не выводится из пораженного им организма, вызывая сильное лучевое нарушение костного мозга и других тканей.

Изотопы бария сыграли важную роль в открытии деления урана. Так, когда в опытах Ферми изучалось действие нейтронов на соединение урана, было обнаружено, что в результате нейтронного облучения возникает искусственная радиоактивность. Полученные при этом радиоактивные изотопы были по химическим свойствам сходны с радием. Используя прием извлечения очень малых количеств радия из реакционной смеси, разработанный Марией Склодовской-Кюри [1, с. 371], Ферми вводил в систему соединения бария, выделяя которые можно было сконцентрировать радий. И действительно, барий извлекал из раствора «семидесятисекундный» ($T_{1/2}\sim 70$ с) радиоактивный изотоп. Так как соединения Ba(II) и Ra(II) соосаждаются, Ферми решил, что это изотоп радия.

Однако через два года после опытов Ферми немецкие ученые Хан и Штрассман более детально изучили процесс соосаждения бария и предполагаемого радия. Оказалось, что радий соосаждается с добавляемым соединением бария в соотношении 1 : 1. Например, в смешанные кристаллы соли $\mathrm{Ba^{II}}$ и $\mathrm{Ra^{II}}$ из раствора уходило 10% предполагаемого изотопа Ra и 10% Ba (от общего их содержания в системе). В то же время из опытов по выделению радия из уран-радиевой руды было известно, что при совместной кристаллизации соединений Ba(II) и Ra(II) происходит обогащение кристаллов соединениями радия. Так, при одинаковом содержании Ba и Ra в водном растворе их галогенидов в кристаллы уходит 90% соли Ra и только 70% соли Ba.

Значит, радиоактивный изотоп, полученный Ферми, не был изотопом радия, а представлял собой радиоактивный барий. Хан и Штрассман побоялись сделать столь смелый вывод: ведь это означало бы, что при облучении нейтронами ядра урана раскалываются практически пополам с образованием радиоизотопа Ba, т. е. ядра урана подвергаются делению. Однако этот вывод назрел, и через несколько месяцев другие исследователи, в частности Лиза Мейтнер в Германии, сообщили о спонтанном делении ядер урана [1, с. 361].

В соответствии с геохимическим правилом Менделеева легкие элементы подгруппы — Mg и Ca — распространены больше, чем тяжелые — Sr и Ba (см. табл. I.2.1). Бериллий и здесь составляет исключение, объяснение которому дано при обсуждении изотопного состава

Еще бóльшая разница в свойствах наблюдается между актинием и следующими за ним элементами ($_{90}$Th, $_{91}$Pa, $_{92}$U, $_{93}$Np, ...) — актинидами. Например, уран, в отличие от актиния, который в соединениях обычно трехвалентен, имеет устойчивые «шестивалентные» соединения (степень окисления +6), а для $_{93}$Np и $_{94}$Pu найдены «семивалентные» соединения. Поэтому правильнее называть их актин*идами*, т. е. следующими за актинием, а не актин*оидами* (подобными актинию).

Используя термины *«лантаниды»*, *«актиниды»*, следует помнить, что *лантан и актиний не принадлежат к их числу.*

Название «редкоземельные элементы» также требует разъяснения. Прежде чем были получены простые вещества — РЗЭ-металлы, выделили их окислы — порошкообразные тугоплавкие вещества, плохо растворимые в воде. В XVIII—XIX вв. вещества с такими свойствами называли землями (глинозем Al_2O_3, горькозем MgO и т. д.). Так как «земли» — окислы РЗЭ — встречались в минералах довольно редко, их назвали редкими землями. Таким образом, редкие земли — это окислы РЗЭ, а не сами элементы или простые вещества — металлы. Производные от окислов РЗЭ простые вещества, проявляющие металлические свойства, следует соответственно называть редкоземельными металлами (РЗМ).

Сейчас установлено, что РЗЭ не так уж редки (табл. I.3.1). Даже самые малораспространенные из РЗЭ — лютеций, европий, тулий, гольмий — имеют кларк (мас.% в земной коре) выше, чем у ртути ($\sim 8 \cdot 10^{-5}$). Менее редкие РЗЭ, такие как лантан, церий, иттрий, по распространенности сравнимы со свинцом и медью, их кларк больше, чем $\sim 10^{-3}$% [7, 8].

Таким образом, название «редкоземельный элемент» в известной степени устарело, однако им продолжают пользоваться, понимая под РЗЭ большую группу элементов, включающих 17 элементов подгруппы скандия: скандий, иттрий, лантан и лантаниды.

Для рассмотрения химии РЗЭ имеет значение их классификация на элементы *цериевой и иттриевой подгрупп.* К первой относятся La и легкие лантаниды от Ce до Gd. К иттриевой подгруппе — сам иттрий, а также его легкий аналог скандий и все тяжелые лантаниды (от Gd до Lu включительно). Основой для такой классификации является поведение элементов цериевой и иттриевой подгрупп при разделении смесей РЗЭ. Элементы с относительно большой величиной ионного радиуса (цериевая подгруппа) вместе с церием — самым распространенным из РЗЭ — образуют при фракционировании легкую фракцию. Элементы с малыми размерами ионного радиуса тяготеют к иттрию, который имеет относительно высокую распространенность среди элементов этой подгруппы.

Подразделение на цериевую и иттриевую подгруппы относительно, поскольку в технологической практике делящий сумму РЗЭ на подгруппы редкоземельный элемент не всегда гадолиний. В зависимости от способа фракционирования смесей РЗЭ «граничный» элемент может быть тем или иным. Однако исторически сложившаяся классификация на две подгруппы, несмотря на ее неабсолютность, облегчает рассмотрение химии РЗЭ и по-прежнему широко используется.

Открытие РЗЭ

История открытия РЗЭ очень продолжительна, сложна и связана с большим числом ошибок, ложных обнаружений [5, 6]. В самом конце XVIII в. шведский химик Гадолин в одном из минералов, найденных в Скандинавии около городка Иттерби и присланных ему

элементов II главной подгруппы. Стронций (19-е место) несколько менее распространен, чем барий (17-е место). Это объясняют тем, что барий накопился на Земле в результате деления ядер урана, тория и других радиоактивных элементов. Таким образом, предполагается двоякое происхождение бария: *первичное* при синтезе атомных ядер Земли и *вторичное* при распаде тяжелых ядер.

Все элементы II главной подгруппы литофильны. Это, несомненно, связано с их сродством к кислороду: имея «благородногазовую» электронную подкладку, не склонную деформироваться, двухзарядные катионы этих элементов образуют очень прочную кристаллическую структуру с анионами кислорода(II), а также сложными кислородсодержащими анионами (силикат-, алюмосиликат-, сульфат-анионами и др.).

Основные минералы элементов главной подгруппы II группы периодической системы перечислены в табл. I.2.1. Берилл — алюмосиликат *бериллия* $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (или, что то же, $Be_3[Al_2Si_6O_{18}]$) имеет окраску, зависящую от малых примесей. Монокристальные образцы берилла, содержащие хром, ценятся как драгоценные камни — изумруды; другая драгоценная разновидность берилла — аквамарин — это модификация, содержащая примесь Fe(III) (цвета «морской волны»). Основное количество минерала берилла, перерабатываемого промышленностью, не окрашено, и монокристаллические образцы бесцветного берилла не являются минералогической редкостью. Кроме алюмосиликатов встречаются минералы бериллия на основе силикатов или алюминатов. (Например, хризоберилл $Be(AlO_2)_2$).

Магний в наружных слоях литосферы чаще всего встречается в виде осадочных пород — карбоната или доломита (смешанного кальциево-магниевого карбоната). Большое количество магния в форме сульфата и бикарбоната присутствует в природных водах. Изверженные породы также содержат магний; в частности, оливин (основная составляющая мантии Земли) представляет собой ортосиликат Fe(II) и Mg(II) (с. 239).

Кальций в земной коре присутствует в форме как изверженных (первичные минералы), так и осадочных пород (вторичные минералы). Большая часть кальция находится в виде силикатов и алюмосиликатов (горные породы — граниты, гнейсы и др.). Осадочные горные породы — мел и известняк — состоят в основном из минерала кальцита, а мрамор, встречающийся, впрочем, довольно редко, представляет собой окристаллизованную под действием высокого давления форму смеси кальцита и доломита.

К числу вторичных минералов относятся также ангидрит $CaSO_4$ и гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Для промышленной переработки большую ценность имеет флюорит CaF_2 (исходное сырье для получения фтора, материал для изготовления химической аппаратуры и т. д.). Очевидна также важность добычи и переработки кальцийсодержащего минерала апатита — в общем виде его состав передает формула $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$. Так же, как магний, кальций присутствует в природных водах (сульфат, бикарбонат), придавая воде жесткость.

Барий и *стронций* встречаются в виде сульфатов и карбонатов, часто изоморфно замещая кальций в его соединениях. Например, стронция много в апатите, и поэтому соли стронция являются побочным продуктом переработки апатита.

Валентное состояние элементов главной подгруппы II группы определяется относительной легкостью отщепления их нейтральными атомами двух электронов с ns^2-электронной оболочки (см. табл. I.2.1). В связи с этим кроме металлического состояния для элементов под-

группы Be—Ra характерно образование двухзарядных катионов, имеющих относительно малые размеры и большую, особенно у легких элементов подгруппы, плотность положительного заряда. Уникальные характеристики имеет ион Be^{2+}, отношение заряда к радиусу у него в пять раз больше, чем у Mg^{2+}. С этим связаны очень высокое поляризующее действие иона Be^{2+}, его склонность к образованию ковалентных связей и, как полагают, его высокая токсичность (с. 603). Сверху вниз по подгруппе плотность положительного заряда и поляризующее действие двухзарядных катионов падает. В связи с этим растут ионный характер и основные свойства большинства соединений этих элементов, которые по праву называют типичными элементами-металлами.

При потере валентных электронов у атомов ЩЗЭ обнажается «жесткая» электронная оболочка типа инертных газов, что обусловливает «бесцветность» подавляющего большинства соединений элементов главной подгруппы II группы. Однако при возбуждении атомов и ионов физическими методами, например при нагревании до высоких температур, происходит «перескок» электронов на высокие энергетические уровни и затем их «высвечивание», т. е. возвращение на основной уровень с излучением энергии. Например, соединения, содержащие Ca^{2+}, при прокаливании дают розовато-оранжевое свечение, Sr^{2+} — красно-малиновое, Ba^{2+} — зеленое.

2. МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Простые вещества, отвечающие всем элементам, входящим в главную подгруппу II группы периодической системы, представляют собой металлы. Как видно из табл. I.2.2, они относительно легкоплав-

Таблица I.2.2

Некоторые характеристики Be, Mg и ЩЗЭ в металлическом состоянии

Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Стандартный электродный потенциал, В	—1,76	—2,37	—2,87	—2,89	—2,90	—2,92
Т. пл., °С	1283	650	850	770	710	960
Т. кип., °С	2470	1103	1490	1357	1634	1536
Удельная масса, г/см³	1,86	1,74	1,54	2,6	3,5	5,0
Тип кристаллической структуры	гексагональная	гексагональная	гранецентрированная, кубическая	гранецентрированная, кубическая	объемноцентрированная	

ки, но существенно превышают соответствующие значения т. пл. для ЩМ (с. 13). Самым тугоплавким является *бериллий*, затем вниз по группе т. пл. падает, но не монотонно; по-видимому, большое влияние оказывает изменение типа кристаллической структуры по ряду Be—Ra.

Удельная масса металлов в общем растет от Be к Ra, однако все они относятся к числу легких. Вследствие этого металлы Be—Ba и содержащие их сплавы чрезвычайно ценны для машиностроения и особенно для изготовления деталей летательных аппаратов. Самые легкие (что очень ценно) из металлов этой группы магний и кальций, однако Mg имеет и самую низкую т. пл. (650 °С). Это ограничивает воз-

можности его применения, а металлический Ca неустойчив на воздухе. Значительно более тугоплавким и химически инертным является бериллий, но в отличие от магния и кальция это металл редкий и поэтому дорогой.

Поэтому были приложены большие усилия для получения сплава Be/Mg, который (предположительно) был бы дешевым и легким, как магний, но обладал бы тугоплавкостью, как у бериллия. К сожалению, Be и Mg не сплавляются. Существует эмпирическое правило: металлы хорошо растворяются друг в друге, если разница в размерах их атомов не превышает 10—15%, у Be с Mg эта разница (см. табл. I.2.1) существенно больше. Поэтому можно лишь механически диспергировать бериллий (в виде капель) в магнии. Но это не решает проблемы. Впрочем, со многими другими металлами Be сплавляется, в частности с Fe, Ni, Cu, Al, и эти сплавы обладают ценнейшими качествами. Один из первых сплавов на основе бериллия, получивший практическое применение, — бериллиевая бронза. Это сплав с 1—3% меди, он внешне похож на настоящую бронзу (сплав Cu/Sn), обладает замечательной упругостью, и из него можно изготовить практически «вечные» пружины (к сожалению, очень дорогие и из-за дефицита бериллия используемые только в исключительных случаях).

Если бы не дефицитность и дороговизна бериллия, он мог бы применяться, кроме того, в качестве великолепного «раскислителя» различных металлов, сталей, сплавов. Этому способствуют сильные восстановительные свойства и тугоплавкость металла (т. пл.=1283 °C), легкая возгоняемость ($t \approx 1000$ °C) окисла BeO, образующегося при раскислении. Теплота образования BeO составляет 135 ккал/моль, что мало отличается от такой же высокой величины для Na и Ba, но они «слишком» химически активны для применения в качестве раскислителей (теплота образования Na_2O=146 ккал/моль, BaO=140 ккал/моль). Таким образом, главное препятствие для такого использования бериллия — его высокая стоимость. Другая причина — токсичность самого Be и его гетероатомных соединений. Особенно опасны пары окисла бериллия. Вдыхание их вызывает боль в легких, в сердце, а затем, при больших дозах, наступает «бериллоз» — общее отравление организма, часто кончающееся летальным исходом. Так что работать с бериллием и его соединениями можно, только принимая необходимые меры предосторожности. Впрочем, Вокелен, открывший бериллий, без заметного вреда для своего здоровья пробовал его соединения на вкус и установил, что они сладкие. В связи с этим им было предложено для элемента Be название «глициний», т. е. «сладкий». Но закрепилось другое название — бериллий.

Плотность *металлического* Mg (1,74 г/см^3) несколько больше, чем у Ca и большинства щелочных металлов (у Li плотность 0,53 г/см^3). Однако магний обладает значительной химической инертностью, в отличие от ЩМ и «настоящих» ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) объясняющейся образованием на поверхности металла плотного слоя окисла, препятствующего дальнейшему окислению. Именно это делает Mg, а также Be ценнейшими материалами.

Величины стандартного электродного потенциала (реакция $M^{2+} + 2e = M^0$) для всех металлов группы Be—Ra имеют отрицательный знак, т. е. названные металлы в обычных условиях термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в ионное M^{2+}-состояние. Все они в ряду напряжений стоят намного левее водорода. Только плотное оксидное покрытие уберегает металлические Be и Mg от быстрой коррозии.

Величины $E^0_{M^{2+}/M^0}$ для ЩЗМ (табл. I.2.2.) и ЩМ (с. 10) близки. Химическая активность собственно ЩЗМ очень велика и растет от Ca к Ba. Хранят ЩЗМ под керосином или в запаянных сосудах (Ca — в металлических банках).

Металлические Ca, Sr, Ba реагируют с молекулярным кислородом и галогенами при обычной температуре. Для реакции с N_2, H_2, C, Si необходимо нагревание, но взаимодействие сопровождается экзоэффектом. С большинством металлов ЩЗМ дают сплавы, в состав которых входят интерметаллиды.

Даже на холоду ЩЗМ реагируют с парами H_2O. В жидкой воде ЩЗМ быстро растворяются, поскольку продукты их взаимодействия с H_2O — гидроокиси — обладают свойствами щелочей, т. е. растворимых оснований.

Взаимодействие ЩЗМ с водой легко продемонстрировать. Опустим в кристаллизатор с водой перевернутый стеклянный цилиндр, также заполненный водой, и подведем под него щипцами кусочек металлического Ca, завернутый для удобства эксперимента в марлю. Реакция $Ca+2H_2O=Ca(OH)_2+H_2\uparrow$ начинается не сразу, так как металлический Ca покрыт пленкой оксида (хотя и не такой плотной, как у Be и Mg). Через некоторое время покрывающая поверхность кальция окись CaO превращается в гидроокись $Ca(OH)_2$ и растворяется, освобождая поверхность Ca для реакции с водой. Вскоре начинается бурное выделение водорода. Наполненный водородом цилиндр осторожно, не перевертывая, поднесем к пламени газовой горелки — водород воспламеняется и спокойно сгорает.

Высокая химическая активность металлических Be—Ba, так же как в случае ЩЭ, делает невозможным получение металлов из водных растворов.

Для получения *металлического бериллия* сейчас в основном используют реакцию

$$BeF_2+Mg=MgF_2+Be \quad \text{(порошок)}.$$

Так как Be и Mg сплава не образуют, присутствие в реакционной смеси избытка Mg вреда не представляет. Когда в 20-е годы в Советском Союзе только организовывалось производство бериллия (активным участником его был академик В. И. Спицын), металлического магния в стране не было, поэтому приходилось Be получать электролизом фтороберриллата бария: $BaF_2 \cdot BeF_2 \rightarrow Ba[BeF_4]$. Металлический бериллий выделялся на аноде при меньшем напряжении, чем это требовалось для «разрядки» катионов Ba^{2+} на катоде. Производство это было небезопасным, поскольку электролиз вели при высокой температуре, необходимой для расплавления $BaF_2 \cdot BeF_2$ и продуктов электролиза. Чтобы Be концентрировался на аноде, последний изнутри охлаждали водой. В агрессивной среде материал анода корродировал, вода из анода врывалась в горячую ванну для электролиза, иногда происходили взрывы. Но все же трудности были преодолены, и первый советский бериллий был получен.

В настоящее время промышленность выпускает очень чистый кристаллический бериллий, обладающий ковкостью и пригодный для изготовления различных сложных деталей новой техники. Но, как уже указывалось, основная масса производимого бериллия используется в атомной промышленности для отражения нейтронов стенками ядерных реакторов.

Металлический магний получают электролизом расплава безводного $MgCl_2$ (в смеси с KCl, чтобы понизить температуру плавления

электролита). Полученный Mg несколько раз переплавляют в инертной атмосфере, чтобы освободить его от примесей окислов, галогенидов, нитрида и других, образовавшихся вследствие очень высокой химической активности металлического Mg.

Активность металлического магния доказывает, в частности, его легкая загораемость. Так, если ленту магния (щипцами) поднести к пламени газовой горелки, то она мгновенно воспламеняется и горит ослепительным белым пламенем: $Mg+1/2O_2=MgO$. Свойство Mg легко загораться используют в неорганическом синтезе, например при получении металлов металлотермическим способом. В качестве «запала» применяют смесь порошка Mg и перекиси бария BaO_2; в запал вставляют ленту Mg. Загораясь, магний сообщает «зажигательной» смеси высокую температуру, и реакция металлотермии начинается.

Практическое применение магния очень разнообразно, однако в основном Mg и сплавы на его основе используют при изготовлении деталей летательных аппаратов. Одна из важнейших задач металлургии магния — повысить его жаростойкость, не снижая «легкости». Этим условиям удовлетворяют некоторые сплавы Mg с РЗМ (с. 75), особенно с самыми легкими: скандием и иттрием.

Щелочноземельные металлы получают, так же как и Mg, электролизом расплава безводных галогенидов (Ca, Sr) или окислов (Ba). Используют ЩЗМ для изготовления сплавов с другими металлами, в неорганическом синтезе как исходные вещества для получения сложных соединений. В последнее время металлический барий стали применять вместо цинка для изготовления электрохимических элементов в батареях.

3. СЛОЖНЫЕ (ГЕТЕРОАТОМНЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Кислородные соединения. Окислы Be—Ba имеют состав $M^{II}O$, и только у бария, катион которого Ba^{2+} характеризуется наибольшими размерами и поэтому самым малым поляризующим действием, вполне стабильна перекись BaO_2. Перекись бария — обычный химический реактив, используемый как источник кислорода в окислительных реакциях (компонент запала в реакциях алюмотермии), для получения в лаборатории перекиси водорода ($BaO_2+H_2SO_4\rightarrow H_2O_2+BaSO_4\downarrow$) и т. д. Напомним, что у щелочных элементов (с. 18) перекисные соединения также наиболее стабильны в случае элементов, самых тяжелых в подгруппе, — рубидия и цезия.

Окислы $M^{II}O$ могут быть получены сжиганием металла в кислороде (например, $Mg+1/2O_2=MgO$) или термолизом солей и гидроокисей:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O,$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2,$$

$$2Ba(NO_3)_2 \rightarrow 2BaO + 4NO_2 + O_2.$$

Некоторые свойства $M^{II}O$ представлены в табл. I.2.3.

Как видно из табл. I.2.3, все окислы от BeO до BaO тугоплавки, что говорит о преимущественно ионном типе связи катион (M^{2+}) — анион (O^{2-}) в этих соединениях. Закономерное понижение т. пл. от MgO к BaO можно объяснить ослаблением кулоновского взаимодей-

Таблица 1.2.3

Характеристика окислов элементов главной подгруппы II группы

Окисел	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Т. пл., °С	2470	2850	2614	2420	1920
Энергия кристаллической структуры, ккал/моль	1097	942	853	806	766
Плотность, г/см³	3,0	3,6	3,4	4,7	5,7
Твердость (алмаз=10)	9,0	6,5	4,5	3,5	3,0
Теплота образования, ккал/моль	143	144	152	141	133
Теплота гидратации, ккал/моль	5,4	8,9	15,8	20,0	24,5

ствия $M^{2+}—O^{2-}$ в этом ряду вследствие роста размера катиона. Несколько меньшая величина т. пл. у BeO, чем у MgO, вероятно, связана с большей ковалентной составляющей связи Be—O из-за сильного поляризующего действия Be^{2+} и усиления по этой причине до некоторой степени «молекулярного» характера кристаллической структуры BeO.

Величины энергии кристаллической структуры в основном хорошо коррелируют с величинами т. пл. окислов. Хотя плотность $M^{II}O$ в ряду Be—Ba увеличивается, твердость их падает, причем у BeO она равна 9 (по десятибалльной шкале), т. е. близка к твердости алмаза. Все окислы имеют высокую и примерно одинаковую теплоту образования. Именно высокое значение теплоты образования окислов, а также их тугоплавкость делают металлы главной подгруппы II группы ценными «раскислителями» в металлургических процессах.

Большой практический и теоретический интерес представляет процесс гидратации окислов ряда Be—Ba. Как следует из табл. I.2.3, теплота гидратации окислов в ряду Be—Ba закономерно растет, для BaO эта величина почти в 5 раз больше, чем для BeO. Можно объяснить это тем, что взаимодействие окислов MO с водой, например $CaO+H_2O=Ca(OH)_2$, включает стадию разрушения кристаллической структуры окисла. Затрата энергии на этой стадии максимальна в случае легких аналогов, хотя и выигрыш энергии благодаря образованию более прочных гидроокисей должен быть самым большим опять в случае легких элементов группы. Однако суммарный эффект, как мы видим, определяется все же прочностью кристаллической структуры MO.

Гидроокиси $M(OH)_2$ закономерно меняют свои свойства в ряду $Be(OH)_2—Ba(OH)_2$. Согласно приведенным в табл. I.2.4 данным, переход от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$ отвечает превращению слабых, плохо растворимых оснований в сильные, относительно хорошо растворимые.

Надо иметь в виду, что в таблице даны константы диссоциации, отвечающие отщеплению второго гидроксила: $M(OH)^+ \rightleftharpoons M^{2+}+OH^-$, который удерживается двухзарядным катионом M^{2+}, конечно, прочнее, чем первый теряемый гидроокисью $M(OH)_2$ при ее диссоциации ион гидроксила.

Из табл. I.2.4 видно, что из пяти гидроокисей ряда $Be(OH)_2—Ba(OH)_2$ три принадлежат к числу очень сильных оснований:

Таблица 1.2.4

Свойства гидроокисей Be—Ba

Гидроокись	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
Вторая константа диссоциации $K''_{дис}=\frac{[M^{2+}][OH^-]}{[M(OH)^+]}$	$3\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-2}$	$1{,}5\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-1}$
Растворимость $M(OH)_2$ при 20°С, моль/л	$4\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-1}$

$Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, а $Mg(OH)_2$ — к основаниям средней силы. Растворимость гидроокисей не слишком велика даже в случае «настоящих» ЩЗЭ. Поэтому используемые в практике растворы щелочей $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ для достижения максимальной при данной температуре концентрации готовят, не «по навеске», а насыщая раствор твердыми $M(OH)_2$. Часто в неорганический синтез вводят суспензии гидроокисей ЩЗЭ. Суспензию $Ca(OH)_2$ в воде называют «известковым молоком», суспензию $Ba(OH)_2$ — «баритовой водой». Взаимодействуя с водой в пересыщенных растворах, гидроокиси ЩЗЭ кристаллизуются, образуя гидраты:

$$Ca(OH)_2\cdot4H_2O,\ Sr(OH)_2\cdot8H_2O,\ Ba(OH)_2\cdot8H_2O.$$

Только гидроокись бериллия можно причислить к слабым, более того, к амфотерным основаниям. Действительно, соли бериллия, в отличие от солей ЩЗЭ, сильно гидролизуются. Если сделать пробу на лакмус раствора соли бериллия(II), образованной сильной кислотой, например $BeSO_4$, то лакмус краснеет, т. е. среда является кислой. Значит, маленький по размерам ион Be^{2+}, гидратируясь, сильно поляризует окружающую его воду и превращает ее в довольно сильную кислоту ($pK\approx2$): $[Be(OH_2)_n]^{2+}\rightarrow[Be(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{2-x}+xH^+$.

При действии щелочи на раствор соли бериллия выпадает белый (обычного гидроокисного типа) гелеобразный осадок $Be(OH)_2$, несомненно содержащий большое количество гидратирующей его воды: $Be^{2+}+2OH^-=Be(OH)_2\downarrow$.

Под действием минеральных кислот, например HCl или H_2SO_4, происходит быстрое растворение гидроокиси: $Be(OH)_2+H_2SO_4=BeSO_4+2H_2O$. Добавление избытка щелочи также растворяет гидроокись бериллия, но процесс этот протекает не так быстро, как растворение $Be(OH)_2$ в кислотах, что объясняется иной природой происходящего при этом явления. Причиной амфотерности гидроокиси бериллия, как и гидроокисей других многозарядных катионов, обладающих большим поляризующим действием (Al^{3+}, Cr^{3+} и т. д.), согласно современным данным [1, с. 452], является комплексообразование: $Be(OH)_2+2NaOH\rightleftarrows Na_2[Be(OH)_4]$.

Предполагавшаяся ранее нейтрализация щелочью гипотетической кислоты H_2BeO_2 (или, что то же, $Be(OH_2)$) крайне мало вероятна. Возникающее под действием избытка щелочи комплексное соединение бериллат ЩЭ $M^I_2[Be(OH)_4]$ хорошо растворим, так как, в отличие от полимерного $Be(OH)_2$ (оловые связи, см. [1]), обладает островным строением.

Важным свойством растворов бериллатов, а также обычных солей бериллия типа $BeSO_4$ является их способность выделять осадок гидроокиси $Be(OH)_2$ при кипячении растворов. Это происходит не только в результате усиления гидролиза солей в водных растворах при их кипячении, но и за счет смещения равновесия в сторону образования полимерного $[Be(OH)_2]_n$, быстро «стареющего» при повышенной температуре. Быстрое «старение» гидроокиси бериллия является следствием чрезвычайно сильного поляризующего действия иона Be^{2+}, имеющего уникально высокую плотность положительного заряда в маленьком объеме (см. табл. I.2.1). Именно это, по всей вероятности, обусловливает такую особенность солей бериллия, как способность выделять осадок $[Be(OH)_2]_n$ при нагревании их кислых и щелочных растворов. Отметим, что это свойство солей бериллия отличается от солей алюминия, которые при нагревании их растворов осадка $[Al(OH)_3]_n$ не выделяют.

Бериллаты электроположительных металлов могут быть получены не только в растворах, под действием избытка щелочи, но и «сухим» путем: $BeO + Na_2CO_3 = Na_2BeO_2 + CO_2$. Такого состава бериллат содержит оксоанион BeO_2^{2-}, и, таким образом, его строение принципиально отличается от строения бериллата в растворе, представляющего собой гидроксокомплекс $[Be(OH)_4]^{2-}$. Тем не менее существование обоих типов бериллатов указывает на амфотерность кислородных соединений бериллия BeO и $Be(OH)_2$, причинами которой в конечном счете являются маленький размер ионов Be^{2+}, их чрезвычайно сильно выраженная способность образовывать комплексные соединения (в данном случае гидроксобериллаты), а также достаточно прочные ковалентные связи (связь Be—O в оксоанионе BeO_2^{2-}).

Окисел и гидроокись магния(II) амфотерности не проявляют. Если подействовать на раствор соли магния щелочью, то выпадает бесцветный, обычного гидроокисного вида сильно гидратированный осадок:

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Действие сильных минеральных кислот приводит к мгновенному растворению гидроокиси магния:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O.$$

Движущей силой этой реакции является процесс нейтрализации: $OH^- + H^+ = H_2O$. Напротив, добавление к осадку $Mg(OH)_2$ избытка щелочи видимых изменений не вызывает — образование растворимого гидроксокомплекса с островной структурой, подобного гидроксобериллату, здесь не происходит.

Разница в поведении гидроокисей Be и Mg объясняется бо́льшими размерами иона Mg^{2+} (0,78 Å), нежели иона Be^{2+} (0,34 Å). Относительно большой ион Mg^{2+} слабо удерживает даже те два иона гидроксила, которые входят в состав $Mg(OH)_2$, поэтому гидроокись магния относится (см. табл. I.2.4) к числу оснований средней силы ($K''_{дис} \approx \approx 10^{-3}$), а соли магния лишь очень слабо подвергаются гидролизу (лакмус не краснеет). Однако, как будет показано ниже, при нагревании кристаллогидратов солей магния имеет место их сильное гидролитическое разложение.

Для оценки «силы» гидроокиси магния как основания представляет интерес рассмотреть взаимодействие растворов солей магния со щелочью в присутствии солей аммония. На первый взгляд кажется странным, что присутствие солей аммония (в достаточно высокой кон-

центрации) подавляет осаждение $Mg(OH)_2$, т. е. в присутствии солей аммония равновесие реакции сдвинуто влево: $Mg^{2+}+2OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2$. Этому «странному» факту легко дать объяснение, если учесть, что гидрат окиси аммония также представляет собой довольно слабое основание [1, с. 109]:

$$K_{равн}^{NH_3 \cdot aq} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} \approx 10^{-5} \ (20\ ^\circ C).$$

Ионы NH_4^+, находясь в одном растворе с ионами Mg^{2+}, связывают ионы OH^- щелочи, добавленной для осаждения $Mg(OH)_2$ (с образованием $NH_3 \cdot aq$), и, таким образом, делают невозможным превышение в растворе величины $ПР_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$. Кроме того, соли, образованные ионом аммония и анионами сильных минеральных кислот (NH_4Cl, NH_4NO_3 и др.), вследствие гидролиза поддерживают в растворе относительно низкий pH (~4), что также противодействует осаждению $Mg(OH)_2$. Добавление солей аммония растворяет $Mg(OH)_2$ и после того, как осадок уже образовался:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightleftarrows 2NH_3 \cdot H_2O + Mg^{2+}.$$

Противодействие солей аммония осаждению гидроокиси магния наглядно доказывает, что гидрат окиси магния — основание более сильное или по крайней мере сопоставимое по силе с гидратом окиси аммония. Следовательно, его можно с полным правом отнести к основаниям средней силы.

Строение смешанооксидных систем так же, как способность солей к гидролизу или растворение гидроокисей в щелочах, служит критерием амфотерности оксидов и гидроокисей [1, с. 442, 452]. Магний в смешанных оксидах, как правило, занимает позиции в катионной подрешетке, т. е. не проявляет функций анионообразователя, характерных для неметаллов.

Еще более сильно выражены основные свойства у *оксидов и гидроокисей ЩЗЭ*, тяжелых аналогов Be и Mg. Их соли, образованные сильными кислотами, практически не гидролизуются, гидраты окисей нацело диссоциируют, даже в не очень разбавленных растворах, проявляя свойства щелочей; признаки образования гидроксокомплексов в щелочных растворах или проявление кислотных свойств в смешанооксидных системах также отсутствуют.

Таким образом, кислотно-основные свойства двухзарядных катионов элементов главной подгруппы II группы превосходно иллюстрируют один из важнейших менделеевских принципов построения периодической системы — закономерное монотонное нарастание основных свойств при переходе от легких элементов к тяжелым: от амфотерных, сильно гидролизующихся соединений бериллия к слабоосновным соединениям магния (практически не гидролизующимся и не проявляющим амфотерности) и далее к сильноосновным соединениям Ca, Sr, Ba.

Соли Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Все элементы обсуждаемой подгруппы образуют положительные двухзарядные ионы, способные выполнять катионную функцию как в растворах солей, так и в твердых соединениях — безводных солях и соответствующих кристаллогидратах (или сольватах). Как было показано, минимальное проявление основных свойств обнаруживает Be, максимальное — Ba (и Ra). Поэтому гидролиз сильно выражен у солей Be(II), слабо — у солей Mg(II) и практически не проявляется у солей ЩЗЭ(II), катионы которых обладают слабым поляризующим действием. Закономерное изменение

кислотно-основных свойств элементов во II главной подгруппе в полной мере определяет свойства солей в водных растворах и их кристаллогидратов (в том числе при нагревании).

Для характеристики свойств солей имеют также важное значение закономерности в изменении их термической устойчивости и растворимости. Рассмотрим конкретные примеры солей элементов главной подгруппы II группы периодической системы.

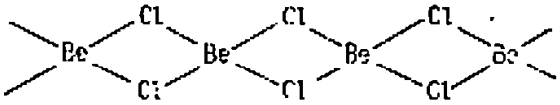
Галогениды. Безводный хлорид бериллия $BeCl_2$ обладает свойствами, характерными скорее для галогенангидридов, чем для обычных солей. Это объясняется в значительной мере ковалентной природой связи Be Cl, причем эти «ковалентные отклонения» от ионного типа связи, естественно, связаны с очень сильным поляризующим действием маленького иона Be^{2+}. В отличие от обычных солей с преобладающе ионной связью катион—анион, имеющих высокую т. пл., $BeCl_2$ плавится уже при 400 °С (повышенное давление), а в обычных условиях возгоняется при 300 °С, что характерно для молекулярных соединений.

Способность возгоняться используют при синтезе $BeCl_2$, например, из окисла BeO как исходного вещества:

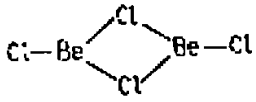
$$BeO + C + Cl_2 \rightarrow BeCl_2\uparrow + CO.$$

Роль углерода в этой реакции очень важна: он связывает кислород в прочный окисел CO, что смещает равновесие реакции хлорирования в нужную для получения $BeCl_2$ сторону.

Твердый безводный $BeCl_2$ представляет собой мостиковое соединение: характерное для Be(II) КЧ 4 достигается благодаря биденгатности атомов хлора:



В парáх (ниже 750 °С) $BeCl_2$ димерен, причем Be(II) имеет КЧ=3:



Хлорид бериллия в водных растворах получают обычными способами, например: $Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O$. Упаривание такого раствора приводит к выделению кристаллогидрата $BeCl_2 \cdot 4H_2O$. Это внутрисферный гидрат, строение которого передает формула $[Be(OH_2)_4]Cl_2$. Непосредственный контакт Be(II) с H_2O является причиной сильного гидролиза как водных растворов хлорида бериллия, так и его кристаллогидрата при нагревании. В последнем случае сильно поляризующий ион Be^{2+} превращает гидратную воду в ион OH^-, высвободившийся протон образует с ионом Cl^- хлороводород и покидает сферу реакции, смещая вправо равновесие «пирогидролиза»:

$$BeCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{130\,^\circ C} Be(OH)Cl + HCl\uparrow + 3H_2O.$$

При дальнейшем нагревании идет процесс оксоляции:

$$Be(OH)Cl \xrightarrow{140\,^\circ C} BeO + HCl.$$

Таким образом, простым нагреванием $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ нельзя получить безводный $BeCl_2$: гидролиз превращает $BeCl_2$ в BeO. То же, вообще говоря, относится и к процессу обезвоживания $BeF_2 \cdot xH_2O$: при

нагревании протекает гидролиз с последовательным образованием гидроксофторида, оксофторида и окисла бериллия. Однако эту трудность научились обходить и все же получать нужный для технологии безводный BeF_2, исходя из гидрата, существующего в водных растворах. Для этого гидрат $BeF_2 \cdot xH_2O$ в водном растворе обрабатывают фторидом аммония:

$$BeF_2 + 2NH_4F = (NH_4)_2[BeF_4].$$

Образовавшийся плохо растворимый фторидный комплекс — фтороберриллат аммония — безводен. Характерное для Be(II) КЧ=4 достигается за счет ионов F^-, заполняющих всю координационную сферу Be(II) и «выжимающих» из нее воду. Термолизом тетрафтороберриллата аммония получают *безводный фторид бериллия*:

$$(NH_4)_2[BeF_4] \xrightarrow{t,\,^\circ C} 2NH_4F + BeF_2,$$

который, как упоминалось выше, служит исходным веществом для магнийгермического и электролитического получения металлического бериллия.

Безводные галогениды других элементов главной подгруппы II группы, например хлорид магния, можно получать прямым хлорированием металлического Mg или из окисла MgO в присутствии углерода, подобно синтезу безводного хлорида бериллия. Однако это слишком дорогие способы: поскольку безводный $MgCl_2$ в большом количестве потребляется промышленностью именно как исходный продукт для производства металла, получать $MgCl_2$ из металлического Mg бессмысленно. Поэтому важно уметь приготовить безводный $MgCl_2$, например, из карбоната магния, встречающегося в природе. Для этой цели на первой стадии обработки карбоната соляной кислотой: $MgCO_3 + 2HCl = CO_2 + H_2O + MgCl_2$ с последующим упариванием раствора получают кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Теперь нужно его обезводить. К сожалению, $Mg(OH)_2$ — не настолько сильное основание, чтобы гидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ при нагревании не гидролизовался: одновременно с отщеплением воды происходит также потеря HCl. Стадии этого процесса различны в зависимости от условий нагревания (например, скорости повышения t°), но принцип происходящего ясен из следующей схемы:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{120^\circ C} MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O, \quad (1)$$

$$MgCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{150^\circ C} MgCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O, \quad (2)$$

$$MgCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{240^\circ C} MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O, \quad (3)$$

$$MgCl_2 \cdot H_2O \xrightarrow{\geq 300^\circ C} Mg(OH)Cl + HCl, \quad (4)$$

$$2Mg(OH)Cl \xrightarrow{\geq 400^\circ C} Mg_2OCl_2 + H_2O. \quad (5)$$

Из приведенной схемы видно, что вначале (стадии 1—3) ступенчато, но без гидролиза, отщепляется часть гидратной воды. Образовавшийся моногидрат на 4-й стадии вследствие гидролиза превращается в основной хлорид, который при дальнейшем нагревании (стадия 5) подвергается оксоляции [1, с. 452] с потерей еще одного моля H_2O, приходящегося на два моля исходного хлорида магния. Образовавшийся оксихлорид Mg_2OCl_2 носит название «магнезиальный цемент». Это очень прочный материал, его используют иногда для изготовления жерновов мельниц. Но важно отметить, что, так же как в случае берил-

лия, *безводный хлорид магния нельзя получить простым нагреванием кристаллогидрата* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (хотя гидролиз здесь, в отличие от системы с Be(II), идет не до окисла, а менее глубоко — до оксихлорида).

Существует несколько способов подавления гидролиза (стадия 4), протекающего при нагревании гидратов хлоридов металлов. Наиболее простым из них является добавление к нагреваемому кристаллогидрату, например к $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, вещества, выделяющего HCl при термолизе. Чаще всего с этой целью используют хлорид аммония. Распадаясь при нагревании по схеме $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$, он дает хлороводород, который смещает влево равновесие гидролиза хлорида магния (стадия 4):

$$MgCl_2 \cdot H_2O \underset{HCl}{\overset{t,°C}{\rightleftharpoons}} Mg(OH)Cl + HCl,$$

что способствует отщеплению «последней» молекулы H_2O как целого и получению безводного $MgCl_2$.

Другой способ подавления гидролиза кристаллогидратов галогенидов металлов, в частности магния, состоит в проведении термолиза гидрата галогенида в токе безводного галогеноводорода. Как в предыдущем случае, пары HCl над высушиваемым $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ препятствуют отщеплению молекул HCl (принцип Ле Шателье), и это позволяет получить безводный $MgCl_2$ практически без примеси оксихлорида (или основного хлорида, в зависимости от температуры термолиза). Образовался ли оксихлорид при нагревании кристаллогидрата — легко проверить; для этого продукт нагревания кристаллогидрата $MgCl_2 \times \times 6H_2O$ надо попытаться растворить в воде. Полное растворение вещества говорит о получении $MgCl_2$ без примеси Mg_2OCl_2 (последний является оксополимером и в воде не растворяется).

Галогениды ЩЗЭ, как указывалось, в водных растворах практически не гидролизуются. Кристаллогидраты хлорида кальция (их несколько) при быстром нагревании отщепляют часть ионов хлора в виде HCl. Однако, если дегидратация нагреванием проводится медленно, в равновесных условиях, получается безводный $CaCl_2$.

В неорганическом синтезе часто применяют в качестве осушителя прокаленный $CaCl_2$ (хлоркальциевые трубки и т. д.) и так называемый плавленый хлорид в форме гранул — застывших капель безводного $CaCl_2$. Способность безводного $CaCl_2$ «жадно» поглощать воду связана с относительно сильно выраженной комплексообразующей способностью иона Ca^{2+} (в данном случае лигандом является вода). При этом гидратация Ca^{2+} в его хлориде не ограничивается взаимодействием Ca^{2+}, например, с шестью молями H_2O, необходимыми для насыщения координационной сферы. Поглощение воды безводным $CaCl_2$, как хорошо известно из опыта, приводит к «расплыванию» этой соли — растворению $CaCl_2$ в гидратной воде с образованием его насыщенного (сиропообразного) раствора.

Со специфической способностью $CaCl_2$ поглощать большое количество воды контрастирует безразличие к H_2O хлоридов Sr(II) и Ba(II). Они растворимы в воде, но кристаллизуются из водных растворов в форме безводных солей и, естественно, не гидратируются при хранении на влажном воздухе. Причин различий в поведении по отношению к воде $CaCl_2$, с одной стороны, и $SrCl_2$, $BaCl_2$ — с другой, по крайней мере две. Это меньшая энергия гидратации Sr^{2+} и Ba^{2+} из-за их большего, чем у Ca^{2+}, ионного радиуса и затем лучшее соответствие размеров катионов тяжелых ЩЗЭ и аниона Cl^- образованию бо-

лее прочной кристаллической структуры безводного хлорида, чем кристаллогидрата.

Важность геометрического соответствия размеров малодеформируемых катиона и аниона для формирования прочной кристаллической структуры солей подтверждается различным характером изменения растворимости в ряду безводных хлоридов и фторидов ЩЗЭ. Так, растворимость фторидов [3] увеличивается в ряду $CaF_2 < SrF_2 < BaF_2$. Растворимость же хлоридов в этом ряду уменьшается: $CaCl_2$ (5,4 моль/л 20 °С) $> SrCl_2$ (3,0 моль/л) $> BaCl_2$ (1,7 моль/л). Очевидно, малые размеры иона F^- делают более прочной их плотную упаковку вкупе с маленькими по размеру ионами кальция, тогда как в случае хлоридов такой же эффект кристаллографического соответствия достигается у Ba^{2+}. Повышение растворимости в ряду $Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$, по-видимому, можно объяснить так же: действительно, ион OH^- сходен с ионом F^- по размерам и другим характеристикам, поэтому в исследованиях они часто используются как модели друг друга.

Отметим, что безводность солей тяжелых ЩЗЭ — характерная особенность не только хлоридов (галогенидов). Если Ca(II) образует гидратированные нитрат и сульфат (при кристаллизации из водных растворов), то у Sr(II) и Ba(II) эти соли, выделенные в твердом виде в тех же условиях, безводны.

Несклонность $Sr(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ к гидратации (расплыванию и намоканию) делает эти соли пригодными для целей пиротехники (сигнальные или фестивальные ракеты со $Sr(NO_3)_2$ дают красно-малиновое окрашивание, с $Ba(NO_3)_2$ — зеленое).

Карбонаты. Если соли, образованные двухзарядными катионами элементов главной подгруппы II группы с однозарядными анионами, обычно хорошо или удовлетворительно растворимы, то соли, содержащие двух- и трехзарядные анионы (карбонаты, сульфаты, ортофосфаты), растворяются плохо. Практический интерес представляют карбонаты Be—Ba.

При взаимодействии с содой (Na_2CO_3) растворимые соли бериллия образуют осадок *основного карбоната бериллия*. Он имеет переменный состав: $x\mathrm{Be(OH)_2}\cdot y\mathrm{BeCO_3}$. Соотношение $x : y$ зависит от концентрации, порядка смешения растворов, даже от скорости и времени перемешивания. Однако обычно $x > y$, так как соли бериллия(II) сами по себе сильно гидролизованы, а добавление к ним такого сильного щелочного реагента, как Na_2CO_3 (pH раствора из-за гидролиза всегда больше 10), приводит к резкому усилению гидролитического «расщепления» $BeSO_4$, $BeCl_2$ и других растворимых солей бериллия.

По-иному пойдет процесс, если раствор Na_2CO_3 заменить на раствор $(NH_4)_2CO_3$. Карбонат аммония — тоже щелочной реагент, но концентрация ионов OH^- в его растворе на несколько порядков ниже (соль слабого основания), чем в растворе Na_2CO_3 той же концентрации. Поэтому в растворах $(NH_4)_2CO_3$ конкурентоспособность карбонатных ионов как лигандов значительно выше. Первые порции $(NH_4)_2CO_3$, добавленные к раствору соли Be(II), все же вызывают осаждение основного карбоната, но избыток реагента растворяет осадок, и суммарная реакция может быть выражена уравнением

$$Be^{2+} + 2(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows (NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + 2NH_4^+.$$

Растворение первоначально образующегося основного карбоната $x\mathrm{Be(OH)_2}\cdot y\mathrm{BeCO_3}$ в избытке $(NH_4)_2CO_3$ происходит вследствие комплексообразования. Маленький ион Be^{2+} с большой плотностью положи-

тельного заряда бидентатно координирует два иона CO_3^{2-}; в результате ион Be^{2+} реализует КЧ=4 по кислороду, принадлежащему двум карбонат-ионам.

Растворение основного карбоната бериллия в избытке $(NH_4)_2CO_3$ — реакция, важная для технологии переработки берилла. Таким способом Be(II) отделяют от Al(III), который растворимых карбонатных комплексов не образует и остается при обработке карбонатом аммония в форме гидроокиси. Раствор $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$ отделяют от осадка $Al(OH)_3$ и подвергают нагреванию. При этом карбонат аммония улетучивается вследствие диссоциации $(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2 + H_2O$, и равновесие

$$(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] \xrightleftharpoons{t,°C} Be(OH)_2\downarrow + 2NH_3 + 2CO_2$$

смещается вправо. Выделяющиеся при кипячении NH_3 и CO_2 регенерируют и получившийся $(NH_4)_2CO_3$ вновь используют для комплексообразования.

В отличие от Be(II) Mg(II) устойчивых комплексных карбонатов в растворах средних и малых концентраций не образует: магний намного слабее как комплексообразователь, чем бериллий. При взаимодействии соды с растворами солей Mg(II) идет их гидролиз, однако доля гидроокиси в выпадающем в осадок основном карбонате здесь меньше, чем в случае бериллия (с. 42), так как $Mg(OH)_2$ — значительно более сильное основание, чем $Be(OH)_2$ (с. 37):

$$4MgCl_2 + 5Na_2CO_3 + 2H_2O = 3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2\downarrow + 2NaHCO_3 + 8NaCl.$$

(Основной карбонат данного состава существует в форме тригидрата $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$.)

В данном примере $x=1$, $y=3$, т. е. состав *основного карбоната магния* может быть передан формулой $Mg(CO_3)_{0,75}(OH)_{0,5}$. Однако можно найти такие условия синтеза, в которых основной карбонат будет иметь иное соотношение $x:y$, но всегда для конкретных условий опыта это соотношение, отражающее степень гидролиза, в системе с бериллием будет выше, чем в магниевой системе.

Для Mg(II), в отличие от Be(II), может быть получен не только основной, но и *средний, а также кислый карбонат*. Чтобы получить средний карбонат $MgCO_3$, надо понизить щелочность раствора по сравнению со средой, создаваемой при введении карбонат-иона в форме Na_2CO_3. Для этого «кальцинированную» соду Na_2CO_3 заменяют на «питьевую» соду $NaHCO_3$, благодаря чему pH среды поддерживают не выше 8—9:

$$MgCl_2 + 2NaHCO_3 = MgCO_3\downarrow + 2NaCl + H_2O + CO_2.$$

Если пропустить через раствор с суспензированным в нем $MgCO_3$ ток углекислого газа, произойдет растворение осадка вследствие образования хорошо растворимого гидрокарбоната:

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Mg(HCO_3)_2.$$

То же происходит при обработке током CO_2 основного карбоната:

$$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O + 5CO_2 \rightleftarrows 4Mg(HCO_3)_2.$$

Нагревание раствора бикарбоната магния смещает равновесие в сторону исходного основного карбоната из-за разложения бикарбонат-иона: $2HCO_3^- \xrightarrow{t°,C} H_2O + CO_2\uparrow + CO_3^{2-}$. Так как при этом бикарбонат-ион переходит в карбонат CO_3^{2-}, создается щелочная среда и Mg^{2+}

осаждается в форме основного карбоната. Этот процесс осуществляется при кипячении речной или водопроводной воды в целях уменьшения ее жесткости.

Растворение природных карбонатов магния, например доломита (см. табл. I.2.1), происходит постоянно в результате действия на них кислых, CO_2-содержащих вод. Переход бикарбоната Mg(II) в раствор — основной источник поступления ионов Mg^{2+} в природные воды.

Кальций и другие ЩЗЭ, в отличие от Be и Mg, не образуют основных карбонатов. Для них характерны плохо растворимые средние карбонаты $M^{II}CO_3$, а также кислые, хорошо растворимые карбонаты (бикарбонаты, гидрокарбонаты), $M^{I}(HCO_3)_2$, например:

$$\left.\begin{array}{l} CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl \\ \text{или } Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O, \end{array}\right\} \text{Осаждается средний карбонат}$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = \underbrace{Ca(HCO_3)_2}_{\text{Кислый карбонат переходит в раствор}}$$

Эти хорошо известные реакции играют важную роль при миграции кальция в природе. Растворение минерала кальцита $CaCO_3$ в кислых (CO_2-содержащих) природных водах приводит к образованию карстовых пещер (украшенных иногда сталактитами и сталагмитами), а также к повышению жесткости (см. с. 53) и щелочности природных вод. Сталактиты и сталагмиты состоят из среднего карбоната кальция, а не из гидрокарбоната, который содержится в водах, образующих эти наросты и натеки. Это объясняется неустойчивостью твердого $Ca(HCO_3)_2$: он существует только в растворе (аналогия с $LiHCO_3$, который тоже не может быть выделен в твердом состоянии). Когда высыхают капли воды, просочившиеся на свод карстовой пещеры или упавшие на ее дно, бикарбонат $Ca(HCO_3)_2$ превращается в плохо растворимый известняк: $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$.

Осаждение $CaCO_3$ с дальнейшим растворением осадка в форме $Ca(HCO_3)_2$ под действием CO_2 с повторным осаждением $CaCO_3$ при нагревании используется в сахарной промышленности с целью очистки сахарного сиропа от загрязнения (осадок $CaCO_3$ сорбирует примеси, что способствует «сатурации» сиропа).

Практический и теоретический интерес представляет реакция *термолиза карбонатов элементов главной подгруппы II группы*: $M^{II}CO_3 \rightarrow M^{II}O + CO_2$. Можно предсказать, что наименее термически устойчивым будет карбонат бериллия (основной), наиболее устойчивым — карбонат бария. Действительно [4], данные о величинах изменения свободной энергии при реакции образования карбоната говорят о наименьшей стабильности карбоната Be(II) и наибольшей устойчивости $BaCO_3$:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG, кДж/моль	+21	—66	—130	—183	—217

Значения температуры разложения и плавления хорошо коррелируют с величинами ΔG и поляризационными представлениями [1, с. 287]. Например, разложение $CaCO_3$ происходит при 900 °С, а $BaCO_3$ — только при 1460 °С.

Расплавить карбонаты ЩЗЭ можно лишь при повышенном давлении углекислого газа, чтобы подавить конкуренцию реакции термолиза. При давлении CO_2=30 атм зафиксированы следующие величины температур плавления карбонатов ЩЗЭ:

Карбонат	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Т. пл., °С (30 атм CO_2)	1360	1497	1740

Физическая основа корреляции величин температуры разложения и плавления не проста. Если максимальная температура разложения у $BaCO_3$ объясняется прежде всего самым слабым в рассмотренном ряду поляризующим действием иона Ba^{2+}, то рост т. пл. в ряду карбонатов Ca—Ba обусловлен увеличением в этом ряду структурного соответствия размеров катиона и аниона. Если бы этот фактор не играл главной роли, можно было бы ожидать обратной закономерности в изменении т. пл., поскольку рост размера катиона в ряду $Ca^{2+}\rightarrow Ba^{2+}$ при прочих равных условиях ослабляет кулоновское взаимодействие положительно и отрицательно заряженных ионов, что должно было бы понизить прочность кристалла и уменьшить т. пл.

Следует отметить свойство карбонатов, характерное для всех веществ, содержащих анион CO_3^{2-}, — вспенивание карбонатов под действием сильных кислот с выделением CO_2, например: $CaCO_3+2HCl=$ $=CO_2+CaCl_2+H_2O$. Эта реакция особенно важна для анализа в полевых условиях пород, содержащих минералы — производные элементов главной подгруппы II группы: наиболее распространенные в земной коре минералы этих элементов (кроме Be) являются карбонатами.

Сульфаты. Растворимость сульфатов в ряду Be—Ba убывает. Так, сульфаты Be и Mg хорошо растворимы, $CaSO_4$ имеет при 20 °С растворимость $1{,}5\cdot10^{-2}$ моль/л, тогда как $BaSO_4$ — $1\cdot10^{-5}$ моль/л, что соответствует лишь 2,3 мг $BaSO_4$ в литре раствора. Разницу в растворимости MSO_4 иллюстрирует скорость осаждения сульфатов. Так, если к растворам хлоридов Be—Ba одинаковой молярной концентрации добавить равное количество реагента-осадителя, например Na_2SO_4, осадок $BaSO_4$ выпадет мгновенно, $SrSO_4$ — через несколько секунд, $CaSO_4$ — только после потирания стеклянной палочкой о стенки стакана (для создания центров кристаллизации), а сульфаты Mg и Be — лишь после упаривания растворов. Понижение растворимости связано с уменьшением энергии гидратации двухзарядных катионов в этом ряду [4] и, вероятно, с ростом структурного соответствия в том же ряду размеров катионов M^{2+} и аниона SO_4^{2-}. По-видимому, величина энергии гидратации падает в ряду $BeSO_4$—$BaSO_4$ быстрее, чем энергия образования кристаллической структуры. В противном случае прочность кристаллической структуры, а значит, растворимость и т. пл. в ряду этих ионных солей коррелировали бы прежде всего с ослаблением поляризующего действия катиона. В результате растворимость MSO_4 увеличивалась бы, а т. пл. уменьшалась бы от Be к Ba.

Понижение в ряду Be—Ba энергии гидратации ионов M^{2+} приводит к тому, что уже ионы Ca^{2+} способны образовывать в присутствии воды безводный сульфат, а $SrSO_4$ и $BaSO_4$ всегда кристаллизуются без гидратной воды, тогда как $MgSO_4$ выделяется из водных растворов в виде семиводного гидрата.

Сульфат кальция, таким образом, занимает в ряду Be—Ba промежуточное положение между всегда гидратирующимися и всегда без-

водными сульфатами. В подтверждение этому в природе $CaSO_4$ встречается (см. табл. I.2.1) как в безводном состоянии — минерал ангидрит, так и в форме дигидрата — гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Из природного гипса осторожным прокаливанием (при температуре не выше 150—180 °С) получают «жженый гипс», или алебастр $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \underset{\longleftarrow}{\overset{150-180^\circ C}{\longrightarrow}} CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O.$$

Эта реакция обратима, используется на практике при строительных работах, а также для изготовления слепков в зубоврачебной технике, при лечении переломов костей, для копирования барельефов, скульптур и т. п.

Если нагреть гипс до 500—600 °С, то произойдет его полная дегидратация (необратимая реакция):

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{500-600^\circ C} CaSO_4 + 2H_2O\uparrow.$$

Получившийся в этих условиях безводный сульфат кальция образует новую, отличную от $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, очень прочную, кристаллическую структуру, которую вода разрушить уже не может.

В отличие от безводного $CaSO_4$, на который вода не действует, алебастр $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ под действием воды (в виде кашицеподобной суспензии) гидратируется и (довольно медленно) затвердевает. Скорость твердения зависит от условий обжига гипса и условий проведения реакции гидратации: $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$, она может изменяться от нескольких минут до нескольких часов. За это время восстанавливается кристаллическая структура гипса ($CaSO_4 \times \times 2H_2O$), и слепок или другое изделие из гипса приобретает необходимую твердость.

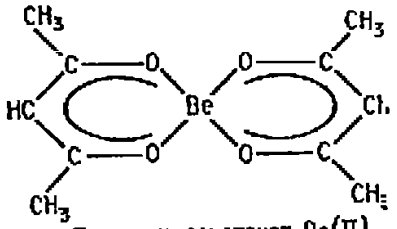
Важную проблему для народного хозяйства представляет сульфат кальция, загрязненный фосфатом кальция, так называемый «фосфогипс», в громадных количествах образующийся как отход сернокислотной переработки фосфоритов и апатитов на суперфосфат и фосфорную кислоту. Проблема утилизации фосфогипса, очистки его от примесей (в том числе вредных для здоровья человека) и превращения в дешевый строительный материал — важнейшая народнохозяйственная задача. Решение ее имеет громадное значение и для охраны окружающей среды.

4. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ В РЯДУ Be—Ba

Жесткая, малодеформируемая электронная оболочка типа инертного газа как для Be^{2+}, так и для всех остальных катионов обсуждаемой группы обусловливает преобладающе ионный тип связи M^{2+}—лиганд. Действительно, ионы M^{2+} не имеют «пустых» энергетических ячеек, необходимых для предоставления лиганду с целью образовать донорно-акцепторную связь (МВС), и, кроме того, у них нет электронных пар, пригодных для образования π-дативной связи (ТПЛ). Таким образом, комплексные соединения элементов этой группы должны быть построены за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия. Априори можно сказать, что самым сильным комплексообразователем в ряду Be^{2+}—Ba^{2+} является ион Be^{2+} благодаря его маленькому размеру и большой плотности заряда. Самые неустой-

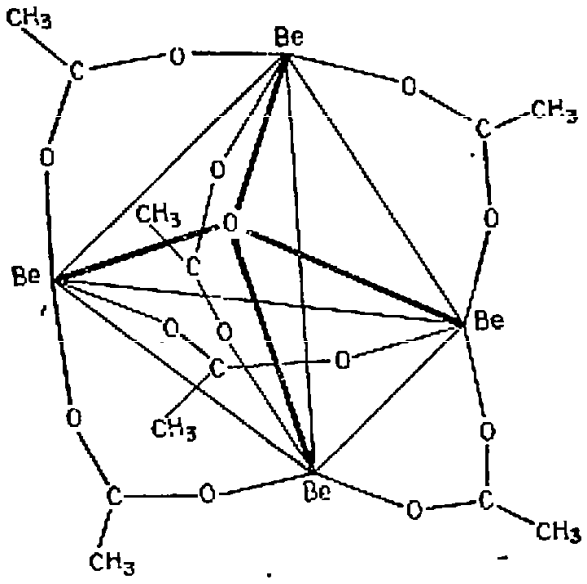
чивые комплексы должны быть у Ba^{2+}. Имеющиеся данные подтверждают такое предсказание, сделанное на основе самых общих представлений об электронном строении и свойствах ионов ряда Be^{2+}—Ba^{2+}.

Уже упоминалось, что токсичность бериллия связана с необычайно высокой плотностью положительного заряда Be^{2+} (с. 31). Это делает возможным образование комплексных соединений Be(II) практически со всеми существующими лигандами. Интересно, что более прочными при этом оказываются связи Be(II) с кислород-донорными лигандами, а не с азот-донорными. Так, хотя аммиачные комплексы бериллия(II) состава $[Be(NH_3)_4]Cl_2$ имеют достаточно высокую термодинамическую (и термическую) устойчивость [3], водой (кислород-донорный лиганд) они быстро разлагаются. Это легко объяснить, если учесть бо́льшую полярность воды, нежели аммиака. Собственно донорная способность азота аммиака здесь роли не играет, поскольку, как уже мы говорили, согласно МВС, Be^{2+} не имеет свободных орбиталей, которые он мог бы предоставить электронным парам донора. Ионное взаимодействие «жесткого» Be^{2+} и «жесткого» кислорода здесь дает наибольший энергетический выигрыш. Именно поэтому комплексы с кислород-донорными лигандами для Be^{2+} наиболее характерны. Среди них важное значение имеют хелатные комплексы с β-дикетонами, например бис-ацетилацетонат бериллия(II), имеющий молекулярную структуру и обладающий по этой причине удовлетворительной летучестью при относительно невысокой температуре (~100 °С):



Бис-ацетилацетонат Be(II)

Летучим является также имеющий молекулярную структуру оксиацетат бериллия(II) состава $Be_4O(CH_3COO)_6$:



Комплекс образуется при действии на гидроокись или на основной карбонат бериллия уксусной кислоты. Как видно из приведенной схемы, в центре комплекса располагается четырехдентатный кислород(II),

тетраэдрически окруженный атомами бериллия. В свою очередь каждый из четырех атомов Be(II) находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, три из которых принадлежат ацетатным ионам, играющим роль бидентатного лиганда. Имеющие ионный характер связи Be—O находятся в центре комплекса (так же как в бис-ацетилацетонате Be(II)), а наружу обращены углеводородные радикалы, обусловливающие слабое межмолекулярное взаимодействие и летучесть комплексов, несмотря на ионную природу связи металл—лиганд.

Способность $Be_4O(CH_3COO)_6$ и β-дикетонатов Be(II) сублимироваться при нагревании и растворяться в малополярных растворителях (экстракция) используется в технологии бериллия для его окончательной очистки, а также в химическом анализе. Важные для химии и технологии комплексы Be(II) с такими кислород-донорными лигандами, как CO_3^{2-} и OH^- (или с аналогом гидроксил-ионов — F^--ионами), уже упоминались (с. 36, 37). Отметим в заключение, что Be(II), в отличие от подавляющего большинства других катионов-комплексообразователей, не дает с комплексонами хелатных соединений. Комплексоны, как известно [1, с. 337], представляют собой полиамино-поликарбоновые кислоты, обладают высокой (до 12) дентатностью и содержат как кислород-, так и азот-донорные атомы. Наиболее прочные комплексы возникают, когда координируются и азот и кислород с образованием пятичленных хелатных циклов (о хелатном эффекте см., например, [1]). Даже Mg(II), Ca(II), Sr(II) образуют с комплексонами хелатные комплексы довольно высокой устойчивости; Be(II) — исключение. Координация комплексона осуществляется бериллием только через кислород, т. е. Be^{2+} реагирует с комплексоном как с обычной карбоновой кислотой. Азот не координируется, поэтому вклад хелатного эффекта в химическую связь отсутствует и комплекс оказывается непрочным, легко гидролизуется, превращаясь в полимерный малорастворимый гидроксокомплексонат. Причиной аномального поведения Be(II) по отношению к комплексонам, по-видимому, является малый размер иона Be^{2+} и вызываемый им высокий эффект поляризации: ион Be^{2+} «слишком» сильно «стягивает» на себя атомы кислорода комплексона; это вызывает существенные искажения в пятичленных хелатных циклах и делает их замыкание энергетически невыгодным.

Уже Mg(II) проявляет нормальную способность образовывать хелатные циклы с комплексонами. Однако установлено, что комплексонаты (т. е. хелатные комплексы катионов с комплексонами) в случае Ca^{2+} несколько более устойчивы, чем аналогичные по составу комплексонаты Mg^{2+} [5, с. 382]. Например, для комплексона этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4(EDTA)), получившего широчайшее практическое использование, найдены следующие величины констант устойчивости комплексонатов состава $[M^{II}(EDTA)]^{2-}$:

Комплексонат	$[Mg(EDTA)]^{2-}$	$[Ca(EDTA)]^{2-}$	$[Sr(EDTA)]^{2-}$	$[Ba(EDTA)]^{2-}$
$lg\,K_{уст}$	8,69	10,70	8,63	7,76

Таким образом, несмотря на электростатическую природу комплексов, на устойчивость комплексонатов влияет не только размер иона M^{2+}. С «ионной» точки зрения самыми прочными должны быть комплексы Be^{2+} и Mg^{2+}, но первый (как хелат) не существует, а второй менее устойчив, чем комплексонат Ca(II). Следовательно, в химии хелатов с ионной связью очень важен принцип структурного, геометри-

ческого соответствия: центральный ион не должен быть слишком маленьким по размерам и слишком большим по силе поляризующего действия.

У Ca^{2+} в ряду Be—Ba достигается максимальная стабильность хелатного комплексоната, а затем к Sr^{2+} и Ba^{2+} устойчивость комплексонатов падает из-за ослабления электростатического взаимодействия M^{2+}—лиганд. Таким образом, и в области хелатообразования наблюдается отмеченное выше для «простых» соединений наложение влияния нескольких факторов на свойства соединений, объясняющее немонотонное или противоположно направленное в ряду Be—Ba изменение свойств соединений.

Вообще говоря, комплексные соединения ЩЗЭ, особенно с монодентатными лигандами, весьма неустойчивы. Например, работая с растворами, даже концентрированными, хлоридов и нитратов Ca(II), Sr(II), Ba(II), практически можно не учитывать комплексообразования, настолько оно слабо. Только хелатный эффект [1, с. 338] делает комплексы таких слабых комплексообразователей, как ЩЗЭ, устойчивыми, а если дентатность лиганда высока (например, у H_4(EDTA) она равна 6), то и очень устойчивыми.

Таким образом, в ряду Be(II)—Ba(II) устойчивость комплексов с монодентатными лигандами падает от Be к Ba, тогда как для полидентатных лигандов в зависимости от природы донорных атомов и фактора, который можно назвать «структурным соответствием», наблюдается более сложное изменение устойчивости. При этом максимальную устойчивость имеет тот элемент, для которого это соответствие особенно велико.

5. ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ Be—Ba

Особенности изменения строения атомов и ионов в ряду Be—Ba, а именно переход от очень маленького бериллия с необычайно большим поляризующим действием к очень крупному барию со столь маленьким поляризующим действием, что это роднит его со щелочными металлами, определяют специфические свойства соединений Be—Ba.

Несомненный интерес представляет химия *водородных соединений — гидридов — общего состава* MH_2. Гидриды бериллия и магния существенно отличаются по свойствам от гидридов ЩЗЭ. Если последние принадлежат к числу «ионных» и сходны по строению и свойствам с гидридами ЩЭ, гидриды Be и Mg представляют собой полимерные образования, включающие как элемент структуры мостиковые водородные атомы [1, с. 41].

Гидриды ЩЗЭ получают непосредственным взаимодействием металла и водорода при нагревании. Например: $Ca+H_2=CaH_2$. Гидриды ЩЗЭ обладают, как и гидриды ЩЭ, свойствами сильных восстановителей, что и позволяет применять их в этом качестве при синтезе восстановленных форм. По отношению к H_2O они так же неустойчивы, как исходные металлы:

$$CaH_2+2H_2O=Ca(OH)_2+2H_2.$$

В этой реакции на моль CaH_2 выделяется в два раза больше водорода, чем в реакции металлического Ca с водой. Это делает возможным анализ полноты гидрирования Ca по количеству H_2, выделившегося при разложении полученного гидрида кальция водой.

Наиболее прочные *алкильные металлоорганические соединения*

(МОС) образуют Be и Mg. Они, так же как гидриды этих элементов, имеют полимерную структуру, в отличие от ионной структуры алкильных МОС ЩЗЭ (крайне неустойчивых), где анионная подрешетка занята алкильными карбоанионами (с. 588).

Нитриды, бориды, карбиды, фосфиды, сульфиды и другие бинарные соединения Be—Ba [1, 2] для ЩЗЭ имеют преимущественно ионную природу, а в случае Mg и особенно Be, как правило, структура осложняется, и строение соединения часто определяется либо структурой исходного металла (с внедрением в ее пустоты атомов неметалла), либо структурой простого вещества — неметалла (например, бора), в пустоты которой внедрены атомы Be или Mg.

6. ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ НЕКОТОРЫХ ВАЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ

Переработка берилла. Основное сырье бериллиевой промышности — минерал берилл (алюмосиликат бериллия) $Be_3[Al_2Si_6O_{18}]$ — перерабатывают для получения металлического Be несколькими способами. Одна из главных задач, решаемых технологией переработки берилла, — отделение Be от Al.

Способ Копо использует способность гексафторосиликата натрия разлагаться при нагревании с выделением летучего SiF_4:

$$Na_2SiF_6 \xrightarrow{700\,^\circ C} 2NaF + SiF_4.$$

Если процесс термолиза Na_2SiF_6 проводить в присутствии берилла, происходит разрушение очень прочной кристаллической структуры минерала и образуется тетрафтороберриллат натрия $Na_2[BeF_4]$. Этот фторидный комплекс бериллия растворим в воде, в отличие от криолита $Na_3[AlF_6]$, образуемого в той же системе алюминием. Поэтому выщелачивание водой продукта спекания берилла с Na_2SiF_6 позволяет отделить Be от Al и тем самым решить самую сложную технологическую задачу переработки берилла. Дальнейшая (глубокая) очистка Be от Al может проводиться с использованием карбонатного комплекса бериллия или сублимацией его оксиацетата (см. выше).

Сернокислотная переработка берилла. После разрушения берилла обработкой концентрированной H_2SO_4 при температуре ~300 °C образовавшийся спек выщелачивают водой. К перешедшим в водный раствор сульфатам Be и Al добавляют растворимую в воде соль калия. В результате выкристаллизовываются относительно плохо растворимые алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Так отделяют основную часть алюминия; дальнейшую очистку проводят, как в способе Копо.

Щелочная переработка. Кристаллическую структуру берилла разрушают путем спекания его с поташом (K_2CO_3). Образовавшиеся алюминаты и бериллаты выщелачивают водой, а затем подвергают обработке H_2SO_4. Это позволяет отделить кремневую кислоту, а затем и алюминий (в форме квасцов). Дальнейшая переработка ведется, как в предыдущих случаях.

Цемент. Важнейший строительный материал цемент производится во всех странах мира в колоссальных количествах. Цементное производство — одно из самых многотоннажных, энерго- и материалоемких [6]. По химическому составу цемент — это силикат или алюмосиликат кальция.

Производство цемента складывается из нескольких стадий. Измельченную глину и известняк (с добавкой угольной пыли и других корректирующих материалов) обжигают во вращающихся печах, повышая температуру до 1400—1600 °С. При этом происходят следующие реакции:

Обжиг шихты:

$$\underset{\text{(глина)}}{Al_2O_3Si_2O_2(OH)_4} \xrightarrow{430\ ^\circ C} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow,$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \xrightarrow[\text{(происходит разрыв связей Al—O—Si)}]{1400—1600\ ^\circ C} Al_2O_3 + 2SiO_2,$$

$$CaCO_3 \xrightarrow[\text{(«кальцинация»)}]{\geq 800\ ^\circ C} CaO + CO_2\uparrow,$$

Образование цементного «клинкера»:

$$3CaO + SiO_2 \xrightarrow[\text{(Основной силикат кальция, «алит»)}]{t^\circ \sim 1000\ ^\circ C} Ca_3SiO_5$$

$$3CaO + Al_2O_3 \xrightarrow[\text{(Ортоалюминат кальция)}]{t^\circ \sim 1000\ ^\circ C} Ca_3(AlO_3)_2.$$

Основной силикат кальция Ca_3SiO_5 называют *алитом* и рассматривают как $Ca_2SiO_4 \cdot CaO$, т. е. ортосиликат Ca_2SiO_4 (так называемый белит), содержащий избыток CaO. Алит — главная часть образующегося спека. Чем больше алита, тем лучше вяжущие свойства цемента. Установлено, что образованию алита способствует понижение вязкости расплава шихты, подвергаемой обжигу. В свою очередь на вязкость шихты положительно влияет [6] присутствие в ней, с одной стороны, доломита (как источника MgO) и, с другой стороны, сульфат-иона (можно его вводить в виде гипса или фосфогипса). Поэтому в шихту кроме глины и известняка вводят эти и другие многочисленные добавки.

Перемещаясь в наклонно расположенной печи обжига (длиной до 230 м, диаметром до 7 м [6]), шихта претерпевает все перечисленные выше химические превращения, подвергаясь сушке (>400 °С), подогреву (400—800 °С), «кальцинации» (800—1200 °С), спеканию (1200—1600 °С) и охлаждению (до 1000 °С). Печь «выдает» так называемый цементный «клинкер» — спек в виде гранул очень высокой твердости.

Если в шихте из анионобразующих окислов преобладает SiO_2, *цемент называют силикатным* (или портландцементом). Его примерный состав:

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	$CO_2 + H_2O$
63%	21%	7%	3%	1,5%	0,5%	2%

В *алюминатном (или глиноземистом) цементе* роль анионобразователя выполняет в основном Al_2O_3.

Выпускаемый цемент имеет различные марки, его главная характеристика — «гидравлический модуль», оцениваемый как соотношение количества основных и кислотных окислов [CaO]: $[SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3]$. Хороший цемент должен иметь модуль 1,7—2,2.

Важнейшая технологическая стадия производства цемента как товарного продукта — *измельчение клинкера* с получением собственно цемента, т. е. тонкого порошка, способного при смешении с водой затвердевать, связывая воедино составляющие бетона, упрочняя кирпичную кладку и т. д.

Следующая стадия технологии — это *твердение цемента* под дей-

ствием воды. Считают, что первый этап химического взаимодействия портландцемента с водой состоит в *гидратации алита*:

$$Ca_3SiO_5 \text{ (или } Ca_2SiO_4 \cdot CaO) + 5H_2O = Ca(OH)_2 + Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O.$$

В глиноземистом цементе суммарный процесс гидратации отвечает уравнению

$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O.$$

Стадия предварительного *схватывания цемента* завершается в течение нескольких часов. При этом образуется обладающая пластичностью аморфная масса продуктов гидратации. За этой стадией следует собственно *твердение*, продолжающееся в зависимости от условий до нескольких суток. При этом аморфные гидраты кристаллизуются, кроме того, завершается процесс взаимодействия извести $Ca(OH)_2$ с песком (в основном SiO_2), который обычно добавляют в цемент для повышения прочности образующегося при твердении искусственного камня.

Таким образом, изготовление и затем использование цемента с точки зрения химизма процесса сводится к первоначальному термическому разрушению химических связей в природных полимерных силикатах и алюмосиликатах Ca (и Mg) с последующим возобновлением этих или с возникновением несколько иных связей в ходе схватывания и твердения цемента при добавлении к нему воды.

Жесткость воды определяется присутствием в ней растворимых солей, главным образом сульфатов и бикарбонатов кальция, магния, железа. Например, в 344 мг сухого остатка, полученного упариванием 1 л средней пробы речной воды (из Москвы-реки), содержатся следующие ионы (мг/л):

Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_3^{2-}
65	15,5	33	35	7

Остальное — карбонат-ион и другие примеси.

Жесткость воды принято выражать в градусах. Один градус жесткости отвечает 0,337 мг-экв/л, что в пересчете на CaO и MgO составляет 10 и 7,2 мг/л соответственно.

Жесткость в 1° вполне допустима, однако даже и в этом случае при кипячении воды образуется накипь, состоящая из нормальных (средних) карбонатов $MgCO_3$, $CaCO_3$, а также безводного $CaSO_4$ и $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

Образование накипи в котельных установках электростанций и в другом энергетическом оборудовании понижает теплопроводность стенок нагреваемого устройства, что влечет за собой экономические издержки. Кроме того, образование накипи может привести к взрыву котла: если часть накипи отвалилась от стенки котла, возникает местный перегрев, происходит бурное вскипание жидкости и резкое повышение давления внутри котла. Поэтому существует специальный котлонадзор, следящий, в частности за своевременным удалением накипи.

Нежелательным, а иногда просто недопустимым является использование H_2O с высокой жесткостью и в других областях промышленности и хозяйства. В жесткой воде плохо идет крашение, мыло плохо мылится, овощи и фрукты плохо развариваются, полив земель жесткой водой приводит к их засолению и гибели растительности. Для питья пригодна вода с жесткостью не выше 1°.

Жесткость воды, обусловленная бикарбонатами Ca(II), Mg(II), Fe(II), называется *временной*, так как она устраняется простым кипячением воды: бикарбонаты превращаются в средние карбонаты: $M(HCO_3)_2 \xrightarrow{t,\,°C} MCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$, выпадают в осадок или кристаллизуются на стенках сосуда. В результате содержание солей в воде понижается. Тот же эффект достигается повышением pH воды при добавлении щелочных реагентов: $Ca(OH)_2$ или Na_2CO_3. Так называемая *постоянная жесткость* не может быть устранена простым кипячением воды: она обусловлена присутствием относительно хорошо растворимых и не разрушающихся при кипячении сульфатов, силикатов, хлоридов. Для устранения постоянной жесткости воды разработано большое число различных методов. Самый простой и старый — добавление к жесткой воде соды, Na_2CO_3; при этом сульфаты Ca(II) и Mg(II) превращаются в карбонаты и выпадают в осадок. Например:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

Замена $CaSO_4$ на Na_2SO_4 (т. е. Ca^{2+} на $2Na^{2+}$ в воде) для ряда производств имеет важное значение (так, Na_2SO_4, например, крашению не мешает).

Более радикальный способ «умягчения» жесткой воды состоит в добавлении к ней комплексонов (см. выше), связывающих двухзарядные катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} в прочные хелатные соединения[1]. Будучи «закомплексованы», эти катионы не образуют осадков с мылом, не оседают на стенках котлов высокого давления и т. д.

Широко используется метод деминерализации воды с помощью ионообменных колонн. Часть последовательно соединенных колонн заполняют катионообменным материалом, RH, способным обменивать ионы водорода на другие катионы. Например:

$$2RH + CaSO_4 \rightleftarrows R_2Ca + H_2SO_4.$$

Другая часть колонн содержит анионит, An(OH), способный обменивать гидроксильные ионы на другие анионы. Вода, содержащая H_2SO_4, поступая из катионообменной колонны в анионообменную, освобождается от SO_4^{2-}-аниона: $2An(OH) + H_2SO_4 \rightleftarrows An_2SO_4 + 2H_2O$, и становится «деминерализованной» — освобожденной и от катионов и от анионов. Очищенная таким способом вода пригодна для большинства химических работ, заменяя более дорогую дистиллированную воду (иониты не удаляют лишь коллоидные частицы, содержащиеся в воде, например $[Fe(OH)_3]_x$, и органические полимеры).

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., 1965. Т. I—III.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. I—III.
4. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., 1975.
5. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М., 1970.
6. Марфин М. И. Химия и жизнь. 1986. № 7. С. 82—85.

[1] Fe(II) при этом окисляется до Fe(III), см. с. 548.

Глава I.3

ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — АЛЮМИНИЙ И ПОДГРУППА СКАНДИЯ (РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

Типическим (по Менделееву) элементом-металлом III группы, со свойствами которого мы будем сравнивать свойства элементов главной и побочной подгрупп этой группы, является алюминий. Его легкий аналог — бор — относится к числу элементов-неметаллов, и химия его рассматривается в другом разделе курса неорганической химии [1]. Тяжелыми аналогами алюминия, входящими в состав главной подгруппы III группы, мы будем считать скандий, иттрий, лантан и лантаниды — 17 элементов, объединяемых под названием *редкоземельные элементы (РЗЭ)*.

Если следовать формальному принципу отнесения элементов больших периодов к главной или побочной подгруппе, основанному на строении электронной оболочки нейтрального (изолированного) атома элемента [1, 2], то аналогами алюминия следует считать элементы подгруппы галлия. Однако, учитывая, что в клетках периодической системы стоят именно элементы, т. е. атомы с данным зарядом ядра, которым присущи все возможные для данного элемента валентные состояния, более правильно [2] в качестве основы для классификации на главную и побочную подгруппы рассматривать электронное строение элемента в наиболее характерном для него валентном состоянии. Для элементов подгруппы скандия (главная подгруппа) и галлия (побочная подгруппа) такое валентное состояние осуществляется в соединениях, где степень окисления интересующего нас элемента равна +3. Приняв, что, переходя в состояние со степенью окисления +3, нейтральные атомы элементов III группы теряют три валентных электрона, мы получим для элементов подгруппы Sc строение наружной электронной оболочки ионов M^{3+}, соответствующее формуле $(n-1)s^2(n-1)p^6$, что совпадает с электронным строением иона Al^{3+}. Напротив, трехзарядные катионы элементов подгруппы галлия не являются формальными аналогами Al^{3+}: их электронное строение $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$, т. е. в отличие от трехзарядных катионов Al^{3+} и $РЗЭ^{3+}$, имеющих жесткую «благородногазовую» наружную электронную оболочку, ионы M^{3+} элементов подгруппы галлия характеризуются 18-электронной, сильно деформирующейся оболочкой. С этой точки зрения химически более правильно рассматривать в качестве аналогов Al элементы подгруппы Sc.

Принцип химической аналогии, использованный Менделеевым как основной ориентир при решении сложных вопросов размещения элементов в периодической системе, также диктует отнесение РЗЭ к главной подгруппе [3]. Как мы увидим ниже, кислотно-основные свойства закономерно изменяются с усилением основности по ряду Al<Sc<Y<<La, тогда как в ряду Al>Ga<In<Tl минимальную основность проявляет галлий. Это подтверждает обоснованность отнесения элементов подгруппы галлия к побочной, а подгруппы скандия — к главной подгруппе III группы периодической системы.

В соответствии со спецификой данной подгруппы, сначала рассмотрим химию типического элемента — алюминия, а затем его семнадцати аналогов — РЗЭ.

1. АЛЮМИНИЙ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Название «алюминий» итальянского происхождения: около местечка Чивитавеккия в Италии были найдены залежи минерала алунита $(Na, K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$, состав которого позволяет рассматривать это соединение как натрий-калий-алюминиевые квасцы, подвергшиеся гидролизу и обезвоживанию, по-видимому, в результате действия высоких температур. Прокаливанием алунита с последующим выщелачиванием водой, упариванием и кристаллизацией получали квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Римляне квасцы называли *alumen*, отсюда — алюминий.

Алюминий — нечетный элемент, его порядковый номер 13. Единственный стабильный изотоп $^{27}_{13}Al$ имеет тип ядра по массе $4n+3$, что характерно для легких нечетных элементов. Атомная масса $^{27}_{13}Al$ равна 26,98, что несколько меньше целого числа из-за дефекта массы, но при характеристике конкретного изотопа принимается округленное значение, равное числу нуклонов. В данном случае $A=N+Z=27$ [1, с. 358].

Все изотопы алюминия, кроме ^{27}Al, радиоактивны.

Радиоактивный изотоп	^{26}Al	^{28}Al	^{29}Al
Тип ядра по массе	$4n+2$	$4n$	$4n+1$
$T_{1/2}$, характер распада	7 с $\overset{+}{\beta}$	2,3 мин $\overset{-}{\beta}$	6,6 мин $\overset{-}{\beta}$

Стабильный изотоп ^{27}Al обладает ценным для атомной техники свойством — у него малое сечение захвата нейтронов (выражается в барнах; 1 барн $=10^{-24}$ см^2 — эта величина показывает, сколько ^1_0n поглощается столь маленьким по площади сечения количеством материала):

Элемент	Be	C	Al	Fe	Cd
Сечение захвата нейтронов, барн	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,23	2,53	2450

Если принять за единицу сечение захвата нейтронов для углерода, то в ряду Be—C—Al—Fe—Cd, приведенном выше, получим следующее соотношение величин сечения захвата: 3 : 1 : 10 : 100 : 100 000. Таким образом, ^{27}Al имеет ядерные характеристики, позволяющие применять металлический Al и его соединения для «упаковки» делящихся материалов в тепловыделяющих элементах ядерных реакторов.

Практически не реагируя с нейтронами, Al взаимодействует с α-частицами большой энергии. В 1934 г. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри облучали алюминий в течение 10 мин α-лучами полония (используемый ими образец Po был получен Марией Склодовской-Кюри). При этом возникал радиоактивный изотоп какого-то элемента и новое, непонятное излучение. На расшифровку происходящего явления ушел целый год. Химический анализ показал, что получающийся из Al радиоактивный элемент переходит в газ при действии на облученный

алюминий соляной кислотой. Супруги Жолио-Кюри предположили, что этот газ — фосфин, т. е. алюминий при действии на него α-лучей превращается в фосфор: $^{27}_{13}Al\,(\alpha,\ n)\ ^{30}_{15}P$.

Доказать химическим путем, что радиоактивный газ действительно фосфин, было чрезвычайно трудно, так мала была его концентрация и столь короткоживущим был изотоп фосфора, получающийся из алюминия: он очень быстро претерпевал позитронный распад $^{30}_{1}P = {}^{30}_{14}Si + \overset{+}{\beta}$ ($T_{1/2}$=2,55 мин). Доказательство было получено методом химической аналогии: на раствор фосфата ЩЭ действовали алюминием в солянокислой среде. Оказалось, что выделяющийся водород (или алюминий в кислой среде) действительно восстанавливает фосфор до фосфина. Это позволило исследователям утвердиться в мнении, что Al в их эксперименте превращается в фосфор, а «непонятное» излучение принадлежит нейтронам — частицам, не несущим заряда и обладающим атомной массой, близкой к 1.

Таким образом, алюминий, его ядерные свойства сыграли важную роль в развитии ядерной химии и создании учения об искусственной радиоактивности.

Стабильный изотоп $^{27}_{13}Al$ имеет, как уже указывалось, характерный для легких нечетных ядер тип $4n+3$. С этим связана устойчивость его атомного ядра и большая распространенность элемента. Кларк Al в земной коре (7,45 мас.%, 3-е место) выше, чем его кларк в земном шаре (1,5 мас.%, 8-е место по распространенности), что указывает на литофильность соединений алюминия. Действительно, подавляющее большинство алюминийсодержащих минералов — это кислородные соединения. Сродство алюминия к кислороду определяется большой энергией взаимодействия иона Al^{3+} с O^{2-}, делающей кислородсодержащие соединения алюминия чрезвычайно устойчивыми в условиях земной коры.

Основным источником сырья при производстве алюминия является минерал боксит (гидроксид алюминия), в той или иной степени подвергшийся обезвоживанию. Боксит — осадочная порода, его название происходит от французского *Baux* (это городок во Франции, в окрестностях которого был найден боксит). Состав боксита может быть описан формулой $xAl(OH)_3 \cdot yAlO(OH)$ или $Al_2O_3 \cdot zH_2O$ ($z \approx 2$). В нашей стране имеются большие месторождения другого практически важного минерала алюминия — нефелина $(K, Na)_2Al_2(SiO_4)_2$, который может рассматриваться как силикат натрия, калия и алюминия (первичный минерал). Разработана технология переработки нефелина на металлический алюминий с попутным получением ценного реагента — соды. К сожалению, до настоящего времени нефелин еще очень мало используется, хотя он добывается попутно, наряду с апатитами и другими промышленно важными минералами, и поэтому имеет низкую стоимость.

Громадные количества алюминия входят в состав различных разновидностей глины (вторичный минерал). Основой глины является каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, но чистый каолинит (или каолин — белая глина) редок. Поэтому переработке глины на металлический Al должна предшествовать сложная операция отделения примесей. Это делает более целесообразным получение Al из редко встречающегося и относительно дорогостоящего боксита, а не из «вездесущей» глины.

Первичными алюминийсодержащими минералами, выветривание которых приводит к возникновению глин, являются различного состава

алюмосиликаты: полевые шпаты (цеолиты), слюды и т. д. Они широко распространены, и не будет преувеличением сказать, что именно алюмосиликаты в основном слагают земную кору. Однако из-за сложности переработки шпатов на Al они обычно не рассматриваются как сырье для производства алюминия.

Наряду с гидратированной формой, бокситом, безводная окись алюминия Al_2O_3 — глинозем — также встречается в природе, в том числе в виде минерала корунда и его драгоценных разновидностей — рубина (с примесью Cr_2O_3) и сапфира (с примесями Fe_2O_3 и TiO_2). Также встречается (но редко) природный криолит Na_3AlF_6. Для целей алюминиевой промышленности криолит готовят искусственно из продуктов переработки боксита.

Согласно формальной классификации, с учетом строения электронной оболочки алюминий относится к числу *p*-элементов, так как (см. выше) электронная оболочка его изолированного нейтрального атома имеет строение $1s^22s^22p^63s^23p^1$, т. е. «собственный» электрон алюминия начинает $3p$-электронный подуровень. Потеряв наружные $3s^23p^1$-электроны, алюминий становится трехзарядным ионом с благородногазовой электронной подкладкой ($2s^22p^6$), что и определяет валентные отношения алюминия. Ион Al^{3+} изоэлектронен с ионами соседних по периоду элементов II и I группы Mg^{2+} и Na^+. Однако благодаря большему заряду ядра и большему заряду иона размеры Al^{3+} значительно меньше размеров ионов Mg^{2+} и Na^+:

Элемент	Na	Mg	Al
Атомный радиус, Å	1,92	1,60	1,43
Ионный радиус, Å	0,98 (Na^+)	0,78 (Mg^{2+})	0,57 (Al^{3+})

Это делает ион Al^{3+} сильным поляризатором, и соответственно химическая связь Al^{3+} с поляризующимися атомами и ионами носит в значительной степени ковалентный характер. Малополяризующиеся анионы (такие, как F^-, O^{2-}) при контакте с Al^{3+} не деформируются или только в малой степени подвергаются деформации. Поэтому связь Al—F, Al—O обычно носит преимущественно ионный характер. Естественно, что ион Al^{3+} — сильный комплексообразователь, причем тип связи в образованных им комплексных соединениях зависит от поляризуемости лиганда. «Жестким» лигандам соответствуют комплексы с ионной связью, «мягким» — с преимущественно ковалентной.

К числу наиболее характерных для Al(III) типов соединений относятся окись Al_2O_3, гидроокись $Al(OH)_3$ и два ряда солей, где Al(III) выполняет соответственно катионную (например, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$ и т. д.) и анионную функции ($M^IAl(OH)_4$ — комплексные гидроксоалюминаты в растворах, M^IAlO_2 — алюминаты в твердой фазе). Известны также водородные соединения [2]: полимерный гидрид $(AlH_3)_x$, комплексные алюмогидриды типа M^IAlH_4 и многочисленные соединения с другими неметаллами и металлами (интерметаллиды). Рассмотрим наиболее важные соединения алюминия.

Металлический алюминий

Простое вещество алюминий представляет собой серебристо-белый металл, очень легкий (уд. масса равна 2,7 г/см^3), легкоплавкий

(т. пл.=658 °С), но испаряющийся с трудом (т. кип.=1800 °С). Алюминий в чистом виде — мягкий металл, выдерживает нагрузку не выше 6 кг/см^2. Электропроводность Al характеризуется величинами того же порядка, что и у меди, это делает металлический Al важнейшим материалом для изготовления электрических проводов.

В ряду напряжений Al стоит намного левее водорода ($E^0_{Al^{3+}/Al^0}$ = =—1,66 В), и он должен был бы взаимодействовать с H_2O, выделяя из нее водород: $Al+3H_2O=Al(OH)_3+1^1/_2H_2\uparrow$. Однако в обычных условиях эта реакция не идет. Действительно, в технике и быту алюминиевые изделия, металлоконструкции используются очень широко, они вполне устойчивы и в заметной степени коррозии не подвергаются. Надежно доказано, что инертность при обычных условиях металлического алюминия по отношению к воде, влажному воздуху и многим другим реагентам объясняется наличием на поверхности алюминия окисной пленки: $2Al+1^1/_2O_2=Al_2O_3+373$ ккал/моль. Эта пленка очень тонка, но отличается большой плотностью и надежно предохраняет алюминий от дальнейшего окисления кислородом и от взаимодействия с водой.

Как видно из приведенного здесь уравнения реакции окисления алюминия кислородом, процесс сопровождается выделением большого количества энергии — «сродство» алюминия к кислороду очень велико. Этому легко получить экспериментальное подтверждение, если использовать в качестве реагентов мелкодисперсный металл — алюминиевую пудру и чистый кислород, а реакцию вести при нагревании. В этих условиях Al нацело сгорает в кислороде, образуя белый дым окиси Al_2O_3. (Химическая активность мелкодисперсных металлов, в том числе Al, обычно очень велика. По этой причине производство, в частности, алюминиевой пудры является опасным, так как из-за пирофорности пудра взрывает.)

Благодаря большому сродству металлического Al к кислороду алюминий обладает ярко выраженными свойствами восстановителя. Русский ученый М. Н. Бекетов еще в 60-х годах прошлого столетия предложил использовать порошок алюминия для восстановления металлов из окислов (алюмотермия). Подробно изучил метод алюмотермии и предложил его применять для сварки деталей из железа знаменитый физикохимик Гольдшмидт.

Сварку железных деталей проводят, используя смесь окиси железа Fe_2O_3 и порошка металлического Al. «Поджигают» смесь Fe_2O_3 и Al, используя тот или иной «запал» (например, $Mg+BaO_2$). Происходит реакция $2Al+Fe_2O_3=Al_2O_3+2Fe$. Действительно, Fe_2O_3 — термодинамически значительно менее устойчивое соединение, чем Al_2O_3: тепловой эффект реакции $2Fe+1^1/_2O_2=Fe_2O_3$ равен «только» 198,5 ккал/моль. Поэтому железо в реакции алюмотермии восстанавливается до металла, а алюминий окисляется до окиси. При алюмотермии развивается высокая температура (>1300 °С), железо плавится, а по окончании реакции оно застывает в виде слитка, сваривающего железные детали, например два рельса, подлежащих соединению.

Поскольку реакция алюмотермии идет, очевидно, что оксидная пленка на поверхности Al при повышенных температурах не предохраняет металлический алюминий от дальнейшего окисления. Впрочем, существуют методы, позволяющие преодолеть химическую инертность окисленного с поверхности Al и при обычных условиях.

Одним из самых эффективных способов снятия оксидной пленки является амальгамирование алюминия. Возьмем алюминиевую пластин-

ку, хранившуюся в обычных условиях (в атмосфере влажного воздуха). Хотя она имеет серебристо-белую блестящую поверхность, ее покрывает слой Al_2O_3 (толщина слоя обычно равна 60—100 Å). Нанесем на поверхность алюминиевой пластины небольшое количество раствора $Hg(NO_3)_2$. В соответствии с величинами электродных потенциалов ($E^0_{Hg^{2+}/Hg^0} = +0{,}85$ В; $E^0_{Al^{3+}/Al^0} = -1{,}66$ В) произойдет вытеснение металлической ртути из раствора Hg(II):

$$2Al^0 + 3Hg^{2+} = 2Al^{3+} + 3Hg^0.$$

Так как ртуть обладает способностью растворять в себе алюминий, на поверхности Al образуется сплав Al/Hg — вещество темно-серого цвета — «амальгама». Это приводит к нарушению целостности плотной оксидной пленки, покрывавшей алюминиевую пластину до амальгамирования. В результате алюминий, лишенный защитной пленки, быстро взаимодействует с водой, выделяя пузырьки водорода и превращаясь в гидроокись, а также с кислородом воздуха, превращаясь в окись Al_2O_3: пластинка покрывается рыхлым слоем белого вещества, по внешнему виду похожего на шерсть животного.

Очень важное свойство металлического алюминия состоит в его инертности к действию концентрированной азотной кислоты. Это удивительное для активного металла свойство, особенно если учесть, что в ряду напряжений Al стоит рядом с натрием. Инертность по отношению к $HNO_{3,конц}$ используется на практике — техническими нормативами разрешено хранить и перевозить $HNO_{3,конц}$ в алюминиевых емкостях. Пассивация металлического Al концентрированной HNO_3 может быть объяснена повышением под действием азотной кислоты плотности и химической инертности оксидного слоя, покрывающего металл.

К действию щелочей оксидный поверхностный слой неустойчив, и это приводит к энергичному взаимодействию Al с водой в присутствии щелочей:

$$Al + 3H_2O \xrightarrow{OH^-} Al(OH)_3 + 1^1/_2 H_2\uparrow.$$

Образование растворимых гидроксокомплексов смещает равновесие такой реакции вправо и ускоряет ее протекание:

$$Al(OH)_3 + KOH \rightleftarrows K[Al(OH)_4].$$

Получению металлического алюминия электрохимическим методом предшествует сложная технологическая стадия подготовки сырья. Если *переработке подвергают боксит* $Al_2O_3 \cdot zH_2O$, его сначала очищают от примеси железа (присутствие железа выдает обычно бурая окраска боксита), а также от SiO_2. Для этой цели боксит подвергают дегидратации (~200 °С), а потом действию концентрированного раствора NaOH в автоклаве при давлении 5—6 атм и температуре 160—170 °С (или длительное время в открытых железных котлах при 100 °С). Образуется раствор алюмината натрия $Na[Al(OH)_4]$. В осадок выпадает нерастворимая в этих условиях гидроокись железа(III), так называемый «красный шлам». Бо́льшая часть примеси SiO_2 из боксита при такой обработке также переходит в осадок в форме соединения состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Однако часть кремнезема сохраняется в растворимой форме в виде силиката Na_2SiO_3. Для очистки от Na_2SiO_3 к раствору $Na[Al(OH)_4]$ добавляют известь $Ca(OH)_2$, которая переводит растворимый силикат натрия в плохо растворимый $CaSiO_3$.

После отделения фильтрованием примесей плохо растворимых соединений железа и кремния очищенный раствор алюмината натрия разбавляют водой для гидролиза:

$$Na[Al(OH)_4] \xrightarrow{H_2O} NaOH + Al(OH)_3\downarrow$$

и подвергают «выкрутке». Эта операция состоит в стимулировании выделения осадка $Al(OH)_3$ из раствора алюмината после его разбавления путем введения в него затравки кристаллической гидроокиси $Al(OH)_3 \cdot aq$. «Выкрутку» проводят путем перемешивания раствора алюмината натрия (~25—30 °С), содержащего коллоид $Al(OH)_3$, с помощью механической мешалки, вращающейся с большой амплитудой (к концу мешалки обычно приделана длинная железная цепь). Эта процедура приводит к образованию хорошо фильтрующегося мелкокристаллического осадка.

Иногда для усиления гидролиза алюмината натрия его раствор обрабатывают углекислым газом. В этом случае могут возникать трудности, связанные с «зарастанием» трубы, подающей CO_2, осадком $Al(OH)_3$. Такой случай был, в частности, при пуске первого в СССР алюминиевого завода (на реке Волхов). Удалось избежать засорения трубы, подающей CO_2, простым и дешевым способом: в раствор $Na[Al(OH)_4]$ вводили коллоидный раствор торфа в щелочи (раствор солей гуминовых кислот — «гуматы»). Этот коллоидный раствор стабилизировал другой коллоид — $Al(OH)_3$, и операцию подачи CO_2 удалось провести беспрепятственно.

Полученную после «выкрутки» кристаллическую гидроокись $Al(OH)_3 \cdot aq$ отфильтровывают, промывают для удаления NaOH, высушивают, а затем прокаливают при 1100—1200 °С с получением окисла Al_2O_3, пригодного для электролитического выделения металлического алюминия. Фильтрат после отделения осадка $Al(OH)_3 \cdot aq$, содержащий NaOH, упаривают и используют как оборотный раствор при обработке новых порций боксита для его очистки от примесей.

Электролиз Al_2O_3 с целью получения металла ведут при 900—950 °С. Состав электролита: 85—90% Na_3AlF_6, 10—15% Al_2O_3 (т. пл. такой смеси≈950 °С). Сила тока ~130 000 А, напряжение 4—5 В.

Процесс получения металлического алюминия энергоемкий — для производства одной тонны металла расходуется 17 000 кВт·ч электрической энергии. Поэтому заводы по производству Al обычно строят рядом с электростанциями (Волховская ГЭС, ДнепроГЭС, Братская ГЭС и др.).

Роль криолита Na_3AlF_6 как флюса при электролитическом получении Al очень важна: его добавление в электролитическую ванну резко понижает температуру плавления: от 2072 °С для чистого Al_2O_3 до ~950 °С для 10%-го раствора Al_2O_3 в криолите. Понижение температуры расплава дает большой энергетический выигрыш. Кроме того, расплавленный криолит обладает хорошей электропроводностью, что обеспечивает эффективность электролиза. Так как природный криолит — минералогическая редкость, Na_3AlF_6 для электролитического получения Al изготовляют искусственно (реакция между $Al(OH)_3$, HF и Na_2CO_3).

Материалом для электродов служит углерод. На пластинах из графита, которыми выстлано дно электролизера (катод), выделяется расплавленный алюминий: $Al^{3+} + 3e = Al^0$. Поскольку плотность расплава $Al_2O_3 + Na_3AlF_6$ меньше, чем Al, расплавленный алюминий остается на дне ванны и не мешают выделению газов на аноде: $O^{2-} - 2e = {}^1/_2O_2$, $C^0 + O_2 = CO_2$.

Углеродные стержни (анод) опускают в электролит. Взаимодействуя с выделяющимся при электролизе кислородом, углерод анода сгорает. Это делает необходимым постоянное возобновление анода — углеродные стержни наращивают по мере их выгорания, постепенно опуская в электролит. Расход углерода на одну тонну металла составляет ~0,7 т.

Металлический алюминий и его сплавы (после железосодержащих сплавов) наиболее широко используются в практике: конструкционные материалы, сплавы для изготовления летательных аппаратов и электрических проводов. Ежегодное мировое потребление металлического алюминия составляет миллионы тонн.

Из сплавов алюминия наиболее распространен дюралюминий, сокращенно дюраль («дюр» означает «твердый»). Большую твердость дюралю по сравнению с чистым Al придают добавки меди (~4%), марганца (~0,5%), магния (~1,5%), кремния и железа (доли %). Применение нашли также сплав Al с Si — силумин (16% Si) — и алюминиевая бронза (89% Cu).

Сложные соединения алюминия(III)

Типичными кислородными соединениями Al(III) являются окись Al_2O_3, гидроокись $Al(OH)_3$ и алюминаты, полученные по твердофазной методике и в растворе.

Окись алюминия(III) имеет несколько кристаллических модификаций. Наиболее важна модификация α-Al_2O_3 — корунд; структура его может рассматриваться как гексагональная плотнейшая упаковка ионов O^{2-}, в которой 2/3 октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+}.

Уже упоминалось о необычайно высокой термодинамической стабильности корунда: он плавится и кипит без разложения, хотя т. пл. корунда очень высока: 2070 °С, а т. кип. еще намного выше — около 3500 °С. Твердость корунда равна 9 (по 10-балльной шкале), т. е. приближается к твердости алмаза, поэтому мелкокристаллический корунд (наждак) применяется как абразивный материал. Химическая инертность корунда очень высока, что позволяет использовать корундизовые тигли, трубки и другие изделия при проведении химического лабораторного эксперимента в жестких условиях. В промышленности α-Al_2O_3 также используют как один из лучших химически инертных огнеупоров. Важным применением Al_2O_3 является использование его разновидностей (сапфира и особенно граната) для изготовления твердотельных лазеров.

Сильно прокаленный корунд практически не взаимодействует с водой. Необратимость реакции $2Al(OH)_3 \xrightarrow{t,\,°C} Al_2O_3 + 3H_2O$ объясняется необычайно высокой прочностью связи Al(III) в Al_2O_3 с ионами кислорода. С этой точки зрения Al_2O_3 может быть отнесен к числу «безразличных» окислов [1, 2].

Термодинамическая и механическая прочность Al_2O_3, несомненно, связана с большой энергией его кристаллической структуры, что в свою очередь объясняется не только сильным кулоновским взаимодействием ионов Al^{3+} и O^{2-}, но и заметным вкладом в химическую связь ковалентной составляющей. Возникновение последней можно объяснить очень сильным поляризующим действием маленького по размерам высокозаряженного иона Al^{3+}. Ион Al^{3+} смещает «на себя» электронную плотность окружающих его ионов O^{2-}, при этом, согласно представлениям МВС, электронные пары O^{2-} могут занимать свобод-

ные p- и d-орбитали алюминия (донорно-акцепторная связь). Перенос электронов с ионов O^{2-} на орбитали Al^{3+}, конечно, понижает эффективный положительный заряд на Al(III) и уменьшает кулоновское взаимодействие противоположно заряженных ионов. Однако этот эффект компенсируется ковалентным взаимодействием, и, как было отмечено, прочность Al_2O_3 действительно уникальна.

Механическую прочность Al_2O_3 убедительно доказывает следующий простой эксперимент. Проволоку из металлического Al закрепляют между металлическими стержнями, соединенными через автотрансформатор с источником переменного тока. Постепенно повышают напряжение, проволока раскаляется и примерно при 600 °С расплавляется. Однако при этом разрыва проволоки не происходит, так как расплавленный металл находится в прочной оболочке из окиси Al_2O_3, покрывающей поверхность проволоки, она только «провисает», и через тонкую оболочку Al_2O_3 видны капли расплавленного Al. Лишь при очень высоком напряжении и соответственно температуре «бывшая» проволока рвется.

Al_2O_3 принадлежит к числу классических амфотерных окислов и дает два ряда соединений: 1) ряд солей, в которых Al(III) играет роль катиона; 2) ряд алюминатов, где Al(III) выполняет роль анионообразователя. Однако из-за химической инертности Al_2O_3, особенно его хорошо закристаллизованных, сильно прокаленных образцов, осуществить переход Al_2O_3 в другие химические формы трудно. Поэтому обычно амфотерность кислородных соединений алюминия иллюстрируют реакциями гидратированной окиси алюминия $Al(OH)_3$.

Гидроокись алюминия(III) получают взаимодействием растворимых солей Al(III) с аммиаком: $Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$. Щелочи для синтеза $Al(OH)_3$ не применяют из-за опасности образования растворов алюминатов при слишком высоком pH.

Гидроокись Al(III), подобно гидроокисям других многозарядных катионов металлов, плохо растворима в воде вследствие эффекта оляции [1, с. 47], приводящего к полимеризации гидроокиси. При хранении происходит «старение» из-за протекающих с той или иной скоростью процессов оляции и оксоляции:

$$[Al(OH)_3]_n \rightarrow [AlO(OH)]_n + n H_2O,$$
$$[AlO(OH)]_n \rightarrow 1/2n\, Al_2O_3 + 1/2n\, H_2O.$$

Старение гидроокиси сопровождается уменьшением ее реакционной способности, но все же она существенно выше, чем у окисла Al_2O_3, подвергнутого действию высоких температур.

Гидроокись $Al(OH)_3$, как известно, растворяется и в кислотах и в щелочах, что позволяет говорить о ее амфотерности. Растворение в кислоте является следствием реакции нейтрализации:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Растворение в щелочах — следствие комплексообразования, причем роль лиганда выполняют ионы гидроксила:

$$Al(OH)_3 + KOH = K[Al(OH)_4].$$

Растворение $Al(OH)_3$ в щелочах происходит в результате разрушения ионами OH^- оловых мостиков [1], «сшивающих» мономер $Al(OH)_3$ в нерастворимое полимерное образование.

Надежно доказано, что координационное число Al(III) в водных средах всегда равно 6. Поэтому точный состав гидроокиси и гидроксо-

комплексов Al(III) следует выражать не приведенными выше упрощенными формулами, без учета гидратации, а более сложными, включающими гидратную воду:

$$[Al(OH)_3(OH_2)_3],\quad K[Al(OH)_4(OH_2)_2] \text{ и т. д.}$$

Растворение гидроокиси Al(III) происходит уже при добавлении одного моля щелочи, так как при этом создаются условия для перехода полимерной структуры $[Al(OH)_3 \cdot aq]_n$ в островную $K[Al(OH)_4 \times (OH_2)_2]$. Однако при увеличении концентрации щелочи в растворе происходит дальнейшее замещение H_2O в координационной сфере Al(III) на ионы OH^- — образуются гидроксокомплексы состава $[Al(OH)_5(OH_2)]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$. Таким образом, анионная функция Al(III) в щелочных растворах связана с координацией ионом Al^{3+} лигандов — ионов гидроксила, и алюминаты в растворе следует рассматривать как комплексные соединения.

Иногда упрощенно представляют состав алюминатов в растворе как M^IAlO_2, $M^I_3AlO_3$ и т. д. Ясно, что такой способ изображения не отражает истинного строения соединений Al(III) в водных растворах, где благодаря возможности исчерпывающей гидратации Al(III) всегда реализует координационное число 6 [2].

Однако при спекании гидратированной или частично обезвоженной гидроокиси Al(III) со щелочью (или карбонатами щелочных металлов) алюминаты типа M^IAlO_2, несомненно, образуются:

$$2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Изучение структуры алюминатов такого состава показало, что Al(III) в этих соединениях, в отличие от M(I), «стягивает» к себе атомы кислорода, в результате образуются изолированные оксоанионы AlO_2^-, AlO_3^{3-} и т. д., следовательно, катионы щелочного элемента M^I и Al(III) по отношению к кислороду ведут себя по-разному, что приводит к реализации кислотной функции Al(III) в алюминатах, полученных твердофазным методом.

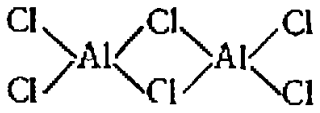
Алюминаты, синтезированные методом спекания, под воздействием воды превращаются в гидроксоалюминаты:

$$NaAlO_2 + 4H_2O \rightleftarrows Na[Al(OH)_4(OH_2)_2].$$

Таким образом, между алюминатами, полученными в водных растворах, и продуктами твердофазного синтеза имеется тесная генетическая связь.

Технологически важным свойством алюминатов в водных растворах (с. 59) является их легкая гидролизуемость. Понижение концентрации ионов OH^- в растворе приводит к сдвигу влево равновесия $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$ и выпадению осадка гидроокиси алюминия. Легко экспериментально показать, что гидролиз алюминатов происходит при разведении их растворов, при кипячении, а также при добавлении реагентов, понижающих pH среды, например солей аммония, образованных сильными кислотами. То же происходит, когда через раствор алюмината пропускают ток CO_2 и других газообразных кислотных реагентов.

Соли Al(III). Безводные соли Al(III) по свойствам и строению сильно отличаются от соответствующих гидратов. Примером может быть хлорид Al(III), который в безводном состоянии больше похож на хлорангидрид, чем на соль; безводный $AlCl_3$ характеризуется КЧ Al(III), равным 4, и является димером; строение его упрощенно можно представить следующей схемой:



Твердый безводный $[AlCl_3]_2$ имеет молекулярную структуру, благодаря которой хлорид алюминия способен хорошо растворяться в неполярных растворителях, а при нагревании до ~180 °С сублимироваться. Расплав $[AlCl_3]_2$ не электропроводен, в нем молекулярная структура сохраняется.

Взаимодействие безводного $[AlCl_3]_2$ с водой протекает бурно, сопровождается разогреванием и шипением. Разрушается димер и образуется внутрисферный гидрат $[Al(OH_2)_6]Cl_3$, в котором Al(III) реализует КЧ=6.

Сходное строение имеют соответственно безводные и гидратированные бромид и йодид Al(III). Однако безводный фторид Al(III) не имеет молекулярной структуры — он тугоплавок и мало растворим, по-видимому, его структура сходна со структурой Al_2O_3.

Растворяясь в воде, галогениды Al(III) подвергаются далеко идущему гидролизу [I, с. 442]. Их гидролитическая неустойчивость служит причиной того, что безводные галогениды Al(III) не могут быть получены из соответствующих гидратов простым нагреванием последних. Происходит глубокий гидролиз:

$$[Al(OH_2)_6]Cl_3 \xrightarrow{t,\ ^\circ C} Al(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O$$

с последующим превращением $Al(OH)_3$ в Al_2O_3.

Гидролизу подвержены растворы и кристаллогидраты всех солей Al(III), образованных сильными кислотами: сульфата $Al_2(SO_4)_3 \times \times 18H_2O$, нитрата $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, перхлората $Al(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ и т. д.

То же относится к квасцам; в частности, алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ гидролизуются по тому же механизму, что и другие соли, образованные Al(III) и сильными кислотами. Этому способствует строение квасцов: ион Al^{3+} (как и в других гидратированных солях алюминия(III)) имеет координационную сферу, состоящую из шести молекул H_2O:

$$[K(OH_2)_6][Al(OH_2)_6](SO_4)_2.$$

Соли Al(III), образованные слабыми кислотами, подвергаются столь сильному гидролизу, что в гидратированном состоянии существовать не могут (например, сульфид и карбонат Al(III)).

Безводный сульфид Al_2S_3 легко, с экзоэффектом, получается при поджигании смеси порошкообразных алюминия и серы. Но с первых же минут своего существования в атмосфере влажного воздуха он подвергается гидролизу и постепенно превращается в $Al(OH)_3$ и H_2S. Из водных растворов, содержащих, например, $AlCl_3$ и Na_2S, сульфид Al(III) получить нельзя. Действительно, в водных растворах каждого из этих реагентов, взятых в отдельности, протекает глубокий гидролиз, в результате которого в случае $AlCl_3$ возникает кислая среда, а в случае Na_2S — щелочная.

Если для упрощения предположить, что гидролиз в обоих случаях идет только по первой стадии, будем иметь

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)Cl_2 + HCl,$$

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH.$$

Смешение этих растворов приводит, естественно, к сдвигу равновесия гидролиза вправо, поскольку образующаяся при гидролизе $AlCl_3$ кис-

лота HCl нейтрализует щелочь NaOH, образующуюся при гидролизе Na_2S. Нейтрализация кислоты щелочью создает нейтральную среду, которая способствует дальнейшему протеканию гидролиза.

Таким образом, $AlCl_3$ и Na_2S, совместно присутствуя в водном растворе, «доводят» гидролиз друг друга до конца и сульфид Al_2S_3 не образуется:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NaCl.$$

То же можно сказать о взаимодействии солей Al(III) с карбонатами щелочных элементов: смешение раствора $AlCl_3$ (или другой растворимой соли алюминия и сильной кислоты) с раствором соды приводит к их взаимной нейтрализации и смещению равновесия гидролиза обоих компонентов, доведению гидролиза до конца:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl.$$

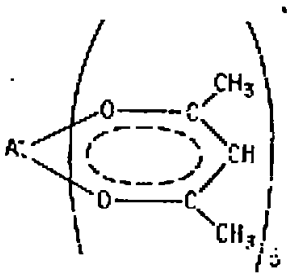
Таким образом, неправильно говорить, что нельзя получить карбонат алюминия из-за того, что эта соль сначала получается, а потом полностью гидролизуется, будучи образована слабым основанием и слабой кислотой. Карбонат Al(III) и другие соли Al(III) и слабых кислот в действительности вообще не образуются из-за гидролиза солей.

Некоторые соли Al(III) получили практическое применение. Квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ используются (в качестве протравы) в текстильной промышленности и при дублении кож. Безводный хлорид $AlCl_3$ — мощный катализатор в органическом синтезе. Реакция гидролиза солей Al(III), например сульфата, используется при очистке воды: образующийся при разведении соли Al(III) осадок гидроокиси $Al(OH)_3$, имеющий сильно развитую поверхность, сорбирует и уводит в ил большое число нежелательных примесей. Нитрат алюминия используется в качестве высаливателя при экстракции (с. 489).

Комплексные соединения Al(III) обладают высокой устойчивостью благодаря сильному поляризующему действию трехзарядного катиона Al^{3+}, имеющего малый размер. Тип связи в комплексах Al(III), по-видимому, преимущественно ионный, так как у иона Al^{3+} нет незавершенных орбиталей, которые могли бы быть использованы при образовании прочной донорно-акцепторной связи (внутриорбитальной).

К числу *комплексных соединений*, получивших практическое использование, можно отнести *криолит — гексафторид* Al(III) и Na(I), играющий важную роль в технологии получения металлического Al. Как комплексные соединения могут рассматриваться гидраты солей Al(III) и продукты их гидролиза. О значительной прочности связи Al^{3+}—H_2O в гидратах солей алюминия говорит, в частности, сильное изменение свойств лиганда — воды, входящей в координационную сферу Al^{3+} ($pK^{H_2O}_{дис} \approx 5$ [1, 2]), по сравнению с H_2O, не испытывающей влияния Al^{3+} как комплексообразователя ($pK^{H_2O}_{дис} \approx 16$). Al(III) образует устойчивые комплексные соединения практически со всеми неорганическими и органическими лигандами. Среди соединений последних можно отметить производные комплексонов и β-дикетонов. Например, *ацетилацетонат* Al(III) (схема на с. 66) обладает летучестью при температуре немногим выше 100 °С, что может быть использовано при проведении транспортных реакций, а также в газовой хроматографии, для нанесения пленок Al_2O_3 из газовой фазы и т. д.

Так же как другие сильно поляризующие катионы с благородногазовой малодеформирующейся электронной оболочкой (например, Be^{2+}, Mg^{2+}, с. 47), Al^{3+} в своих комплексных соединениях в большей



мере тяготеет к образованию связей с «жестким» кислородом, а не с «мягким» азотом (или серой). В этом отношении характерно, что гидроокись алюминия, легко растворяющаяся в избытке щелочи (образуются гидроксокомплексы со связью Al—O), в присутствии H_2O не взаимодействует с аммиаком: связь Al^{3+}—NH_3 не конкурентоспособна по отношению к связи Al^{3+}—O^{2-}. Поэтому, если нужно количественно осадить $Al(OH)_3$ из растворов солей Al(III), в качестве источника ионов OH^- используют гидратированный аммиак: выпавший осадок $Al(OH)_3$ не растворяется в избытке осадителя (в отличие от действия щелочей), так как концентрация OH^--ионов недостаточна для образования комплексных алюминатов типа $[Al(OH)_{6-x}(OH_2)_x]^{3-6+x}$, а молекулы NH_3 в присутствии избытка H_2O в координационную сферу Al(III) войти не могут.

Впрочем, в *безводных средах комплексные аммиакаты* Al(III) могут быть получены, например, по реакции

$$AlCl_3 + 3NH_3 = Al(NH_3)_3Cl_3.$$

Хотя Al(III) является сильным комплексообразователем, все же он уступает в этом отношении Be(II). Так, Al(III) не образует, в отличие от Be(II), растворимых комплексных карбонатов, поэтому смесь Al—Be можно разделить, действуя на раствор их солей карбонатом аммония. Be(II) переходит в раствор в виде $[Be(CO_3)_2]^{2-}$, а Al(III), гидролизуясь под действием слабощелочного раствора $(NH_4)_2CO_3$, образует осадок $Al(OH)_3$. Отфильтровав $Al(OH)_3$, можно разделить эту смесь.

Бинарные соединения Al(III), такие как гидрид, нитрид, карбид, фосфид, сульфид и другие, могут быть получены прямыми или косвенными методами.

Гидрид Al(III) имеет простую стехиометрическую формулу AlH_3, однако это соединение представляет собой полимер $(AlH_3)_x$, в котором атомы водорода выполняют мостиковую функцию [1, с. 452]. Получают гидрид алюминия по обменной реакции безводного хлорида Al(III) и гидрида лития (неводный растворитель, например абсолютный диэтиловый эфир):

$$AlCl_3 + 3LiH = AlH_3 + 3LiCl.$$

При избытке LiH образуется так называемый *гидридный комплекс алюминия — литийалюмогидрид, алюмогидрид лития*:

$$4LiH + AlCl_3 = Li[AlH_4] + 3LiCl.$$

Алюмогидрид лития (см. [1, с. 47]) используется как сильнейший восстановитель и мощный осушитель малополярных растворителей. Так как даже малые примеси воды реагируют с $Li[AlH_4]$, удается достичь глубокого осушения жидкостей:

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow 4H_2\uparrow + LiOH + Al(OH)_3.$$

Из-за высокой реакционной способности алюмогидрида лития ра-

бота с ним опасна: так, при взаимодействии с жидкой водой он взрывает.

Нитрид AlN, *сульфид* Al_2S_3, *карбид* Al_4C_3, *борид* AlB, *фосфид* AlP получают прямым синтезом; некоторые из этих соединений нашли практическое применение.

Одновалентный алюминий [4]. Соединения Al(I), характеризующиеся формальной величиной — степенью окисления, равной +1, получают действием на соединения Al(III) металлического алюминия и других восстановителей. Так, например, при 1800 °С идет реакция

$$Al_2O_3 + 3Si = 2SiO\uparrow + Al_2O\uparrow$$

(газообразное вещество)

Осуществлена также реакция

$$AlCl_3 + 2Al = 3AlCl\uparrow$$

(пары) (летучее соединение)

Идентификация Al_2O и AlCl проводилась спектроскопически при высоких температурах. В обычных условиях соединения Al(I) неустойчивы.

2. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ИЛИ ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ)

Общая характеристика

К числу редкоземельных элементов (РЗЭ) относятся скандий ($_{21}$Sc), иттрий ($_{39}$Y), лантан ($_{57}$La) и 14 лантанидов (от $_{58}$Ce до $_{71}$Lu) — элементов, следующих за лантаном. Все РЗЭ располагаются в средней части периодической системы и проявляют свойства элементов-металлов. К РЗЭ должен был бы, вообще говоря, быть отнесен актиний ($_{89}$Ac) как электронный аналог Sc, Y, La. Действительно, по свойствам РЗЭ и Ac сходны: это подтверждается тем, что при получении РЗЭ из урансодержащей руды актиний, присутствующий в руде (как дочерний элемент, возникающий при радиоактивном распаде урана), в ходе переработки таких минералов следует вместе с РЗЭ. Однако актиний обладает рядом специфических свойств и обычно рассматривается в разделах неорганической химии, посвященных элементам, имеющим только радиоактивные изотопы.

Группу лант*анидов*, т. е. элементов, следующих за лантаном, иногда называют лантан*оидами*. Последнее название не совсем точное, поскольку «лантан*оид*» по-гречески означает *подобные лантану*. На самом же деле, хотя между лантаном и лантанидами имеется большое сходство, подобными их назвать нельзя. Например, следующий за лантаном ($_{57}$La) элемент церий ($_{58}$Ce) образует устойчивые соединения, где церий имеет степень окисления не только +3, но и +4, тогда как для лантана устойчивы соединения только со степенью окисления +3. Надо учитывать, кроме того, что несходство в свойствах различных РЗЭ(III) очень мало лишь в случае, когда рассматривают именно соседние (по атомному номеру) члены ряда Ce—Lu (например, из-за большого сходства свойств трудно отделить друг от друга производные $_{59}$Pr—$_{60}$Nd или $_{70}$Yb—$_{71}$Lu). Но если нужно разделить смесь РЗЭ, стоящих в этом ряду не слишком близко друг к другу (например, отделить $_{59}$Pr от $_{70}$Yb), то такая задача легко решается благодаря существенной разнице в свойствах не слишком подобных друг другу РЗЭ начала и конца ряда лантанидов.

чила название «эрбий». Позже эрбий и тербий перепутали. Эрбием стали называть элемент, образующий розовые соли и окись, а тербием — элемент, образующий бесцветные соли и коричневую окись.

В 1878 г. Лекок де Буабодран (Франция) открыл элемент самарий в минерале самарските, найденном на Урале горным инженером Самарским и отправленном им во Францию для анализа. В этом же году швейцарец Мариньяк, исследуя окись эрбия, выделил из розовых солей фракцию бесцветного вещества, названного им солью иттербия. В 1879 г. шведский химик Нильсон из соли иттербия Мариньяка выделил соль нового элемента — скандия (название, производное от Скандинавии).

В 1886 г. Мариньяк выделил из солей самария соединения нового элемента — гадолиния (назван в честь Гадолина, положившего начало открытию РЗЭ).

Фракции земель Мариньяка, расположенные между тербием и эрбием, были спектроскопически изучены Сорэ, который обнаружил «разделение» в спектре. Элемент X, названный так Сорэ, впоследствии химиком Клеве был назван гольмием (производное от Стокгольма). Открытие этого элемента приписывается Клеве, хотя справедливее было бы считать первооткрывателем гольмия Сорэ. Таких эпизодов в истории открытия РЗЭ множество [6].

Элемент тулий был обнаружен впервые Клеве. В 1886 г. Лекок де Буабодран спектральным методом открыл в гольмии еще один элемент — диспрозий (по-гречески «диспрозитос» — труднодоступный).

В 1885 г. австриец Ауэр фон Вельсбах нашел, что дидим (Di), описанный Мозандером и получающийся при отделении La от цериевой земли, в свою очередь состоит из двух элементов-близнецов — неодима (Nd, «новый»), имеющего соли красно-фиолетового цвета, и празеодима (Pr, «зеленый»), дающего соли, окрашенные в зеленый цвет. Поскольку красный и зеленый — цвета дополнительные, соли зеленого Pr(III) и красно-фиолетового Nd(III) при совместной кристаллизации образуют практически бесцветные кристаллы. Только при очень длительном фракционировании можно отделить Nd(III) от Pr(III) и по разнице в окраске солей идентифицировать их методами спектрального анализа и визуально.

Честь открытия европия принадлежит французу Лекоку де Буабодрану; лютеций открыли практически одновременно француз Урбен (Лютеция — старинное название Парижа) и австриец Ауэр фон Вельсбах. Поскольку Урбен выделил препараты соединений Lu, а Ауэр фон Вельсбах имел только спектральные доказательства присутствия нового элемента в смеси РЗЭ, было принято название «лютеций» (а не «кассиопей», предлагаемое Ауэром фон Вельсбахом).

Идентифицировать РЗЭ в XIX в., когда отсутствовали развитые физические методы анализа, было очень трудно. Химический же анализ, целью которого было определение атомного веса (массы), был мало надежен, так как атомные веса соседних РЗЭ разнятся очень мало. Кроме того, среди РЗЭ много элементов, дающих только неокрашенные соли. Таким образом, визуальные наблюдения давали мало информации, поэтому зачастую смесь элементов принималась за новый индивидуальный элемент. Были периоды времени, когда положение с расшифровкой РЗЭ казалось почти безнадежным. В истории химии РЗЭ много участников, которые всю жизнь трудились над открытием новых РЗЭ, но так и не добились успеха, а их преемники, воспользовавшись результатами своих предшественников, оказались счастливыми обладателями открытий.

Последним из РЗЭ был открыт элемент Pm (прометий). Его существование было предсказано на основе закона Мозли. Прометий долго искали в РЗЭ-минералах, но обнаружили только в продуктах распада урана — среди радиоактивных осколков. Авторы открытия — Маринский, Гленденин, Кориэлл и другие — назвали элемент № 61 промéтием в честь Прометéя, по преданию, бога, похитившего огонь для людей. Миф о Прометее напоминает о наказании, которое надлежит понести, если благо (огонь) будет использовано во вред людям. Это своеобразное напоминание о несчастьях, которые постигнут человечество, если великое открытие — обнаружение и использование ядерной энергии — будет использоваться в военных целях.

Сложности, связанные с открытием РЗЭ, во многом объяснялись тем, что не было известно общее число элементов, входящих в эту группу. В процессе открытия РЗЭ, который занял весь XIX в., были периоды, когда число РЗЭ сводили к минимуму и когда их число разрасталось чуть ли не до бесконечности (теория метаэлементов знаменитого физика Крукса [6]). Окончательно этот вопрос был решен в 1922 г., когда на основе закона Мозли было установлено, что между лантаном и гафнием может находиться только 14 элементов (лантанидов).

Однако и до этого момента делались попытки разместить РЗЭ в периодической системе. Основополагающие в этом отношении указания (с. 87) были даны Менделеевым [3].

Электронное строение РЗЭ. Несмотря на свое большое сходство, элементы ряда РЗЭ все же существенно различаются по своим физическим и химическим свойствам. В табл. I.3.1 представлено строение электронных оболочек атомов РЗЭ. У элементов Sc, Y, La начинается заполнение соответствующего d-подуровня — появляется $(n-1)d^1$-электрон, но f-электроны отсутствуют. Однако начиная с $_{58}$Ce новые электроны поступают уже на $4f$-подуровень. Элемент церий на $4f$-подуровне имеет два электрона, так как $5d^1$-электрон, появившийся у $_{57}$La, перемещается на $4f$-подуровень и на него же попадает собственный, 58-й электрон церия. До $_{63}$Eu происходит последовательное увеличение числа электронов на $4f$-подуровне ($4f^3$ у Pr, $4f^4$ у Nd, $4f^5$ у Pm $4f^6$ у Sm, $4f^7$ у Eu), а следующий электрон, появившийся у $_{64}$Gd, размещается не на $4f$-подуровне, а, для сохранения семиэлектронной $4f^7$-подоболочки, отличающейся повышенной устойчивостью, опять на $5d^1$-подуровне. У $_{65}$Tb происходит перескок электронов, подобный тому, который наблюдался у $_{58}$Ce: $5d^1$-электрон, появившийся у гадолиния, в электронной оболочке Tb перескакивает на $4f$-подуровень и туда же поступает 65-й электрон, впервые появившийся у Tb, поэтому электронная оболочка тербия характеризуется структурой $4f^9$. Затем до Yb происходит монотонное заполнение оболочки $4f$ (Dy—$4f^{10}$, Ho—$4f^{11}$, Er—$4f^{12}$, Tu—$4f^{13}$, Yb—$4f^{14}$). 71-й электрон, появившийся у лютеция, располагается опять на $5d^1$-подуровне. Поэтому электронная структура изолированного атома $_{71}$Lu имеет вид

$$4f^{14}\,5s^2\,5p^6\,5d^1\,6s^2.$$

В соответствии со строением электронной оболочки РЗЭ в обычных условиях трехвалентны, хотя многие из них, как будет показано дальше, способны проявлять аномальную степень окисления: +2 и +4 (см. табл. I.3.1). Причина трехвалентности РЗЭ состоит в том, что кроме легко отщепляющихся ns^2-электронов в изолированном атоме РЗЭ всегда есть неспаренный $(n-1)d^1$- или $(n-2)f^{14-x}$-электрон, связанный в электронном слое не очень прочно.

Наличие неспаренных электронов облегчает f—f-переходы и обусловливает окрашенность соединений большинства лантанидов.

РЗЭ	Окраска соединений РЗЭ (III)	РЗЭ	Окраска соединений РЗЭ (III)
Sc	Бесцветные	Gd	Бесцветные
Y	Бесцветные	Tb	Розоватые
La	Бесцветные	Dy	Зеленоватые
Ce	Бесцветные	Ho	Желтые
Pr	Изумрудно-зеленые	Er	Розовые
Nd	Красно-фиолетовые	Tu	Бледно-зеленые
Pm	Розоватые	Yb	Бесцветные
Sm	Желтые	Lu	Бесцветные
Eu	Желтоватые		

Те РЗЭ(III), которые либо характеризуются отсутствием 4f-электронов (Sc, Y, La), либо имеют наполовину или полностью заполненный 4f-подуровень (Gd, Yb, Lu), образуют только бесцветные соединения.

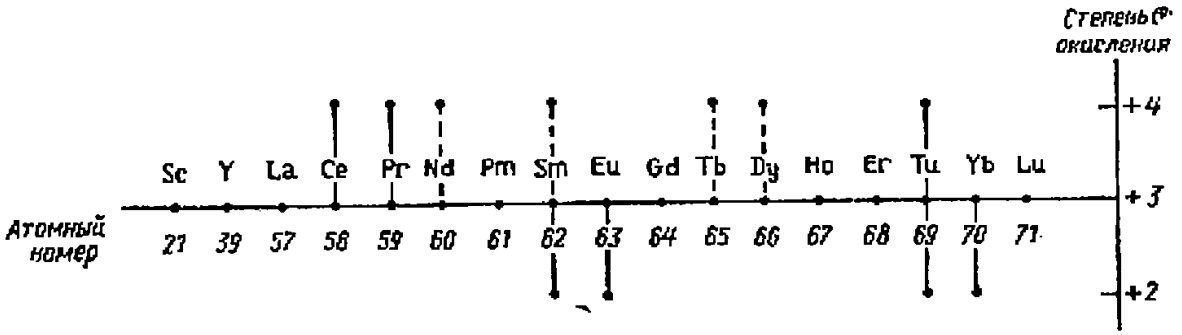
Наличие у РЗЭ неспаренных электронов обусловливает не только их валентность и окраску, но и магнитные свойства. Большинство РЗЭ проявляют парамагнетизм, а иногда даже ферромагнетизм. Только Sc, Y, La, Yb и Lu не обладают такими свойствами: у них нет 4f-электронов либо $4f^{14}$-электронная оболочка полностью завершена и, следовательно, содержит только спаренные 4f-электроны (у металлических Yb и Lu, а также Lu(III)).

Рассматривая физические и химические свойства лантанидов, необходимо учитывать особенности изменения атомных и ионных радиусов этих элементов. Из табл. I.3.1 видно, что атомные, а также ионные радиусы от La к Lu уменьшаются; Y по величине радиуса близок к Tb и Dy, а Sc — к Lu. Уменьшение радиуса лантанидов с ростом их атомного номера носит название «лантанидное сжатие». Причиной лантанидного сжатия является возрастающее притяжение внешних электронных оболочек (характеризующихся главным квантовым числом n=5 и n=6) увеличивающимся от La к Lu зарядом ядра. В одной клетке периодической системы вместе с La располагается еще 14 элементов, тогда как в клетках более легких элементов-аналогов подгруппы скандия (Sc, Y) в I и II больших периодах находится только по одному элементу. Поэтому явление, аналогичное лантанидному сжатию, в этих периодах не наблюдается. В то же время величины атомных и ионных радиусов переходных элементов, стоящих в III большом периоде за La—Lu, из-за лантанидного сжатия очень мало отличаются от таких же величин для их легких аналогов. Так, практически одинаковы радиусы Zr и Hf, мало различаются радиусы Nb и Ta, и дальше по периоду влияние лантанидного сжатия продолжает еще долго сказываться.

Само по себе лантанидное сжатие не является какой-то аномалией. Это проявление той же закономерности, с которой мы сталкиваемся, рассматривая изменение радиусов атомов и в малых периодах. Например, как известно, в I малом периоде самый маленький радиус у атома кислорода, хотя число электронов у кислорода больше, чем у азота и других предшествующих ему элементов этого периода. Причина — действие на электроны внешнего уровня (с величиной главного квантового числа n=2), возрастающего по периоду положительного заряда ядра. Таким образом, особенности, связанные с лантанид-

ным сжатием, состоят только в том, что в предыдущих периодах группировки, подобные лантанидам, отсутствуют. Поэтому нормальный ход изменения свойств в группах переходных элементов начиная с IV группы, из-за лантанидного сжатия нарушается и наблюдается аномально близкое сходство свойств у элементов IV, V, VI групп в V и VI периодах.

Неустойчивые (аномальные) степени окисления РЗЭ. Электронная структура (см. табл. I.3.1) объясняет способности некоторых из РЗЭ образовывать соединения с аномальными степенями окисления. Хотя для всех РЗЭ в соединениях с другими элементами наиболее характерна степень окисления +3, некоторые из них (Ce, Pr, Tb и др.) могут проявлять валентность, отвечающую степени окисления +4, а Eu, Yb, Sm и Tu — степени окисления +2:



Так как у Ce и Pr на $4f$-подуровне еще очень мало электронов, эта оболочка не сформировалась и не является прочной. Поэтому атомы этих элементов в окислительных реакциях сравнительно легко теряют больше чем три электрона. То же относится к Tb, который кроме заполненной наполовину и поэтому устойчивой $4f^7$-подоболочки имеет еще только два электрона на $6s^2$-подуровне и два на второй половине $4f$-подуровня.

Однако если окисление Ce(III) до Ce(IV) происходит сравнительно легко (даже кислородом воздуха), то переход Pr(III)→Pr(IV) и Tb(III)→Tb(IV) осуществляется лишь под действием наиболее сильных окислителей и в жестких условиях (газообразный F_2, а также XeF_2, XeF_4, XeF_6 [9] при высокой температуре, озон O_3 в щелочной среде). Действительно, стандартный окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) для пары Ce(III)/Ce(IV) сравнительно низок, равен 1,43 В, а для Pr(III)/Pr(IV) и Tb(III)/Tb(IV) он больше 3 В. Такой высокий ОВП является причиной того, что Pr(IV) и Tb(IV) неустойчивы в водных средах; вода ими окисляется, например:

$$2Pr^{4+} + H_2O = 2Pr^{3+} + 1/2O_2 + 2H^+.$$

Среди РЗЭ, способных проявлять (низкую) степень окисления +2, наиболее устойчив в этой степени окисления Eu, затем идут Yb и (наименее устойчивый) Sm. Из табл. I.3.1 видно, что степень окисления +2 проявляют те РЗЭ, у которых подоболочка $4f^7$ или подуровень $4f^{14}$ близки к своему завершению (например, Sm, Tu) либо завершены (Eu, Yb). Причиной относительной устойчивости Eu, Yb, Sm и Tu в степени окисления +2 является, таким образом, трудность отрыва третьего валентного электрона от оболочки соответственно $4f^6$ (Sm), $4f^7$ (Eu), $4f^{13}$ (Tu), $4f^{14}$ (Yb).

Восстановление РЗЭ(III)→РЗЭ(II), как правило, проводят электрохимически. Обычно электролизу подвергают раствор ацетатов РЗЭ(III). В качестве катода используют металлическую ртуть, анодом

служит инертный в условиях опыта металл (Pt, Ni). На катоде получается амальгама РЗЭ, т. е. сплав металлической ртути и РЗЭ, восстановившегося до металла; на аноде выделяется кислород из воды. После прекращения электролиза амальгаму РЗЭ разлагают, действуя на нее раствором неокисляющей кислоты (уксусной или соляной), например:

$$РЗЭ/Hg + 2HCl = (РЗЭ)Cl_2 + H_2\uparrow.$$

Обычно стабилизируют [1] РЗЭ(II), переводя ионы M^{2+} в состав малорастворимых соединений. Так, если к раствору $EuCl_2$ добавить H_2SO_4, выпадает плохо растворимый осадок сульфата европия(II) красно-коричневого цвета:

$$EuCl_2 + H_2SO_4 = EuSO_4\downarrow + 2HCl.$$

Отделенный от маточного раствора (отфильтрованный) осадок довольно быстро (в течение нескольких часов) окисляется кислородом воздуха, переходя в почти бесцветное (бледно-розовое) соединение Eu(III).

Можно получить соединения РЗЭ(II) не только электролитическим восстановлением, но и действием на водные растворы солей Eu, Sm, Yb амальгамой щелочных металлов, а также по металлотермической реакции, протекающей при высокой (~1000 °С) температуре:

$$2MCl_3 + Ca = 2MCl_2 + CaCl_2.$$

Для остальных РЗЭ кальцийтермия приводит к более глубокому восстановлению, до металлического состояния:

$$2MCl_3 + 3Ca = 2M + 3CaCl_2.$$

Металлотермическим методом получают обычно небольшие партии РЗЭ в металлическом состоянии, например, для научных целей.

РЗЭ в металлическом состоянии

Восстановление до металлического состояния в промышленности проводят обычно путем электролиза расплавов безводных галогенидов РЗЭ (фторидов и хлоридов), а малые партии получают металлотермически (см. выше). Электролиз водных растворов солей РЗЭ не позволяет получить металл, поскольку РЗЭ в металлическом состоянии с водой активно взаимодействуют (особенно при нагревании), образуя гидроокиси, например:

$$La + 3H_2O = La(OH)_3 + 1\,1/2\,H_2\uparrow.$$

Металлические РЗЭ в чистом виде (без добавок нередкоземельных составляющих) нестойки на влажном воздухе. В результате взаимодействия с парами H_2O и с CO_2, содержащимися в атмосфере, они довольно быстро переходят в основные гидратированные карбонаты $xM(OH)_3 \cdot yM_2(CO_3)_3 \cdot zH_2O$ (т. е. продукты окисления имеют переменный состав).

Наиболее реакционноспособны РЗ-металлы (РЗМ) цериевой подгруппы. Достаточно нескольких часов, чтобы слиток (сотни граммов) металлических La, Ce, Pr рассыпался в порошок (при хранении на воздухе при обычной температуре).

Способность РЗ-металлов реагировать с водой, выделяя из нее водород, подтверждается данными табл. I.3.1: величина ОВП для пары M^{3+}/M^0 составляет — (2,3÷2,5) В для большинства РЗЭ. Близкие

значения $E^0_{M^{3+}/M^0}$ для разных РЗЭ (за исключением Sc, для которого эта величина намного ниже) противоречат экспериментально установленному различию в устойчивости легких и тяжелых РЗЭ в металлическом состоянии на влажном воздухе. По-видимому, активность металлов цериевой подгруппы и инертность металлов иттриевой подгруппы (несмотря на близкие значения их электродных потенциалов) связаны с различиями в кинетических характеристиках процесса взаимодействия с водой. Возможно, что легкие лантаниды более реакционноспособны из-за большей координационной ненасыщенности вследствие их большего, чем у иттриевых РЗЭ, радиуса атомов.

В значениях т. пл. и т. кип. редкоземельных металлов наблюдаются сильные колебания по ряду РЗЭ (табл. I.3.1). Нередко такие изменения хорошо коррелируют с величинами удельной плотности металлов. Например, самая низкая т. пл. характерна для металлических Eu и Yb, плотность которых существенно ниже, чем у металлов — соседей по ряду РЗЭ. Интересно, что именно у Eu^0 ($4f^7$-конфигурация) и Yb ($4f^{14}$-конфигурация) формируется заполненный соответственно наполовину и полностью 4*f*-подуровень. Это косвенно указывает на участие 4*f*-электронов в образовании структуры РЗЭ-металлов: наличие завершенного электронного 4*f*-подуровня или уровня, заполненного наполовину, затрудняет участие 4*f*-электронов в связи металл—металл, и структура становится более рыхлой, легко разрушается при нагревании.

Металлические РЗЭ долгое время находили лишь ограниченное применение. Еще Ауэр фон Вельсбах, сыгравший важную роль в открытии новых РЗЭ, наладил производство ферроцерия — сплава церия с железом. В промышленном масштабе производился также «мишметалл» — смесь металлических РЗЭ главным образом цериевой подгруппы. Использование ферроцерия и мишметалла основывалось на том, что эти сплавы обладают пирофорными свойствами. Убедиться в пирофорности мишметалла можно, если провести по слитку сплава напильником. При этом возникают искры — мельчайшие кусочки металла воспламеняются на воздухе. Ауэр фон Вельсбах предложил использовать стержни из ферроцерия для зажигалок, построил большой по тем временам завод. Будучи настоящим ученым (ему принадлежит честь открытия Nd, Pr и Lu), он на средства, полученные от продажи зажигалок, основал научно-исследовательский институт для изучения химии РЗЭ.

В наше время РЗЭ в металлическом состоянии находят большое применение главным образом при получении сплавов со специальными свойствами. Так, металлические РЗЭ добавляют в качестве раскислителей при производстве модифицированного чугуна. Под действием РЗЭ чугун не только теряет ряд вредных примесей; изменяется (модифицируется) и структура содержащегося в нем углерода (кристаллы углерода из игольчатых превращаются в шарики — гранулы). В результате хрупкость чугуна заметно снижается, во многих случаях такой чугун может заменить более дорогостоящую сталь.

Для металлургических целей не безразлично, какой именно РЗЭ вводится в плавку и остается в стали как легирующая добавка. Легирующие добавки индивидуальных РЗЭ вводят также в состав многих легких сплавов. Здесь тоже имеет важное значение природа вводимого РЗЭ. Например, предел прочности магниевого сплава с лантаном составляет 7 кг/мм^2, а для сплава магния с неодимом эта величина существенно увеличивается (до 17 кг/мм^2). Если вместо неодима вводится иттрий, то сплав выдерживает нагрузку до 40 кг/мм^2.

Добавки РЗЭ повышают не только прочность магниевых сплавов, но и их термостойкость. Например, введение Nd в сплавы на магниевой основе повышает их термостойкость на 50—100°, что имеет громадное значение при решении ряда технических задач. В частности, легирование магния добавками РЗЭ позволяет уменьшить массу летательных аппаратов.

Большими достоинствами обладают сплавы, содержащие добавки скандия, самого легкого из РЗЭ, а также смеси скандия и иттрия. К сожалению, иттрий и особенно скандий очень дороги, что препятствует практическому использованию таких сплавов.

Наиболее важным из РЗЭ-металлов для электротехники является самарий. Хотя самарий открыт свыше 100 лет назад (1879 г.), только сейчас уникальные магнитные свойства металлического самария нашли достойное применение. О том, насколько быстро растет использование самария, говорят следующие цифры: в США самарий производился в 1973 г. в количестве 1 т, в 1978 г. — 18 т, в 1980 г. — 400 т. Таким образом, производство самария существенно превысило производство других наиболее используемых индивидуальных РЗЭ. Например, производство препаратов иттрия и европия, которые применяются для получения люминофоров, не превышает 10 т/год для каждого из них.

Замечательные свойства металлического самария объясняются тем, что на его 4*f*-электронной оболочке находится шесть неспаренных электронов. Это придает самарию необычайно сильно выраженные магнитные свойства. Оказалось, что, используя интерметаллические соединения на основе самария, такие как $SmCo_6$ и SmFeCu, можно получить в 5—6 раз более сильные магниты, чем на основе железа. Применение самариевых сплавов позволяет миниатюризировать электромоторы, экономить материалы и энергию. Особенно это важно при изготовлении летательных аппаратов, в частности космических кораблей. Например, магнит массой 40 кг на основе железа может быть заменен на эквивалентный, изготовленный из самарий-кобальтового интерметаллида, который будет весить только 2,45 кг, при этом стоимость магнита снижается на 50%. Моторы для станков, изготовленные из самариевых сплавов, на 35% легче, а мощность их на 50% выше, чем у обычных.

Очень важная область применения редкоземельных металлов — получение аккумуляторов водорода на основе интерметаллидов, в состав которых входят переходные металлы и РЗЭ. (Примером может служить интерметаллид $LaNi_5$.) Замечательным свойством таких сплавов является их способность в мягких условиях взаимодействовать с водородом, а потом при незначительном нагревании его отдавать. Установлено, что такого рода сплавы могут поглотить в 1,5—2 раза больше водорода, чем его содержится в таком же объеме жидкого или твердого водорода. По-видимому, молекулярная структура твердого водорода является настолько рыхлой, что включение атомарного водорода в пустоты кристаллической структуры упомянутых интерметаллидов позволяет получить более плотный (по водороду) материал. Аккумуляторы водорода на основе интерметаллидов, содержащих РЗЭ, успешно прошли испытания при создании водород-кислородных топливных элементов, имеющих перспективу применения вместо современных двигателей внутреннего сгорания, которые потребляют дефицитные углеводороды и продукты сгорания которых столь сильно загрязняют биосферу.

Роль РЗЭ в интерметаллидах типа $LaNi_5$ сводится к изменению

кристаллической структуры переходных металлов (железо, кобальт, никель и др.). Последние, как известно, не способны в сколько-нибудь значительной степени взаимодействовать с молекулярным водородом и образовывать гидриды (говорят о так называемом гидридном пробеле в периодической системе [1, с. 45]). Поскольку введение РЗЭ в структуру переходного металла делает ее менее прочной, более подвижной, растягивающейся, переходный металл приобретает способность поглощать водород.

Сложные соединения РЗЭ и методы разделения смесей РЗЭ

Познакомимся с соединениями РЗЭ на примере *производных церия* — одного из наиболее распространенных и доступных РЗЭ. Сопоставим следующие цифры, характеризующие «доступность» РЗЭ: 1 кг металлического церия стоит 5 р., а металлического тулия (той же степени чистоты) — 15000 р. (ценник Гиредмета СССР, 1970 г.); разница довольно существенная. Она определяется не только значительно большей распространенностью церия по сравнению (в данном примере) с тулием, но и большей простотой выделения препаратов церия в индивидуальном состоянии. Это связано с легкостью перехода Ce(III)→Ce(IV), который осуществляется уже под действием кислорода воздуха. Для большинства других РЗЭ такое окисление не характерно. Поскольку соединения Ce(IV) сильно отличаются по свойствам от соединений Ce(III) и других РЗЭ(III), его в окисленном состоянии легко отделить от суммы остальных РЗЭ(III). Этим свойством церия широко пользуются в технологии и при анализе РЗЭ.

Подействуем на бесцветный раствор $CeCl_3$ раздельно растворами NaOH, NaF и $(NH_4)_2C_2O_4$. Во всех случаях образуются белые осадки:

$$Ce^{3+} + 3OH^- = Ce(OH)_3\downarrow,$$

$$Ce^{3+} + 3F^- = CeF_3\downarrow,$$

$$2Ce^{3+} + 3C_2O_4^{2-} = Ce_2(C_2O_4)_3\downarrow.$$

Однако при стоянии осадка $Ce(OH)_3$ под маточным раствором (на воздухе) его цвет становится желто-бурым вследствие довольно быстро протекающего в щелочной среде окисления Ce(III) кислородом воздуха:

$$2Ce(OH)_3 + 1/2O_2 + H_2O = 2Ce(OH)_4$$

$$2\ \Big|\ Ce(OH)_3 + OH^- - e = Ce(OH)_4$$

$$\Big|\ 1/2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$$

$$2Ce(OH)_3 + 1/2O_2 + H_2O = 2Ce(OH)_4$$

Гидроокись $Ce(OH)_4$ (желтого цвета) не надо путать с коричнево-красным перекисным соединением Ce(IV), которое выпадает в осадок в аммиачной среде в присутствии H_2O_2. Возможный состав этого плохо растворимого осадка, используемого для качественного обнаружения малых количеств церия, можно представить формулой $Ce(OH)_{4-x}(OOH)_x \cdot yH_2O$.

Гидроокись Ce(III) белого цвета, обладает намного более основными свойствами и значительно лучше растворима в воде и кислотах, чем гидроокись Ce(IV). Это и понятно: ионный радиус Ce^{3+} (1,18 Å)

заметно больше, чем ионный радиус Ce^{+4} (1,02 Å). Это и приводит к уменьшению силы основания при переходе от Ce(III) к Ce(IV).

Из-за слабо выраженных основных свойств $Ce(OH)_4$ соли Ce(IV) очень сильно гидролизуются и существуют в растворимой форме только в подкисленных растворах. В связи со слабоосновными свойствами гидроокиси Ce(IV) гидролиз Ce(IV) и осаждение $Ce(OH)_4$ начинаются уже в сильнокислых средах — при pH ~ 1, тогда как гидроокиси даже наименее основных, «тяжелых» трехвалентных РЗЭ, например Lu(III), образуются вследствие гидролиза M^{3+} и осаждаются только при pH ≥ 6,5. Самый основной из РЗЭ(III) — лантан(III) — осаждается в виде $La(OH)_3$ лишь при pH ~ 8.

Так как осадок гидроокиси Ce(IV) выпадает в условиях, существенно отличающихся от условий образования гидроокисей трехвалентных РЗЭ, дробным осаждением гидроокисей пользуются для выделения Ce(IV) из суммы РЗЭ. Поскольку церий наиболее распространен (он зачастую составляет более 50% от всей суммы РЗЭ), выделить его — значит очень упростить процедуру разделения оставшейся смеси РЗЭ. Часто поступают следующим образом. В кислый раствор, содержащий смесь РЗЭ (включая Ce(III)), вводят окислитель ($KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и др.), переводящий Ce(III) в Ce(IV); раствор окрашивается в оранжевый цвет из-за присутствия солей Ce(IV). Постепенно, например, продувая через раствор солей Ce(IV) и РЗЭ(III) газообразный NH_3, повышают pH раствора. Выпадающий осадок $Ce(OH)_4$ отделяют и потом одним из упомянутых выше методов осаждают остальные РЗЭ(III).

Можно поступить и по-другому: осадить щелочью или аммиаком сразу всю сумму РЗЭ (включая Ce) в виде $M(OH)_3$ и отфильтрованный осадок гидроокиси оставить на воздухе. Под действием кислорода воздуха $Ce(OH)_3$ перейдет в $Ce(OH)_4$. Если теперь обработать осадок гидроокиси разбавленной HNO_3, то осадок более сильного основания, $M(OH)_3$, растворится вследствие нейтрализации, а $Ce(OH)_4$ останется в осадке и, таким образом, церий будет отделен от суммы РЗЭ(III).

Гидроокись церия(III), а также гидроокиси других трехвалентных РЗЭ в заметной степени не проявляют амфотерных свойств. Подействуем на отдельные порции осадка $Ce(OH)_3$ раствором NaOH и раствором HCl. Растворение произошло только в кислой среде.

Доказано, однако, что в концентрированных растворах сильных щелочей гидроокиси некоторых трехвалентных РЗЭ все же растворяются с образованием гидроксокомплексов, например, состава $M^I_3[M^{III}(OH)_6]$. Такие соединения обнаружены, правда, только у наиболее тяжелых РЗЭ и скандия: $Na_3[Sc(OH)_6]$, $Na_3[Lu(OH)_6]$. Обладая наименьшим ионным радиусом среди других РЗЭ(III), Sc^{3+} и Lu^{3+} проявляют самое сильное поляризующее и соответственно комплексообразующее действие.

Соединения РЗЭ, в которых атом M(III) входит в состав аниона и существование которых, следовательно, доказывает амфотерность РЗЭ, легче получить твердофазным синтезом, чем из водных растворов:

$$M_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t\,^\circ C} 2NaMO_2 + CO_2\uparrow$$

или

$$M_2O_3 + SrCO_3 \xrightarrow{t\,^\circ C} SrM_2O_4 + CO_2\uparrow.$$

Исследование получающихся при этом *лантанидатов* $NaM^{III}O_2$,

$SrM_2^{III}O_4$ и др. (в частности, оно проводилось на кафедре неорганической химии МГУ) показало [10], что наиболее легко (быстро и в мягких условиях) образуются наиболее химически, а также термически устойчивые соединения тяжелых РЗЭ. Это и понятно: тяжелые РЗЭ(III) обладают амфотерностью в максимальной степени благодаря малому ионному радиусу.

Уже упоминалось, что по химическим свойствам РЗЭ как в металлическом состоянии, так и в сложных соединениях очень похожи на кальций (правило диагонали). Так же как у Ca(II), у РЗЭ(III) относительно плохо растворимы в воде карбонаты, фосфаты, оксалаты, сульфаты. Хорошо растворимы нитраты, галогениды (кроме фторидов). Так же как кальций, РЗЭ образуют устойчивые комплексные соединения только с наиболее сильными комплексообразующими лигандами, замыкающими вокруг иона РЗЭ хелатные (клешневидные) циклы.

Оксалаты РЗЭ(III) ($M_2^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$) по структуре и растворимости похожи на оксалат Ca(II), но они все же менее растворимы, чем $CaC_2O_4 \cdot 4H_2O$. Меньшую растворимость оксалата Ce(III) можно продемонстрировать следующим образом: в два одинаковых цилиндра нальем одинаковый объем раствора соли Ca(II) и Ce(III) одинаковой молярной концентрации, а потом в оба цилиндра добавим одинаковые количества раствора оксалата аммония. В цилиндрах происходят следующие обменные реакции:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl,$$

$$2CeCl_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 = Ce_2(C_2O_4)_3\downarrow + 6NH_4Cl.$$

Теперь в каждый цилиндр добавим одинаковое количество соляной кислоты и перемешаем содержимое цилиндров. Осадок $CaC_2O_4 \times \times 4H_2O$ при этом растворяется, оксалат Ce(III) — нет. Как известно, причиной растворения в кислой среде осадков типа оксалата кальция, т. е. солей, образованных анионами слабых кислот, является протонизация аниона относительно малодиссоциирующей кислоты (в данном случае щавелевой) и вследствие этого сдвиг вправо равновесия

$$CaC_2O_4 + 2HCl \rightleftarrows CaCl_2 + H_2C_2O_4.$$

Осадок $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ не растворяется в тех условиях, когда осадок $CaC_2O_4 \cdot 4H_2O$ уже не существует, поскольку в растворе концентрация ионов $C_2O_4^{2-}$, равновесных с осадком $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, недостаточна для образования недиссоциированной щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ даже при высокой концентрации ионов H^+ ($pH \ll 3$).

Получение осадка оксалата церия, как и других РЗЭ, — это обычная технологическая и аналитическая операция, используемая для выделения РЗЭ из растворов и для отделения их от других элементов, образующих более растворимые оксалаты или прочные оксалатные комплексы (например, Fe(III)). Осаждение оксалатов РЗЭ происходит практически количественно, в виде гидратов $M_2^{III}(C_2O_4)_3 \cdot n\,H_2O$. Осадок отфильтровывают, высушивают и прокаливают при ~900 °C; при этом происходит разложение оксалатов с образованием окислов РЗЭ:

$$M_2^{III}(C_2O_4)_3 \cdot x\,H_2O = M_2^{III}O_3 + 3CO\uparrow + 3CO_2\uparrow + x\,H_2O\uparrow.$$

Полученные таким образом окислы РЗЭ при анализе препаратов РЗЭ взвешивают и по их массе рассчитывают количество РЗЭ, если

нужно знать общее содержание РЗЭ в исходном растворе. Кроме Ce, Pr и Tb все РЗЭ при этом образуют полуторный окисел состава M_2O_3.

Ce(III) при прокаливании оксалата $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ на воздухе переходит в Ce(IV) и дает окисел CeO_2 желтого цвета, а Pr и Tb — окислы темно-коричневого цвета:

$$Pr_6O_{11} = 4PrO_2 \cdot Pr_2O_3 \text{ и } Tb_4O_7 = 2TbO_2 \cdot Tb_2O_3$$

(об аномальных степенях окисления РЗЭ см. выше, а также с. 542).

Можно продолжить сопоставление свойств РЗЭ и кальция, обсуждая комплексообразующую способность РЗЭ(III) [10]. Так же как Ca(II), с обычными лигандами, такими как аммиак, цианид-, нитрат-, сульфат-, тиосульфат-, галогенид-ионы, РЗЭ(III) дают лишь очень неустойчивые комплексы. В разбавленных растворах эти комплексы полностью диссоциированы, хотя при концентрировании растворов все же образуются ионные ассоциаты с последующей кристаллизацией «двойных» солей.

Примером *двойных солей*, часто использовавшихся ранее для разделения смесей РЗЭ методом дробной кристаллизации, может быть двойной нитрат РЗЭ и магния:

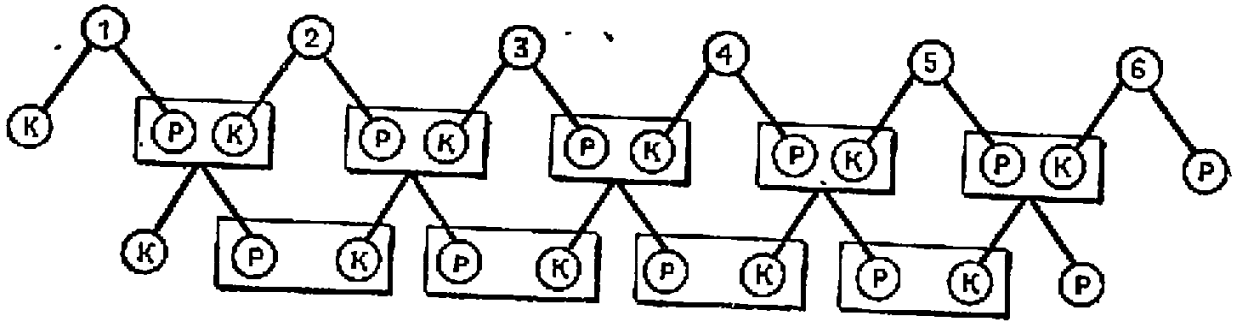
$$2M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O.$$

Эту соль, эффективную при разделении смеси Pr—Nd—Sm, можно представить в виде комплекса следующего строения:

$$[Mg(OH_2)_6]_3[M^{III}(NO_3)_6(OH_2)_3]_2.$$

Другая двойная соль — нитрат РЗЭ(III) и аммония — эффективна при дробной кристаллизации для отделения лантана. Использование этой соли (состава $M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$) для очистки лантана было впервые предложено Д. И. Менделеевым [3, 5, 6], когда он работал над созданием периодической системы. Свойства РЗЭ тогда были плохо известны, и, в частности, лантану и иттрию приписывалась валентность +2, а их окислы изображались как LaO, YO [3]. Поэтому РЗЭ исходя из ошибочной оценки их валентности трудно было правильно разместить в периодической таблице. Менделеев предпринял попытку получить чистый металлический лантан с тем, чтобы определить величину его эквивалента, а затем по правилу Дюлонга—Пти приблизительную атомную массу и, наконец, валентность и точную атомную массу. Для этой цели необходим был La максимальной чистоты, и Менделеев довольно большое время потратил на очистку лантана от главной примеси — так называемого дидима — фракционной (дробной) кристаллизацией $(NH_4)_3[La(NO_3)_6] \cdot 4H_2O$. К сожалению, он не заметил, что при такой кристаллизации дидим(III) фракционируется на Pr(III) и Nd(III). Позже, по рекомендации Менделеева, Ауэр фон Вельсбах использовал предложенный Менделеевым способ очистки La и открыл при этом в дидиме Nd и Pr (с. 92).

Разработанный Менделеевым *метод дробной кристаллизации* многие годы был основным при разделении смесей РЗЭ. Для разделения Di метод использовался в следующем варианте. Имея некоторое количество раствора двойных нитратов дидима (Di=Nd+Pr) и аммония, Ауэр фон Вельсбах постепенно упаривал его и первоначально выделил шесть фракций кристаллов. Первую фракцию кристаллов он перекристаллизовал из воды; маточный раствор использовал для растворения второй фракции кристаллов и т. д. Затем он объединил раствор («р») предыдущих фракций и кристаллы («к») последующих фракций:



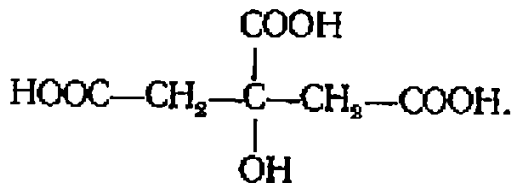
При очередной кристаллизации маточный раствор обогащался более растворимым, а кристаллы — менее растворимым компонентом. Проведение сотен перекристаллизаций привело к выделению препаратов чистого неодима и празеодима.

До сих пор в промышленности предварительное «черновое» отделение цериевых РЗЭ от иттриевых все еще часто проводят, используя *другой метод разделения — дробное (или фракционное) осаждение двойных сульфатов* состава $M_2^{III}(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$. Двойные сульфаты РЗЭ цериевой подгруппы плохо растворимы, а иттриевых РЗЭ — довольно хорошо. Поэтому если к раствору, например, нитратов или хлоридов РЗЭ добавить раствор сульфата натрия в достаточном количестве, то основная часть цериевых РЗЭ окажется в осадке, а иттриевые РЗЭ останутся в растворе (в форме растворимых сульфатных комплексов). Метод дробного осаждения приводит, таким образом, к *«групповому» разделению* смесей РЗЭ.

Современные методы разделения смесей РЗЭ — *ионообменная хроматография, многоступенчатая экстракция, фракционная сублимация* (с. 466—537) — основаны на использовании более прочных комплексных соединений, чем комплексы, обеспечивающие образование двойных солей и применяемые при фракционной кристаллизации или осаждении. Образование устойчивых комплексов РЗЭ достигается при использовании полидентатных лигандов [10]. (Напомним, что полидентатным называют лиганд, который содержит не один, а несколько атомов, способных образовывать связь с центральным ионом — комплексообразователем.) В результате возникновения сразу нескольких координационных связей центрального атома или иона с такого типа лигандом оказываются построенными клешневидные кольца (циклы), поэтому образующееся *комплексное соединение называют клешневидным, хелатным* [1, 2].

Среди хелатных соединений РЗЭ ранее других стали известны цитратные комплексы — соединения ионов РЗЭ(III) с остатками лимонной кислоты, выступающими в качестве лигандов.

Лимонная кислота $C_6H_8O_7$ (или $H_3[C_6H_5O_7]$) имеет строение:



Лимонную кислоту обозначают обычно как H_3Cit, что указывает на ее трехосновность. H_3Cit может быть трехдентатным лигандом, если каждая карбоксильная группа ее координируется ионом металла только через один атом кислорода; четырехдентатным лигандом, если координируется и атом кислорода гидроксильной группы (обычно без отщепления протона), и, наконец, гептадентатным лигандом, когда ион

металла координирует кислород группы —OH и оба кислородных атома каждой карбоксильной группы (т. е. каждая —COO -группа проявляет бидентатность).

РЗЭ могут образовывать с H_3Cit комплексные соединения различного состава. Лучше других изучены моноцитраты $[M^{III}Cit] \cdot xH_2O$ и дицитраты $M^I_3[M^{III}Cit_2] \cdot yH_2O$. Моноцитраты плохо растворимы. В избытке реактива, введенного, например, в форме трехзамещенного цитрата натрия (Na_3Cit), комплекс $[M^{III}Cit] \cdot xH_2O$ растворяется, переходя в хорошо растворимый дицитрат: $[M^{III}Cit]_{тв} + Na_3Cit \rightleftarrows Na_3[M^{III}Cit_2]_{р\text{-}р}$. Это явление еще 20 лет тому назад считалось доказательством комплексной природы дицитрата (в отличие от моноцитрата, низкая растворимость которого рассматривалась как доказательство его «простого» строения).

Сейчас установлено, что при образовании комплексов ML_x первый лиганд (L), присоединяемый ионом M^{x+}, как правило, координируется ионом металла прочнее, чем второй, третий и т. д. [1]. Таким образом, можно было ожидать, что и в комплексных цитратах РЗЭ первый остаток Cit^{3-} будет связан ионом M^{3+} сильнее, а второй остаток Cit^{3-} — слабее, поскольку уже первый остаток Cit^{3-} в значительной мере нейтрализует заряд центрального иона. Действительно, определение констант устойчивости цитратов РЗЭ показало [11], что величина $\lg K_1$ (присоединение первого иона Cit^{3-}) больше, чем $\lg K_2$. Так, lg последовательных $K_{уст}$ цитратов одного из типичных РЗЭ цериевой подгруппы — неодима — имеют следующие значения:

$$\lg K_{уст}^{[NdCit]^0} = \lg \frac{[NdCit]}{[Nd^{3+}]\,[Cit^{3-}]} = 5{,}73 \pm 0{,}08,$$

$$\lg K_{уст}^{[NdCit_2]^{3-}} = \lg \frac{[NdCit_2^{3-}]}{[NdCit]\,[Cit^{3-}]} = 4{,}4 \pm 0{,}2.$$

Низкая растворимость *моноцитрата РЗЭ* не обусловлена, таким образом, малой устойчивостью этого комплекса: как раз именно первый координируемый ион Cit^{3-} связывается ионом РЗЭ(III) прочнее, чем второй. Причина низкой растворимости заключена в цепочечной структуре $M^{III}Cit \cdot xH_2O$, возникающей из-за дефицита лиганда в системе. Дицитрат образуется при избытке лиганда, имеет островную структуру и поэтому хорошо растворим.

Цитраты РЗЭ были первыми комплексными соединениями, использованными для разделения смесей РЗЭ методом ионного обмена. Выбор лимонной кислоты в качестве лиганда был сделан случайно: именно этот реактив использовался участниками Манхэттенского проекта [12], создателями первой атомной бомбы в США, для выделения радиоактивных изотопов Zr и Nb из смеси осколочных элементов — продуктов деления урана. Сейчас метод ионообменной хроматографии наряду с экстракционным методом широко используется для практического разделения смесей РЗЭ и очистки как радиоактивных изотопов (индикаторные, невесомые количества), так и больших количеств РЗЭ для различных целей (с. 500), хотя вместо лимонной кислоты в качестве полидентатного лиганда обычно применяют комплексоны [10].

Методы ионообменной хроматографии, экстракции, а также только начинающий развиваться метод фракционной сублимации летучих соединений РЗЭ (с. 525) основаны на многократном повторении тех или иных обменных процессов. При хроматографировании это многократный обмен ионами РЗЭ(III) между твердым ионообменником и

раствором; при экстракции — многократное перераспределение между водной и органической несмешивающимися фазами; при дробной сублимации разделение основано на повторении перехода вещества из твердой фазы в газообразную и обратно.

Необходимость применения именно комплексных соединений, производных полидентатных лигандов, связана с тем, что в такого рода сложных соединениях небольшая разница в величинах ионных радиусов членов семейства РЗЭ как бы умножается, становится более ощутимой. Это объясняется тем, что полидентатный лиганд, образующий комплекс с РЗЭ, испытывает, входя в состав такого соединения, значительное напряжение — молекула органического реагента изгибается, углы между связями и длины связей меняют свою величину. Поэтому небольшая разница в ионных радиусах РЗЭ на свойствах сложных хелатных комплексов отражается намного сильнее, чем на свойствах «простых» соединений, например гидроокисей, нитратов, хлоридов.

На рис. I.3.1 изображена схема структуры хелатного соединения, образованного лантаном и одним из широко используемых комплексонов — этилендиаминтетраук-

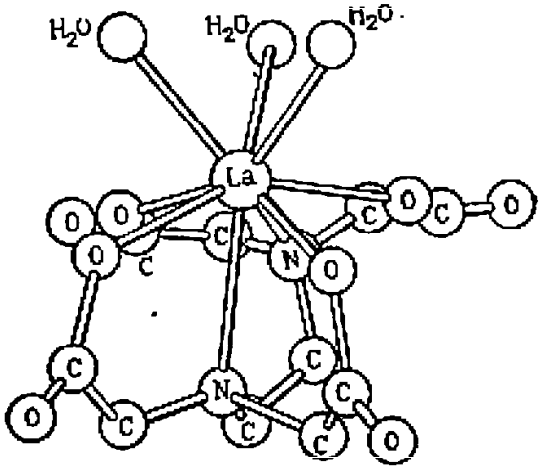
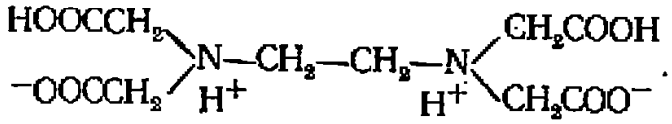


Рис. I.3.1. Фрагмент структуры этилендиаминтетраацетата лантана $[La(EDTA)(OH_2)_3]^-$, входящего в состав соли $Na[La(EDTA)(OH_2)_3]\cdot 5H_2O$ [10].

сусной кислотой $H_4(EDTA)$, имеющей состав:



$H_4(EDTA)$ содержит два донорных атома азота, восемь атомов кислорода и может быть максимально десятидентатным лигандом (если все группы $—COO^-$ бидентатны). В приведенной на рис. I.3.1 структуре [10] комплекса лантана кислота $H_4(EDTA)$ шестидентатна, она образует вокруг иона лантана(III) полусферу, состоящую из пяти хелатных колец — одного «этилендиаминового» и четырех «глициновых». Еще три места вокруг La^{3+} заняты тремя молекулами воды. Устойчивость такого комплекса велика. Если состав рассматриваемого комплекса обозначить формулой H[La(EDTA)], то его константа устойчивости будет иметь вид

$$K_{уст}^{[La(EDTA)]^-} = \frac{[La(EDTA)^-]}{[La^{3+}][EDTA^{4-}]}.$$

$K_{уст}$ комплексоната лантана имеет высокое значение: $\approx 10^{15}$. Однако комплекс того же состава наиболее тяжелого из лантанидов — лютеция(III) — имеет еще бо́льшую величину: $K_{уст}^{[Lu(EDTA)]^-} \approx 10^{19}$. Таким образом, разница в $K_{уст}$ при переходе от La к Lu составляет 4 порядка, т. е. комплекс La(III) в 10 тыс. раз менее устойчив, чем комплекс Lu(III).

Так как комплексы состава $[M^{III}(EDTA)]^-$ в случае различных РЗЭ диссоциируют в водных растворах неодинаково сильно, концентрация «незакомплексованных» ионов РЗЭ(III) в их растворах при одинаковой суммарной концентрации различна [10]. Поэтому пропускание через колонку с катионообменной смолой раствора, содержащего комплексы $[M^{III}(EDTA)]^-$ смеси РЗЭ, приводит к тому, что ионы M^{3+} различных РЗЭ в неодинаковой степени задерживаются в смоле. Ионы M^{3+} (в форме акваионов, например $[M^{III}(OH_2)_9]^{3+}$) легких РЗЭ, комплексы $[M^{III}(EDTA)]^-$ которых относительно сильно диссоциируют, содержатся в растворе в большей концентрации, чем акваионы тяжелых РЗЭ. Понятно, что в большей мере поглощаются ионообменной смолой и поэтому медленнее проходят через слой катионита ионы $M^{3+}\cdot aq$ именно легких РЗЭ. Например, если катионит в H^+-форме обозначить HR, то уравнение равновесия в ионообменной колонке будет иметь вид

$$[M^{III}(EDTA)]^- + 3HR \rightleftarrows M^{III}R_3 + H_2(EDTA)^{2-} + H^+.$$

Тяжелые РЗЭ, комплексы которых диссоциируют слабо, дают мало ионов $M^{3+}\cdot aq$ в растворе, мало поглощаются смолой и быстро проходят через колонку в виде анионных, не поглощаемых катионитом комплексов $[M^{III}(EDTA)]^-$. Поэтому если в колонку с катионитом вводят смесь РЗЭ в виде анионных комплексов, то первыми из нее выходят в виде растворов $[M^{III}(EDTA)]^-$ тяжелые РЗЭ, а последними — легкие РЗЭ. Если же в колонку вводят РЗЭ не в виде анионных комплексов, а, например, в виде растворов хлоридов РЗЭ, практически разделения РЗЭ не происходит: все элементы, составляющие разделяемую смесь, пройдут по колонке с одинаковой скоростью, так как сродство к катионообменной смоле у «незакомплексованных» ионов различных РЗЭ практически одинаково.

Экстракционный метод разделения смесей РЗЭ, так же как и ионообменный, основан на том, что комплексы различных РЗЭ с органическими лигандами диссоциируют в неодинаковой степени. Как правило, при экстракции органическая фаза, содержащая комплексообразующий реагент, удерживает РЗЭ, комплексы которых более прочны, а водная фаза обогащается теми РЗЭ, которые проявляют более слабые комплексообразующие свойства.

Можно экспериментально убедиться в способности РЗЭ к экстракционному разделению. Если подвергать разделению смесь двух трехвалентных РЗЭ, то более тяжелый РЗЭ(III) будет обогащать органическую фазу, а более легкий — оставаться преимущественно в воде. К сожалению, метод экстракции применительно к такому труднейшему объекту, как РЗЭ, не слишком эффективен, и поэтому при однократной экстракции смесей РЗЭ происходит обогащение смеси только в 2, иногда в 2,5 раза. Опыт по экстракционному разделению смеси соседних РЗЭ(III) будет, естественно, малонаглядным.

Значительно эффективнее происходит экстракционное разделение разновалентных РЗЭ, например отделение Ce(IV) от соседнего с ним Pr(III). Комплексообразующие свойства Ce(IV) и Pr(III) различаются больше, чем свойства РЗЭ с одной и той же степенью окисления. Поэтому смесь Ce(IV) + Pr(III) может быть практически полностью разделена в результате однократной экстракции.

Смешаем в делительной воронке оранжевый раствор комплексного нитрата церия(IV) $(NH_4)_2[Ce^{IV}(NO_3)_6]$ и зеленый раствор $Pr^{III}(NO_3)_3$.

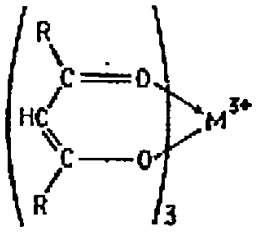
В делительную воронку поместим раствор в керосине трибутилфосфата (ТБФ, или бутилового эфира ортофосфорной кислоты $O=P(OC_4H_9)_3$), обладающего относительно сильными комплексообразующими свойствами и не смешивающегося с водой (с. 492).

Встряхнем воронку — водный слой обесцвечивается, так как и Ce(IV) и Pr(III) переходят в органическую форму, содержащую ТБФ. Отделим водную фазу, не содержащую РЗЭ, и прильем к оставшейся в воронке органической фазе реэкстрагент — водный разбавленный раствор азотной кислоты. Снова встряхнем воронку. HNO_3 вытесняет Pr(III) из комплекса с ТБФ:

$$[Pr(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ]_{орг} + 3HNO_{3,вода} \rightleftarrows 3[ТБФ \cdot HNO_3]_{орг} + Pr(NO_3)_{3,водн}.$$

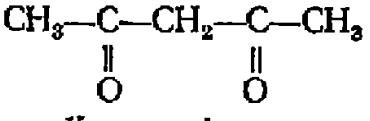
Более прочный ТБФ-комплекс Ce(IV) не разрушается азотной кислотой, поэтому оранжевый комплекс $[Ce(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]$ по-прежнему остается в органическом слое, тогда как освобожденный от ТБФ зеленый $Pr(NO_3)_3$ переходит в водную фазу. Разделяя слои органической и водной фаз, получаем отдельно Ce(IV) и Pr(III).

Еще более эффективным, чем экстракционный, обещает быть метод *фракционной сублимации* летучих комплексов РЗЭ(III), например образованных бидентатными органическими лигандами, так называемыми *β-дикетонами*. Строение трис-β-дикетоната РЗЭ(III) представлено на следующей схеме, где R — углеводородный радикал:

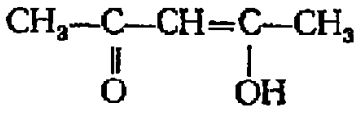


Сокращенно β-дикетон обозначают HL, подчеркивая, что енольная форма этого реагента представляет собой кислоту, содержащую протон, замещаемый на ион металла, в частности на ион РЗЭ(III). Как показывает приведенная схема, трис-β-дикетонат РЗЭ(III) — ML_3 — является хелатным соединением. Молекула $M^{III}L_3$ содержит три шестичленных цикла, отличающихся высокой устойчивостью. Установлено, что связь $M^{3+}—L^-$ является преимущественно ионной. Однако соединения $M^{III}L_3$ имеют молекулярную структуру со слабыми межмолекулярными контактами, характерными для органических малополярных веществ. Причина состоит в том, что «ионная часть» молекулы ML_3 плотно экранируется углеводородными радикалами β-дикетонатного остатка. Поэтому ионное соединение ML_3 ведет себя как «органоподобное» вещество и проявляет заметную летучесть уже при температуре 100—200 °C.

Простейшим и самым доступным β-дикетоном, где радикал R= $=CH_3$, является ацетилацетон:



Кетонная форма



Енольная форма

В настоящее время получены летучие формы [13] трис-ацетилацетонатов всех РЗЭ. Термодинамически более стабильными являются трис-ацетилацетонаты тяжелых РЗЭ, поскольку их ионы M^{3+} сильнее комплексообразуют, чем ионы M^{3+} легких РЗЭ. Поэтому можно найти условия, в которых ML_3 легких РЗЭ будут меньше возгоняться из-за частичного разрушения, а ML_3 тяжелых РЗЭ, как термодинамически более стабильные, будут полностью (или по крайней мере в большей степени) переходить в газовую фазу. Такой принцип может послужить основой для нового эффективного метода разделения смесей РЗЭ, свободного от недостатка метода экстракции и ионообменной хроматографии — применения больших объемов растворов, трудно поддающихся утилизации [13].

Применение сложных (гетероатомных) соединений РЗЭ

О практическом использовании РЗЭ в металлическом состоянии уже упоминалось (с. 45) также шла речь о применении комплексных соединений РЗЭ в процессах разделения их смесей и при очистке индивидуальных РЗЭ. Приведем данные об использовании бинарных и более сложных соединений РЗЭ в различных областях науки и техники [14].

Уже стало традиционным использование *окиси лантана* La_2O_3 для изготовления оптических стекол (с большим углом преломления — широкоугольная оптика). Окиси Y_2O_3 и Eu_2O_3 применяют в производстве кинескопов для телевизоров, а Pr_6O_{11} — для изготовления неорганических красителей. В производстве лазерной оптики (по данным 1983 г. [14]) использовалось 500 т/год Nd_2O_3. Окись неодима применяется также для изготовления керамических конденсаторов. Окислы РЗЭ, содержащие высокий процент CeO_2, широко используют в качестве полирующих порошков для шлифовки стекол (так называемый полирит). По своим полирующим свойствам полирит во много раз превосходит крокус (шлифующее средство на основе Fe_2O_3).

К числу традиционных областей применения соединений РЗЭ относится нефтеперерабатывающая промышленность: крекинг нефти ведут на катализаторах, активными центрами которых являются РЗЭ(III). Чаще всего в роли таких катализаторов выступают цеолиты, обладающие, как известно (с. 558), ионообменными свойствами. Обрабатывая обычные цеолиты раствором солей РЗЭ(III), получают в результате катионного обмена активнодействующие РЗЭ-катализаторы.

Каталитическую активность соединений РЗЭ связывают с высокой акцепторной способностью РЗЭ-ионов, которая объясняется стремлением РЗЭ «насытить» свою координационную сферу, вмещающую, как правило очень большое (до 12) число донорных атомов [10].

Координационная ненасыщенность ионов РЗЭ(III) в большинстве соединений является основой их применения для создания так называемых лантанидных сдвигающих реагентов (ЛСР) [15]. Вводя химическое соединение в координационную сферу РЗЭ(III) в каком-либо комплексном соединении, получают хорошо разрешенные сигналы изучаемого соединения в спектре протонного магнитного резонанса. Удобнее всего использовать в качестве ЛСР β-дикетонаты Eu и других РЗЭ(III), обладающих парамагнитными свойствами.

В последнее время широко развиваются работы по практическому использованию оксидных покрытий на основе кубической окиси циркония(IV) и ZrO_2-содержащей керамики, стабилизированной окисью иттрия Y_2O_3. Такого рода материалы выдерживают высокие темпера-

туры [14], что делает их незаменимыми при создании некоторых видов новой техники.

С использованием окислов РЗЭ связан прогресс в области совершенствования запоминающих устройств для ЭВМ новых поколений, обладающих колоссальной памятью [16]. Полагают, что ЭВМ четвертого поколения, содержащие доменные устройства на основе железоиттриевых и галлий-гадолиниевых гранатов, легированных самарием и гольмием, станут так малы по размерам и так доступны по цене, что будут находиться буквально «в каждом доме и в каждом кармане» — вместо записной книжки. Нельзя не упомянуть также, что многие сложные окислы РЗЭ(III) обладают свойствами сверхпроводников (с. 305).

Домены, перестраивающиеся под действием магнитного поля, хорошо видны под микроскопом: доменные извилины «волнуются», извиваются, перестраиваясь под воздействием магнитного поля, воспринимая подаваемую информацию, потом эти извилины застывают в строго определенном сложном порядке, создавая картину в духе научной фантастики. В качестве доменных материалов «работают» ферриты-гранаты (Gd, Tb)Fe_5O_{12}, а такие магнитные материалы, как галлий-гадолиниевые гранаты $Gd_3Ga_5O_{12}$, используются в качестве подложек эпитаксиальных гранатовых пленок.

Очень важное, хотя и малотоннажное применение нашли безводные йодиды РЗЭ в «галогенных» лампах. Как известно, в таких лампах достигается чрезвычайно высокая светимость. Нити накаливания не перегорают несмотря на то, что нагреваются до очень высокой температуры: они «самозалечиваются» благодаря самовозобновляющейся диссоциации и образованию летучих йодидов.

Следует упомянуть о люминофорах на основе окислов РЗЭ. Например, красный люминофор на основе оксида гадолиния, активированного европием, используется в цветном телевидении. Оксисульфид гадолиния, активированный тербием, применяется в качестве рентгенолюминофора [14, 16].

Наконец, многие РЗЭ имеют большое сечение захвата нейтронов и применяются в атомной технике для поглощения тепловых нейтронов при управлении работой реакторов и для защиты от их избытка при потере нормального режима работы реактора. В этих целях, например, используют [16] гадолиний и его соединения (сечение захвата нейтронов 44 000 барн).

Начинают использовать РЗЭ и в медицине для диагностики. РЗЭ вводят в белок в виде комплексного соединения [17], а затем определяют, в каком органе этот белок сосредоточен (чаще всего по люминесценции соединений Eu^{III} in vitro). Комплексы Gd используют в томографии.

Прогресс в практическом использовании РЗЭ (металлов и их соединений с другими элементами) определяется степенью изученности химии и физики РЗЭ. Знание химических особенностей РЗЭ необходимо для дальнейшего усовершенствования и создания новых методов их разделения, оптимизации условий получения и эксплуатации практически важных соединений.

Роль Д. И. Менделеева в решении проблемы редкоземельных элементов

Роль Менделеева в решении проблемы РЗЭ чрезвычайно велика и, по нашему мнению, не нашла еще достойной оценки.

Д. И. Менделеев придавал большое значение решению проблемы РЗЭ. Он считал это важным для подтверждения всеобъемлющего характера периодического закона. В статье «О применимости периодического закона к ceритовым землям» в 1873 г. [18, с. 184] Менделеев писал: «Периодическая зависимость между атомными весами элементов и их свойствами должна быть применена к редким металлам не только для того, чтобы дать этим последним надлежащее место между другими, но и для того, чтобы проверить общность закона периодичности».

Спустя более 100 лет после открытия периодического закона мы видим, сколь несовершенными сведениями о «редких металлах» располагал Менделеев в тот момент.

Для иллюстрации в табл. I.3.2 сопоставлены современные данные и величины атомных весов, которые фигурировали в знаменитом менделеевском «Опыте системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сродстве» (отдельное издание от 1 марта 1869 г. [18, с. 9]).

Таблица I.3.2

Сравнение современных значений атомных масс РЗЭ и величин, которыми располагал Менделеев в 1869 г.

Элемент	Атомная масса	
	1869 г. [18, с. 9]	Современное значение [19]
La	94	138,905
Ce	92	140,12
Di	95	(140,9077)÷(144,24)
Er	56	167,26
Y	60	88,9059

В таблицу включены все РЗЭ, которые Менделеев принимал во внимание при составлении первых вариантов периодической системы. Таким образом, из 17 элементов, относящихся к РЗЭ, он учитывал только пять: лантан, церий, дидим, эрбий и иттрий. Введенный Менделеевым в первые варианты периодической системы дидим впоследствии был расшифрован (с. 91) как смесь неодима и празеодима. Эрбий, иттрий, открытый к этому времени, но охарактеризованный неполно тербий тоже представляли собой смеси нескольких элементов (с. 93). Они, как выяснилось позже, содержали значительные количества гадолиния, тербия (истинного), диспрозия, гольмия, эрбия (истинного), тулия, иттербия, лютеция, а также скандия и истинного иттрия. Менделееву были хорошо известны экспериментальные трудности, связанные с выделением «редких металлов» в чистом виде и особенно с их анализом. Обсуждая проблему размещения в периодической системе дидима и лантана, Менделеев писал [18, с. 145] о величине их эквивалента: «Ошибку в определении можно ждать еще и потому, что в чистоте препаратов нет возможности убедиться чем-либо иным, как многократной кристаллизациею, а она, как известно, не всегда служит для отделения от изоморфных примесей».

Считая основной причиной трудностей размещения РЗЭ в периодической системе неверно определенные атомные веса и валентность этих элементов, обосновывая необходимость изменения величин некоторых атомных весов, Менделеев подчеркивал, что ему при построении периодической системы не пришлось изменять эти величины ни для одного из хорошо изученных элементов. Коррективы коснулись только плохо охарактеризованных к тому времени индия, урана, тория, церия, лантана, дидима, иттрия и эрбия, а также и некоторых других малоизвестных элементов [18, с. 70, 226, 426].

Анализируя величины атомных весов, Менделеев опирался не только и не столько на сведения об изоморфизме или о теплоемкости тех

или иных однотипных соединений соседних элементов периодической системы, но главным образом на всю совокупность сведений об их химических и физических свойствах. «Должно заметить вообще, что изоморфизм есть слабая опора для суждения об атомном составе», — писал Менделеев. Он считал также, что определение теплоемкости «не только сложных, но и простых тел не всегда даст резкие результаты». По мнению Менделеева, необходимо учитывать следующие «два прочных критерия: определение плотности паров многих соединений данного элемента и потом чисто химические критерии, основанные на сличении состава разных форм окисления, на открытии аналогий с хорошо известными элементами и т. п.» [18, с. 132—133].

К числу наиболее важных свойств химических соединений Менделеев, как известно, относил кислотно-основные свойства. Их изучение было особенно важным в тех случаях, когда элемент не имел летучих при обычных температурах соединений. К числу таких элементов в те времена относили и РЗЭ [1]. Но, пожалуй, самым важным инструментом Менделеева при оценке правильности сведений об атомном весе и валентности химического элемента был критерий периодичности. Он писал: «Здесь закон периодичности является на помощь делу как новая законность между химическими свойствами и атомным весом. Зная эквивалент и некоторые свойства элемента и его соединений, можно установить его атомный вес, признавая закон периодичности» [18, с. 133]. Таким образом, Менделеев, глубоко веря в справедливость и всеобъемлющий характер периодического закона, успешно использовал для утверждения периодического закона сам этот закон.

Ярким примером того, как Менделеев корректировал данные об атомных весах и валентности РЗЭ, необходимые для правильного размещения этих элементов в периодической системе, являются его исследования в области химии церия.

Церий, как известно, самый распространенный из РЗЭ. Он был открыт первым (Берцелиус) и из числа РЗЭ изучен к 1869 г. наиболее полно. Тем не менее к моменту создания периодического закона состав самых важных соединений церия, его атомный вес и валентность были определены неверно, что делало крайне трудным его размещение в периодической системе. В 1870 г. Менделеев писал в статье «О месте церия в системе элементов» [18, с. 54]: «Основываясь на указанной мною периодической зависимости физических и химических свойств элементов от величины их атомного веса, я должен был думать, что атомные веса индия, урана и церия (а потому, вероятно, и его спутников) необходимо изменить, потому что эти элементы не подходят или по форме своих окислов или по свойствам под законность, указанную мною».

Менделеев подверг [18, с. 59, 185] подробному анализу данные литературы (Раммельсберг, Герман и др.) о составе кислородных соединений церия. Он убедительно показал, что принятая в то время оценка валентности церия содержала ошибку: при анализе состава соединений церия не учитывалась гидратная вода, наличие остатков серной кислоты и др. Обсуждая данные Раммельсберга о составе сульфатов церия, полученных в разное время, Менделеев показал, что разброс экспериментальных данных и оценка степени окисления по этим данным не могут быть однозначными. Раммельсберг ошибочно принимал основ-

[1] Как упомянуто выше (с. 85), в настоящее время синтезированы летучие при 100—300 °С металлоорганические и хелатные соединения РЗЭ [13].

ную степень окисления церия равной двум и атомный вес равным 92 (см. табл. I.3.2). Однако, по Берцелиусу и Герману, атомный вес церия был 136. Менделеев предложил изменить атомный вес церия, «...придав обыкновенной степени окисления церия формулу Ce^2O^3. Тогда, — писал он [18, с. 62], — пай церия будет Ce=3/2·92=138, а высший окисел получит простой состав CeO^2 и его можно будет поместить по величине атомного веса в ряде элементов, следующих за Cs=133 и Ba=137, а по формуле высшей степени окисления его должно поставить в группу Ti, Zr...».

Считая очень важным уточнение атомного веса и валентности церия, Менделеев экспериментально определил его теплоемкость. «Лучшие куски (3,5 г), прокаленные в струе водорода, дали для церия теплоемкость... около 0,05; как и следовало ожидать, по атомному весу Ce=138» [18, с. 64]. Одновременно Менделеев определил теплоемкость бария, которая оказалась сходной с теплоемкостью церия. Это подтвердило правильность принятого для Ce и Ba атомного веса, а также правомерность использованной для этой цели методики эксперимента.

Теоретический анализ был проведен Менделеевым и для иттрия — самого распространенного элемента среди РЗЭ иттриевой подгруппы. Как мы теперь знаем, иттрий не принадлежит к числу лантанидов и стоит в периодической системе над лантаном. Поэтому его атомный вес существенно отличается от атомного веса лантана, а также церия и других лантанидов. Для формирования III группы периодической системы имело принципиальное значение уточнение свойств иттрия, и Менделеев это сделал. Он принял, согласно Берцелиусу, Делафонтену, Поппу, Бунзену и Бару (статья «О весе атома иттрия» [18, с. 182—183]), что величина эквивалента иттрия составляет 30—40. Менделеев полагал, что «по закону периодичности иттрий следует поместить между стронцием и цирконием, придав его окиси формулу R^2O^3» [18, с. 182]. Так как атомные веса Sr и Zr равны соответственно 87 и 90 (II и IV группа), Менделеев принял атомный вес иттрия (предполагаемая III группа) близким к 88. Тогда, полагая, что валентность иттрия равна трем, теоретическое значение эквивалента иттрия можно было принять равным 88/3=29,3, т. е. близким к найденному экспериментально. Неполное совпадение рассчитанной и найденной величины Менделеев совершенно справедливо объяснил трудностями, возникающими при очистке препаратов иттрия от примесей «цериговых металлов», а также эрбия и тербия.

К определению места лантана и дидима (см. табл. I.3.2) в периодической системе Менделеев подошел так же, как к определению места иттрия. Он писал [18, с. 93—94]: «Подобным же образом можно вывести и свойства элемента, стоящего на месте III—6, долженствующего иметь атомный вес около 137. Этот элемент должен образовать энергическую окись состава R^2O^3, в свободном состоянии должен иметь объем, близкий к 30, следовательно, удельный вес, близкий к 4,5, а в состоянии окиси он должен обладать объемом около 52, а удельным весом — около 6,2. Эти свойства близки к тем, которые принадлежат лантану и дидиму. Эти последние имеют эквивалентный вес, близкий к 47, как показали исследования Германа, Мариньяка и других, и, следовательно, придавая их окислам формулу R^2O^3, пай их будет близок к 140, а пай того элемента, который помещается на месте III—6, должен быть близок к 137, потому что этот элемент помещается между барием и церием».

Расположение возле церия и практическое совпадение свойств лантана и дидима со свойствами ожидаемого на этом месте металла

привело Менделеева к заключению, что один из названных металлов должен быть помещен на месте III—6. «Но который из этих металлов принадлежит к указанному месту и принадлежит ли в действительности один из них — это могут показать только дальнейшие исследования дидима и лантана в их соединениях» [18, с. 94]. Цитированная здесь статья Менделеева («Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» [18, с. 69—101]) датирована 29 ноября 1870 г. и вышла в свет в 1871 г. (ЖРХО). Таким образом, уже в 1870 г. Менделеев был близок к решению проблемы РЗЭ, придя к заключению, что и лантан и дидим, по существу, имеют равные права занимать место III—6 (третья группа, шестой ряд) в короткой форме периодической системы. Это нашло отражение в периодической таблице, помещенной в первом издании «Основ химии» Менделеева (1871 г. [18, с. 341]). Более того, Менделеев уже в то время достаточно определенно высказывался о размещении в периодической системе и других РЗЭ; например, эрбий он также помещал в III группу [18, с. 148, 149].

Менделеев, однако, отдавал себе отчет в том, что свойства РЗЭ были плохо изучены. Поэтому он считал равновероятным помещение одного из двух рассматриваемых элементов (лантана или дидима) не в III, а в IV группу [18, с. 94, примечание]. О своих попытках экспериментального решения задачи расшифровки свойств дидима Менделеев писал Браунеру 27 февраля 1881 г.: «Лет семь назад я занимался им, но ничего не опубликовал, думаю, однако, судя по числам и телам, что высшая степень окисления дидима дает соли и что обычные дидимовые соединения содержат смесь, не чисты» [20, с. 88].

В дальнейшем под влиянием результатов экспериментов своих современников и собственных исследований позиция Менделеева в вопросе о размещении лантана—дидима, а также других РЗЭ, которые часто фигурировали в его трудах как «спутники церия» [18, с. 59, 60, 62, 92], несколько изменилась.

В 1870—1871 гг. Менделеев считал более правильным располагать дидим в III группе, а лантан был склонен поместить в IV группу: если принять для лантана валентность 4, то атомный вес лантана становился равным 180 и можно было по величине атомного веса поместить его в периодической системе на месте тяжелого аналога церия [18, с. 146]. Основанием для такого размещения лантана были данные Мариньяка о получении для дидима соединений, сходных с квасцами. Это доказывало трехвалентность дидима. Кроме того, предпринятые самим Менделеевым опыты по очистке лантана от дидима посредством дробной кристаллизации двойной азотно-аммиачной соли показали, что дидим остается в растворе [18, с. 195—196], а лантан — в твердой фазе. Это было подтверждением различий в свойствах соединений лантана и дидима и основанием для их размещения в разных группах.

В дальнейшем в третьем и четвертом [18, с. 342, 347] изданиях «Основ химии» под влиянием результатов исследований Браунера, пытавшегося обнаружить пятивалентный дидим, Менделеев принял гипотезу о месте дидима в V группе периодической системы. Таким образом, возникала возможность заполнения элементами «редких земель» нового периода, построенного наподобие предыдущих периодов, содержащих более легкие химические элементы. В реферате сообщения Менделеева о «редких металлах» от 1881 г. говорится [18, с. 204]: «Положение дидимия в V группе, считая окись его Di^2O^3 и высшую степень окисления Di^2O^5, как можно было прежде предполагать, ныне утверждает г. Браунер по новому ряду своих еще не опубликованных

исследований, письменно мне сообщенных. Судя по атомному весу Di=146 и отсутствию признаков полной чистоты дидимовых солей, можно, однако, думать, что в истории дидимия, как и других церитовых и гадолинитовых земель, дающих спектр поглощения, — еще наступит дальнейшая и подробнейшая разработка».

Впоследствии Менделеев не раз указывал на необходимость дальнейших исследований, «...особенно в области дидима, как теперь все видят из массы исследований и как периодический закон давно предвидел, является ряд трудностей, много зависящих от сравнительной редкости и еще недостаточной разработки элементов, сопровождающих дидим» [18, с. 227].

В варианте периодической системы, помещенном в третьем и четвертом изданиях «Основ химии», дидим находится в восьмом ряду V группы [18, с. 342, 347]. В таблицах, помещенных в третьем, пятом, шестом изданиях, при дидиме появляется знак вопроса, указывающий на раскрытие к этому времени его сложной природы [18, с. 342—355]. В седьмом издании «Основ химии» [18, с. 364] дидим из периодической системы был Менделеевым исключен.

Современники Менделеева, занимавшиеся исследованиями в области РЗЭ, высоко ценили его роль в решении этой сложной проблемы. Так, Жорж Урбен, которому принадлежит честь открытия и выделения лютеция, почитал Менделеева как одного из создателей теории РЗЭ. Будучи синтетиком и много занимаясь разделением смесей РЗЭ, Урбен особенно высоко ценил предложенный Менделеевым метод «фракционированной кристаллизации двойных нитратов», который был затем успешно применен Ауэром фон Вельсбахом для отделения лантана от дидима и для выделения из последнего неодима и празеодима. «Этот замечательный метод, — писал Урбен о методе Менделеева [6, с. 656], — начинает в области редких земель новую эру фракционированных кристаллизаций».

Особенно важной является оценка работы Менделеева в области РЗЭ Богуславом Браунером. В статье «Элементы редких земель», написанной Браунером по просьбе Менделеева и опубликованной впервые в седьмом издании «Основ химии» в качестве «Дополнения», подчеркивается определяющая роль работ Менделеева по установлению истинной валентности и правильного атомного веса церия и других РЗЭ [20]. Браунер отмечает, что именно Менделеев предложил для окислов большинства РЗЭ формулу R_2O_3. «Позднее, — пишет Браунер [5, с. 316], — Мариньяк, Клеве, Нильсон, Крюсс, Браунер и их ученики, Джонс фон Шееле, Бендикс, Мутман и его ученики, Коппель и другие, исследовали соединения редких земель, и их исследования еще больше доказали правильность взгляда Менделеева, так что состав главных основных окислов или земель выражают теперь всегда формулой R_2O_3». Так же как Урбен, Браунер считал очень важным для развития РЗЭ предложенный Менделеевым новый метод разделения смесей РЗЭ: «Двойные азотнокислые соли аммония были применены впервые Менделеевым (1873) для разделения лантана от дидима. Из смеси обеих кристаллизуется в присутствии свободной азотной кислоты прежде всего двойная соль лантана. Ауэр фон Вельсбах пользовался таким же раствором и разложил дидим на празеодим, двойная соль которого кристаллизуется с двойной солью лантана, и на неодим, двойная соль которого остается в маточном растворе» [5, с. 321].

Браунер [5, с. 326—327] дает следующую оценку состояния проблемы РЗЭ и своей собственной роли в ее решении: «Что касается места группы элементов редких земель, которая начинается с Ce=140 и

кончается Yb=173, в периодической системе элементы эти, кроме церия, трудно поместить в периодическую систему в том виде, в котором она до сих пор существовала». «Браунер (Журн. Русск. физ.-хим. общества. 1902. Т. XXXIV. С. 142—153) высказал предположение, что подобно тому, как в восьмой группе по четыре элемента занимают одно место в системе, так и приведенные элементы редких земель составляют в системе узел или пояс и стоят на месте IV—8, на котором до сих пор стоял один церий; поэтому Браунер предлагает в периодической системе элементов прямо переходить в восьмом ряду от Ce etc к Ta».

Такое заключение Браунера послужило основанием приписывать ему авторство в решении проблемы размещения РЗЭ в периодической системе [20, с. 99—104].

Однако многочисленные труды Менделеева по проблеме РЗЭ, сформирование им III группы, высказывания об РЗЭ в «Основах химии», неоднократные высказывания о «спутниках церия» следует, на наш взгляд, считать предвосхищающими решение Браунера о включении спутников церия в одну клетку периодической системы.

Важно отметить также, что развитие работ Браунера проходило под постоянным влиянием Менделеева — его статей, докладов, а также личных встреч Менделеева и Браунера. Идеи Менделеева были определяющими в постановке экспериментов Браунера. Так, например, познакомившись со статьей Менделеева о периодическом законе, Браунер пишет Менделееву [20, с. 25]: «Особенно приковал мое внимание раздел «Применение закона периодичности к определению атомных весов мало исследованных элементов» и сообщение об изменении атомных весов редких земель...»

Конкретные экспериментальные исследования Браунер также проводил под воздействием Менделеева и очень гордился этим. В частности, с 1878 г. Браунер под влиянием идей Менделеева начал работу с дидимом, с тем чтобы установить его положение в периодической системе. Стремясь очистить дидим, Браунер скоро обнаружил [20, с. 90], что даже «самые чистые кристаллические препараты дидима представляют смесь двух тел». Менделеев, узнав о работах Браунера, поддержал его. «Если Вы взялись за редкие металлы, — пишет Менделеев в 1879 г. Браунеру [20, с. 34], — то позвольте обратить Ваше внимание на то, что весь узел их понимания надо, по моему мнению, искать в дидиме, о котором знают мало и неточно. Он всех интереснее». Менделеев предложил передать Браунеру полученные им препараты дидима. В ответном письме Браунер писал: «Я сам убедился из долголетних опытов в том, с каким невероятным трудом связано получение сколько-нибудь большого количества этого редкого тела. Поэтому я вполне могу оценить ту громадную доброту, которую Вы этим мне оказали бы...» [20, с. 35].

Говоря о проблеме лантана, Браунер в том же письме дает высокую оценку исследованиям Менделеева в этой области. «Вы предсказали для элемента, стоящего между барием 137 и церием 141, атомный вес 138. Из ряда моих исследований, проведенных с большой тщательностью и хорошо между собой согласующихся, следует, что атомный вес La=138,27, следовательно, такой, значение которого согласуется с числом, определенным Вами теоретически». Браунер приходит к заключению, что места в периодической системе La, Ce, Di «находятся в полном соответствии как с периодическим законом, так и с законом Дюлонга и Пти. Поэтому Ваш взгляд, вероятно, будет принят химиками без затруднения» [20, с. 35].

Как известно, работа с РЗЭ чрезвычайно сложна экспериментально и в наши дни, и можно себе представить, сколь сложной она была во времена Менделеева и Браунера. Браунер работал над дидимом в течение многих месяцев «с утра до вечера», стремясь получить его чистые препараты и определить валентное состояние. Сообщая Менделееву о трудностях в исследовании дидима, он пишет в 1881 г. [20, с. 38]: «Я жалею, что день не длится 48 часов, потому что где бы я ни брался за редкие металлы, я нахожу все новые и новые факты. Но поверьте мне, что едва ли найдется другой человек на земле, чем я. Ведь за все, что я нашел, я обязан только Вашему закону, и придет же наконец время, когда другие признают его применимость для экспериментальных работ».

«Из моей статьи Вы прежде всего увидите, — пишет Браунер Менделееву в 1882 г. [20, с. 43], — что все высказанные Вами взгляды на церитовые металлы я принял во внимание и цитировал».

Хотя Браунер приложил много усилий для решения проблемы дидима, которую Менделеев считал ключевой для размещения РЗЭ в периодической системе, однако сколько-нибудь определенных результатов не получил. Браунера постигла неудача главным образом из-за того, что он не смог выделить из дидима составляющие его неодим и празеодим. Причиной неудачи, как признавал сам Браунер, было неточное выполнение им условий дробной кристаллизации двойных нитратов, предложенной Менделеевым.

После того как Ауэр фон Вельсбах доказал присутствие в дидиме неодима и празеодима, Браунер пишет [20, с. 48] Менделееву (1885 г.): «Как Вы знаете, я уже несколько лет тому назад указал на присутствие в дидиме элемента, который дает желто-зеленую соль, но который не есть церий. Однако действительное разделение произвести мне не удалось даже при помощи двойных солей нитратов с NH_4NO_3. Но Ауэр фон Вельсбах пришел к мысли провести разделение с помощью данного Вами метода, в кислом растворе, и ему вполне удалось подтвердить высказанную Вами мысль о дидиме».

Мы убеждаемся, таким образом, что сам Браунер считал идеи и экспериментальные работы Менделеева основополагающими в решении проблемы РЗЭ.

Говоря о решении Менделеевым проблемы РЗЭ, нельзя не упомянуть его блестящее предсказание свойств и определение положения в периодической системе неизвестного до того времени скандия [18, с. 151]. В современной химической литературе скандий, возглавляющий одну из подгрупп третьей группы, не всегда относят к РЗЭ, но это противоречит указаниям Менделеева. Начиная с четвертого издания «Основ химии» (1881 г.) Менделеев помещает скандий в III группу периодической системы наряду с иттрием и лантаном [18, с. 342, 347, 364, 367]. Он пишет в последнем прижизненном издании «Основ химии» (цитировано по девятому изданию [21], в котором редактирование текста «Основ химии» седьмого и восьмого изданий не проводилось): «...В III группе должно ожидать сверх того элементов четных рядов, отвечающих Ca, Sr, Ba из II группы. Элементы эти должны в окислах R_2O_3 быть основаниями более резкими, чем глинозем, подобно тому, как Ca, Sr, Ba дают основания более энергические, чем Mg, Zn, Cd. Такими элементами представляются скандий, иттрий, лантан, имеющие атомные веса больше, чем Ca, Sr, Ba:

II	Ca = 40,1	Sr = 87,6	Ba = 137,4
III	Sc = 45,1	Y = 89,0	La = 138,9

и дающие обычные окислы состава R_2O_3, и во всех прочих отношениях подчиняющиеся периодической группировке элементов. В природе они сопровождаются целым рядом других элементов, из которых церий Ce=140 и торий Th=232 следует относить к IV группе, но у всех у них столь много общих признаков, что из них давно образовалась особая группа элементов редких земель, названная так по причине сравнительной редкости в природе минералов, из которых извлекают эти элементы, и того обстоятельства, что их солеобразные окислы состава R_2O_3 и RO_2 по виду сходны с такими землями, как Al_2O_3 и CaO». Таким образом, не возникает никаких сомнений в том, что Менделеев причислял скандий к РЗЭ.

Наиболее позднее по времени указание Менделеева по проблеме РЗЭ мы находим в примечании к периодической таблице в восьмом (последнем прижизненном) издании «Основ химии», тщательно отредактированном самим автором. Менделеев дает следующую итоговую оценку проблемы РЗЭ: «Между Ce=140 и Ta=183 недостает целого большого периода, но ряд редких элементов (изучение их не полно), например, Pr=141, Nd=144, Sm=150, Eu=152, Gd=160, Ho=165, Er=166, Tu=171 и Yb=173 представляет, по современным сведениям, вес атома, как раз восполняющий этот промежуток, потому в указанном месте периодическая система элементов представляет собой своего рода разрыв, требующий новых изысканий» [18, с. 367].

Таким образом, Менделеев, предсказав скандий и полностью сформировав III группу периодической системы, пришел к заключению, что остальные редкоземельные элементы, еще не полностью в то время изученные, заполняют «своего рода разрыв» в периодической системе между церием и танталом (гафний, в действительности примыкающий к концу ряда РЗЭ, во времена Менделеева не был известен).

Все это позволяет, на наш взгляд, считать, что проблема размещения РЗЭ в периодической системе была решена самим Менделеевым. По-видимому, неправильно приписывать честь такого решения одному только Браунеру или считать роль Менделеева и Браунера сопоставимой, хотя заслуги последнего в изучении РЗЭ несомненны. Отметим, кстати, что Браунер размещал РЗЭ в одной клетке с церием [20, с. 101], который в соответствии с работами Менделеева в варианте Браунера располагался в IV, а не в III группе. Эта неточность не была устранена в трудах Браунера.

Таким образом, Браунер, по сути дела, принял решение проблемы РЗЭ, разработанное Менделеевым. К тому же знакомство с работами Менделеева в области химии РЗЭ и мнением современников о его исследованиях убеждает нас в определяющей роли нашего великого соотечественника в решении этой труднейшей задачи и позволяет нам считать именно Менделеева главным автором решения проблемы РЗЭ.

По прочтении настоящей главы может возникнуть мысль: а не напрасно ли потратили многие замечательные химики прошлого, в том числе гениальный Менделеев, время на расшифровку загадки РЗЭ? Ведь решение этой задачи дается законом Мозли (1913 г.)! Ответ может быть только однозначным — нет, не напрасно! Усилиями замечательных ученых прошлого создавался тот фундамент, который был необходим для дальнейших открытий. Без этого фундамента (например, без периодического закона Менделеева) не было бы возможно открытие позднее законов и закономерностей; вероятно, это относится и к закону Мозли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983.
3. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Роль Д. И. Менделеева в решении проблемы РЗЭ//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 8. С. 1907—1914.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж.//Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. II. С. 280 и далее.
5. Браунер Б. Элементы редких земель//Дополнение к 9-му изданию «Основ химии» Д. И. Менделеева. М. Л., 1928. Т. II. С. 315—327.
6. Урбен Ж. Редкие земли//Дополнение к 9-му изданию «Основ химии» Д. И. Менделеева. М., 1928. Т. II. С. 631—671.
7. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., 1975.
8. Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. М., 1968. С. 207—208.
9. Киселев Ю. М., Горяченков С. А., Мартыненко Л. И. Взаимодействие XeF_2 с хлорокомплексами РЗЭ(III)//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 1, С. 69—73.
10. Координационная химия РЗЭ//Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., 1979.
11. Мартыненко Л. И., Спицын В. И., Ривина З. М. и др. Устойчивость цитратных комплексов РЗЭ//ДАН СССР. 1968. Т. 179. С. 179—182.
12. Рябчиков Д. И.//Хроматографический метод разделения ионов. М., 1949. С. 44—64.
13. Мартыненко Л. И. Летучие ацетилацетонаты РЗЭ и возможности их практического использования//Высокочистые вещества. 1987. № 1. С. 88—93.
14. Косынкин В. Д., Моисеев С. Д., Родина Т. И. и др. Редкие земли за рубежом//Сырье, производство, потребление. М., 1985. Вып. 72.
15. Давиденко Н. К., Горюшко А. Г. Соединения лантанидов с новыми фторсодержащими β-дикетонами и их использование в качестве лантанидных сдвигающих реагентов//β-Дикетонаты металлов. М., 1978. С. 18—24.
16. Химический энциклопедический словарь. М., 1983. С. 113.
17. Давиденко Н. К. Изучение биосистем с помощью металлов-зондов//Биологические аспекты координационной химии. Киев, 1977. С. 46—57.
18. Менделеев Д. И. Периодический закон/Под ред. Б. М. Кедрова. М., 1958. (Сер. «Классики науки»).
19. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А. П. Равделя, А. М. Пономаревой. Л., 1983.
20. Кедров Б. М., Ченцова Т. Н. Браунер — сподвижник Менделеева. М., 1955.
21. Менделеев Д. И. Основы химии. Т. II. 9-е изд. М.; Л., 1928.

Глава I.4

ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ПОДГРУППА ТИТАНА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подгруппа титана включает элементы $_{22}Ti$, $_{40}Zr$, $_{72}Hf$, $_{90}Th$ и относится к числу побочных подгрупп периодической системы. При переходе от III к IV группе периодической системы порядок формирования главных и побочных подгрупп меняется. В I, II и III группах главными подгруппами являются соответственно подгруппы ЩЭ, ЩЗЭ и скандия, т. е. элементов, относящихся к первой половине больших периодов. Начиная с IV группы главной подгруппой становится та, которая объединяет элементы второй половины больших периодов. Для IV группы это подгруппа германия, а интересующую нас сейчас подгруппу титана относят к числу побочных подгрупп. Такое изменение порядка формирования главных и побочных подгрупп связано с тем, что в первой половине малых периодов располагаются элементы (по Менделееву, «типические»), у которых преобладают металлические

свойства, а во второй половине — элементы-неметаллы. Главные подгруппы, возглавляемые типическими элементами-металлами, должны включать в себя элементы первой половины больших периодов, а главные подгруппы, возглавляемые типическими элементами-неметаллами, должны включать элементы второй половины большого периода. Только при соблюдении этого правила будет выполняться закон Менделеева о постепенном усилении основных свойств в главных и побочных подгруппах при переходе от легких элементов к тяжелым [1].

Типическими элементами для IV группы являются неметаллы $_6$C и $_{14}$Si. Поэтому к главной подгруппе должны принадлежать элементы подгруппы германия, а не титана, поскольку у Ti преобладают (в отличие от Ge) металлические свойства. Переход от Si к Ti был бы нарушением закона Менделеева, тогда как переход от C, Si к Ge ему не противоречит.

Все представители IV побочной подгруппы — Ti, Zr, Hf, Th — являются элементами-металлами; неметаллические свойства выражены сильнее всего у Ti, при переходе по подгруппе сверху вниз металлические свойства усиливаются.

Все элементы подгруппы титана четные (табл. I.4.1). Их электронная структура характеризуется тем, что наружные электроны размещены на *d*-подуровне предыдущей — $(n-1)$ электронной оболочки и на *s*-подуровне электронной оболочки с главным квантовым числом n, равным по величине номеру периода, в котором расположен элемент. Таким образом (см. табл. I.4.1), все члены подгруппы Ti принадлежат к числу переходных элементов.

Таблица I.4.1

Важнейшие характеристики элементов подгруппы титана

Элемент	Распределение наружных электронов по подуровням	Атомный радиус, Å	Рассчитанный ионный радиус (M^{4+}), Å
$_{22}$Ti	$3s^23p^63d^24s^2$	1,45	0,64
$_{40}$Zr	$4s^24p^64d^25s^2$	1,60	0,87
$_{72}$Hf	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^26s^2$	1,59	0,86
$_{90}$Th	$5f^06s^26p^66d^27s^2$	1,80	1,10

Торий, как известно, часто относят к актинидам, причем он является первым членом этого ряда (расположен в периоде после актиния). Однако рассмотрение химии тория не как члена ряда актинидов, а как элемента IV побочной подгруппы более целесообразно [1, с. 376], поскольку свойства элементов-металлов IV группы и их соединений в ряду Ti—Th изменяются закономерно, в полном соответствии с законом Менделеева. Кроме того, Th является полным электронным аналогом Ti, Zr, Hf (валентные электроны располагаются на $(n-1)d$- и ns-подуровнях). В соответствии с обычной закономерностью в ряду Ti—Th происходит также увеличение атомных и ионных радиусов (табл. I.4.1). Однако если разница в величинах атомных радиусов Ti^0 и Zr^0, а также радиусов их четырехзарядных ионов составляет величину 0,15—0,2 Å, т. е. является обычной для элементов (одной подгруппы), находящихся в соседних периодах, то переход от Zr к Hf не только не вызывает увеличения радиуса атома или иона, а, напротив, приводит к их некоторому уменьшению. Это аномалия в ходе изменения

радиусов связана с тем, что элемент Hf расположен в VI периоде непосредственно за лантанидами, и лантанидное сжатие влияет в максимальной степени именно на размеры атома Hf. Фактическое отсутствие разницы в размерах атомов и ионов Zr и Hf является причиной поразительной близости их свойств, что обусловило трудность обнаружения гафния на фоне более распространенного циркония (табл. I.4.2).

Таблица I.4.2

Распространенность элементов IV побочной подгруппы

Элемент	Ti	Zr	Hf	Th
Кларк, мас.% (земная кора)	0,6	0,02	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Место по распространенности	10	21	52	33

Гафний был открыт на 150 лет позже, чем Zr, хотя в каждом цирконийсодержащем минерале находится около 2% Hf. Гафний был обнаружен методом рентгеновской спектроскопии при следующих обстоятельствах. В 1923 г. в Копенгагене венгр Хевеши (он вместе с Панетом разработал метод меченых атомов) и датчанин Костер пытались создать «пушку» для разрушения атомных ядер. Они сконструировали для этой цели новый тип рентгеновских трубок. Изучая рентгеновские спектры ряда элементов, Хевеши и Костер в спектре Zr обнаружили новые линии. Оказалось, что они принадлежат новому элементу, названному ими гафнием. Таким образом, открытие гафния было случайным результатом испытания новых рентгеновских трубок. Название «гафний» происходит от «Хафния» — древнего имени одной из скандинавских столиц — теперешнего Копенгагена.

Титан и цирконий — элементы, дающие важнейшие материалы, в частности металлы для новой техники, — были открыты соответственно в XVIII и XIX вв. Титан был найден в минерале рутил (TiO_2) в конце XVIII в. известным химиком Клапротом. Название «титан» происходит от титанов — предков олимпийских богов (греческая мифология). Элемент, найденный в полудрагоценном минерале цирконе (в переводе с арабского — прозрачный), получил название «цирконий».

Будучи четными элементами, Ti, Zr и Hf содержат в естественной смеси несколько изотопов (табл. I.4.3).

Таблица I.4.3

Изотопный состав элементов подгруппы титана

Элемент	Число стабильных изотопов	Главный изотоп	Период полураспада
Ti	5	^{48}Ti	стабилен
Zr	5	^{90}Zr	стабилен
Hf	6	^{180}Hf	стабилен
Th	—	^{232}Th	$T_{1/2}$=18 млрд лет

Ядерные свойства стабильных изотопов Zr и Hf весьма своеобразны. Так как у Zr очень малое сечение захвата нейтронов, его наряду с Al используют как конструкционный материал в реакторостроении. Например, иногда таблетки из металлического урана (или UO_2)

заваривают в оболочку из металлического Zr. Эти «футляры» более прочны, чем алюминиевые, реже растрескиваются. Гафний, в отличие от Zr, имеет очень большое сечение захвата нейтронов (его можно использовать для торможения нейтронов). Поэтому постоянно содержащуюся в природном Zr примесь гафния (~2%) необходимо удалять, чтобы Zr мог быть использован в конструкциях ядерных реакторов. В связи с этим задача разделения [2] смеси Zr—Hf является одной из важнейших в неорганической химии (с. 497).

Упомянутый в табл. I.4.3 самый устойчивый из радиоизотопов тория ^{232}Th имеет очень большой период полураспада ($T_{1/2}$=18 млрд лет). В связи с этим количество тория не изменилось сколько-нибудь существенно с момента возникновения Земли (~4,5 млрд лет).

Все элементы подгруппы титана литофильны. Поскольку их минералогические характеристики сходны с таковыми для самых распространенных элементов, например железа, они сосредоточены в верхней части литосферы и рассеяны преимущественно в гранитах, а не сосредоточены в остаточной от главной кристаллизации массе — пегматитах. Рассеянное состояние элементов подгруппы титана имеет немаловажное значение для образования земного шара.

Если бы, например, радиоактивный $_{90}Th$ (это относится и к урану — элементу VI группы) не образовал минералов, кристаллизующихся вместе с гранитами на поверхности Земли, а концентрировался, входя в состав пород земной коры, застывающих позже, или в состав пород, слагающих ядро Земли, планета Земля постепенно в течение миллионов лет раскаливалась бы и жизнь на ней не была бы возможной. Однако радиоактивные изотопы тория и урана, как правило, рассеяны в земной коре, быстро остывающей за счет излучения тепла в космос, и разбавлены обычными, нерадиоактивными элементами. Поэтому такое раскаливание за счет радиоактивности $_{92}U$ и $_{90}Th$ мало вероятно.

В соответствии с номером группы высшая степень окисления, проявляемая элементами подгруппы титана в их соединениях, равна +4. Очевидно, что реальное получение ионов M^{4+} должно быть связано с большой затратой энергии. Действительно, как видно из табл. I.4.4, значения четвертого потенциала ионизации (отрыв четвертого электрона от M^{3+}) очень высоки.

Таблица I.4.4

Потенциалы ионизации (ПИ) элементов подгруппы титана, эВ

Элементы	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$
Ti	6,83	13,57	24,47	43,24
Zr	6,95	14,03	24,11	33,99
Hf	5,5	14,9	21	31

Таблица I.4.5

Температуры плавления окислов и хлоридов элементов подгруппы титана

Элемент	Ti	Zr	Hf	Th
Т. пл. MO_2, °C	1825	2680	2812	3050
Т. пл. MCl_4, °C	—23	437	432	770

Поэтому ионы M^{4+} могут быть стабильны только в кристаллических структурах, обладающих высокой прочностью (с. 538). Если стабилизация в кристалле недостаточна для компенсации энергетических затрат на отрыв четырех электронов от нейтрального атома M^0, как правило, образуются ковалентные соединения, заряд 4+ в которых (при той же степени окисления +4) носит формальный характер. Фактический заряд на атомах металла IV подгруппы в таком случае существенно меньше, чем 4+.

С точки зрения типа химической связи, реализующейся в типичных соединениях Ti—Th, интересно рассмотреть данные табл. I.4.5, где приведены значения т. пл. двуокисей и тетрахлоридов элементов подгруппы титана.

Из табл. I.4.5 видно, что значения т. пл. как MO_2, так и MCl_4 возрастают от Ti к Th, несмотря на рост ионного радиуса в этом ряду. Наиболее тугоплавкой является двуокись тория ThO_2; это одно из наиболее высокоплавких соединений, известных человеку. Поэтому, когда для эксперимента нужно иметь тугоплавкий и химически стойкий материал, обычно берут ThO_2, несмотря на радиоактивность тория. Например, все требующие высоких температур реакции восстановления трансуранов до металлического состояния проводились при первом их получении в тиглях из ThO_2.

Рост т. пл. MO_2 и MCl_4 в ряду Ti—Th, несомненно, объясняется увеличением вклада ионного взаимодействия (растет разница в величинах электроотрицательности) в образование кристаллических MO_2 и MCl_4. Однако очевидно, что структура твердых окислов MO_2 построена в основном за счет ионных сил, а твердые хлориды имеют молекулярное строение. Действительно, разница в величинах т. пл. для соединений этих двух классов имеет принципиальное значение и указывает на молекулярную структуру в случае MCl_4, а в случае MO_2 — на бесконечную ионную.

Обсуждая закономерности в изменении величин т. пл. (см. табл. I.4.5), надо учитывать, что на величину т. пл. и характер кристаллической структуры может оказывать влияние не только тип связи, но и величина КЧ атомов или ионов. Очевидно, что КЧ катиона M^{4+} в ряду Ti—Th из-за увеличения размера атомов возрастает. Если в соединении состава MCl_4, образованном титаном, координационная сфера атома элемента-металла (у Ti(IV) КЧ=4; 6) в значительной мере заполнена, то об атоме тория в $ThCl_4$ при островной молекулярной структуре тетрахлорида (у Th(IV) КЧ$\geqslant$8) этого сказать нельзя. Неизбежно будет происходить «досыщение» координационной сферы Th(IV) за счет мостиковых атомов Cl. Соответственно прочность межмолекулярных контактов увеличится, повысится и т. пл. То же в некоторой степени относится и к тетрахлоридам Zr, Hf.

Кроме высшей степени окисления +4 элементы подгруппы титана могут проявлять и другие, более низкие положительные степени окисления: +3, +2, +1, 0. Важно отметить, что склонность к проявлению низших степеней окисления больше у Ti, чем у его тяжелых аналогов. Это связано с тем, что у элементов подгруппы титана, имеющих под валентными $(n-1)d^2ns^2$-электронами «электронную подкладку» типа инертного газа $(n-1)s^2(n-1)p^6$, с ростом радиуса уменьшается поляризующее действие и соответственно валентные электроны удерживаются (как видно из табл. I.4.5) менее прочно у Zr, Hf, Th, чем у Ti. (Обратная закономерность наблюдается в подгруппах «постпереходных» металлов, члены которых характеризуются заполненной или почти заполненной 18-электронной «подкладкой». Например, это относится к элементам подгруппы Ga и Ge).

Вообще говоря, все элементы подгруппы титана могут образовывать соединения со степенью окисления ниже, чем +4. Однако в случае титана синтез этих соединений, как мы увидим, протекает в наименее жестких условиях. Напротив, особенно трудно получить в низших степенях окисления производные тория.

Все же наиболее важные соединения элементов подгруппы Ti принадлежат к числу производных с металлической связью (степень окис-

ления 0) и к производным M(IV). В связи с этим рассмотрим свойства металлических Ti, Zr, Hf, Th, затем обсудим основные типы их соединений в степени окисления +4, а потом — соединений с низшей степенью окисления.

2. МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Простые вещества, образованные элементами IV побочной подгруппы, представляют собой тугоплавкие металлы:

Металл	Ti	Zr	Hf	Th
Т. пл., °С	1800	1857	2227	1845

Рост т. пл. от Ti к Hf может быть качественно объяснен уменьшением в этом ряду поляризационных взаимодействий, а понижение т. пл. к Th — уменьшением прочности кристаллической структуры металла из-за роста радиуса атома.

Все металлы группы титана имеют высокую химическую стабильность. Титан — необыкновенно коррозионно-стойкий металл. Например, если «обычные» металлы в морской воде быстро ржавеют, то металлический Ti ведет себя, подобно «благородной» платине [3]: слой Ti, разъеденный соленой водой за 1000 лет (экстраполяция), составляет только 20 мкм. Ti и его сплавы незаменимы в производстве деталей турбин, а также в химическом машиностроении. При комнатной температуре на титан не действуют минеральные кислоты, а щелочи — и при нагревании. Металлический титан, однако, реагирует с неметаллами (при высоких температурах) с образованием твердых и тугоплавких TiN, TiC, TiB и др. Титан можно растворить с получением хлорида Ti(III) в горячей HCl (а также в HF с получением TiF_4 или H_2TiF_6).

Для производства металлического титана перерабатывают минералы ильменит ($FeTiO_3$) и рутил (TiO_2). В качестве восстановителя при этом нельзя использовать углерод, так как в условиях металлургического процесса образуется очень прочный карбид титана. Кроме того, так как металлический Ti реагирует при повышенной температуре с кислородом и азотом воздуха, металлургический процесс типа доменного для переработки Ti-содержащих минералов непригоден. Поэтому обычно титановые руды «вскрывают» путем их хлорирования (в присутствии углерода). Например:

$$FeTiO_3 + 3C + 3{,}5\,Cl_2 \xrightarrow[\text{(красное каление)}]{t,\ ^\circ C} TiCl_4 + FeCl_3 + 3CO.$$

Образующиеся при этом хлориды титана и железа — $TiCl_4$ (жидкость при н. у.) и $FeCl_3$ (твердое соединение) — имеют молекулярную структуру и существенно различающиеся т. кип. (+283 и +317 °С соответственно), что позволяет разделять их методом фракционного испарения. Затем для восстановления до металла ток паров $TiCl_4$ пропускают над расплавленным Mg (или натрием в случае получения металлических Zr, Hf) в инертной атмосфере Ar:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2.$$

Образовавшийся $MgCl_2$ отмывают водой от титана. Получившуюся губчатую массу металлического Ti прессуют и сплавляют в печи. Аналогичный метод применяют для получения металлических Zr и

Hf. Однако их выделению в металлическом состоянии предшествует стадия разделения смеси Zr—Hf (см. ниже).

Описанный здесь метод восстановления хлоридов Ti, Zr, Hf магнием (или натрием) не позволяет получить металл высокой чистоты. Поэтому далее следует процедура очистки, которую обычно после отгонки избытка Mg в вакууме (1000 °С) проводят по методу Ван Аркеля-Де Бура (предложен в 1925 г.). Метод использует летучесть тетрайодидов TiI_4, ZrI_4, HfI_4, ThI_4 и их способность обратимо диссоциировать при высокой температуре с высвобождением металла: $M+2I_2 \rightleftharpoons MI_4$.

Для очистки от примесей, не образующих летучих йодидов, переплавленный металл помещают в нижнюю часть эвакуированного сосуда. В лабораторных опытах он может быть изготовлен, например, из тугоплавкого стекла. В сосуд вводят два электрода, соединенных тончайшей нитью из вольфрама. В стеклянный отвод сосуда предварительно вводят кристаллический йод высокой чистоты в количестве примерно в 10 раз меньшем, чем необходимо для переведения всего очищаемого металла в тетрайодид. Сосуд помещают в печь и нагревают его до ~400 °С, т. е. до температуры, обеспечивающей испарение I_2, его взаимодействие с неочищенным металлом и испарение образовавшегося MI_4. Пары I_2 заполняют все пространство в реакционном сосуде. Вольфрамовая нить под действием приложенного напряжения раскаляется до 1200—1400 °С. Соприкасаясь с раскаленной проволокой, летучий йодид MI_4 диссоциирует: $MI_4 \rightleftharpoons M+2I_2$. Образовавшийся в газовой фазе металл кристаллизуется на нити, а йод освобождается и йодирует новые порции загрязненного металла. К концу опыта нить, имеющая вначале толщину 40 мкм (масса W ничтожно мала), уже имеет диаметр 3—4 мм, а сила тока из-за падения сопротивления «утолстившейся» нити возрастает от 5 до 200 А.

Примесь W в очищенном таким образом металле ничтожна. Металл имеет высокую чистоту, а нелетучие примеси остаются на дне сосуда.

В промышленности в наши дни этим методом получают большие количества Ti, Zr и Hf. На атомных выставках (например, в Базеле) были представлены циркониевые стержни в руку толщиной и высотой в человеческий рост и Hf-стержни лишь немногим меньше.

Очищенные методом йодидного рафинирования металлы IV побочной подгруппы резко отличаются по своим свойствам от загрязненных препаратов (0,5—5% примесей), поступающих на очистку. Долгое время считалось, что, например, титан непригоден для механической обработки. «Он хрупок и легко превращается в порошок при дроблении в ступке», — писал один из первых исследователей титана [3]. Только после изобретения метода йодидного рафинирования титан и его аналоги были получены в достаточно чистом виде, и оказалось, что титан, например, можно ковать, протягивать в проволоку, прокатывать в листы и тонкую фольгу [3]. По прочности и упругости чистый Ti превосходит сталь, но почти вдвое легче. Еще более ценными свойствами обладают многие сплавы на основе Ti, особенно с благородными металлами, но они дороги. В связи с этим наибольшее применение имеют относительно дешевые сплавы Ti с Al (марка АТ-3 содержит 3% Al, АТ-6 — 6% Al и т. д.). Прочность и особенно стойкость к растрескиванию этих сплавов почти втрое больше прочности Ti технической чистоты, а стоимость примерно та же. Это позволяет применять сплавы АТ там, где раньше использовалась нержавеющая сталь, — цена изделий из сплавов АТ не выше, чем стальных, а коррозионная стой-

кость, например, изготовленных из них гидролизных аппаратов в 15 раз больше [3].

3. СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Уже упоминалось, что для Ti, Zr, Hf, Th в их сложных соединениях наиболее характерно проявление степени окисления +4. В связи с этим рассмотрим важнейшие соединения «четырехвалентного» титана и его аналогов.

Известны многочисленные *бинарные соединения* элементов подгруппы титана. Описаны соединения практически со всеми неметаллами и металлами.

Кислородные соединения

Окислы состава $M^{IV}O_2$. Наиболее важными бинарными соединениями являются окислы состава MO_2. В табл. I.4.5 показано, что в ряду TiO_2—ThO_2 т. пл. растет от 1825 до 3050 °С. Это указывает на возрастание в данном ряду вклада ионного взаимодействия M^{IV}—О.

Безводные окислы MO_2 обычно получают прокаливанием кислородсодержащих солей элементов подгруппы титана или гидратов соответствующих окислов.

Для титана известны различные кристаллические модификации MO_2 — рутил, анатаз, брукит. В рутиле атом титана октаэдрически окружен атомами кислорода, в анатазе и бруките также в качестве структурной единицы реализуется кислородный октаэдр, но сильно искаженный: два расстояния Ti—О существенно короче, чем остальные.

Прокаленная при высокой температуре окись титана совершенно инертна в химическом отношении. Окись титана широко используется как краситель, стабильность которого при эксплуатации связана именно с химической инертностью.

Двуокись циркония ZrO_2 также очень тугоплавка (т. пл. ~2700 °С). Ее используют как материал для керамики, при изготовлении тиглей, как огнеупор для облицовки печей.

ZrO_2, как и TiO_2, известна в нескольких кристаллических модификациях. ZrO_2 — бадделеит — кристаллизуется в моноклинной решетке, структура нерегулярна, КЧ циркония равно 7. Кроме того, известны две кубические модификации, где КЧ циркония равно 8. Двуокись гафния обладает свойствами и структурой, сходной с таковыми у ZrO_2.

Особый интерес представляет ZrO_2 кубической модификации. В отличие от других кристаллических модификаций, претерпевающих при изменении температуры структурную перестройку, кубическая двуокись циркония образует устойчивые керамические покрытия, не растрескивающиеся при изменении температурного режима. Это позволяет использовать ZrO_2, стабилизированную в кубической модификации различными добавками, например окисью иттрия Y_2O_3, в качестве защитных пленочных покрытий деталей, работающих в нестабильном высокотемпературном режиме.

Двуокись тория ThO_2 — один из наиболее тугоплавких окислов, т. пл. >3000 °С (табл. I.4.5). ThO_2 кристаллизуется в структуре типа флюорита.

Смешанные окислы титана (или титанаты). Взаимодействие $M^{IV}O_2$ при прокаливании с окислами других металлов (или их карбонатами, нитратами и др.) приводит, как правило, к образованию смешанных

окислов, а не соединений типа солей титановой кислоты. Таким образом, не всегда образование смешанных окислов указывает на амфотерные свойства соответствующих оксидов [1]. Например, соединения титана со структурой ильменита $FeTiO_3$ ($MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $CoTiO_3$, $NiTiO_3$ и др.), перовскита $CaTiO_3$ ($SrTiO_3$, $BaTiO_3$) или шпинели (Mg_2TiO_4, Zn_2TiO_4, Co_2TiO_4) формально нельзя рассматривать как настоящие *титанаты*, т. е. как соли титановых кислот с дискретными анионами в узлах кристаллической структуры. Хотя все эти соединения носят название титанатов, они могут быть представлены как бесконечное многомерное образование из плотноупакованных атомов кислорода, в пустотах которого располагаются катионы обоих металлов M(II) и M(IV), образующих смешанный окисел.

Только в *ортотитанате бария* (состава Ba_2TiO_4) есть обособленный оксоанион TiO_4^{4-}. Это тетраэдр, подобный тому, который имеется в анионе соли β-K_2SO_4 и β-Ca_2SiO_4. В стехиометрическом аналоге ортотитаната бария — Sr_2TiO_4 — обособленных тетраэдров TiO_4^{4-} уже нет. В структуре Sr_2TiO_4 зафиксированы кислородные октаэдры $[TiO_6]$, расположенные слоями и соединенные «смежными» атомами кислорода, а ионы стронция размещаются между слоями октаэдров. Таким образом, в Sr_2TiO_4 отсутствуют изолированные оксоанионы TiO_4^{4-} (катионы Sr^{2+} слишком малы, чтобы, как Ba^{2+} в Ba_2TiO_4, отделять друг от друга анионы TiO_4^{4-}, мешая их конденсации).

Титанаты, полученные сплавлением окиси титана со щелочью, карбонатом щелочного элемента и другими кислородсодержащими солями ЩЭ, например:

$$TiO_2 + K_2CO_3 = K_2TiO_3 + CO_2,$$

при обработке водой немедленно подвергаются полному гидролизу:

$$K_2TiO_3 + 2H_2O \rightleftarrows TiO_2 \cdot H_2O + 2KOH,$$

что подтверждает слабость титановой кислоты и правильность отнесения титанатов к смешанным окислам.

При гидролизе титанатов *титановая кислота* $TiO_2 \cdot nH_2O$ получается в форме устойчивого коллоида (золя) и только постепенно (в течение 1—2 сут) коагулирует. Поэтому о том, что гидролиз титаната имеет место, судят не по образованию осадка, а по изменению pH: при растворении титанатов в H_2O среда мгновенно становится резко щелочной.

Цирконаты и гафнаты состава $M^{II}ZrO_3$, $M^{II}_2ZrO_4$, $M^{I}_2ZrO_3$, $M^{I}_4ZrO_4$ (то же с гафнием) также представляют собой смешанные окислы, т. е. они, как и большинство титанатов, не содержат анионов ZrO_3^{2-} (HfO_3^{2-}) или ZrO_4^{4-} (HfO_4^{4-}), обособленных в узлах кристаллической структуры. Аналогичные производные тория (тораты), естественно, в еще меньшей степени похожи на соли с обособленным оксоанионом, так как поляризующее действие иона тория(IV) еще меньше, чем у ионов Zr(IV) и Hf(IV), поэтому соответственно меньше способность Th(IV) «стягивать» атомы кислорода в оксоанион.

Таким образом, анализ структурных данных о смешанных окислах на основе $M^{IV}O_2$ свидетельствует о малом проявлении амфотерности этими окислами, что хорошо согласуется с выводом о преобладающе ионном характере связи M^{IV}—O, сделанным выше при обсуждении табл. I.4.5.

Многие смешанные окислы на основе $M^{IV}O_2$ представляют прак-

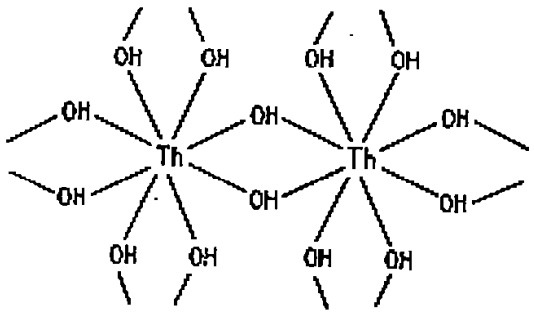
тический интерес. Большое значение имеет, в частности, перовскитоподобный метатитанат бария $BaTiO_3$. Это соединение обладает свойствами пьезоэлектрика, что связано с его структурными особенностями: находясь в обширных октаэдрических пустотах, образованных плотноупакованными атомами кислорода, ион Ti(IV) легко смещается в этой пустоте под действием электрического поля, что вызывает сильный поляризационный эффект [4].

Гидраты окислов $M^{IV}O_2 \cdot nH_2O$. Непосредственным взаимодействием безводных окислов MO_2 с H_2O гидраты окислов элементов подгруппы титана не могут быть получены из-за химической инертности MO_2, особенно если эти окислы подвергнуты высокотемпературной обработке. Поэтому для синтеза гидратов окислов $MO_2 \cdot nH_2O$ используют реакции гидролиза различных типов соединений элементов подгруппы титана.

Выше уже была приведена реакция гидролиза метатитаната калия, сопровождающаяся образованием коллоидной титановой кислоты в форме $TiO_2 \cdot nH_2O$.

Другой путь получения титановой кислоты — гидролиз соединений Ti(IV), таких как тетрагалогениды ($TiCl_4$), комплексные галогениды типа $H_2[TiCl_6]$, а также соли титанила (см. ниже).

Установлено, что только в случае тория(IV) строение $MO_2 \cdot nH_2O$ может быть описано формулой $M(OH)_4 \cdot xH_2O$, т. е. это соединение представляет собой истинную гидроокись, где ионы Th^{4+} соединены в бесконечные цепи двойными мостиками гидроксильных ионов. Упрощенная схема строения $Th(OH)_4$ имеет вид:



В отличие от $Th(OH)_4 \cdot xH_2O$ строение гидратов окислов других элементов подгруппы титана правильнее отображают формулы типа $TiO_2 \cdot xH_2O$, $ZrO_2 \cdot yH_2O$, $HfO_2 \cdot zH_2O$. Такое написание формул гидратов окислов Ti—Hf подчеркивает, что соединения $MO_2 \cdot nH_2O$ не обладают свойствами оснований или кислот. В действительности кислотно-основные свойства этих соединений оценить трудно, поскольку образования истинных растворов не происходит не только в воде, но даже в кислотах и разбавленных щелочах. Наблюдаемый в эксперименте переход осадка $MO_2 \cdot nH_2O$ в раствор под действием кислот и (в слабой степени) щелочей обусловлен пептизацией [1, с. 201]. Таким образом, получаемые при этом растворы относятся к числу коллоидных и содержат относительно крупные частицы, представляющие собой гидратированные оксополимеры.

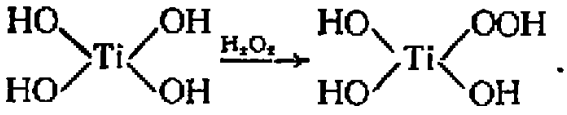
В случае титана(IV), обладающего в ряду Ti(IV)—Th(IV) наименьшим по размеру ионом и соответственно максимальным поляризующим действием, относительно легко удается сместить равновесие полимеризации в сторону мономера за счет процесса комплексообразования, к которому Ti(IV) более склонен, чем его тяжелые аналоги.

Так, гидрат окиси титана(IV), так называемая титановая кислота, может быть под действием соляной кислоты переведен в состояние истинного раствора в форме комплексной кислоты $H_2[TiCl_6]$. По-видимому, действие концентрированных щелочей на $TiO_2 \cdot xH_2O$ также связано с комплексообразованием (см. гл. 3). Однако получающиеся при этом гидратированные титанаты состава $M^I_2TiO_3 \cdot nH_2O$ или $M^I_2Ti_2O_5 \cdot mH_2O$ обычно [4] изображают не как гидроксокомплексы, например $M_2[Ti(OH)_6]$, а как производные гипотетической титановой кислоты, хотя и подчеркивают коллоидный характер образующихся при этом систем. Надо отметить, однако, что возникновение гидроксокомплексов не исключает возможности полимеризации титанатов (за счет оловых мостиков) и, как следствие, перехода в раствор коллоидных частиц. Поэтому трактовка строения титанатов, образующихся в водных средах, как гидроксокомплексов $M_2[Ti(OH)_6]$ вполне оправданна.

В зависимости от условий гидролиза соединений Ti(IV) получается орто- или метатитановая кислота, состав соответственно H_4TiO_4 (или $Ti(OH)_4$) и H_2TiO_3 (или $TiO(OH)_2$); их называют еще α- и β-формами титановой кислоты. α- и β-формы отличаются различным содержанием воды. Метаформа получается при нагревании ортоформы с отщеплением воды.

Метаформа менее химически активна, чем ортоформа. Она не так легко пептизуется, как ортоформа. Поэтому нагретую титановую кислоту (β-форму) в кислотах растворить (т. е. фактически пептизовать) нельзя.

Известна еще так называемая надтитановая кислота, представляющая собой одну из важных аналитических форм соединений титана, используемых для его качественного обнаружения. Надтитановая кислота образуется, если добавить к водному раствору, содержащему некоторое количество титановой кислоты (в коллоидном состоянии), перекись водорода. Наблюдается красно-коричневое окрашивание раствора, связанное с образованием надтитановой кислоты. Упрощенная схема процесса:



Все сказанное показывает, что оценка амфотерности гидратов окислов элементов подгруппы титана осложняется протеканием в водных средах процессов полимеризации и, конечно, старения — оксоляции, т. е. процессов, конкурирующих с комплексообразованием. Это относится и к кислой и к щелочной среде. Даже гидроокись тория(IV), т. е. соединение, обладающее в рассмотренном ряду наиболее основными свойствами, в кислотах растворяется, как полагает ряд авторов [4], не истинно: под воздействием кислот лишь происходит «скручивание» и «раскручивание» волокон полимерной $Th(OH)_4$. Однако твердо установлено, что $Th(OH)_4$ не растворяется (и даже не пептизуется) в щелочах, т. е., следовательно, амфотерностью не обладает: Th(IV) не проявляет необходимой склонности к комплексообразованию с ионами OH^-.

Сопоставляя поведение гидратов окисей Ti—Th в водных средах и в «сухих» системах (см. выше), можно сделать вывод о лишь слабом проявлении в этой подгруппе амфотерных свойств. Вполне возможно, что такое заключение является следствием сложности изучаемых систем, препятствующих их полной расшифровке.

Безводные соли четырехвалентных Ti, Zr, Hf, Th, их гидратация и поведение в водных растворах

Галогениды элементов подгруппы титана. Тетрагалогениды элементов подгруппы титана обладают рядом специфических свойств, сближающих их с галогенангидридами, т. е. галогенидами элементов-неметаллов. В частности, большинство из них имеет свойственную галогенангидридам молекулярную структуру, а при взаимодействии с H_2O подвергается глубокому гидролизу, образуя при этом две кислоты, что нехарактерно для солеобразных галогенидов металлов. Так, из галогенидов титана(IV) только фторид представляет собой соединение, построенное по типу ионных кристаллов, а $TiCl_4$ (жидкость при обычных условиях, т. пл.=—23 °С, т. кип.=138 °С), $TiBr_4$ и TiI_4 (твердые вещества при комнатной температуре) имеют молекулярную структуру, легко испаряются или сублимируются. Сходными свойствами обладают и галогениды Zr(IV) и его «близнеца» Hf(IV). Хотя тетрафторид циркония возгоняется лишь при ~900 °С и в твердом состоянии представляет собой полимер (все атомы фтора мостиковые, у Zr(IV) КЧ= =8, координационный полиэдр — квадратная антипризма), его хлорид $ZrCl_4$ возгоняется уже при ~330 °С, т. е. межмолекулярное взаимодействие здесь существенно слабее, чем у ZrF_4, и можно говорить о его молекулярном строении.

Самый тяжелый из аналогов титана — торий — образует галогениды с максимальным по сравнению с легкими аналогами вкладом ионного взаимодействия: разница в величинах электроотрицательности катиона и аниона для соответствующих галогенидов здесь выше, чем у тетрагалогенидов легких аналогов элементов подгруппы титана. Однако хлорид, бромид и йодид Th(IV), так же как галогениды четырехвалентных Ti, Zr, Hf, все же способны сублимироваться (т. е. переходить в молекулярную форму), но это происходит при более высокой температуре: даже при сублимации в вакууме необходимо нагревание до 500—600 °С.

Таким образом, судя по термохимическим данным, в ряду галогенидов четырехвалентных Ti—Zr—Hf—Th ослабляется их «галогенангидридный» характер и, напротив, усиливаются свойства, сближающие тетрагалогениды $MГ_4$ с солями.

Поведение безводных тетрагалогенидов элементов подгруппы титана при взаимодействии с H_2O также подтверждает их сходство с галогенангидридами, особенно четко выраженное у производных титана и ослабевающее при перемещении по подгруппе сверху вниз, к торию.

В наибольшей степени подобен галогенангидриду, как следует из предыдущего, *тетрахлорид титана* $TiCl_4$. Его гидролиз протекает бурно. Если к H_2O прилить $TiCl_4$ (бесцветная жидкость при обычных условиях), выделяется много тепла, разогревание сопровождается шипением и испарением как $TiCl_4$, так и H_2O. В результате гидролиза образуются устойчивые аэрозоли (туманы), состоящие из мельчайших капель двух кислот: соляной и титановой (или гидратированной двуокиси титана):

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl.$$

Можно представить процесс гидролиза $TiCl_4$ следующим образом: попадая в воду, атом Ti(IV) в $TiCl_4$ (где Ti(IV) имеет КЧ=4) расширяет свою координационную сферу до КЧ=6, образуя дигидрат

$TiCl_4 \cdot 2H_2O$. Входя во внутреннюю сферу комплекса, гидратная вода становится сильной кислотой:

$$[TiCl_4 \cdot 2H_2O] \rightarrow H_2[Ti(OH)_2Cl_4].$$

Координация атомом Ti(IV) двух дополнительных лигандов ($2H_2O$), естественно, ослабляет связь Ti—Cl, и поэтому в разбавленных водных растворах возможно дальнейшее замещение атомов хлора (или других галогенов, если гидролизу подвергаются другие тетрагалогениды) на молекулы воды с последующим их превращением в гидроксильные ионы:

$$[TiCl_4(OH)_2]^{2-} + n\,H_2O \rightleftarrows [TiCl_{4-n}(OH)_{2+n}]^{2-} + n\,H^+ + n\,Cl^-.$$

Если $TiCl_4$ гидролизовать водным раствором HCl, то Ti(IV) также образует комплекс с КЧ=6, однако в зависимости от концентрации HCl состав его координационной сферы в той или иной степени приближается к $[TiCl_6]^{2-}$ — форме, устойчивой для растворов $TiCl_4$ в концентрированной HCl.

Таким образом, $TiCl_4$ в водном растворе (и другие тетрагалогениды Ti, Zr и Hf) нестабилен, он подвергается гидролитическому разложению либо вступает в реакции комплексообразования, если для этого созданы условия. Как уже указывалось, степень гидролиза $MГ_4$ может быть различной: при полном гидролизе образуется та или иная форма кислоты H_4MO_4, при полном подавлении гидролиза — комплексное соединение с тем или иным лигандом, например $H_2[MГ_6]$, под действием $HГ_{конц}$.

Практический интерес представляют продукты частичного гидролиза $MГ_4$ — производные ионов MO^{2+}, носящие название соединений титанила, цирконила, гафнила. Можно представить возникновение ионов MO^{2+} как результат дегидратации дигидроксокомплекса $M(OH)^{2+}_2$, образующегося как промежуточный продукт гидролиза $MГ_4$. Так, в случае титана имеем:

$$H_2[TiCl_4(OH)_2] \rightarrow 2H^+ + Ti(OH)^{2+}_2 + 4Cl^-,$$

$$Ti(OH)^{2+}_2 \rightarrow TiO^{2+} + H_2O.$$

Надо отметить, однако, что предположение о существовании катионов типа титанил-иона в растворах титанилхлорида $TiOCl_2$ и твердых гидратированных солях типа $TiOCl_2 \cdot 8H_2O$ не доказано, хотя состав солей установлен достоверно различными физико-химическими методами исследования. Сложность задачи связана с тем, что группировки типа $[TiO(OH_2)]^{2+}$ и $[Ti(OH)_2]^{2+}$ методами структурного анализа различить трудно, так как положение протона (как самого легкого из существующих атомов и ионов) обычный рентгеновский анализ не фиксирует. Кроме того, в твердых соединениях, содержащих группировку титанила (цирконила, гафнила), имеется сложная система водородных связей и связей $—M^{IV}—O—M^{IV}—$ (см. ниже).

Таким образом, гидролизованные галогениды элементов подгруппы титана в растворах в той или иной мере полимеризованы за счет оловых и оксомостиков [1, 2]. Это подтверждает структурный анализ цирконилхлорида: показано, что $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (наиболее часто применяемый в лабораториях, стабильный на воздухе препарат Zr(IV)) имеет структурные единицы $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$, т. е. представляет собой тетрамер.

Безводные тетрагалогениды всех элементов подгруппы титана и на влажном воздухе, и попадая в воду, сильно гидролизуются. С ними необходимо работать в тщательно высушенной атмосфере сухой камеры или в шленк-аппаратуре. Однако гидролиз $ZrГ_4$, $HfГ_4$ и особенно $ThГ_4$ протекает не так быстро и бурно, как в случае $TiГ_4$. В наименьшей степени гидролизуются тетрагалогениды тория. Гидратированные (но не гидролизованные) соединения состава $ThГ_4 \cdot nH_2O$ можно получить кристаллизацией из H_2O, если в систему добавить НГ для подавления гидролиза. Полагают, что, в отличие от растворов соединений четырехвалентных Ti, Zr, Hi, в растворах солей Th(IV) могут существовать аквакатионы $Th^{4+} \cdot aq$.

Безводные хлориды элементов подгруппы титана в промышленности получают по реакции

$$M^{IV}O_2 + 2C + 2Cl_2 = M^{IV}Cl_4 + 2CO.$$

Углерод здесь необходим для связывания кислорода и смещения равновесия в сторону образования тетрахлорида. В лаборатории используют и другие хлорирующие агенты (CCl_4, S_2Cl_2, $SOCl_2$ и т. д.).

Уже упоминалось, что безводные галогениды элементов подгруппы титана имеют практическое значение — используются как исходные реагенты при получении и очистке соответствующих металлов. Кроме того, они применяются как промежуточные продукты в синтезе многих органических и неорганических соединений, а также как вещества, обладающие каталитическими свойствами (процессы гидрирования, окисления, алкилирования, полимеризации и др.).

Сульфаты элементов подгруппы титана. Так же как и тетрагалогениды, безводные сульфаты элементов подгруппы титана: Ti(IV)—Th(IV) нестабильны в присутствии H_2O, и гидролиз их в ряду Th—Ti усиливается. В наименьшей степени гидролизован сульфат тория(IV), и можно говорить о существовании кристаллогидрата $Th(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, образующего при растворении в воде аквакатионы $Th^{4+} \cdot aq$ (хотя гидролиз протекает в значительной степени и pH раствора ≈ 3).

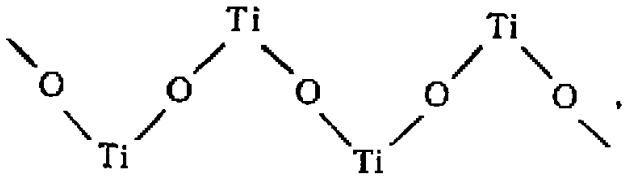
В случае Zr(IV) и Hf(IV) даже в присутствии воды, но в сильнокислой среде (>6 н. H_2SO_4) могут быть выделены негидролизованные сульфаты состава $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Hf(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, которые, однако, при растворении в воде вследствие гидролиза дают производные цирконила (гафнила) состава $Zr(OH)_2SO_4 \cdot (m-1)H_2O$ или $ZrOSO_4 \cdot mH_2O$ (то же для Hf(IV)).

Негидролизованный безводный сульфат титана(IV) может быть получен только косвенным путем, при полном отсутствии воды:

$$TiCl_4 + 6SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2.$$

Даже при действии концентрированной H_2SO_4 на TiO_2 в условиях нагревания получается не средний сульфат $Ti(SO_4)_2$, а производное титанила стехиометрического состава $TiOSO_4$. Этот же продукт получают в промышленности, если используют сернокислотный метод «вскрытия» ильменита — $FeTiO_3$ (этот минерал был впервые найден на Урале в Ильменских горах близ города Миасс).

Образующийся при этом титанилсульфат $TiOSO_4$ — белое кристаллическое вещество, при растворении в воде дает кислую реакцию. Установлено [4], что кристаллизующаяся из водных растворов соль $TiOSO_4 \cdot H_2O$ не содержит локализованного титанил-иона $(TiO)^{2+}$, а составлена из цепей $(TiO)_n^{2n+}$:



соединенных в кристалл ионами SO_4^{2-} так, что Ti(IV) оказывается в октаэдрическом окружении кислородных атомов ионов SO_4^{2-} и воды. При этом три атома Ti(IV) связаны с одним и тем же ионом SO_4^{2-}.

Нагревая $TiOSO_4$ с водой, получают титановую кислоту:

$$TiOSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{кипячение}} H_2TiO_3 \text{ (или } TiO_2 \cdot H_2O) + H_2SO_4.$$

Эта реакция имеет практическое значение, поскольку титановая кислота при прокаливании дает TiO_2 — сырье для изготовления титановых белил (значительно менее вредных, чем свинцовые белила, с. 406).

При налаживании в нашей стране работы первого завода по производству титановых белил заводчане столкнулись с большой трудностью: при обработке $TiOSO_4$ горячей водой осадок титановой кислоты не образовывался. Было высказано предположение, что титанилсульфат водой в производственных условиях не гидролизуется, и потому надо изменить условия гидролиза и проводить его при повышенных давлении и температуре в автоклавах. Применение всех этих средств не принесло успеха: осадок титановой кислоты не выпадал. Тогда обратили внимание, что при обработке $TiOSO_4$ водой сразу возникает кислая среда. Это означало, что гидролиз титанилсульфата на самом деле протекает в простых условиях, а затруднение с выпадением осадка связано с тем, что титановая кислота в условиях производства не кристаллизуется, так как образуется в виде устойчивого коллоидного раствора.

Такое состояние раствора удалось нарушить путем введения в водный раствор $TiOSO_4$ затравки — небольшого количества заранее полученной титановой кислоты. В этом случае в мягких условиях (необходимость применения автоклавов отпала) происходило выпадение осадка титановой кислоты и практически важная задача была решена.

Сульфат Th(IV), как уже упоминалось, гидролизуется с кислой реакцией, но в несравненно меньшей степени, чем такие же соли Zr, Hf и особенно Ti(IV). Чтобы убедиться в этом, равные молярные количества сульфатов Ti(IV), Zr(IV) и Th(IV) растворим в одинаковых количествах воды и измерим их pH (на pH-метре). Констатируем, что в растворах сульфата Th(IV) реакция сильнокислая ($pH \approx 3$), но растворы солей Zr(IV) и особенно Ti(IV) содержат значительно большую концентрацию H^+ ($pH < 1$).

Используя полученные растворы, можно проверить их и «на амфотерность». Убедимся, что только гидроокись тория проявляет истинно основные свойства. Для этого добавим аммиак к водным растворам сульфатов тория, циркония, титана:

$$MOSO_4 + 2NH_4OH + H_2O = M(OH)_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

Выпадают творожистые осадки $M(OH)_4 \cdot aq$. Подействуем на осадки гидратов окисей раствором щелочи и кислотой. Заметного растворения $M(OH)_4 = MO_2 \cdot nH_2O$ в щелочи в обычных условиях не происходит. Растворение $Th(OH)_4$ наблюдается также только в кислоте, но значительно быстрее, чем в случае «титановой кислоты» и «сильно сшитого» гидрата окиси Zr(IV). Это объясняется тем, что только в случае

Th(IV) образуется истинный раствор соли тория (а не коллоидный раствор пептизованной гидратированной окиси, как в случае Ti, Zr, Hf).

Другие соли Ti — Zr — Hf — Th. Так же как в случае галогенидов и сульфатов, соли катионов элементов подгруппы титана с другими анионами (нитратом, фосфатом, роданидом) гидролизуются сильнее всего у Ti(IV), полимеризуются больше всего у Zr(IV) и Hf(IV) и легче всего образуют негидролизованную и неполимеризованную форму аквакатиона типа $[M^{IV}(OH_2)_x]^{4+}$ у Th(IV).

Безводные негидролизованные нитраты Ti^{IV}—Th^{IV} могут быть получены только в безводных средах. Интересно, что безводные $M^{IV}(NO_3)_4$ даже в случае тория обладают летучестью.

В присутствии воды, несмотря на создаваемую специально сильнокислую среду, нитраты Ti—Zr—Hf подвергаются глубокому гидролизу, превращаясь в соединения типа солей титанила (см. выше). Например, нитрат Ti(IV) в присутствии HNO_3 имеет состав $TiO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Другие соли титанила могут быть получены обменной реакцией $TiOSO_4$ с солями соответствующих кислот. Например, осадок титанилфосфата $(TiO)HPO_4 \cdot 2{,}5H_2O$ выпадает при действии растворимых фосфатов на раствор $TiOSO_4$.

Важно отметить, что фосфаты Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) нерастворимы в кислых и даже сильнокислых средах (например, в 6 н. HCl или HNO_3). Это позволяет отделять элементы подгруппы титана от примесей других элементов, сопутствующих им в минералах, поскольку подавляющее большинство фосфатов других электроположительных элементов в кислых средах хорошо растворимо.

4. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА С НИЗШИМИ СТЕПЕНЯМИ ОКИСЛЕНИЯ

Элементы подгруппы титана относятся к числу переходных: они содержат недостроенную электронную оболочку $(n-1)d^{10-x}$. Электронная «подкладка» у атомов таких элементов, т. е. оболочка, предшествующая слою валентных электронов, относится к 8-электронному типу (имеет благородногазовое строение). Как известно, в подгруппах таких элементов ввиду жесткости (малой деформируемости) 8-электронных оболочек (в отличие от 18-электронных, характерных для постпереходных элементов) с ростом атомного номера и радиуса атома (иона) наблюдается уменьшение поляризующего действия. Наиболее сильным поляризующим действием (при прочих равных условиях) обладает титан: из-за малого размера атома (иона) в этой подгруппе он сильнее всего удерживает валентные электроны и поэтому относительно легко может быть переведен в состояние с более низкой степенью окисления, чем обычное валентное состояние, характеризуемое степенью окисления +4.

Мы уже говорили выше о невозможности существования в обычных химических условиях положительно заряженных ионов 4+ и даже 3+. Как правило [1, 2], эффективный положительный заряд катионов не превышает величину 2+. Соединения элементов подгруппы титана не представляют в этом отношении исключения. Однако, несмотря на перенос заряда с аниона на катион, обусловливающий наложение ковалентного взаимодействия на ионное, для катионных форм соединений элементов-металлов, к числу которых относятся элементы подгруппы титана, обычно справедлива корреляция между величина-

ми степени окисления и эффективного заряда на катионе. Эта корреляция тем более полная, чем ниже степень окисления. Поэтому, говоря о низших степенях окисления в соединениях элементов побочной подгруппы IV группы, мы будем принимать, что чем ниже степень окисления элемента, тем меньше валентных электронов потерял электронейтральный атом элемента-металла, переходя в валентное состояние, характеризуемое данной степенью окисления.

С этой точки зрения относительная легкость перехода Ti(IV) в Ti(III) может быть объяснена малым радиусом атома Ti, способствующим более прочному удерживанию валентных электронов, чем у его электронных аналогов с большими размерами атома.

Действительно, если подействовать на раствор соединения Ti(IV) в воде металлическим Zn в солянокислой среде, в растворе быстро появляется красно-фиолетовое окрашивание, характерное для солей Ti(III):

$$2H_2TiCl_6 + Zn = 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 4HCl$$

$$2\left|\begin{array}{l}[TiCl_6]^{2-} + e = Ti^{3+} + 6Cl^-\\ Zn^0 - 2e = Zn^{2+}\end{array}\right.$$

$$2[TiCl_6]^{2-} + Zn = 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 4Cl^-$$

В отличие от производных Ti(IV) соли Ti(III) в кислых средах содержат негидролизованные аквакатионы $Ti^{3+}\cdot aq$. Это одно из проявлений более основных свойств Ti(III), нежели Ti(IV). Из раствора солей Ti(III) может быть осаждена пурпурного цвета гидроокись $Ti(OH)_3$, имеющая в свежеосажденном состоянии обычное для трехвалентных металлов строение. Однако процессы старения (оксоляция) протекают быстро и при хранении состав $Ti(OH)_3$ изменяется — идет превращение в $Ti_2O_3\cdot xH_2O$ [4].

Комплексообразование с лигандами сильного поля сдвигает равновесие $Ti(III) \rightleftarrows Ti(IV)$ вправо, но в случае лигандов, стабилизирующих низшие степени окисления [2], состояние Ti(III) может быть закреплено, даже в присутствии сильного окислителя.

При специальных условиях производные Zr, Hf (и даже Th) в низких степенях окисления все же могут быть получены. Например, взаимодействие металлического Zr с $ZrCl_4$ в зависимости от соотношения реагентов и условий эксперимента (температура, давление) дает хлориды циркония, где степень окисления Zr составляет +3, +2 и даже +1.

Лучше всего изучены реакции восстановления галогенидов титана. Наиболее стабильны дигалогениды $TiCl_2$, $TiBr_2$, TiI_2. Они могут быть получены из тетрагалогенидов: $TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$ — или диспропорционированием трихлорида: $2TiCl_3 = TiCl_2 + TiCl_4$. В последнем случае продукты разделяют, используя большую, чем у дихлорида, летучесть $TiCl_4$.

Известны и низшие окислы элементов подгруппы титана. Так, монооксись титана TiO получается взаимодействием $TiO_2 + Ti = 2TiO$. Установлено, что это соединение имеет структуру NaCl, но является нестехиометрическим и имеет очень большое число дефектов (вакансий), что объясняет низкую плотность TiO [5].

По указанным выше причинам получить производные Th в низких степенях окисления очень трудно: торий слишком слабо удерживает

свои валентные электроны, чтобы избежать окисления до валентного состояния Th(IV). Однако все же описаны $ThCl_3$ и $ThCl_2$, хотя ряд авторов подвергают сомнению опубликованные результаты [4].

Все соединения, содержащие элементы-металлы Ti—Th в низших степенях окисления, чрезвычайно реакционноспособны и легко окисляются кислородом воздуха, водой и другими реагентами с образованием производных M(IV).

5. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ Zr—Hf

Все элементы подгруппы титана, находясь в четырехвалентном состоянии, проявляют комплексообразующие свойства: они могут выполнять роль центрального атома в комплексных соединениях, причем в соответствии с изменением ионного радиуса в ряду Ti—Th наиболее прочными являются комплексы титана, наименее прочными — тория.

Лучше всего изучены комплексные фториды этих элементов, поскольку они давно применяются в технологии, в частности при разделении смесей Zr—Hf. Как видно из табл. I.4.6, растворимость (в воде, подкисленной HF для подавления гидролиза) фторидных комплексов — так называемых гексафторцирконатов и гексафторгафнатов — несколько различается. Это делает возможным применение для их разделения метода дробной кристаллизации (с. 458). При этом более растворимый комплексный фторид гафния преимущественно переходит в раствор, а менее растворимый комплекс циркония сосредоточивается в кристаллах.

Таблица I.4.6

Растворимость (в 0,125 н. HF) комплексных фторидов элементов подгруппы титана

Комплекс	K_2TiF_6	K_2ZrF_6	K_2HfF_6	$K_2ThF_6 \cdot H_2O$
Растворимость, моль/л	0,05	0,07	0,10	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$

Элементы подгруппы титана в их комплексных фторидах, как правило, имеют КЧ=6, однако у Th, обладающего бо́льшим ионным радиусом, КЧ выше 6, и поэтому Th, в отличие от более легких аналогов, гидратирован в своем комплексном фториде. В других комплексах торий также обычно имеет КЧ=8 или 10. Такое высокое значение КЧ вообще характерно для тяжелых элементов периодической системы (большой ионный радиус, преимущественно ионный характер связи).

Метод дробной кристаллизации комплексных фторидов используется и в наши дни для отделения Zr от Hf. Однако все больше применяется эффективный метод экстракции органическими растворителями. Здесь, как и в случае разделения смесей РЗЭ (с. 497), хорошие результаты дает экстракция нитратных растворов Zr—Hf трибутилфосфатом (ТБФ). Zr обладает большей, чем Hf, комплексообразующей способностью и переходит преимущественно в форме $ZrO(NO_3)_2 \times 2$ТБФ в ТБФ-фазу, а гафний остается в воде [2]. Коэффициент разделения смеси Zr—Hf с ТБФ значительно выше, чем для соседних

РЗЭ. Если там он не превышает 2,5, то для Zr—Hf можно реализовать коэффициент разделения, равный 20 и больше. Для получения совершенно чистого Zr (не содержащего Hf) бывает достаточно проведения десяти стадий экстракции.

Очистка Zr от Hf очень важна, так как, несмотря на большую близость химических свойств, они сильно отличаются друг от друга физическими характеристиками. Уже упоминалось, в частности, что Zr имеет малое, а Hf — большое сечение захвата медленных нейтронов. Поскольку металлический Zr удобен для использования в качестве оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) ядерных реакторов, интерес к развитию методов отделения Zr от примеси Hf очень велик. Обычно в ТВЭлах используют защитные оболочки из Al, но Al не выдерживает (в потоке воды) температуры более высокой, чем 400 °C. Значительно более инертен и поэтому более термостоек цирконий.

Торий встречается в природе в виде минерала монацита (фосфат РЗЭ, Ca и Th), не содержащего Zr и Hf. Поэтому проблема разделения больших количеств смесей Th, Zr и Hf в промышленности не возникает. Однако очистка тория(IV) от сопутствующих ему РЗЭ — очень важная задача, и она решается достаточно эффективно методом экстракции.

Кроме методов экстракции и фракционной кристаллизации для разделения смесей Zr(IV)—Hf(IV) разработаны и другие приемы, также перспективные для практического использования. Так, например, высоким коэффициентом разделения Zr—Hf характеризуется метод ионообменной хроматографии. Первой стадией разделения смеси Zr—Hf является их сорбция на катионообменной смоле. Для этой цели готовят растворы $(Zr, Hf)Cl_4$ в 6 н. HCl. Менее кислые растворы содержат полимеризованные (за счет оловых мостиков) формы Zr(IV) и Hf(IV). Это препятствует сорбции на катионите: большой объем и низкий заряд коллоидных частиц делают крайне невыгодной кинетику ионного обмена: медленная диффузия в катионите, слишком мал размер пор для проникновения полимеризованных частиц внутрь зерен ионита. В сильнокислой среде оловые мостики разрушаются и, по-видимому, образуются комплексные хлориды, подобные уже упоминавшейся гексахлортитановой кислоте $H_2[TiCl_6]$. Сорбция Zr(IV) и Hf(IV) на катионите говорит, однако, о катионном характере этих соединений, что позволяет предположить, например, следующую схему ионообменного процесса:

$$[(Zr, Hf)OCl(OH_2)_6]^+ + RH \cdot aq \rightleftarrows R[(Zr, Hf)OCl(OH_2)_6] + H^+ \cdot aq.$$

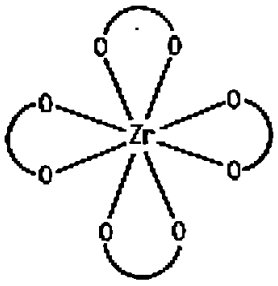
После того как сорбция на катионите завершена, ионообменную смолу, поглотившую (Zr, Hf) (IV), промывают раствором лиганда, образующего с сорбированными ионами устойчивые анионные или нейтральные комплексы. Примером такого вещества может быть лимонная кислота (H_3Cit), представляющая собой полидентатный лиганд, способный образовать с ионами-комплексообразователями устойчивые хелатные циклы (с. 81). Так как Zr(IV) является более сильным комплексообразователем, чем Hf(IV), комплекс Zr(IV) быстрее вымывается лимонной кислотой из ионообменной колонки, поскольку Hf(IV) больше времени находится в фазе катионита (в форме аквакатиона $[HfOCl(OH_2)_6^+]$), чем цирконий (IV), а последний, напротив, больше времени, чем Hf(IV), находится в растворе, стекающем вдоль слоя катионита, вероятно, в форме $[ZrO(H_2Cit)_2]^0$. Промывной раствор H_3Cit обязательно готовят на основе 6 н. HCl, чтобы препятствовать полиме-

ризации, уменьшающей степень разделения смеси Zr—Hf (в состав гидроксополимера — коллоидной частицы, ведущей себя как структурная единица, — могут входить одновременно и Zr(IV и Hf(IV)). Интересно, что высокая концентрация ионов H^+ в промывном растворе не мешает комплексообразованию Zr(IV) и Hf(IV) с H_3Cit. По-видимому, это следствие очень высокой прочности хелатных комплексов циркония и гафния(IV) с лигандом H_3Cit.

Другим перспективным методом, применяемым при разделении смесей Zr—Hf, является фракционная дистилляция. Этот метод также использует комплексные соединения. Специфика метода такова, что эти комплексы должны обладать высоким давлением пара при умеренно высоких температурах. Обычно используют комплексы состава $[(Zr, Hf)Cl_4 \cdot POCl_3]$. Следует отметить, что необходимость применения для разделения Zr—Hf именно комплексных соединений связана (как и в случае РЗЭ) с усилением разницы в свойствах соединений элементов-близнецов для сложноорганизованных соединений, а также с мономерным характером комплексных соединений, имеющих насыщенную координационную сферу.

В последнее время важное значение приобрели комплексы Zr(IV), образованные β-дикетонами [6], что связано с их хелатным строением и объясняющейся этим большой термодинамической и термической стабильностью.

Строение ZrL_4 — тетракис-ацетилацетоната Zr(IV) передает схема:



Благодаря координационной насыщенности комплекс обладает молекулярной структурой и легко сублимируется при температуре 100—200 °С. Эта его способность нашла практическое использование для нанесения из газовой фазы, содержащей пары ZrL_4, пленок кубической двуокиси ZrO_2 на поверхности, нуждающиеся в защите от коррозии при действии агрессивных сред и высоких температур.

В заключение отметим, что для четырехвалентных Ti—Zr—Hf—Th возможно образование комплексных соединений, вообще говоря, с любыми лигандами. Поэтому число таких соединений практически не ограничено и мы упомянули выше только наиболее широко используемые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии. М., 1986. Вып. 1.
3. Тимашев С. Е. Еще раз про титан//Химия и жизнь. 1984. № 10. С. 30—32.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. I—III.
5. Полторак О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. М., 1984.
6. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений/ /Под ред. Б. Г. Грибова и др. М., 1981.

Строение электронной оболочки элементов подгруппы ванадия, кроме Nb и Pa (см. табл. I.5.1), характеризуется наличием недостроенного $(n-1)d$-подуровня, на котором у изолированных атомов находятся три электрона.

Нейтральный изолированный атом ниобия, как мы видим, имеет своеобразное распределение электронов: на внешних уровнях происходит «перескок» электронов, что, впрочем, мало сказывается на его химических свойствах: ниобий очень похож на тантал, не проявляющий такого перескока, — это «элементы-близнецы». С перескоком электронов в электронных оболочках элементов-аналогов мы уже встречались (см., например, лантаниды, с. 71). В подгруппе ванадия перескок электронов так же, как и в других случаях, свидетельствует о чрезвычайной близости энергетических уровней — здесь это $4d$ и $5s$ (у Nb), $5f$ и $6d$ (у Pa), что обусловливает примерно равную вероятность заселения этих уровней электронами.

Валентные состояния, наиболее характерные для элементов подгруппы ванадия (см. табл. I.5.1), отвечают нечетным степеням окисления, что свойственно элементам с нечетным атомным номером. Естественно, что в соединениях с высшей степенью окисления, равной +5, положительный заряд на атомах V, Nb, Ta существенно ниже, чем 5+. Нереальность заряда 5+ становится очевидной из оценочных значений радиуса гипотетических ионов V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Pa^{5+} (см. табл. I.5.1). Эти величины слишком малы (например, радиус V^{5+} равен 0,4 Å, он близок к радиусу P^{5+}, равному 0,37 Å), чтобы такая высокозаряженная частица могла быть стабильной в обычных условиях химического эксперимента. И действительно, соединения элементов подгруппы ванадия, характеризующиеся степенью окисления +5, имеют свойства ковалентных веществ. Так, ванадаты типа $NaVO_3$ содержат структурно обособленный оксоанион VO_3^- с тремя кратными ковалентными связями ванадий—кислород (см. ниже).

Насколько мало вероятен полный отрыв $5e$ от нейтрального атома V^0 — показывают также величины ионизационных потенциалов:

$$V^0 \xrightarrow[6{,}73\ эВ]{ПИ_1} V^+ \xrightarrow[14{,}1\ эВ]{ПИ_2} V^{2+} \xrightarrow[26{,}4\ эВ]{ПИ_3} V^{3+} \xrightarrow[48{,}4\ эВ]{ПИ_4} V^{4+} \xrightarrow[64{,}4\ эВ]{ПИ_5} V^{5+}.$$

Как мы видим, энергия отрыва третьего, четвертого и пятого электронов от атома ванадия слишком велика, чтобы она могла быть компенсирована экзоэффектом образования химической связи.

Хотя размеры предполагаемых ионов $Э^{5+}$ очень малы, а энергетические затраты слишком велики, чтобы такие частицы были устойчивыми, все же степень окисления +5 является наиболее свойственной для элементов подгруппы ванадия, например, природные соединения этих элементов-металлов содержат V, Nb, Ta в степени окисления, равной +5. Таким образом, эти элементы наиболее стабильны в анионной форме, которая, вообще говоря, является прерогативой элементов-неметаллов. Поэтому в данном случае мы встречаемся с парадоксом: элементы-металлы существуют преимущественно в виде оксоанионов.

В то же время размеры нейтральных изолированных атомов элементов подгруппы ванадия достаточно велики, больше 1 Å, что свойственно элементам-металлам. И действительно, эти элементы в соединениях с низкими степенями окисления проявляют так называемые металлические свойства: простые вещества (ст. ок. равна нулю) являются типичными металлами, а сложные соединения этих элементов в низких степенях окисления (+2, +3) содержат катионные формы $Э^{2+}$, $Э^{3+}$, что также характерно для элементов-металлов (но нужно пом-

нить о ярко выраженной окислительно-восстановительной нестабильности V(III, II), Nb(III), Ta(III)).

Размеры атомов элементов подгруппы ванадия (для соединений с заданной степенью окисления) в целом сверху вниз по подгруппе возрастают. Однако при переходе от Nb к Ta очень ярко выражен эффект лантанидного сжатия: из табл. I.5.1 видно, что величины радиусов $Э^0$ и $Э^{5+}$ для Nb и Ta практически одинаковы. Это обстоятельство обусловливает большое сходство химических свойств Nb и Ta, вызывающее технологические трудности разделения ниобий-танталовых смесей (см. ниже).

Существенным для характеристики элементов подгруппы ванадия является также уменьшение сверху вниз по подгруппе поляризующего действия атомов (и ионов) в аналогично построенных и одинаковых по стехиометрии соединениях с данной степенью окисления интересующего нас атома. Уменьшение поляризующего действия с ростом радиуса атома (или иона) проявляется в повышении в ряду V—Ta стабильности высшей степени окисления (+5). Так, если ванадий можно перевести из состояния со ст. ок. +5 в состояние со ст. ок. +4, +3 и даже +2 действием на «пятивалентный» ванадий цинком в кислой среде, то аналогичные соединения ниобия реагируют на это воздействие существенно слабее, а на производные тантала такой восстановитель вообще не действует.

Другой пример: пятиокись ванадия V_2O_5 реагирует с соляной кислотой, выделяя Cl_2 и переходя в соль V(IV), тогда как пятиокиси ниобия и тантала такой реакции не дают, соляную кислоту не окисляют.

Преимущественная склонность именно ванадия восстанавливаться (или сохранять низкую степень окисления при действии окислителя) можно рассматривать как результат более сильного удерживания маленьким, жестким и поэтому сильно поляризующим атомом ванадия своих валентных электронов по сравнению с атомами Nb и Ta, бо́льшими по размерам и поэтому слабее поляризующими электронные оболочки атомов-партнеров.

Повышение сверху вниз по подгруппе стабильности соединений с высокими степенями окисления характерно для тех подгрупп периодической системы, которые включают элементы с жесткой 8-электронной подкладкой в атомах [1]. В этом случае рост радиуса атома не сопровождается резким усилением эффекта дополнительной поляризации. Поэтому электроны валентности с ростом радиуса атома слабее удерживаются его остовом и легче обобществляются, принимая участие в образовании ковалентных связей (например, с кислородом). Это фиксируется как повышение устойчивости соединений с высокой степенью окисления, в нашем случае Nb(V), Ta(V). В то же время в главной подгруппе V группы периодической системы (подгруппа мышьяка) наблюдается в направлении сверху вниз рост дополнительного эффекта поляризации в связи с наличием у атомов этих элементов легко деформируемой 18-электронной подкладки. Следствие — уменьшение стабильности соединений элементов подгруппы мышьяка с высшей степенью окисления (+5) по мере роста радиуса атома (см. гл. 13).

Таким образом, главным фактором, определяющим различные свойства элементов главной и побочной подгрупп (в данном случае — V группы) периодической системы, является именно электронное строение. Действительно, размеры изолированных атомов ванадия и мышьяка сходны (радиус равен соответственно 1,36 и 1,40 Å). В то же время металлические свойства у простого вещества ванадия проявляются

сильнее, чем у простого вещества мышьяка. Катионная функция, также являющаяся признаком элемента-металла, у ванадия выражена существенно более четко, чем у мышьяка. Бо́льшая прочность ковалентных связей Э—О у мышьяка обусловливает бо́льшую силу мышьяковой кислоты по сравнению с ванадиевой [1, с. 244], а также неспособность мышьяковых кислот (в отличие от ванадиевых) к полимеризации.

Как видно из табл. I.5.1, ванадий принадлежит к числу довольно распространенных элементов, тогда как Nb, Ta и особенно Pa чрезвычайно редки. По современным оценкам, во всем мире получено лишь около 100 г препаратов протактиния (в Москве, насколько нам известно, в 1986 г. имелся только 1 г его соединений).

Несмотря на относительно высокую распространенность ванадия, его производство чрезвычайно затруднено, поскольку, будучи элементом распространенным [1, с. 391], он тем не менее собственных месторождений не образует. Причиной такой «рассеянности» является близость размеров атомов ванадия и самых распространенных элементов-металлов, таких как железо, титан и марганец. Например, ионный радиус Fe^{3+} составляет 0,67 Å, а V^{3+} — 0,65 Å, а ионные радиусы V^{2+} и Mn^{2+} равны соответственно 1,0 и 0,91 Å. Важно и то, что размеры ванадат-анионов сходны с размерами фосфат-анионов (условные радиусы V^{5+} и P^{5+} равны 0,40 и 0,35 Å соответственно).

Сходство размеров атомов и ионов приводит к включению ванадия в кристаллическую структуру минералов наиболее распространенных элементов путем статистического замещения на ванадий атомов железа, марганца, титана, фосфора и т. д. в кристаллической структуре соответствующих минералов. Поэтому руд, богатых ванадием, не существует. Очень часто наиболее доступным для металлургической промышленности источником ванадия являются шлаки от производства чугуна и сталей; особенно ценны конверторные шлаки. В технических целях ванадий из шлаков не отделяют полностью от железа, а производят так называемый феррованадий, содержание ванадия в котором обычно не превышает 35% (остальное — железо и примеси).

Если источником ванадия являются урансодержащие руды, ванадий из них выделяют не в форме металла, а в виде V_2O_5. Тогда для производства феррованадия предварительно выделенную пятиокись ванадия затем восстанавливают до металла, используя в качестве восстановителя феррокремний [2, с. 299]:

$$2V_2O_5 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4V.$$

Полученный таким путем феррованадий содержит уже до 70% ванадия, его используют в производстве высококачественных сталей.

Собственные минералы ванадия существуют, но они настолько редки, что не являются объектом промышленной переработки: патронит $VS_2 \cdot V_2S_5$, ванадинит $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, карнотит

$$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O.$$

Nb и Ta, так же как и V, являются рассеянными элементами. Именно рассеянность — основная причина их редкости. Действительно, кларк их не такой уж низкий (см. табл. I.5.1), но концентрированных месторождений мало. Обычно Nb и Ta присутствуют в РЗЭ(III)- и урансодержащих минералах. При этом Nb тяготеет к минералам РЗЭ цериевой подгруппы, тантал — к минералам РЗЭ иттриевой подгруппы.

Среди минералов ниобия и тантала наиболее известны колумбит $(Fe, Mn)[NbO_3]_2$ и танталит $(Fe, Mn)(TaO_3)_2$. В нашей стране (в Хи-

бинах) имеются богатейшие залежи минерала лопарита (Ca, Sr, Ce, Na, K)[(Nb, Ta, Ti)O_3], представляющего собой титано-ниобо-танталат редкоземельных элементов, кальция и щелочных элементов. Комплексная переработка лопарита состоит в хлорировании его в присутствии углерода (при повышенной температуре). При этом образуются летучие хлориды Ti(IV), Nb(V), Ta(V), которые улетают в приемник, и нелетучие хлориды РЗЭ(III), ЩЗЭ(II) и ЩЭ(I), остающиеся в виде «плавленых хлоридов» в аппарате для хлорирования. Летучие хлориды Ti, Nb и Ta подвергают затем фракционированию и очистке для получения препаратов индивидуальных элементов.

Все элементы подгруппы ванадия, взятые в металлическом состоянии, обладают очень ценными свойствами как присадки к сталям или чугуну, специальным сплавам. Металлические Nb и Ta очень важны, кроме того, как химически стойкие металлы: из них изготавливают ответственные детали химической аппаратуры, ракетных двигателей. Ванадийсодержащая сталь — это материал для танковой брони, поскольку она обладает хорошей ковкостью и большим сопротивлением на удар. Все эти качества обусловлены тем, что V — прекрасный «раскислитель» сталей: он выводит в шлак весь остающийся в расплавленной стали кислород и другие неметаллы, делающие сталь хрупкой. Таким образом, металлы подгруппы ванадия имеют большое хозяйственное и военное значение.

В нашей стране до 30-х годов не было производства ванадия, и ванадиевые стали, необходимые для военной промышленности, заказывали за границей. Химический анализ этих сталей показал, что часто они не содержат ванадия. Однако это не означало, что имеет место фальсификация. В действительности ванадий в такие стали при их выплавке вводили, но, проявляя свойства раскислителя, ванадий превращался в оксиды, сульфиды, карбиды, нитриды и со шлаком выводился из стали в процессе выплавки. Именно это очищало сталь от вредных примесей и обусловливало высокое ее качество.

Разработка технологии производства ванадия и ванадийсодержащих сталей в СССР была начата в годы первой пятилетки (по приказу наркома тяжелой промышленности Серго Орджоникидзе). Источником ванадия служили шлаки сталелитейного производства. В разработке технологии принимали участие химики-неорганики МГУ, в том числе В. И. Спицын (один из авторов настоящего учебника). К началу Великой Отечественной войны наша страна располагала собственным производством ванадиевой бронебойной стали; из нее изготовляли броню танков Т-34, сыгравших столь важную роль в войне.

В целом для многих веществ, образованных элементами подгруппы ванадия, характерна химическая инертность. Это относится, например, к металлическим ниобию и танталу, отличающимся очень малой реакционной способностью благодаря плотной пленке окисла, покрывающей их поверхность. Таким образом, именно инертность высших окислов определяет химическое поведение металлических ванадия, ниобия и тантала. Инертность высших окислов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 подтверждается тем, что они не реагируют в заметной степени ни с кислотами, ни со щелочами.

Химическая инертность (как бы «неудовлетворенность химических устремлений») нашла свое отображение в названиях этих элементов. Хорошо известен миф о полубоге Тантале, который за свою гордыню и желание пользоваться такими же «правами», как настоящие боги, был наказан богами и обречен на вечные «танталовы муки» — навеки прикован к скале. У ног Тантала протекал ручей с прозрачной во-

лой, но как только он наклонялся, чтобы утолить жажду, ручей иссякал; над головой Тантала склонялись ветви с прекрасными яблоками, но как только он протягивал руку, чтобы сорвать яблоко, ветви отклонялись. Таким образом, танталовы муки — это страдания от неудовлетворенности желаний. В нашем случае элементу танталу «приносит страдания» его неспособность к химическому взаимодействию со многими важнейшими реагентами.

Элемент ниобий, как и Та, получил свое название также из греческой мифологии, по имени Ниобеи — дочери Тантала. Она, естественно, была лишь полубогиней, поэтому, как и Тантал, завидовала настоящим богам и причиняла им всякие неприятности, например отказывалась от жертвоприношения в их пользу. Боги отомстили Ниобее: Аполлон и Артемида, охотясь, стрелами из лука умертвили детей Ниобеи, когда она с ними прогуливалась в окрестностях Олимпа. От горя Ниобея окаменела, боги сделали из нее «памятник». Таким образом, превратившись в камень, Ниобея, говоря химическим языком, потеряла активность, стала инертной. Именно эта «камнеподобная» инертность послужила основанием для названия вновь открытого элемента ниобием: соединения ниобия отличаются низкой реакционной способностью.

Название «ванадий» взято тоже из мифологии, но скандинавской: Ванадис — богиня радости и красоты. Такое название было предложено первооткрывателем ванадия Сёфстремом, поскольку ванадий образует (как мы увидим ниже) много красиво окрашенных соединений.

Четвертый элемент подгруппы ванадия назван протактинием ($_{91}$Pa), это означает, что он является радиоактивным элементом-предшественником, из которого в результате α-распада образуется другой элемент — актиний $_{89}$Ac (протос — «предок»).

2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ

Простые вещества, образуемые атомами V, Nb, Ta, представляют собой типичные металлы, которые, как уже говорилось, характеризуются ценными для практики химическими и физическими свойствами. По внешнему виду это серебристо-серые блестящие вещества.

Таблица I.5.2

Температура плавления металлов и некоторых бинарных соединений элементов подгруппы ванадия, °С

Элемент	V	Nb	Ta
Т. пл. металла	1900	2468	2996
Т. кип. металла	3450	4930	5425
Т. пл. окислов, $Э_2O_5$	658	1500	2000
Т. пл. высших хлоридов	−20(VCl_4)	+194($NbCl_5$)	+221($TaCl_5$)
Т. пл. карбидов, ЭС	2830	3500	3900

Как видно из табл. I.5.2, их температура плавления (и кипения) довольно высока и в ряду V—Nb—Ta закономерно повышается. Особенно любопытно то обстоятельство, что при практически одинаковом размере атомов Nb и Ta и одинаковой структуре наружных электронных оболочек температуры плавления и кипения соответствующих простых (и сложных) соединений различаются существенно. Такое явление характерно и для сложных соединений элементов-близнецов (V и

IV групп). Например, т. пл. Nb_2O_5 и Ta_2O_5 различаются на 500 °С, т. пл. пентагалогенидов $NbCl_5$ и $TaCl_5$ тоже неодинаковы (см. табл. I.5.2). Объяснение обычно основывают на предположении о неполной экранировке заряда ядра, сильно возрастающего при переходе от Nb к Ta в результате формирования в этом районе периодической системы атомов лантанидов. По-видимому, заполнение электронами 4*f*-подуровня изменяет всю электронную структуру «постлантанидных» атомов. Электронный экран становится менее плотным, заряд ядра как бы «просвечивает» через оболочки электронов, что способствует большему взаимодействию положительного заряда ядра атома с электронной оболочкой соседних атомов (по существу, при этом возрастает ионная составляющая химической связи). Поскольку «силы сцепления» растут, это приводит в условиях практически неизменных размеров реагирующих атомов и не изменяющейся кристаллической структуры к повышению т. пл. и т. кип. простых и сложных соединений при переходе от Nb к Ta (см. гл. 4, то же при переходе от Zr к Hf).

Все металлы подгруппы ванадия отличаются химической инертностью. Так, металлический ванадий растворяется лишь в HNO_3, в концентрированной H_2SO_4 и в царской водке, переходя при этом в высшую степень окисления. Только при повышенной температуре ванадий реагирует с большинством неметаллов, образуя окислы, нитриды, сульфиды, силициды и т. д. (именно поэтому ванадий — хороший раскислитель и применяется в этом качестве при выплавке легированных сталей).

Металлические Nb, Ta и их сплавы обладают высокой коррозионной устойчивостью. Особенно химически инертен металлический тантал: он абсолютно устойчив по отношению к соляной кислоте и даже к царской водке. Растворяют металлические Nb и Ta в плавиковой кислоте или в смеси HF и HNO_3. В последнем случае в раствор переходят комплексные фториды H_2NbF_7 и H_2TaF_7.

Очень важным свойством металлических Nb и особенно Ta является их инертность к щелочным реагентам. Например, только в тиглях из танталовой фольги можно проводить металлотермическое восстановление окислов РЗЭ(III), обладающих щелочными свойствами, без опасности загрязнить металлические РЗЭ материалом тигля. В этом смысле металлический тантал даже более ценный материал, чем металлическая платина: Pt по отношению к щелочным реагентам типа $(РЗЭ)_2O_3$ неустойчива. Впрочем, стоимость $Pt_{мет}$ и $Ta_{мет}$ различается не слишком сильно.

Необыкновенно высокая химическая устойчивость металлических Nb и Ta, как полагают, обусловлена тем, что существует тонкая инертная пленка окислов на поверхности металла. Однако при повышении температуры химическая активность металлов растет и они начинают связывать самые различные вещества. Благодаря такой способности Nb, Ta (как и V) являются, например, превосходными геттерами — внутренними очистителями ламп разнообразного назначения.

Наша страна богата ванадийсодержащими рудами, хотя, как правило, доля ванадия в них невелика из-за его «рассеянности». Так, вдоль всего Уральского хребта на сотни километров протянулись месторождения ванадийсодержащих титаномагнетитов. Это богатые железом и титаном руды (например, 54% Fe, 14% Ti, 0,6% V), но из-за присутствия соединений титана при обычной доменной переработке на чугун они дают очень тугоплавкие шлаки, что приводит к образованию «козлов». К счастью, был найден новый способ переработки этих руд: из них в домнах получали чугун, добавляя к руде NaCl. При этом

шлаки, содержащие ванадий, становились более легкоплавкими, опасность образования «козлов» была устранена. Такие шлаки для получения ванадатов натрия подвергали «хлорирующему» обжигу: $V_2O_5 + 2NaCl + 1/2\,O_2 \xrightarrow{t,\,°C} 2NaVO_3 + Cl_2\uparrow$ с последующим превращением $NaVO_3 \rightarrow V_2O_5 \rightarrow V$.

Использовался также и другой способ переработки титаномагнетитов: в домну вводили смесь титаномагнетита и доломита, при этом ванадий оставался в чугуне. Если затем через чугун продували воздух, происходила «деванадация» — ванадий окислялся быстрее, чем железо, и в форме ванадатов переходил в шлак. Шлак обрабатывали щелочью, ванадаты натрия растворялись, затем раствор обрабатывали $CaCl_2$, выделяя плохо растворимый ванадат кальция:

$$2NaVO_3 + CaCl_2 \rightarrow Ca(VO_3)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Ванадат кальция подвергали высокотемпературному воздействию углерода и железа, в результате чего получали феррованадий, используемый для легирования стали.

Сейчас чистый металлический ванадий во избежание его окисления выплавляют в вакуумных электропечах в атмосфере аргона или получают пятиокись ванадия, восстанавливая затем V_2O_5 металлическим кальцием. Окончательную очистку ванадия проводят методом йодидного рафинирования (см. гл. I.4).

Металлические Nb и Ta, в отличие от V, чаще всего получают электролизом комплексных фторидов или металлотермическим восстановлением этих соединений, например:

$$K_2TaF_7 + 5Na = 2KF + 5NaF + Ta.$$

3. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +5

Элементы подгруппы ванадия находятся в середине рядов 3*d*-, 4*d*-, 5*d*-переходных элементов, что обусловливает относительно низкую заполненность электронами *d*-уровня и проистекающую отсюда «жесткость», т. е. малую деформируемость электронных оболочек. В связи с этим наиболее термодинамически, термически и химически устойчивы соединения элементов подгруппы ванадия с «жестким» кислородом (принцип Некрасова — Гринберга — Пирсона: «жесткое» — «жесткое»). Поэтому химия кислородных соединений ванадия, ниобия, тантала, особенно в наиболее стабильной степени окисления +5, является основой для самого общего рассмотрения химических свойств элементов этой подгруппы.

Хотя V, Nb, Ta принадлежат к числу элементов-металлов, их высшие окислы ($Э_2O_5$) обладают кислотными свойствами. Действительно, соответствующие им соли содержат интересующие нас элементы, как правило, в анионе. Мы уже говорили, что это свойство является следствием способности анионобразующих атомов ковалентно связывать (в определенных условиях) атомы кислорода. Образование такой связи приводит к заполнению свободных *d*-орбиталей атомов переходных элементов, подобно тому как ковалентное взаимодействие способствует завершению электронного октета в подавляющем большинстве соединений (гомо- или гетероядерных) элементов-неметаллов.

Таким образом, именно незавершенность *d*-подуровня придает элементам-металлам подгруппы ванадия способность к ковалентному взаимодействию с кислородом, присущую, вообще говоря, неметаллам.

Правда, для реализации такой возможности необходимы определенные условия: характерная для ковалентных кислородных соединений V, Nb, Ta высокая степень окисления достигается только в присутствии окислителя и обязательно в щелочной среде (в растворе, в расплаве). В других условиях, в частности в растворах с кислой восстановительной средой, возможность получения ковалентных кислородных соединений резко снижается: образуются соединения, содержащие ванадий (в какой-то мере ниобий и значительно реже тантал) в низких степенях окисления. В этих веществах элементы подгруппы ванадия осуществляют чаще всего катионную функцию: вклад ионного взаимодействия в энергию связи Э—О в таких соединениях существенно больше, чем вклад ковалентный.

Среди кислородных соединений элементов подгруппы ванадия в высшей степени окисления наиболее характерными бинарными соединениями являются пятиокиси (пентаоксиды): V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, которые традиционно относят к числу «земельнокислых». Это старое название указывает на кислотный характер пятиокисей и на то, что они похожи на «земли», т. е. вещества, плохо растворяющиеся в воде (аналогично глинозем Al_2O_3, кремнезем SiO_2, $(РЗЭ)_2O_3$ — редкие земли и т. д.).

Производные от пятиокисей — различного состава ванадаты, ниобаты, танталаты — это другая важнейшая форма кислородных соединений элементов подгруппы ванадия в высшей степени окисления. В предыдущих главах на примере алюминатов и титанатов мы уже рассматривали различия в составе, строении и механизме образования соответствующих анионов в твердофазных системах и в водных растворах (с. 63 и 104). В том числе шла речь о предпочтительности формулы $M^I_{3-x}[Al(OH)_{6-x}(OH_2)_x]$ по сравнению с M^IAlO_2 для алюминатов в растворе (аналогично для титанатов). Действительно, поведению алюминатов и титанатов в водных растворах лучше соответствует представление о них как о гидроксокомплексах, нежели об анионах гипотетических кислородных кислот, поскольку оксоанионы типа AlO_2^- или TiO_3^{2-} не способны существовать в водных растворах в форме изолированных частиц, столь же стабильных, как, скажем, анионы NO_3^- или CO_3^{2-}.

Правомерна ли такая же оценка в случае ванадатов, ниобатов, танталатов? Принято считать, что ванадий (V) в щелочных водных растворах присутствует в виде изолированных оксоанионов VO_3^- или VO_4^{3-}, но не в форме гидроксокомплексов.

Действительно, если трактовать образование оксоанионов ванадия (V) с точки зрения упрощенной поляризационной теории и принять, что существует катион V^{5+}, обладающий большим поляризующим действием, то нужно было бы предположить полное отторжение протонов воды, гидратирующей катион V^{5+} в момент образования VO_4^{3-} или VO_3^- при соприкосновении с H_2O:

$$V^{5+} + 4H_2O \rightarrow [V(OH_2)_4]^{5+} \rightarrow VO_4^{3-} + 8H^+ \text{ или}$$

$$V^{5+} + 3H_2O \rightarrow [V(OH_2)_3]^{5+} \rightarrow VO_3^- + 6H^+.$$

В то же время для систем с Al^{3+} и Ti^{4+} реальным является предположение о превращении молекул воды, гидратирующих катион Al^{3+} (или Ti^{4+}), лишь в гидроксильные ионы, а не в ионы O^{2-}. Очевидно, что под влиянием Al(III) (и, по-видимому, Ti(IV)) каждая молекула гидрат-

ной воды отщепляет даже в способствующей этому щелочной среде только один протон, превращаясь в ион OH^-, а не два, превращаясь в O^{2-}, как в случае систем с ванадием (V). Может ли быть так, чтобы соседние по периоду титан(IV) и ванадий(V) вели себя по отношению к воде резко различно: титан(IV) образует только гидроксокомплексы, а ванадий(V) — только оксоанионы?

Вероятно, должна быть некая переходная область, в которой обе формы — гидроксокомплексы и оксоанионы — сосуществуют. Из дальнейшего мы увидим, что поведение ванадат-ионов в водных растворах допускает предположение о существовании не только оксоанионов, но и протонированных форм ванадатов, которые можно представить как смешанно-лигандные оксо-гидроксокомплексы, т. е. соединения, содержащие одновременно ионы O^{2-} и OH^-. Например, слабую метаванадиевую кислоту можно представить как моногидроксокомплекс диоксованадия(V): $V_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HVO_3 = 2VO_2(OH)$. Именно такие формы участвуют в процессах полимеризации ванадатов, протекающих при переходе от сильнощелочных растворов к слабощелочным, а затем к слабокислым и сильнокислым. Важно отметить, что протонирование ванадат-анионов приводит к образованию довольно слабой ванадиевой кислоты. Это обусловливает возможность протекания процесса полимеризации, в отличие, например, от сильных хромовой и марганцевой кислот (соответственно, H_2CrO_4 и $HMnO_4$), образованных соседями ванадия по периоду (хромом и марганцем), еще более ковалентно взаимодействующими с кислородом, чем ванадий.

Итак, ванадаты можно рассматривать, как переходную ступень от гидроксокомплексов в растворе, характерных для алюминия(III) и титана(IV), к оксоанионной форме, характерной для хрома(VI) и марганца(VII).

Кроме величины ковалентного вклада в связь $Э^V—O$, определяющую возможность полной депротонизации гидратной воды $[Э^V(OH_2)_4]^{5+}$ или координированных OH^--групп в $[Э^V(OH)_4]^+$, на степень превращения гидратов или гидроксокомплексов в оксоанионы VO_3^- в существенной мере влияет величина координационного числа (по кислороду) атомов элемента, образующего оксоанион. Если в алюминат-ионе, существующем в твердофазных системах, КЧ алюминия по кислороду равно 2, то, переходя в водный раствор, такой анион должен быть заведомо неустойчивым: он будет подвергаться гидратации для дополнения координационной сферы Al^{3+} до КЧ=6, затем произойдет перераспределение протонов в этой системе и в результате метаалюминат-анион AlO_2^- превратится в тетрагидроксокомплекс $[Al(OH)_4(OH_2)_2]^-$, вполне стабильный в водном растворе (с. 63). У ванадия(V) в ванадат-анионах VO_3^- и VO_4^{3-}, судя даже только по их стехиометрическому составу, КЧ выше, чем у Al(III) в метаалюминат-анионе, поэтому «кислородная» экранировка атома V(V) в оксоанионе более полная, следовательно, меньше вероятность дополнительной гидратации и хотя бы частичного превращения оксоаниона в гидроксокомплекс.

Однако такая вероятность возрастает, когда ванадат-ионы попадают из щелочной среды в нейтральную и особенно в кислую. Достаточно высокая концентрация протонов в таких растворах подавляет диссоциацию ионов OH^-, входящих в состав гидроксокомплексов, обязательно возникающих, если в той или иной степени произошла протонизация ванадат-ионов:

$$VO_3^- + H^+ \rightarrow VO_2(OH),$$

$$VO_4^{3-} + H^+ \rightarrow VO_3(OH)^{2-} \text{ и т. .}$$

По-видимому, именно возникновение гидроксилсодержащих анионов инициирует дальнейший процесс полимеризации ванадатов с образованием так называемых изополисоединений (с. 129), протекающий аналогично полимеризации кремневых кислот [1, с. 184] и гидроокиси алюминия (с. 63). Очевидно, возникают двойные оловые мостики с последующим их превращением в оксомостик за счет процесса оксоляции.

Как и в других группах периодической системы, здесь действует принцип химической аналогии, в том числе правило диагонали, согласно которому тяжелые элементы-аналоги в данной подгруппе повторяют свойства легких элементов-аналогов соседней подгруппы, расположенной левее. В данном случае речь идет о большем сходстве ниобатов и танталатов с аналогичными соединениями титана, нежели их прямого аналога — ванадия. Действительно, перевести титан(IV) в водный истинный раствор[1] примерно так же трудно, как получить водный раствор ниобатов и танталатов. Как правило, вследствие гидролиза здесь получаются те или иные комбинации оксо- и гидроксополимеров, сильно сшитых, быстро «стареющих», плохо поддающихся анализу и исследованию. В большинстве случаев ниобаты, танталаты (как и титанаты) в водных средах представляют собой коллоидные системы, содержащие возникающий в финале процесса оксоляции соответствующий гидратированный окисел ($TiO_2 \cdot nH_2O$, $Nb_2O_5 \cdot yH_2O$, $Ta_2O_5 \cdot zH_2O$), загрязненный адсорбированной щелочью (продукт гидролиза титанатов, ниобатов, танталатов).

Поскольку атомы ванадия по своим размерам намного меньше, чем атомы Nb и Ta (в соединениях с одинаковой степенью окисления), изополисоединения ванадия (с. 129), а также образуемые им гетерополисоединения (с. 184) в соответствии с правилами диагонали больше похожи на такого же типа соединения молибдена(VI) и вольфрама(VI). Среди соединений ванадия(V) так же, как в случае Mo(VI) и W(VI), много растворимых олигомеров определенного состава (см. ниже), в отличие от образующихся в водных средах твердых титанатов, ниобатов, танталатов.

Ввиду существенной разницы в свойствах кислородных соединений V(V), Nb(V) и Ta(V) мы рассмотрим вначале соединения ванадия(V), а затем остановимся на описании кислородных соединений пятивалентных ниобия и тантала.

а. Кислородные соединения ванадия(V)

Высший окисел ванадия V_2O_5 в лаборатории получают, прокаливая так называемый метаванадат аммония, являющийся обычным лабораторным реактивом: $2NH_4VO_3 \xrightarrow{t,\,°C} 2NH_3 + H_2O + V_2O_5$. Термолиз рекомендуют проводить в атмосфере кислорода, так как в его отсутствие происходит восстановление V_2O_5 до низших окислов выделяющимся аммиаком и продукт чернеет из-за примеси VO_2 (черного цвета).

В промышленности высшие окислы элементов подгруппы ванадия получают непосредственно в ходе переработки минерального сырья. Так, если ванадий извлекают из серосодержащего минерала — патро-

[1] Исключение — водные растворы $H_2[TiCl_6]$ и других комплексов Ti(IV) с анионолигандами.

нита ($VS_2 \cdot V_2S_5$), то при обжиге последнего сразу получается пятиокись ванадия V_2O_5. Для переведения в металл V_2O_5 подвергают затем восстановлению, например, методом алюмо- или кремнетермии. При переработке ванадийсодержащих шлаков доменного или сталелитейного производства методом хлорирующего обжига [2, с. 298]

$$V_2O_5 + 2NaCl + 1/2O_2 = 2NaVO_3 + Cl_2\uparrow$$

образующийся ванадат натрия для отделения от примесей выщелачивают водой. В раствор переходит до 95% ванадия, содержащегося в шлаке, в форме мета- или ортованадата натрия. Затем раствор для выделения относительно чистой V_2O_5 подкисляют

$$2NaVO_3 + 2H_2SO_4 = V_2O_5\downarrow + 2NaHSO_4 + H_2O$$

или

$$2Na_3VO_4 + 6H_2SO_4 = V_2O_5\downarrow + 6NaHSO_4 + 3H_2O.$$

Такое «осаждение» V_2O_5 из щелочного раствора путем его подкисления в прежние времена считалось сложной процедурой. Действительно, состав исходных шлаков и соответственно продукта, подвергаемого выщелачиванию, неизбежно является переменным, поэтому «щелочность» раствора ванадата и количество серной кислоты, используемой для его нейтрализации, всегда неодинаково. При недостаточном подкислении или при «перекислении» осадок $V_2O_5 \cdot aq$ не выпадал. Мастер, осуществляющий подкисление, должен был обладать «чутьем» (а вернее, хорошей наблюдательностью) для того, чтобы правильно провести эту процедуру. Каждая удачно проведенная операция осаждения $V_2O_5 \cdot aq$ премировалась. Только когда доступным стало измерение pH водных растворов, удалось справиться с невоспроизводимостью этой операции. Был установлен оптимальный pH осаждения пятиокиси ванадия (он равен 6,8), процедура получения $V_2O_5 \cdot aq$ перестала быть «сложной». (Обоснование выбора условий осаждения V_2O_5 см. ниже, с. 128.)

Пятиокись ванадия V_2O_5 имеет желто-коричневую окраску, при нагревании цвет окисла изменяется до буро-красного. Выше температуры плавления (658 °C) V_2O_5 теряет кислород, превращаясь в предельном случае в VO_2. Потеря кислорода является обратимой:

$$V_2O_5 \rightleftarrows 2VO_2 + 1/2O_2.$$

Подвижность кислорода в V_2O_5 связана с высокой поляризационной активностью (высоким поляризующим действием) атома ванадия — поскольку у атомов Nb и Ta такая активность меньше. Подвижность атомов кислорода в Nb_2O_5 и Ta_2O_5 также существенно ниже, чем в пятиокиси ванадия.

По-видимому, именно кислородная подвижность, приводящая к переходу V(V)→V(IV), делает V_2O_5 ценным катализатором окисления (вспомним контактный метод получения H_2SO_4 [1, с. 96]). Установлено [3, т. II, с. 276], что действительно в условиях катализа V_2O_5 выделяет кислород и переходит в низший окисел V_6O_{13} (ст. ок. V=+2,17), что играет важную роль в работе пентаоксидных катализаторов при реакциях окисления (например, $SO_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$; нафталин $\xrightarrow{V_2O_5}$ фталевый ангидрид и др.).

С точки зрения структурной химии [3, т. II, с. 27.1] окислы ванадия V_2O_5 (ст. ок.=+5), VO_2 (ст. ок.=+4), а также окислы, промежуточные между ними по содержанию кислорода и степени окисления, могут быть представлены как состоящие из конденсированных тем или

иным способом кислородных октаэдров с атомом ванадия в их центре. Однако, хотя в большинстве кислородных соединений КЧ ванадия по кислороду составляет 6, кислородный октаэдр часто настолько искажен, что правильнее говорить о координационном полиэдре ванадия типа тригональной бипирамиды или даже квадратной пирамиды.

Прокаленная пятиокись ванадия в воде растворяется плохо (~0,07 г/л). Однако, если профильтровать водную суспензию V_2O_5, получается кислый раствор (по-видимому, коллоидный), окрашенный в бледно-желтый цвет. Полагают, что гидратированная коллоидная пятиокись $V_2O_5 \cdot xH_2O$ в некоторой степени превращается в ванадиевую (точнее, в метаванадиевую) кислоту: $V_2O_5 + H_2O = 2HVO_3$, которая и сообщает раствору кислую реакцию. Однако при попытке сконцентрировать такой раствор и выделить $HVO_3 \cdot nH_2O$ происходит мгновенная дегидратация: $2HVO_3 = V_2O_5 + H_2O$. Таким образом, в индивидуальном состоянии выделить ванадиевую кислоту нельзя.

С растворами щелочи V_2O_5 взаимодействует медленно, значительно активнее эта реакция происходит в расплаве:

$$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O.$$

Образующиеся при этом *ванадаты щелочных элементов* (в нашем случае — метаванадат натрия) хорошо растворяются в воде. Ванадаты кальция и аммония плохо растворимы, что используют в технологии и химическом анализе для отделения ванадия от примесей. Так, если подействовать раствором какой-либо соли аммония на растворимый ванадат, образуется осадок ванадата аммония:

$$NaVO_3 + NH_4Cl \rightarrow NH_4VO_3\downarrow + NaCl.$$

Нужно учитывать, что растворы NH_4VO_3 склонны к пересыщению. Поэтому для ускорения кристаллизации NH_4VO_3 каким-либо способом «снимают пересыщение». В лабораторных условиях для ускорения кристаллизации можно просто потереть стеклянной палочкой о стенки стакана с раствором ванадата аммония (при этом быстрее появляются центры кристаллизации). Аналогично получают осадок $Ca(VO_3)_2$.

Осторожным добавлением к водному раствору $NaVO_3$ или Na_3VO_4 сильной кислоты, например H_2SO_4, можно легко осадить мелкодисперсную гидратированную пятиокись $V_2O_5 \cdot xH_2O$. Если водную суспензию свежеосажденной $V_2O_5 \cdot xH_2O$ обработать щелочью и кислотой, то в обоих случаях наблюдается ее растворение.

В щелочном растворе теперь находится ванадат (например, метаванадат) натрия:

$$V_2O_5 + 2NaOH \rightarrow 2NaVO_3 + H_2O.$$

В кислом же растворе в зависимости от концентрации добавленной кислоты присутствует та или иная доля коллоидной пятиокиси $V_2O_5 \times \times xH_2O$, ванадиевой кислоты HVO_3 и катионной формы VO_2^+ (диоксованадий(V), или ванадин-ион):

$$V_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow HVO_3 + VO_2^+HSO_4^-.$$

Присутствие в сильнокислых растворах пятиокиси ванадия катионной формы VO_2^+ доказывает *амфотерность ванадиевой кислоты*. Ион «ванадин» VO_2^+ образуется в результате отторжения протонами, введенными в раствор путем добавления сильной минеральной кислоты, части атомов кислорода, находящихся в окружении V(V) в $V_2O_5 \cdot xH_2O$ или анионе VO_3^-. Однако даже в концентрированных сернокислых или

азотнокислых растворах не удается перевести VO_2^+ в ион VO^{3+} и тем более в ион V^{5+}, столь велико сродство пятивалентного ванадия к кислороду. Таким образом, схему кислотно-основного равновесия, иллюстрирующего амфотерность ванадиевой кислоты, можно изобразить следующим образом:

$$VO_2^+ \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} HVO_3 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} VO_3^-.$$

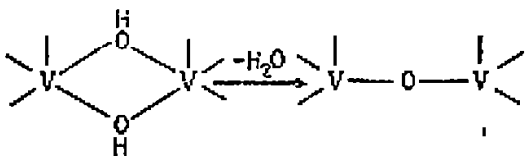
ванадил-ион — метаванадиевая кислота — метаванадат-ион

Приведенная схема является упрощенной, поскольку не учитывает образования промежуточных полимерных продуктов — так называемых *изополисоединений*, предшествующих выпадению осадка $V_2O_5 \times x H_2O$ и возникающих при переходе из щелочной среды в кислую. Полимеризация ванадатов в растворах, по всей вероятности, протекает по механизму оляции и оксоляции, что делает специфичным строение изополи- и особенно гетерополиванадатов. Действительно, изополиванадаты, образующиеся в водных растворах, имеют свойства и строение, отличное от ванадатов, полученных в твердофазных реакциях, а гетерополисоединения ванадия — аналоги Mo и W (см. с. 184) — могут быть синтезированы только в водных растворах.

В течение длительного времени в научной и учебной литературе полимерные ванадаты, молибдаты, вольфраматы, синтезированные в растворах и по твердофазным методикам, рассматривались раздельно. Соединения, выделенные из растворов в H_2O, называли «аквополисоединениями», что подчеркивало важную роль H_2O. Впоследствии оказалось, что H_2O не занимает центрального положения в аквополианионах подобно тому, что характерно для гетероанионов PO_4^{3-}, SiO_4^{4-} других в гетерополисоединениях (с. 184). Однако, на наш взгляд, было бы правильно сохранить название аквополисоединения, чтобы подчеркнуть существенную разницу в происхождении, структуре и свойствах полимерных ванадатов, молибдатов и вольфраматов, синтезированных по твердофазным и «растворным» методикам.

Важной стадией процесса полимеризации ванадатов в растворах является протонизация ванадат-ионов.

К сожалению, механизм полимеризации ванадатов, а также молибдатов и вольфраматов (с. 180) изучен не до конца. Ясно только, что состав полимеров зависит от концентрации ванадат-ионов и концентрации протонов. То обстоятельство, что в сильнощелочных растворах ванадат-ионы (например, ортованадат-ионы VO_4^{3-}) мономерны и полимеризация фиксируется только при понижении pH, наводит на мысль о важной роли протонизации ванадат-ионов и о протекании полимеризации[1] по механизму «оляция—оксоляция» [с. 62]. Этот механизм может быть также назван «конденсацией», поскольку предполагается, что после протонизации ванадат-ионов и возникновения оловых мостиков происходит дегидратация с превращением двух оловых мостиков в оксомостик:



[1] Спицын В. И.//Ж. неорган. химии. 1957. Т. 2. № 2. С. 508.

Полагают [3, т. III, с. 221], что при подкислении щелочных (вследствие гидролиза) водных растворов ванадатов вначале происходит протонизация:

$$VO_4^{3-} + H^+ \rightleftarrows [VO_3(OH)]^{2-}.$$

Константа равновесия этой реакции составляет большую величину ($K_{равн} = 10^{12,6}$), т. е. равновесие сильно сдвинуто вправо. Следовательно, образующаяся при этом ванадиевая кислота является слабой.

Дальнейшее подкисление сопровождается усилением протонизации и дегидратацией (по-видимому, по механизму «оляция—оксоляция»), возникают димеры или тримеры:

$$[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \rightleftarrows [VO_2(OH)_2]^-, \quad K_{равн} = 10^{7,7};$$

$$2\,[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \rightleftarrows [V_2O_6(OH)]^{3-} + H_2O, \quad K_{равн} = 10^{10,6};$$

$$3\,[VO_3(OH)]^{2-} + 3H^+ \rightleftarrows V_3O_9^{3-} + 3H_2O, \quad K_{равн} = 10^{30,7}.$$

В сильнокислых водных растворах, как установлено рядом методов исследования, основной химической формой ванадия(V) является ванадин-ион VO_2^+ (можно его назвать также однозарядным катионом диоксованадия(V)) и полимерный декаванадат-ион [3, т. III, с. 222]. Уменьшение концентрации H^+ смещает равновесие в сторону образования декаванадатов:

$$10VO_2^+ + 8H_2O \rightleftarrows [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+, \quad K_{равн} = 10^{-6,75}.$$

Одновременно происходит ступенчатая депротонизация:

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \rightleftarrows [HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+, \quad K_{равн} = 10^{-3,6};$$

$$[HV_{10}O_{28}]^{5-} \rightleftarrows [V_{10}O_{28}]^{6-} + H^+, \quad K_{равн} = 10^{-5,8}.$$

Как правило, расшифровку упомянутых здесь равновесий в водных растворах проводят, используя метод математического моделирования. Метод состоит в подборе модели, удовлетворительно описывающей систему. Для этого варьируются состав соединения и константы равновесия, связывающие это соединение с другими присутствующими в растворе. Критерием адекватности модели является степень согласия расчетных и экспериментальных данных.

Математическое описание равновесий в водных растворах изополисоединений, например ванадатов, обычно проводят по результатам pH-метрического титрования (с. 507). В одной из последних работ [5], посвященных моделированию равновесий в растворах ванадатов, приведена диаграмма состояния (рис. I.5.1), из которой следует, что глубина полимеризации ванадатов возрастает с увеличением концентрации ванадия(V) и понижением pH. Так, декаванадат-ионы различной степени протонизации стабильны только в сильнокислых концентрированных растворах. Интересно, что даже в щелочных растворах полимеризация имеет место; например, в области pH 7—11 равновесное состояние системы адекватно описывает модель, включающая наряду с мономерами димеры, тримеры, тетра- и пентамеры ванадат-ионов:

$$C_V = [HVO_4^{2-}] + [H_2VO_4^-] + 2\,[V_2O_7^{4-}] + 2\,[HV_2O_7^{3-}] + 3\,[V_3O_{10}^{5-}] +$$

$$+ 3\,[HV_3O_{10}^{4-}] + 4\,[V_4O_{13}^{6-}] + 4\,[HV_4O_{13}^{5-}] + 4\,[V_4O_{12}^{4-}] + 5\,[V_5O_{15}^{5-}]$$

(здесь C_V — суммарная мольная концентрация ванадия(V)).

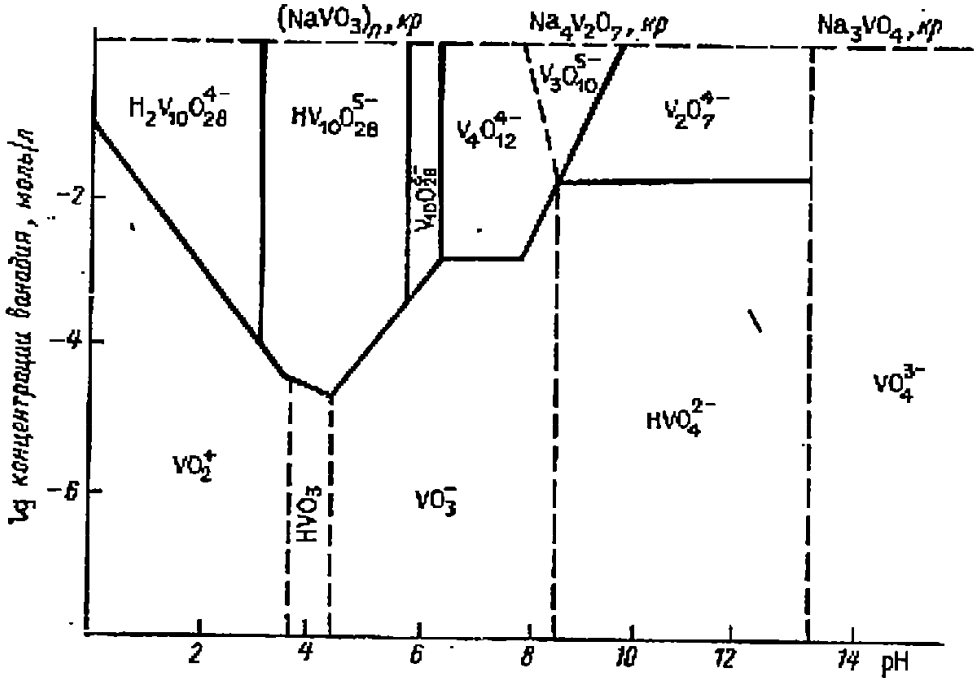
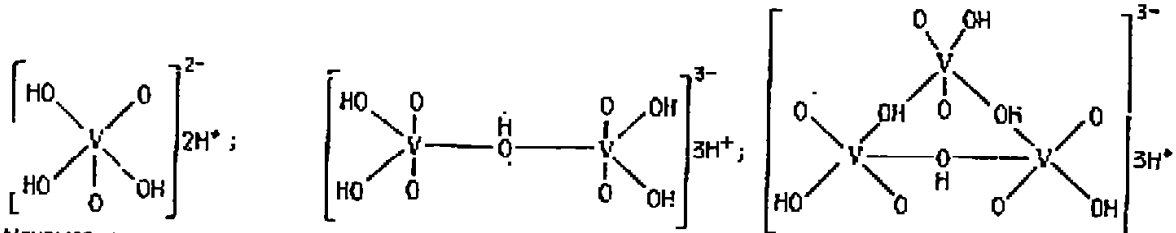


Рис. I.5.1. Диаграмма состояния системы HVO_4^{2-}—H_2O—NaOH [5]

Полученные в [5] результаты хорошо соответствуют ранее опубликованным данным [4] и согласуются с результатами ПМР-исследования.

Надо отметить, однако, что методы pH-метрии и моделирования равновесий являются косвенными методами исследования и не позволяют прямо установить истинный состав ванадат-ионов и особенно их строение в растворах. Нет и прямых эффективных физико-химических методов исследования, которые позволили бы определить степень гидратации изополиванадат-ионов в растворах. Поэтому можно строить только предположения по этому поводу, в той или иной мере обоснованные. Согласно [4], координационное число ванадия(V) в растворах изополиванадатов равно 5, а строение, например, мономерного, димерного и тримерного изополиванадатов можно изобразить схематически следующими формулами:



Мономерная ортованадиевая кислота $H_3VO_4 \cdot H_2O$ или H_5VO_5

Димерная диванадиевая кислота $[H_5V_2O_9]^-H_3$

Циклический тример $[H_6V_3O_{12}]H_3$

Приведенные здесь графические изображения формул возвращают нас к представлению о ванадатах как о гидроксокомплексах (аналогично, например, алюминатам). Однако, учитывая, что степень гидратации неизвестна, состав этих соединений может быть изображен и по-другому. Так, ортованадиевую кислоту H_3VO_4 можно представить как гидрат метаванадиевой кислоты $HVO_3 \cdot H_2O$, анион $H_6V_2O_9^{3-}$ — как дигидрат $HV_2O_7 \cdot 2H_2O$, а анион $H_6V_3O_{12}^{3-}$ — как тригидрат $V_3O_9 \times \times 3H_2O$.

Если принять последний вариант формул, то станет очевидным, что предположение о важной роли протонизации в механизме образования полимерных ванадатов не может быть основанием для утверждения, что ванадаты в растворах — обязательно гидроксокомплексы.

Для некоторых изополиванадатов, выделенных из водных растворов (например, для декаванадатов: $Ca_3V_{10}O_{28}\cdot 16H_2O$, $K_2Zn_2V_{10}O_{28}\times\times 10H_2O$), получены данные рентгеноструктурного анализа. Установлено, что атомы ванадия(V) в этих соединениях находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Группы по 10 октаэдров VO_6 сочленены общими ребрами и образуют, таким образом, декаванадат-ион $V_{10}O_{28}^{6-}$ [6, с. 476]. Важно отметить, однако, что по результатам рентгеноструктурного исследования твердых изополиванадатов, упомянутых выше, а также выделенных в твердом состоянии $M_3^IV_6O_{14}$, $M_4^IHV_6O_{15}$ и т. д. [4, с. 222], нельзя судить о составе и строении ванадатов в растворе, поскольку истинное равновесие в системе кристаллы — раствор здесь не достигается[1]. В то же время важным является установленное методом рентгеноструктурного анализа существование средних или малопротонированных ванадат-ионов, имеющих структуру оксоаниона (а не гидроксокомплекса). Это указывает на тенденцию повышения кислотных свойств у окислов элементов 3*d*-переходного ряда по мере увеличения их атомного номера.

б. Кислородные соединения ниобия(V) и тантала(V)

Так же как в случае ванадия(V), химия кислородных соединений Nb(V) и Ta(V) «сосредоточена» вокруг их пятиокисей и анионных форм — ниобатов и танталатов.

Пятиокиси Nb_2O_5 и Ta_2O_5 получают непосредственным синтезом, окисляя металлические Nb и Ta кислородом при нагревании или прокаливая (для дегидратации) так называемые ниобиевую и танталовую кислоты — продукт гидролиза соответствующих галогенидов или кислородсодержащих солей — ниобатов и танталатов.

Пятиокиси Nb_2O_5 и Ta_2O_5 — белые порошкообразные вещества, как уже отмечалось, они весьма химически инертны, практически не реагируют с водой, а также с водными растворами кислот и оснований. *Ниобиевая и танталовая кислоты* как индивидуальные соединения, по-видимому, не существуют, а вещества, выделяемые при подкислении растворов или суспензии ниобатов и танталатов, скорее всего представляют собой гидратированные пятиокиси: $Nb_2O_5\cdot yH_2O$ и $Ta_2O_5\cdot zH_2O$.

Ниобаты и танталаты получают твердофазным методом, сплавляя пятиокиси со щелочами или карбонатами щелочных элементов, например:

$$Nb_2O_5 + 10NaOH = 2Na_5NbO_5 + 5H_2O\uparrow,$$

$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3NbO_4 + 3CO_2\uparrow.$$

Как видно из приведенных уравнений реакций, в синтез ниобатов введен избыток окисла щелочного элемента. Это характерно для химии ниобатов (и танталатов) вообще: из-за инертности пятиокиси в реакцию целесообразно вводить избыток щелочного реагента.

Среди ниобатов щелочных элементов есть как растворимые в во-

[1] Причина неравновесности — инертность к обмену — обычное свойство веществ с ковалентными связями.

де соединения, так и нерастворимые. Как правило, растворимые ниобаты ЩЭ выделяются из растворов в форме кристаллогидратов. Лучше всего изучены следующие ниобаты:

Состав ниобата ЩЭ	Название	Мольное соотношение $M_2^IO : Nb_2O_5$	Способ синтеза
$M_5^INbO_5$	«сверхортониобат»	5:1	сплавление реагентов
$M_3^INbO_4$	ортониобат	3:1	
$M_4^INb_2O_7$	пирониобат	2:1	
$K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$	«соль 4:3»	1,33:1	выпадает из H_2O — раствора плавленых ниобатов
$Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O$	«соль 7:6»	1,17:1	
$NaNbO_3$	метаниобат натрия	1:1	

При обработке водой ниобатов и танталатов, полученных по твердофазным реакциям (сплавление), в зависимости от условий происходит их частичный или полный гидролиз, сопровождающийся уменьшением в них доли окисла щелочного элемента. Например, ортониобат Na_3NbO_4 под действием H_2O переходит в раствор в форме метаниобата $NaNbO_3$, а последний при дальнейшем разведении раствора дает осадок $Nb_2O_5 \cdot yH_2O$.

Последовательность превращений при синтезе ниобатов является, сложной, что иллюстрирует пример, взятый из работы [7] и касающийся получения и свойств «сверхортониобата» натрия:

1-я стадия — синтез сверхортониобата сплавлением реагентов:

$$Nb_2O_5 + 10NaOH = 2Na_5NbO_6 + 5H_2O\uparrow .$$

2-я стадия — гидратация и гидролиз сверхортониобата:

$$12Na_5NbO_6 + 55H_2O = Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O\downarrow + 46NaOH.$$

3-я стадия — гидролиз «соли 7 : 6»:

$$Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O = \underset{\text{«нерастворимый метаниобат»}}{12NaNbO_3} + 2NaOH + 31H_2O,$$

или $Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O + CO_2 + 10H_2O = 12\,\underset{\text{«растворимый метаниобат»}}{[NaNbO_3 \cdot 3{,}5H_2O]} + Na_2CO_3,$

или $Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O + 14HCl = 12\,\underset{\text{«ниобиевая кислота»}}{HNbO_3} + 14NaCl + 33H_2O.$

Структурный анализ показал, что плавленые ниобаты и танталаты не содержат локализованных в кристалле обособленных анионов типа NbO_3^-, и правильнее эти соединения рассматривать как смешанные окислы (например, с позиций концепции плотнейшей упаковки атомов кислорода [1, с. 23]).

В то же время установлено, что некоторые ниобаты и танталаты, растворимые в воде, имеют олигомерное строение [4], например, содержат структурные фрагменты $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$; HNb_6O_{19}; $Nb_6O_{19}^{8-}$ и др.

Найдено также, что при обработке водой сплава Ta_2O_5 и KOH в раствор переходит полимерный танталат, состав которого (выделен в твердую фазу действия этанола) отвечает формуле $K_8Ta_6O_{19}\cdot 16H_2O$.

Структурной единицей такого рода ниобатов и танталатов так же, как в смешанных окислах типа $NaNbO_3$ или $Na_4Nb_2O_7$, обычно является кислородный октаэдр с атомами Nb(V) и Ta(V) в его центре. Однако упаковка кислородных октаэдров в водорастворимых ниобатах и танталатах осуществляется так, что формируется «большой октаэдр» из атомов Nb(V) или Ta(V), т. е. в кристалле локализованы олигомерные фрагменты того или иного состава. Таким образом, в известном смысле плавленые и образовавшиеся из растворов ниобаты и танталаты имеют подобное строение: структурной единицей этих соединений является координационный полиэдр, состоящий из атомов Nb(V) или Ta(V), октаэдрически окруженных шестью атомами кислорода.

Для иллюстрации свойств ниобатов и продуктов их гидролиза проделаем следующий опыт. Растворим в воде предварительно приготовленный сплав состава $Na_2O : Nb_2O_5 = 7 : 6$ (т. е. ниобат натрия $Na_{14}Nb_{12}O_{37}$). Образовавшийся при контакте с водой осадок (наиболее вероятный состав $Nb_2O_5\cdot yH_2O$) разделим на две части и подействуем на одну часть концентрированной щелочью, на другую — 68%-й HNO_3. В обоих случаях осадок не растворяется — мы убеждаемся в химической инертности («неудовлетворенности») кислородных соединений ниобия. Аналогично ведут себя и соединения тантала. Таким образом, для ниобия(V) и тантала(V) химия водорастворимых форм скудна и сопряжена со сложностями полимеризационных и гидролитических процессов.

в. Перекисные соединения ванадия

Добавление H_2O_2 к растворам ванадатов(V) щелочных элементов сопровождается углублением окраски и увеличением ее интенсивности в результате образования перекисных соединений. В зависимости от pH и концентрации раствора состав и строение этих соединений изменяются. Если действовать перекисью водорода на водный раствор V_2O_5, где предполагается присутствие мета- или ортованадиевой кислоты, получается протонированная форма монопероксосоединения ванадия:

$$HVO_3 + H_2O_2 = HVO_2[O_2^{2-}] + H_2O$$

или

$$H_3VO_4 + H_2O_2 = H_3VO_3[O_2^{2-}] + H_2O.$$

Возможно также [4] замещение нескольких ионов O^{2-} на перекисную группу $[O_2^{2-}]$. Так, например, выделен плохо растворимый пероксованадат состава $M_3^IV[O_2^{2-}]_4\cdot nH_2O$, содержащий 4 перекисные группы. В этом смысле перекисные соединения ванадия и титана (с. 106) сходны. Перекисные соединения Nb и Ta плохо изучены из-за малой склонности ниобатов и танталатов переходить в раствор.

4. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ В НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Элементы подгруппы ванадия имеют недостроенную $3d$-электронную оболочку, поэтому основная тенденция в изменении окисли-

тельно-восстановительных свойств в этой подгруппе состоит [1, с. 296] в повышении сверху вниз стабильности высшей степени окисления и, напротив, в понижении устойчивости в том же направлении соединений с низкими степенями окисления. С этой точки зрения наиболее сильно выраженными окислительными свойствами должен обладать ванадий(V), а самые сильные восстановительные свойства должен проявлять тантал в степени окисления меньше, чем +5.

Действительно, как мы уже упоминали, соединения ванадия(V) обладают свойствами окислителя. Например, пятиокись V_2O_5 действует как окислитель на соляную кислоту, при этом образуются соединения ванадия в низких степенях окисления и молекулярный хлор:

$$V_2O_5 + 6HCl_{конц} = 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O.$$

В том, что протекает именно такая реакция, легко убедиться экспериментально: подействуем концентрированной соляной кислотой на твердую пятиокись ванадия, помещенную в пробирку. Раствор над V_2O_5 постепенно зеленеет: образующийся первоначально желтый водный раствор метаванадиевой кислоты $VO_2(OH)$ смешивается с синим $VOCl_2$. Поднесем к отверстию пробирки йод-крахмальную бумажку, смоченную водой, — она чернеет, что свидетельствует о выделении газообразного хлора. Следовательно, пятиокись ванадия окисляет соляную кислоту.

Более глубоко проходит восстановление ванадия(V), если действовать на его соединения, например на водный раствор V_2O_5, металлическим цинком в кислой среде. На первой стадии восстановления раствор из желтовато-бурого становится синим (через зеленый — смесь желтого с синим). Это образуется *соль ванадила*: в частности, если в качестве сильной минеральной кислоты использовать серную кислоту, то в раствор переходит сульфат ванадила:

$$V_2O_5 + Zn + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + ZnSO_4 + 3H_2O.$$

Для создания кислой среды предпочтительна серная, а не обладающая восстановительными свойствами соляная кислота, чтобы показать определяющую силу именно металлического Zn как восстановителя.

На второй стадии восстановления V(IV) переходит в V(III), последний придает раствору зеленую окраску:

$$2V^{IV}OSO_4 + Zn + 2H_2SO_4 = V_2^{III}(SO_4)_3 + ZnSO_4 + 2H_2O.$$

В растворах V(III), как и V(IV), находится в форме катиона. Однако, в отличие от V(IV), находящегося в форме оксокатиона ванадила VO^{2+} (следствие очень сильного гидролиза предполагаемого иона $V^{4+}\cdot aq$), ванадий(III) стабилен в форме негидролизованного аквакатиона $V^{3+}\cdot aq$ по крайней мере в сильнокислой среде.

Следующая стадия восстановления отвечает переходу V(III)—V(II), сопровождающемуся изменением окраски раствора от зеленого к фиолетовому:

$$V_2^{III}(SO_4)_3 + Zn = 2V^{II}SO_4 + ZnSO_4.$$

Двухвалентный ванадий так же, как и V(III), присутствует в водном растворе в виде акванона, по-видимому $V^{2+}\cdot aq$. Очевидно, что он в меньшей степени подвержен гидролизу, чем V^{3+} (и тем более чем гипотетический $V^{4+}\cdot aq$). В этом отношении он очень устойчив, однако V(II) в рассмотренной системе V(V)—V(II) является самым сильным

восстановителем и поэтому стабилен только в восстановительной атмосфере. В отсутствие восстановителя V(II) окисляется даже водой:

$$V^{2+} \cdot aq + H_2O \rightarrow V^{3+} \cdot aq + 1/2H_2 + OH^-$$

Диаграмма Латимера [6, с. 401] дает количественную оценку окислительно-восстановительных свойств различных валентных форм ванадия в водных растворах:

$$VO_2^+ \cdot aq \xrightarrow{+1,00} VO^{2+} \xrightarrow{+0,359} V^{3+} \xrightarrow{-0,256} V^{2+} \xrightarrow{-1,186} V^0 \qquad (-0,254)$$

Из диаграммы видно, что в стандартных условиях ванадий наиболее устойчив в степени окисления +4, соединения V(V) проявляют окислительные свойства, V(III), V(II) и V(0) — восстановительные.

Яркая окраска соединений ванадия в различных степенях окисления

(переход V (V) → V (IV) → V (III) → V (II))

желто-красный — синий — зеленый — фиолетовый

была основанием для первоначального названия ванадия «панхром» (все цвета), которое было ему дано одним из первооткрывателей — мексиканцем Ольрио. Правда, потом Ольрио отказался от своего открытия, полагая, что имел дело не с новым элементом, а со смесью соединений Fe, Cr и т. д.

Открытие ванадия принадлежит Сёфстрему, который также по достоинству оценил «весселый» характер соединений этого элемента, дав ему название по имени скандинавской богини радости и веселья Ванадис.

Диаграммы Латимера для Nb и Ta намного проще, чем для ванадия [6, с. 401]:

$$Nb_2O_5 \xrightarrow{+0,038} Nb^{3+}\ (?) \xrightarrow{-1,099} Nb^0 \qquad (-0,644)$$

$$Ta_2O_5 \xrightarrow{-0,812} Ta^0$$

Предполагают, что изменение окраски через синюю в коричневую водной суспензии Nb_2O_5, происходящее при действии на нее цинка в кислой среде, связано с образованием Nb(III), который на воздухе затем окисляется с образованием осадка, содержащего оксосоединения Nb в разных степенях окисления. Ta_2O_5 не испытывает каких-либо изменений при воздействии Zn в кислой среде. «Простота» окислительно-восстановительных характеристик соединений Nb и Ta связана не только с меньшей способностью Nb(V) и особенно Ta(V) восстанавливаться до более низких степеней окисления (объяснение было дано на с. 118), но и с химической инертностью соединений пятивалентных Nb и Ta (в частности Nb_2O_5 и Ta_2O_5) по отношению к H_2O.

Как и в других группах периодической системы, у элементов подгруппы ванадия уменьшение степени окисления от +5 до более низких величин сопровождается понижением кислотных и возрастанием основных свойств их соединений, что объясняется переходом от ковалентного типа связи, характерного для пятивалентных соединений, к преобладающе ионному типу связи в производных двух- и трехзарядных

катионов $Э^{3+}$, $Э^{2+}$. Соединения, где эти элементы проявляют степень окисления +4, имеют промежуточный тип связи.

Изменение кислотно-основных свойств наиболее наглядно можно проследить на примере соединений возглавляющего подгруппу ванадия в различных степенях окисления. О кислотных свойствах V_2O_5 и ванадатов говорилось выше. Соединения V(IV) проявляют амфотерные свойства. Так, если одним из способов, например восстановлением V_2O_5 щавелевой кислотой (при сплавлении), получить окисел VO_2, а затем обработать его щелочью или кислотой, в обоих случаях соединения V(IV) переходят в раствор. В щелочной среде из анионов V(IV) устойчивы гипованадаты (или, по Б. В. Некрасову, ванадиты), например VO_4^{4-}. В кислой среде, как и следовало ожидать, преобладает катионная форма: VO^{2+}, так называемый ванадил. В отличие от аналогичной системы с V(V) здесь равновесие довольно сильно смещено в сторону катионной формы, поэтому для смещения равновесия амфотерности в сторону иона ванадила нет необходимости вводить в систему концентрированные кислоты:

$$\underset{\text{ванадит-ион}}{VO_4^{4-}} \overset{OH^-}{\rightleftarrows} VO_2 \overset{H^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{ванадил-ион}}{VO^{2+}}.$$

Различными физико-химическими методами доказано, что связь ванадий—кислород в ванадил-ионе (ионе оксованадия(IV)) является кратной (V=O) со значительным вкладом π-связи.

Наиболее обычный (продажный) препарат V(IV) — сульфат ванадила $VOSO_4 \cdot 2H_2O$. Действием щелочи на раствор сульфата ванадила можно получить желтого цвета гидроокись $VO(OH)_2$. Последняя растворяется в кислотах с образованием сине-голубого раствора солей ванадила, содержащих акваион $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

Соединения V(III) и V(II) амфотерности не проявляют. Кроме солей ванадия, образующихся в водных растворах при восстановлении V(V) и содержащих V(III) и V(II) в катионной форме (в виде акваионов $[V(H_2O)_6]^{3+}$ и $[V(H_2O)_6]^{2+}$), можно упомянуть окисел V_2O_3, который получают, например, восстановлением V_2O_5 водородом или окисью углерода. Это тугоплавкое соединение окрашено в черный цвет и, по-видимому, содержит связь V—V, т. е. имеет кластерное строение. Окисел VO также черного цвета с характерным металлическим блеском, что указывает на наличие связи металл—металл в этом соединении.

Ионы V^{3+} и V^{2+} проявляют способность к *комплексообразованию*. При этом ион V^{3+} среди других катионных форм ванадия (VO_2^+, VO^{2+}, V^{3+}, V^{2+}) является самым сильным комплексообразователем, поскольку плотность положительного заряда на ионе V^{3+} максимальна и соответственно максимально его поляризующее действие. Следствием этого является и ярко выраженная склонность V^{3+} к гидролизу.

Комплексные соединения V(III) относительно хорошо изучены, например, описаны квасцы состава $M^IV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а также комплексные ионы оксалата $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, цианида $[V(CN)_6]^{3-}$, тиоцианата $[V(NCS)_6]^{3-}$. Комплексный акваион $[V(H_2O)_6]^{3+}$ придает растворам голубое окрашивание. Наилучшее описание комплексов V(III) в предположении $3d^2$-электронной конфигурации иона V^{3+} дает ТПЛ [4, т. III, с. 226].

Хотя комплексообразование стабилизирует состояние V(III), все же трехвалентный ванадий даже в присутствии лигандов окисляется кислородом воздуха. Однако V(III) несравненно более стабилен, чем

V(II) в тех же условиях: V(II) окисляется не только кислородом воздуха, но и водой. Так как V(II) более слабый комплексообразователь, чем V(III), возникают трудности окислительно-восстановительной стабилизации V(II) в водных средах даже самыми «мощными» лигандами. По-видимому, процесс окисления, $V^{2+}+H_2O \rightarrow V^{3+}+OH^-+1/2H_2$, имеет сложный механизм, иначе трудно объяснить меньшую окислительно-восстановительную стабильность V(II) по сравнению с V(III) в водных растворах (см. приведенную выше диаграмму Латимера).

Несмотря на экспериментальные трудности, некоторые соединения V(II) выделены в твердом состоянии из водных растворов, хотя H_2O окисляет двухвалентный ванадий, и эти соединения V(II) содержат гидратную воду. Так, описаны изоморфные с аналогичными соединениями Cr(II) двойная соль $M_2^I SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ и сульфат $VSO_4 \cdot 7H_2O$. Предполагается также, что в водных растворах могут образовываться ацеталацетонаты V(II), однако при попытках выделить их в твердом состоянии происходит окисление до V(III) [4, т. III, с. 228]. Будучи неустойчивыми в окислительно-восстановительном отношении, соединения V(II), как и следовало ожидать (малый заряд иона V^{2+}, большой радиус), вполне устойчивы к гидролизу и проявляют только основные свойства. Схематически кислотно-основные характеристики соединений ванадия в разных степенях окисления отображены в табл. I.5.3.

Таблица I.5.3

Кислотно-основные свойства окислов ванадия

Степень окисления	+5	+4	+3	+2
Состав окисла	V_2O_5	VO_2	V_2O_3	VO
Состав и название гидрата окисла	HVO_3 метаванадиевая кислота	$V(OH)_4$, или $VO(OH)_2$ гидроокись ванадила	$V(OH)_3$ гидроокись ванадия (III)	$V(OH)_2$ гидроокись ванадия (II)
Свойства гидрата окисла	кислотные	амфотерные	основные	основные
Продукты взаимодействия со щелочью и с кислотой	$NaVO_3$, Na_3VO_4 и другие ванадаты, $[VO_2]^+$-ванадинкатион	Na_2VO_3 и другие ванадиты, $[VO]SO_4$ и другие соли ванадила	$V_2(SO_4)_3$ и другие соли ванадия (III)	VSO_4 и другие соли ванадия (II)

Фигурирующие в табл. I.5.3 окислы ванадия являются только частью соединений, существующих в системе ванадий—кислород. В табл. I.5.4 приведен состав и структурные характеристики известных окислов ванадия по данным [3, т. II, с. 276].

Из табл. I.5.4 видно, что система ванадий—кислород является сложной, ванадий проявляет в окислах степень окисления, ступенчато изменяющуюся от средней величины +1 до +5. При этом некоторые окислы имеют широкую область гомогенности (например, $VO_{1,87}$—$VO_{1,87}$), обусловленную возможностью образования дефектных структур, и содержат атомы ванадия в разных степенях окисления. Так, оксид суммарного состава V_3O_7 интерпретируется как $V^{4+}V_2^{5+}O_7$ (или $VO_2 \cdot V_2O_5$). Переменная степень окисления ванадия в окислах и многообразие структурных типов этих соединений служат подтверждением отмеченной выше склонности атомов ванадия к формированию различных типов химической связи.

Ниобий и тантал в низких степенях окисления имеют значительно более «бедную» химию, чем ванадий. Мы уже отмечали, что Nb(V)

Таблица I.5.4

Характеристики окислов ванадия

Формула окисла	Степень окисления ванадия	Данные о структуре	Формула окисла	Степень окисления ванадия	Данные о структуре
$VO_{0,53}$	+1,06	?	VO_2	+4	?
$VO_{0,8} \div VO_{1,20}$	+(1,6÷2,4)	Тип NaCl	$VO_{2,17}$	+4,34	3 разных положения атомов V
$VO_{1,27}$	+2,54	Тип NaCl	$VO_{2,25}$	+4,5	?
$VO_{1,5}$	+3	Тип Al_2O_3 (корунд)	$VO_{2,33}$	+4 и +5 ($V^{4+}V_2^{5+}O_7$)	3 типа коорд. полиэдра: октаэдр, тригон. бипирамида, квадр. пирамида
$VO_{1,67} \div VO_{1,87}$	+(3,34÷÷3,74)	6 окислов-гомологов (от V_3O_5 до V_8O_{15})	$VO_{2,5}$	+5	?

(но не Ta(V)) подвергается лишь медленному восстановлению цинком в кислой среде, т. е. в условиях, при которых ванадий быстро дает большой набор соединений с последовательно уменьшающейся степенью окисления. В аналогичных условиях растворы ниобатов(V) под действием Zn сначала медленно приобретают синюю окраску, затем переходящую в бурую. Полагают, что при этом образуются соединения ниобия со смешанной степенью окисления: +3 и +4. Соединения тантала в таких же условиях восстановлению не подвергаются. Надо отметить, что в ранних исследованиях основным критерием, использовавшимся при распознавании производных Nb или Ta, было именно их отношение к восстановителям; другие реакции для этой цели непригодны из-за малой специфичности.

Низшие окислы Nb и Ta менее разнообразны, чем у ванадия. Наиболее изучены NbO_2 и TaO_2 — вещества серо-черного цвета, малореакционноспособные, получаемые восстановлением соответствующих пятиокисей в жестких условиях (>900 °C) при действии на них H_2 или C. Полагают [4, т. III, с. 351], что NbO_2 и TaO_2 имеют кластерное строение. Однако для общей характеристики свойств элементов подгруппы V наиболее важно отметить меньшую склонность соединений Nb и Ta к восстановлению, чем соединений ванадия.

5. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ

Состав галогенидов V, Nb, Ta — высших и низших — неодинаков. Из пентагалогенидов у ванадия известен только VF_5; высший хлорид имеет состав VCl_4, а высший бромид VBr_3. Так, прямое хлорирование ванадия дает летучий тетрахлорид: $V+2Cl_2\rightarrow VCl_4$, а не VCl_5. В то же время для Nb и Ta известны все возможные пентагалогениды — $ЭF_5$, $ЭCl_5$, $ЭBr_5$, $ЭI_5$. Полагают, что невозможность получения пентагалогенидов ванадия связана со слишком малым размером его атомов, поэтому, из-за стерических затруднений по ряду F—Cl—Br—I координационное число ванадия в высших его галогенидах уменьшается: $VF_5\rightarrow VCl_4\rightarrow VBr_3\rightarrow VI_3$.

Объяснение невозможности синтеза VCl_5, VBr_5, VBr_4, VI_5, VI_4 восстановлением V(V, IV) галогенид-ионами, например: $V^{5+}+5I^-\rightarrow VI_3+I_2$ (как это происходит при попытке получить йодид меди(II)), по-видимому, неверно. Действительно, галогенид-ионы вполне стабильны по отношению к V(V), в частности, контакт V(V)—Cl^- имеет место в оксихлориде $VOCl_3$, который получают различными методами, в том числе по реакции

$$V_2O_5+3SOCl_2\rightarrow 3SO_2+2VOCl_3$$

или

$$V_2O_5+3C+3Cl_2\rightarrow 2VOCl_3+3CO.$$

Поскольку внутримолекулярное окислительно-восстановительное взаимодействие типа $VOCl_3\rightleftarrows VOCl_2+1/2Cl_2$ в обычных условиях не реализуется, можно говорить о стабильности V(V) по отношению по крайней мере к Cl^-. Таким образом, причиной нестабильности VCl_5, по-видимому, являются стерические затруднения.

При нагревании галогениды ванадия подвергаются диссоциации и диспропорционированию. Например:

$$VCl_4\xrightarrow{t^\circ}VCl_3+1/2Cl_2,\quad 2VCl_3\rightarrow VCl_4+VCl_2.$$

Эти реакции можно использовать для синтеза низших галогенидов ванадия.

Высшие хлориды ниобия и тантала $NbCl_5$ и $TaCl_5$ получают прямым синтезом и по реакции $Э_2O_5+5C+5Cl_2\rightarrow 2ЭCl_5+5CO$.

Низшие галогениды элементов подгруппы ванадия можно получить путем взаимодействия высших галогенидов с соответствующим металлом, например:

$$NbCl_5+Nb\rightarrow 2NbCl_2+1/2Cl_2.$$

Известно, что низшие галогениды элементов подгруппы ванадия имеют кластерное строение. Например, галогенид $Nb_6Cl_{14}\cdot 7H_2O$ содержит октаэдрическую кластерную группировку, где в вершинах октаэдра находятся атомы ниобия, связанные друг с другом металлической связью Nb—Nb и мостиковыми атомами хлора.

Естественно, что высшие галогениды V, Nb, Ta имеют молекулярную структуру и сильно гидролизуются, проявляя свойства галогенангидридов (продукты гидролиза — две кислоты: галогеноводородная и $Э_2O_5\cdot xH_2O$). Низшие галогениды меньше подвержены гидролизу, а строение их отличается от молекулярного благодаря наличию связей

металл—металл, мостиковых атомов галогенов и существенно большего вклада ионных сил, чем в случае высших галогенидов, образованных в основном за счет ковалентной связи Э—Г. Понятно поэтому, что переход от высших галогенидов к низшим сопровождается повышением температуры плавления и кипения. Например, если VCl_4 плавится при —20 °С, то VCl_2 — уже при 1350 °С.

Практическое значение имеют главным образом высшие галогениды: комплексные фториды, летучие пентагалогениды (см. ниже методы разделения Nb—Ta); йодиды Nb и Ta используются в качестве промежуточного транспортного вещества при получении этих металлов в состоянии высокой чистоты методом йодидного рафинирования.

6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ

Как и другие переходные элементы, ванадий, ниобий и тантал склонны к образованию комплексных соединений. Однако реакции комплексообразования в водосодержащих системах для этих элементов в степени окисления +5 сопровождаются процессом гидролиза, ведущим, в частности, к получению изополи- или гетерополисоединений. Для элементов же в более низких, чем +5, степенях окисления комплексообразование осложнено одновременно протекающим процессом окисления.

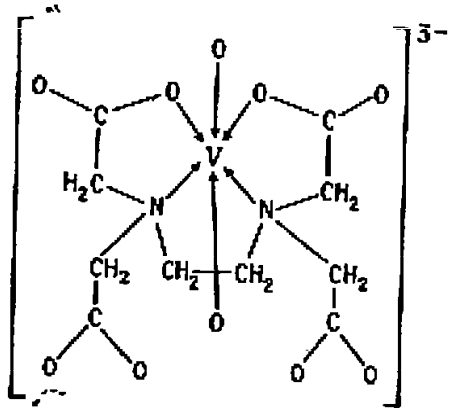
Образование *пятивалентными ванадием, ниобием и танталом* очень прочных ковалентных связей с кислородом, как мы уже говорили, является «химической доминантой» этих элементов. Большая стабильность связей Э—О, объединяющих мономерные катионы $ЭO_2^+$ и анионы $ЭO_4^{3-}$ (или $ЭO_3^-$) в полимерные изополи(гетерополи)соединения в широкой области концентраций $Э^V$ и H^+, является основной причиной, противодействующей комплексообразованию в водных средах с такими «обычными» лигандами, как SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, Cl^-, NO_3^- и т. д. Однако действием больших концентраций иона F^- (в расплавах или растворах) кислородные соединения ванадия(V), ниобия(V) и тантала(V) все же могут быть переведены в комплексные фториды и оксифториды.

Замена (полная или частичная) связи $Э^V—O^{2-}$ на связь $Э^V—F^-$ возможна вследствие сходства радиусов ионов O^{2-} и F^-, а также близости величин электроотрицательности кислорода и фтора. Например, полное вытеснение кислорода из координационной сферы тантала(V) в его оксифториде происходит при действии плавиковой кислоты:

$$K_3[Ta^VOF_6] + 2HF = K_2[Ta^VF_7] + KF + H_2O.$$

Описаны также комплексы Э(V) с полидентатными лигандами. Например, ванадий(V) с этилендиаминтетрауксусной кислотой H_4(EDTA) образует в кислой среде прочный хелатный комплексонат ($\lg K_{уст} \simeq \simeq 18{,}0$) $[VO_2(EDTA)]^{3-}$ (см. схему на с. 142 вверху). По-видимому, хелатный эффект (см. с. 605) комплексообразования компенсирует энергетические потери, возникающие при замене связей $V^V—O$ в оксоанионах (частный случай — в ортованадат-ионе VO_4^{3-}) [с. 605] ванадий(V) — комплексон. Однако обращает на себя внимание сохранение в комплексонате группировки ванадин-иона VO_2^+. Таким обра-

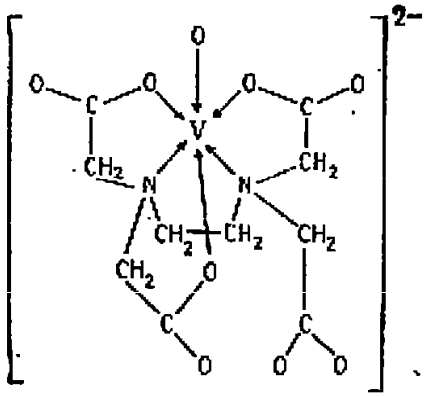
зом, даже «мощный» комплексон типа H_4(EDTA) не в состоянии вытеснить все атомы кислорода из окружения ванадия(V) в ионе VO_2^+.



То же во многом характерно и для *комплексообразования четырехвалентного ванадия* (комплексы Nb(IV) и Ta(IV) мало изучены из-за окислительно-восстановительной неустойчивости). Действительно, комплексные соединения V(IV), как правило, содержат группировку ванадил-иона VO^{2+}, и только в тетрагалогенидах кислород полностью может быть замещен на галоген. В обычных же условиях, например в водных растворах, группировка VO^{2+} вполне стабильна по отношению к любым лигандам:

$$VO_2 + 2HCl + 4H_2O = [VO(H_2O)_5]Cl_2.$$

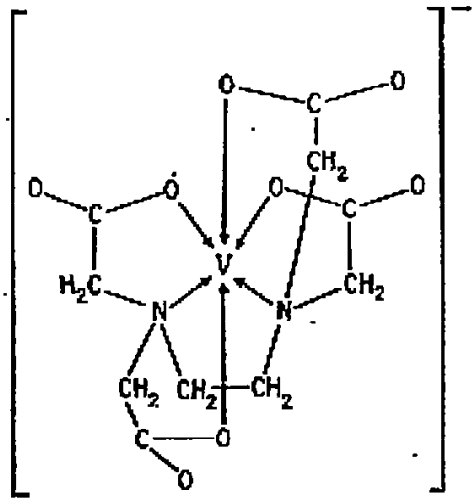
Однако молекулы воды в комплексном пентааквaионе $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ могут быть замещены на различные лиганды, в частности на комплексоны той или иной дентатности. Полагают, что в устойчивом ($\lg K_{уст} \simeq \simeq 18{,}4$) хелатном комплексе с H_4(EDTA) четырехвалентный ванадий использует только 5 из 6 донорных атомов комплексона [8]:



Таким образом, как и в случае V(V), хелатообразование не позволяет вытеснить из координационной сферы V(IV) кислород ванадильной группы, заменив его на донорные атомы «свободной» ацетогруппы H_4(EDTA).

Наиболее прочные комплексные соединения с лигандами различных классов образует *ванадий в степени окисления +3* (а также, по-видимому, трехвалентные ниобий и тантал). Действительно, этой степени окисления отвечает самый высокий положительный заряд на атоме ванадия (Nb, Ta) и малый ионный радиус. Поэтому наиболее сильное электростатическое взаимодействие лиганда с ванадием реализуется как раз в случае V(III), а именно ионное взаимодействие чаще

всего вносит определяющий вклад в стабильность высокоспиновых комплексов, образованных лигандами слабого и среднего поля. Это относится и к комплексам V(III), образованным полидентатными лигандами. Трехвалентный ванадий, в отличие от V(V) и V(IV), координируя шестидентатный лиганд H_4(EDTA), использует все донорные возможности этого лиганда, образуя октаэдрический комплекс $[V(EDTA)]^-$:



Устойчивость этого комплексоната V(III) существенно выше ($\lg K_{уст} \simeq 26$ [28]), чем таких же комплексонатов V(IV) и V(V), характеризующихся величинами $\lg K_{уст}$ около 18 [8]. Хотя V(III) является сильным восстановителем, в образованных им прочных комплексах степень окисления +3 стабилизируется, и с закомплексованным таким образом V(III) можно работать длительное время даже в водных средах без существенного изменения степени окисления ванадия (с. 436).

Ванадий(II) является, естественно, более слабым комплексообразователем, чем V(III): эффективный заряд и плотность заряда меньше, чем на V(III), из-за меньшей степени окисления и большего радиуса. Вместе с тем он еще более сильный восстановитель, чем V(III), а стабилизация комплексообразованием в этом случае меньше из-за меньшей прочности комплекса. Впрочем, согласно ТКП, октаэдрические комплексы V(II) благодаря $t_{2g}^3 e_g^0$ -электронной конфигурации должны при прочих равных условиях иметь большую стабильность, чем такие же комплексы V(III), в которых ванадий при электронной конфигурации $t_{2g}^2 e_g^0$ характеризуется меньшей величиной ЭСКП. Известно, что величина ЭСКП пропорциональна величине расщепления Δ (с. 564). Поэтому ЭСКП будет играть определяющую роль в случае образования комплексов V(II) с лигандами сильного поля, например ионами CN^-. Следовательно, можно прогнозировать существенно бо́льшую разницу в $K_{уст}$ комплексов V(III) и V(II), образованных лигандами слабого поля, нежели сильного, когда относительно большая величина ЭСКП для V(II) окажет нивелирующее действие на устойчивость комплексов V(II) и V(III).

7. ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ

Ванадий и его аналоги образуют соединения с большинством элементов периодической системы. Среди еще не рассмотренных нами

следует упомянуть бинарные нитриды (VN; V_3N), фосфиды (VP; VP_2; V_3P_2; V_2P), карбиды (VC_2; VC; V_2C), бориды (VB_2; V_3B_4) и силициды VSi_n. Это все кристаллические тугоплавкие вещества, образующиеся, в частности, при непосредственном контакте простых веществ, например в условиях шлакообразования при использовании ванадия как раскислителя в производстве стали. Химическая инертность, твердость и тугоплавкость этих соединений делают их ценными конструкционными материалами.

Сульфиды ванадия также образуются в этих условиях; они, как правило, имеют нестехиометрический состав. В водных растворах сульфиды ванадия(V) проявляют склонность превращаться в тиосоли. В частности, в щелочных водных растворах, содержащих S^{2-}, может быть получен фиолетового цвета тиованадат $M_3^I VS_4$, содержащий тетраэдрически построенный анион VS_4^{3-}.

Ванадий образует легколетучий мономерный гексакарбонил $V(CO)_6$ [1, с. 160—169], а также разнолигандные карбонилы, например включающие циклопентадиенильные радикалы $CpV(CO)_4$, и карбонилат-анионы, например $M^I[V(CO)_6]$.

К образованию водородных соединений ванадий и его аналоги не склонны; они входят в так называемый гидридный пробел [1, с. 45] периодической системы, что связано, как полагают, не столько с непрочностью связей Э—Н, сколько с очень высокой стабильностью кристаллической структуры простых веществ — металлов. Впрочем, нестехиометрического состава гидриды ($\sim$ЭН, $\sim ЭH_2$ и др.), имеющие свойства твердых растворов, все же могут быть получены. Например, 1 объем металлического ниобия может при комнатной температуре растворить 800 объемов молекулярного водорода.

С элементами-металлами ванадий и его аналоги дают многочисленные сплавы, причем, как правило, если свойства взаимодействующих металлов различаются мало, возникают твердые растворы. Напротив, при сильно различающихся свойствах компонентов образуются интерметаллиды (Fe_3V, Ni_3V и др.).

Способы получения и свойства аналогичных по составу соединений ниобия и тантала (с металлами и неметаллами) сходны с таковыми для ванадия.

8. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ Nb—Ta

Будучи элементами-близнецами, Nb и Ta встречаются в природе совместно [2, с. 300], хотя соотношение [Nb] : [Ta] в различных минералах неодинаково. Так, в изоморфных минералах, формулы которых записывают как $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ — колумбит и $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$ — танталит, преобладают, соответственно Nb или Ta. В максимальной степени Nb и Ta «разошлись» в минералах пирохлоре — $(Na, Ca)_2Nb_2O_6(F, O, OH)$ и микролите — $(Ca, Na)_2 \times \times Ta_2O_6(O, OH, F)$, в формулах которых, как мы видим, представлен только один из «близнецов». Однако технология ниобия и тантала связана с переработкой так называемого «комплексного» сырья, в частности лопарита $(Ca, Sr, Ce, Na, K)(Nb, Ta, Ti)O_3$, залежи которого, например, имеются на Кольском полуострове. В таких минералах Nb и Ta присутствуют совместно, поэтому актуальной является задача не только выделения суммы Nb+Ta из сырья, но и ее разделения, поскольку каждый из этих элементов обладает в простых и сложных со-

единениях специфическими свойствами, ценными для решения различных технических задач.

Как правило, содержание $(Nb, Ta)_2O_5$ в рудах, подвергаемых переработке, очень низкое — сотые доли процента. После обогащения Nb, Ta-руды спекают с карбонатами ЩЭ или со щелочами, но используется также разложение плавиковой кислотой и хлорирование. В последнем случае образующиеся при действии хлора на руду летучие хлориды $NbCl_5$ и $TaCl_5$ «отгоняют» от нелетучих «плавленых» хлоридов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ.

В зависимости от способа переработки руды выбирают метод разделения смеси Nb—Ta. Так, если «вскрытие» руды проводится методом хлорирования, целесообразно для разделения Nb—Ta использовать фракционную дистилляцию их пентахлоридов или аддуктов типа $(Nb, Ta)Cl_5 \cdot POCl_3$. Считают, что усложнение состава подвергаемых дистилляции веществ (аддукт вместо $ЭCl_5$) увеличивает различия в свойствах хлоридов разделяемых элементов — говорят при этом, что возрастает «селективность».

Наиболее старым технологическим приемом, применяемым для разделения смесей Nb—Ta, является фракционная кристаллизация их комплексных фторидов. Для этого к раствору фторидов, получаемых при вскрытии руды плавиковой кислотой, добавляют KHF_2 и раствор упаривают. При этом в осадок выпадают $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ и K_2TaF_7, разделяемые затем методом дробной кристаллизации.

Для разделения смесей Nb—Ta предложено использовать, кроме того, селективную экстракцию фторидов Nb и Ta трибензиламином или купферроном в хлороформе, а также селективное восстановление $NbCl_5$ и $TaCl_5$ водородом. Поскольку легче восстанавливается $NbCl_5$, летучесть соединения именно ниобия понижается: у низших хлоридов металлов, в частности ниобия, более прочными являются межмолекулярные контакты. Поэтому при более низкой температуре улетучивается невосстановившийся $TaCl_5$, а при более высокой температуре — продукты восстановления $NbCl_5$.

Применение ионообменной хроматографии для разделения смесей Nb—Ta осложнено процессами полимеризации, протекающими в водных растворах Nb(V)—Ta(V). Процессы оляции и оксоляции объединяют Nb(V) и Ta(V) в полиядерные гидроксокомплексы, что препятствует сорбции смесей на ионитах и затрудняет разделение. Деполимеризация и сорбция на ионите образующихся при этом мономерных соединений наступают только в сильнокислых средах, что затрудняет ионообменный процесс. Если все же удалось сорбировать смесь Nb(V)—Ta(V) на ионите, то промывание раствором того или иного лиганда, способного связать в комплекс пятивалентные Nb и Ta в сильнокислой среде (например, раствором лимонной или щавелевой кислот), приводит к преимущественному закомплексовыванию ниобия(V). Поэтому из хроматографической ионообменной колонки, «заряженной» смесью Nb(V)—Ta(V), раствор лиганда вымывает в первую очередь Nb(V), если ионитом является катионообменная смола, и Ta(V), если в колонке была анионообменная смола. Такой порядок вымывания обусловлен большей прочностью комплексных соединений Nb(V) по сравнению с Ta(V): при одинаковой структуре наружных электронных оболочек радиус Nb(V) несколько меньше, чем у Ta(V), поэтому Nb(V) — более сильный комплексообразователь.

Разделенные одним из перечисленных методов Nb(V) и Ta(V) обращают в нужную химическую форму и используют чаще всего для получения металлических Nb и Ta.

9. ПРИМЕНЕНИЕ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Элементы подгруппы ванадия находят свое применение главным образом в виде металлов, но и гетероатомные их соединения также используются.

Важнейшая область применения металлических V, Nb, Ta — металлургия. Уже шла речь о том, что все металлы подгруппы ванадия — прекрасные раскислители. Кроме того, сталь с добавкой 5% ниобия или тантала приобретает стойкость к коррозии и жаропрочность, поэтому из нее делают ответственные детали машин; например, из ниобийсодержащей стали (с добавкой титана, циркония, молибдена) изготовляют лопасти турбин для ГЭС.

Поскольку коррозионная стойкость Nb и Ta очень велика (Ta устойчив к действию HCl и даже царской водки), из металлических Nb, Ta и их сплавов изготовляют наиболее важные узлы химической аппаратуры: реакторы, тигли, котлы, баки, змеевики. Надо отметить, однако, что стоимость такой аппаратуры очень высока. Действительно, металлический тантал стоит почти столько же, сколько платина (ниобий немного дешевле). Металлические V и особенно Nb, Ta благодаря высокой температуре плавления, а также способности к эмиссии электронов и геттерному поглощению газов широко используются в электронике для изготовления анодов и калильных сеток.

Наконец, чрезвычайно важным является применение Nb и Ta в медицине для изготовления коррозионностойкого инструментария, а также стержней и трубок для замены поврежденных костей: тантал особенно хорошо совмещается со срастающимися тканями.

Некоторые гетероатомные соединения Nb и Ta обладают ценными свойствами и используются, например, в машиностроении при изготовлении инструмента для обработки металлов, а также буровых коронок. С этой целью применяют карбиды NbC (т. пл.=3350 °C) и TaC (т. пл.=3800 °C), которые по твердости и высокой температуре плавления не уступают алмазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Ежовска-Тщебятовска Б., Копач С., Микульский Т. Редкие элементы. М., 1979.
3. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М., 1987. Т. I—III.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. I—III.
5. Ивакин А. А., Курбатова Л. Д., Кручинина М. В. и др. Потенциометрическое изучение ионных равновесий ванадия (V)//Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 388—392.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М., 1987.
7. Ланицкий А. В., Спицын В. И.//Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1, № 8. С. 1771—1775.
8. Schwarzenbach G., Sadera I.//Helv. Chim. Acta. 1985. T. 36. P. 1089.

Глава I.6

ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ПОДГРУППА ХРОМА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В подгруппу хрома входят элементы $_{24}Cr$, $_{42}MO$, $_{74}W$ и $_{92}U$. Как видно из табл. I.6.1, все они характеризуются недостроенной $(n-1)d$-

электронной оболочкой, т. е. принадлежат к числу переходных элементов. Электронная оболочка изолированных нейтральных атомов хрома и молибдена имеет своеобразное строение: на наружном ns-подуровне находится только один электрон, а на $(n-1)d$-подуровне — пять электронов, в отличие от W и U, наружные электронные оболочки которых характеризуются нормальной структурой. Надо отметить, что несходство в строении электронных оболочек нейтральных атомов не влияет заметным образом на химические свойства элементов подгруппы хрома.

Подгруппа хрома, таким образом, является побочной, так как состоит из переходных элементов. Действительно, свойства кислорода и серы, типических элементов-неметаллов, возглавляющих VI группу периодической системы, закономерно развиваются и видоизменяются, как это присуще элементам главной подгруппы, не в подгруппе хрома, а в ряду элементов-неметаллов: Se—Te—Po. Переход же от кислорода и серы к элементам-металлам подгруппы хрома сопровождается резким скачком на характеристических кривых зависимости свойств элементов от их атомного номера. Поэтому Cr, Mo, W, согласно классификации Д. И. Менделеева, составляют именно побочную подгруппу.

Включение урана ($_{92}U$) в подгруппу хрома представляет большой интерес для анализа причин и характера изменения свойств элементов с аналогичной электронной структурой атома в побочных подгруппах. Действительно, химия урана во многом сходна с химией его легких аналогов — Cr, Mo, W. Например, для урана тоже характерно шестивалентное состояние (точнее, степень окисления, равная +6). Однако есть и существенные различия в химических свойствах и в структуре образуемых ураном соединений, что объясняется бо́льшим радиусом урана и особенностями его электронного строения, обусловливающими сильную поляризуемость атомов урана. В то же время уран является и членом ряда актинидов. Поэтому рассмотрение его свойств как члена этого ряда также важно для понимания закономерностей в изменении химических свойств элементов периодической системы [1, с. 376].

Все элементы подгруппы хрома являются четными (имеют четный атомный номер), поэтому для них характерно присутствие в природной плеяде большого числа изотопов. Как видно из табл. I.6.1, хром, молибден и вольфрам имеют 4, 7 и 5 стабильных изотопов соответственно. Главный изотоп легкого элемента хрома, возглавляющего подгруппу, как и следовало ожидать [1, с. 360], имеет тип ядра по массе $4n$. Напротив, главные изотопы Mo и W имеют тип ядра по массе $4n+2$, однако их доля в изотопной смеси относительно невелика — не превышает 30%. Близость атомной массы Mo и W к целому числу, таким образом, связана не с малой величиной дефекта массы, а с большим числом изотопов, из которых состоит природная изотопная плеяда этих элементов.

Все изотопы урана радиоактивны. Наиболее долгоживущий изотоп ^{238}U имеет тип ядра по массе [1, с. 360] $4n+2$ (так же, как главные изотопы Mo и W).

Период полураспада главного, наиболее долгоживущего изотопа урана ^{238}U составляет ~4,5 млрд лет, что соизмеримо с возрастом Земли; следовательно, созданный в ходе ядерного синтеза уран с этого момента распался примерно на 50%. Доля изотопов ^{235}U и ^{234}U в смеси радиоактивных изотопов урана очень мала, однако значение их, особенно ^{235}U, делящегося на медленных нейтронах, чрезвычайно важно. Величина $T_{1/2}$ ^{235}U только 700 млн лет, а ^{234}U еще меньше — всего

239 000 лет. Поэтому содержание ^{235}U по сравнению с ^{238}U в смеси изотопов мало, а ^{234}U практически весь перешел в актиноуран (или «уран второй» (U_2) — изотоп актиния). Не имеющие стабильных изотопов ядра атомов урана можно назвать термодинамически неустойчивыми — эндотермическими, или, точнее, эндоэнергетическими.

Распространенность в природе элементов подгруппы хрома (см. табл. I.6.1) сильно различается. Если сам по себе хром принадлежит к числу наиболее распространенных элементов (20-е место, IV декада кларков [1, с. 386]), то молибден и вольфрам относятся к редким элементам: 37-е место по распространенности занимает молибден и 39-е — вольфрам. Уран в таблице кларков находится в VI декаде и еще более редок, чем вольфрам.

Как видно из табл. I.6.1, радиус атомов и ионов сильно возрастает при переходе от хрома к молибдену, но затем рост его замедляется. Размеры атомов и ионов Mo и W очень близки, но при переходе к урану опять закономерно возрастают. Как и в случае других элементов-близнецов, сходство размеров атомов Mo и W объясняется влиянием лантанидного сжатия. Надо отметить, однако, что, несмотря на близость радиусов, разница в свойствах соединений Mo и W существенно больше, чем у элементов-близнецов IV группы (Zr—Hf) и V группы (Nb—Ta) периодической системы. Это связано с уменьшением влияния лантанидного сжатия на электронную структуру атомов при переходе от III к IV, V и, наконец, к интересующей нас сейчас VI группе.

Существенное химическое различие в свойствах Mo и W проявляется, в частности, в том, что эти два элемента в природе встречаются порознь (см. табл. I.6.1), в разных минералах, в отличие от других элементов-близнецов (РЗЭ, Zr—Hf, Nb—Ta). Следствием является относительная простота металлургии Mo и W: стадия разделения смесей Mo—W и их взаимной очистки исключается самой природой.

Главное промышленное значение в нашей стране из минералов собственно хрома (табл. I.6.1) имеет $Fe(CrO_2)_2$ — хромистый железняк (или хромит), залежи которого эксплуатируются в Казахстане и на Урале. Минерал крокоит $PbCrO_4$ встречается в Сибири, он относительно редок. Мировые запасы хрома сосредоточены в основном в Новой Каледонии, Индии, Зимбабве.

Наиболее устойчивое валентное состояние того или иного элемента периодической системы можно определить, изучая состав образуемых им минералов. Действительно, пройдя сквозь чистилище экстремальных условий в процессе создания земного шара, и в частности земной коры, атомы элементов, слагающих Землю, подверглись воздействию высоких температур и давлений, агрессивных окислительных и восстановительных сред. Поэтому валентное состояние элементов в минералах, как правило, наиболее устойчивое.

Из табл. I.6.1 видно, что в подгруппе хрома, как и в других побочных подгруппах периодической системы, значение устойчивой степени окисления сверху вниз по подгруппе повышается. Так, для хрома наиболее стабильное валентное состояние характеризуется степенью окисления +3 (минерал хромит). Для Mo и W наиболее характерны сложные природные соединения, где Mo и W имеют степень окисления +6, а для U это +4 и +6.

Молибден в природе встречается (табл. I.6.1) в форме минерала молибденита MoS_2, где он формально имеет валентность (степень окисления) +4, а также в форме $CaMoO_4$ — молибдата кальция (степень окисления Mo равна +6). Для природных соединений W характерна толь-

ко степень окисления +6 (рудЫ «вольфраматы»: $(Fe^{II}, Mn^{II})WO_4$)). Вследствие проявления ураном эффекта дополнительной поляризации его степень окисления в наиболее важных минералах, таких как урановая смоляная руда U_3O_8 (или, что то же, $UO_2 \cdot 2UO_3$), понижается, по сравнению с вольфрамом в его рудах. Таким образом, окислительное состояние атомов элементов в их природных соединениях, как видно на примере побочной подгруппы VI группы периодической системы, является хорошим критерием стабильности валентных состояний элементов в целом.

Хотя хром кроме хромистого железняка образует также минерал крокоит $Pb^{II}CrO_4$, тоже имеющий промышленное значение, где степень окисления хрома выше, чем в хромите (равна +6), все же хром не является исключением. Действительно, крокоит встречается только в самых верхних слоях литосферы, а наиболее стабильные минералы хрома, извлекаемые из глубин земной коры (хромит), всегда содержат только трехвалентный хром. Поэтому можно предположить, что шестивалентный хром в крокоите вторичного происхождения, например образовался из хрома(III) под воздействием окислителя — атмосферного кислорода, т. е. возник позже, чем первичные минералы, выдержавшие экстремальные условия образования земной коры. Хотя для элементов подгруппы хрома наиболее устойчива степень окисления +6, все эти элементы могут быть химическими методами переведены (см. ниже) в различные низкие степени окисления, включая нулевую (в простых веществах-металлах). Мы уже говорили о том, что стабильность высшей степени окисления повышается от хрома к вольфраму. Напротив, достижение низких степеней окисления, как мы скоро увидим, облегчается при переходе от вольфрама к хрому. Уран благодаря дополнительному эффекту поляризации проявляет бо́льшую стабильность по сравнению с Mo и W в соединениях со степенью окисления ниже, чем +6. В этом отношении он ближе к хрому, поскольку и хром и уран — сильные поляризаторы (правда, по разным причинам), оба этих элемента сильнее удерживают собственные электроны валентности, чем Mo и W, а это способствует стабилизации низких степеней окисления.

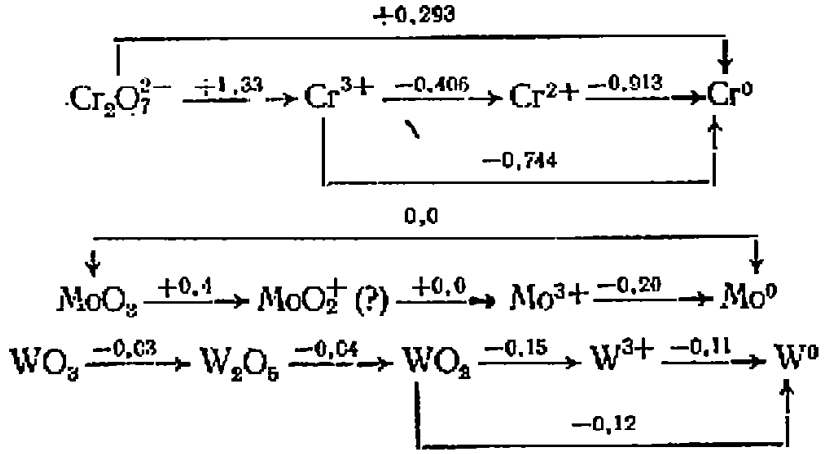
Высокое поляризующее действие хрома, обусловливающее его преимущественную склонность (по сравнению с другими элементами подгруппы) к реализации относительно низких степеней окисления в его соединениях ионного типа, связано с малыми размерами жесткого (сильно поляризующего, но слабополяризуемого) атома Cr^0. Действительно, атом хрома не только самый маленький в рассматриваемой подгруппе, но и едва ли не самый маленький в 3*d*-переходном ряду.

Элемент	$_{19}K$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$
Радиус изолированного атома Э^0, Å	2,36	1,36	1,26	1,30	1,27	1,26	1,24

Поскольку атом хрома меньше атомов элементов, соседних с ним по периоду, можно ожидать, что хром(III) будет стабильнее в окислительно-восстановительном отношении, чем, например, V(III), неустойчивость которого мы и наблюдали только что (с. 136), обсуждая химию ванадия.

Разнообразие степеней окисления в соединениях, образуемых элементами подгруппы хрома, определяется (так же, как у элементов других побочных подгрупп периодической системы), наличием незавершенного $(n-1)d$-электронного подуровня, что допускает обилие вариантов распределения электронов на валентных оболочках.

Термодинамические оценки стабильности различных степеней окисления для элементов подгруппы хрома, представленные здесь на диаграммах Латимера [3, с. 401], в полной мере согласуются с ростом стабильности высшей степени окисления сверху вниз по подгруппе хрома, установленным на основании данных препаративной химии и минералогии:



Действительно, из диаграмм следует, что степень окисления +6 наиболее термодинамически стабильна для вольфрама, а +3 — для хрома. Молибден занимает промежуточное положение.

Завершая общую характеристику элементов подгруппы хрома, отметим их принципиальную важность для научных и хозяйственных целей. Металлический хром столь необходим для производства высококачественных и специальных сталей, что в прежние времена государства зачастую вели войны, чтобы овладеть месторождениями хрома. То же в известной мере относится к другим элементам этой подгруппы. Хотя Mo, W и U менее распространены (см. табл. I.6.1), чем хром, их производство хорошо налажено именно ввиду важности применения. Действительно, металлический хром незаменим при получении нержавеющих сталей, равно как металлический вольфрам — при изготовлении питей накаливания в электролампах. Молибден играет определяющую роль в светотехнике: сплавы на основе молибдена используются для впаивания в стеклянные баллоны электроламп проводников тока, на которых затем укрепляются вольфрамовые нити накаливания.

Соединения Mo, в частности гетерополимолибдаты (см. ниже), применяют для получения катализаторов оргсинтеза и для дожигания топлива. Молибден, кроме того, является «металлом жизни» (с. 602), и он входит в число микроэлементов, вводимых в удобрения для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Молибден входит в состав фермента нитрогеназы, катализирующего связывание атмосферного азота зелеными растениями. Однако в больших дозах молибден токсичен [3, с. 598]. Вольфрам не относят к числу биометаллов, но возможно, что его биологическая роль еще не установлена. Хром биологически активен [3, с. 598], действие его подобно инсулину. В зависимости от степени окисления хрома его соединения в той или иной степени ядовиты; Cr(VI) токсичнее, чем Cr(III), но последний про-

является канцерогенные свойства. В связи с этим очень вредным является производство хрома, и важная задача химиков, работающих в этой области, — найти заменитель соединениям хрома; например, целесообразно было бы заменить полиядерные комплексы хрома, растворы которых используются в кожевенной промышленности (для дубления кож), на менее токсичные соединения (тоже полиядерные) других элементов: титана, алюминия и т. д. Важность применения соединений урана как рабочего вещества в ядерных реакторах не нуждается в комментариях.

Ввиду особого технического значения элементов подгруппы хрома, а также для более полного обсуждения чрезвычайно богатой химии этих элементов мы рассмотрим отдельно химию хрома, а затем в сопоставлении обсудим химию Mo, W и, наконец, урана.

Несколько слов о названиях элементов подгруппы хрома. Название «хром» происходит от латинского *«chroma»* — окраска. Действительно, среди соединений хрома есть ярко окрашенные вещества — оранжевые, зеленые, малиновые, желтые, фиолетовые и даже ярко-синие. Хром был выделен Вокеленом (Франция) в конце XVIII в. из минерала крокоита (см. табл. I.6.1).

Название молибдена производится от греческого «молибдос», что означает свинец. Объясняется такое название следующим образом. В старые времена применяли стерженьки из металлического свинца для нанесения записей на пергамент. Один из важнейших минералов молибдена, молибденит, так же, как свинец, мог использоваться для письма, так как он обладает свойством оставлять серо-черные следы на бумаге. Много позже оказалось, что свинца в молибдените нет. Это установил в 1778 г. Шееле, получивший при действии на MoS_2 концентрированной HNO_3 трехокись MoO_3 — соединение, аналогичного которому свинец не имеет (металлический Mo был впервые получен Хельмом).

Вольфрам (вернее, его трехокись WO_3) был также открыт Шееле, но уже в минерале $CaWO_4$ — «тунгстейне», который позже стали называть шеелитом. Развитие химии вольфрама во многом обязано братьям Элюар (Франция), которые получили металлический W, а также выделили вольфрамовую кислоту. Именно они предложили дать новому элементу название «вольфрам», что означает «волчья пена»: тугоплавкие соединения вольфрама образовали шлаки, сильно осложняющие получение металлической меди (шлаки «поедали» медь).

Уран был открыт Клапротом в 1789 г. Название элемента уран совпадает с названием планеты, открытой незадолго до обнаружения этого элемента.

2. ХИМИЯ ХРОМА

Рассмотрим последовательно соединения хрома, в которых он проявляет наиболее характерные для него степени окисления: 0; +2; +3; +6.

а. Металлический хром

Простое вещество хром представляет собой блестящий на изломе серебристый металл (может быть получен в крупнокристаллическом состоянии). Хром хорошо проводит электрический ток, имеет высокую температуру плавления (1890 °С) и кипения (2430 °С), большую твердость (зависит от присутствия примесей, очень чистый хром мягок) и плотность (7,2).

На воздухе хром вполне устойчив благодаря плотной пленке окислов, защищающей его от воздействия кислорода, воды и CO_2. Пассивирование хрома пленкой окисла делает его ценнейшим материалом для борьбы с коррозией (хромирование поверхности металлов, легирование сталей и т. д.).

Очень важно, что температуры плавления и кипения у хрома сильно различаются (на 540°): расплавленный хром мало испаряется, и из него можно плавлением получать тугоплавкие сплавы заданного состава. Многие металлы (например, железо) для этой цели непригодны именно потому, что при температуре плавления имеют высокое давление пара.

В электрохимическом отношении металлический хром близок к железу:

$$E^0_{Fe^{2+}/Fe^0} = -0{,}44 \text{ В}, \quad E^0_{Cr^{2+}/Cr^0} = -0{,}91 \text{ В}.$$

Величина стандартного электродного потенциала показывает, что уже при простом погружении металлического хрома в H_2O устанавливается равновесие между металлом и двухзарядными катионами Cr^{2+}, переходящими в раствор. Очевидно, что металлический хром может растворяться в неокисляющих (по аниону) минеральных кислотах, таких как галогеноводородные.

Эксперимент по растворению хрома в неокисляющих кислотах обычно проводят в сосуде, закрытом пробкой, снабженной так называемым клапаном Бунзена. Это простейшее устройство представляет собой закрытую с наружного конца резиновую трубку с прорезью, через которую выходят пары, если в сосуде развивается повышенное давление. Это устройство одновременно препятствует свободному обмену между атмосферой внутри и снаружи сосуда. Последнее необходимо, чтобы кислород воздуха не окислил $Cr^{2+}\cdot aq$ (голубой) до $Cr^{3+}\cdot aq$ (зеленый). Если поставить два параллельных опыта — один в открытом сосуде, а другой в сосуде с клапаном Бунзена, — то окажется, что реакция

$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow$$

дает во втором опыте голубое окрашивание, а в первом происходит окисление Cr^{II}, в результате появляется зеленое окрашивание, обусловленное ионами $Cr^{3+}\cdot aq$:

$$2CrCl_2 + 1/2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CrCl_3 + H_2O.$$

Чтобы исключить окисление Cr(II) кислородом воздуха, в реакционный сосуд, закрытый пробкой с клапаном Бунзена, дополнительно вводят какой-либо легкокипящий органический растворитель, например бензол. Пары C_6H_6 заполняют пространство над реакционной смесью и тем самым создают буфер, препятствующий проникновению воздуха в сосуд.

Окисляющие (по аниону) минеральные кислоты растворяют хром с переходом его в трехвалентное состояние:

$$2Cr + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

$$2 \mid Cr^0 - 3e = Cr^{3+}$$

$$3 \mid SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = SO_2 + 2H_2O$$

$$2Cr^0 + 3SO_4^{2-} + 12H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_2 + 6H_2O$$

В случае $HNO_{3,\text{конц}}$ в результате образования на поверхности металла плотной пленки окисла происходит пассивация хрома — он не переходит в раствор.

При нагревании металлический хром взаимодействует как с простыми, так и со сложными веществами. Например, при 600 °С пары воды переводят хром в трехвалентное состояние:

$$2Cr + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3H_2\uparrow.$$

При 400 °С хром окисляется кислородом, образуя зеленый окисел Cr_2O_3. В парах серы хром горит, превращаясь в Cr_2S_3. В токе газообразного HCl хром превращается в $CrCl_2$, в токе хлора — в малиново-сиреневый $CrCl_3$. Хром реагирует с азотом (или аммиаком), давая нитриды CrN или Cr_2N (в зависимости от условий). Существуют три карбида хрома, состав которых можно описать формулами: Cr_4C, Cr_7C_3, Cr_3C_2.

Как нитриды, так и карбиды хрома относят к так называемым фазам внедрения — это соединения с нетривиальными валентными соотношениями компонентов, которые можно представить как нестехиометрический продукт проникновения относительно маленьких атомов элементов-неметаллов в пустоты кристаллической структуры металлического хрома.

Водородные соединения неустойчивы: хром входит в так называемый гидридный пробел периодической системы [1, с. 45]. Причина малого сродства хрома к водороду — очень большая прочность кристаллической структуры металла. Впрочем, установлено, что электролитически очищенный хром поглощает водород в объемном отношении 10 : 1, однако вакуумирование приводит к полной потере водорода.

С металлами хром дает при сплавлении многочисленные интерметаллиды, например $FeCr_2$, $CrMn_3$. Свойствами интерметаллидов обусловлены ценные качества: тугоплавкость, твердость, химическая инертность хромовых сталей и сплавов.

Металлический хром получают электролизом растворов солей Cr(III) или методом алюмотермии:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr.$$

Технически чистый (т. е. грязный, содержащий много примесей) хром очищают перегонкой в вакууме или электролитическим путем. Исходные препараты хрома(III) получают из природного хромистого железняка по следующей схеме:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2,$$

$$2Na_2CrO_4 + 2H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2NaHSO_4 + H_2O,$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO.$$

Первая стадия технологического передела хромистого железняка, как мы видим, представляет собой окислительное плавление хромита в щелочной среде. При этом железо переходит в водонерастворимую форму (Fe_2O_3), а хромит превращается в хромат, хорошо растворимый в воде. Выщелачивание (т. е. растворение) полученного спека в кислой среде (вторая стадия схемы) приводит к превращению хромита в бихромат, железо в форме частично гидратированного окисла остается в осадке. Отметим, что целесообразность операции $Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7$ обусловлена тем, что бихроматы, как правило, кристаллизуются лучше, чем хроматы.

Иногда на этой стадии в реакционную смесь добавляют KCl с тем, чтобы получить в виде кристаллов не $Na_2Cr_2O_7$, а $K_2Cr_2O_7$, поскольку бихромат калия менее растворим и дает хорошо образованные быстро отфильтровывающиеся кристаллы. Возникает вопрос: нельзя ли уже на первой стадии вводить в систему не натрий, а калий (например, в форме поташа)? Оказывается, это экономически нецелесообразно, так как K_2CO_3 намного дороже, чем сода и KCl: такая замена сильно удорожила бы производство хрома.

Применение металлического хрома связано прежде всего с производством специальных сталей и сплавов. Поскольку металлический хром легко пассивируется, сорбируя на своей поверхности кислород (или анионы NO_3^-), его обязательно вводят в состав нержавеющих сталей, которым хром сообщает свою химическую инертность. Заметим, что пассивированный хром имеет такую же величину стандартного электродного потенциала, что и платина (1,2 В).

Для легирования сталей используют не высокочистый хром, а более дешевый феррохром (сплав Cr и Fe), который получают восстановлением хромита углем:

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO.$$

6. Кислородные соединения хрома и их производные

Соединения хрома(II) — ряд закиси. Мы уже упоминали, что раствор солей хрома(II) можно получать, обрабатывая металлический хром неокисляющей кислотой. Другой путь состоит в восстановлении до степени окисления +2 соединений с более высокой степенью окисления хрома. Например, можно перевести хром(III) в хром(II) действием на трехвалентный хром цинком в кислой среде:

$$Cr_2(SO_4)_3 + Zn = 2CrSO_4 + ZnSO_4$$

$$\begin{array}{l|l} 2 & Cr^{3+} + e = Cr^{2+} \\ & Zn^0 - 2e = Zn^{2+} \end{array}$$

$$2Cr^{3+} + Zn = 2Cr^{2+} + Zn^{2+}$$

Очевидно, что процедура восстановления должна осуществляться в условиях, исключающих окисление Cr(II) кислородом воздуха:

$$2CrCl_2 + 1/2O_2 + 2HCl = 2CrCl_3 + H_2O.$$

Однако и в отсутствие кислорода соли хрома(II) могут окисляться (под действием воды):

$$2CrCl_2 + 2H_2O = 2Cr(OH)Cl_2 + H_2\uparrow.$$

Таким образом, для стабилизации соединений хрома(II) из реакционной среды необходимо удалять не только кислород, но и воду.

Окислению ионов элементов-металлов (с. 170) способствует щелочная среда. Поэтому особенно трудно получить неокисленные производные хрома(II) в щелочных средах. Например, трудно в обычных условиях синтезировать незагрязненный гидрат закиси хрома (гидроксид хрома(II) $Cr(OH)_2$. Чистый $Cr(OH)_2$ желтого цвета; в обычных же условиях по реакции

$$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2 + 2NaCl$$

получается коричневый осадок из-за примеси хрома в более высоких степенях окисления (даже если принимаются меры предосторожности

против окисления кислородом воздуха — клапан Бунзена «бензольная подушка» и т. д.).

Если все растворы приготовить с использованием предварительно прокипяченной («обезгаженной») воды, щелочь добавлять по каплям из делительной воронки (чтобы не вносить примесь воздуха), все равно, даже по визуальной оценке, полученная гидроокись $Cr(OH)_2$ не будет достаточно чистой.

Поэтому препаративную работу с хромом(II) следует вести в специальной аппаратуре, обеспечивающей замену обычной атмосферы на инертную, или в вакуумированных установках.

В таких условиях (см. [2, с. 201]) получают, например, ацетат хрома(II) — очень интересное в теоретическом плане кристаллическое вещество красного цвета:

$$CrCl_2 + 2NaCH_3COO \xrightarrow{H_2O} Cr(CH_3COO)_2 \cdot aq + 2NaCl.$$

Осадок ацетата хрома представляет собой димеризованный гидрат $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$, где, согласно данным рентгеноструктурного анализа и магнетохимии, имеется кластерная группировка Cr—Cr. Расстояние Cr—Cr составляет 2,36 Å, т. е. существенно короче, чем такое же расстояние в металлическом хроме (2,49 Å). Объединение стехиометрических единиц $Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ в димер достигается не только за счет связи металл—металл, но и за счет бидентатных мостиковых ацетогрупп (рис. I.6.1). Своеобразие электронного строения ацетата

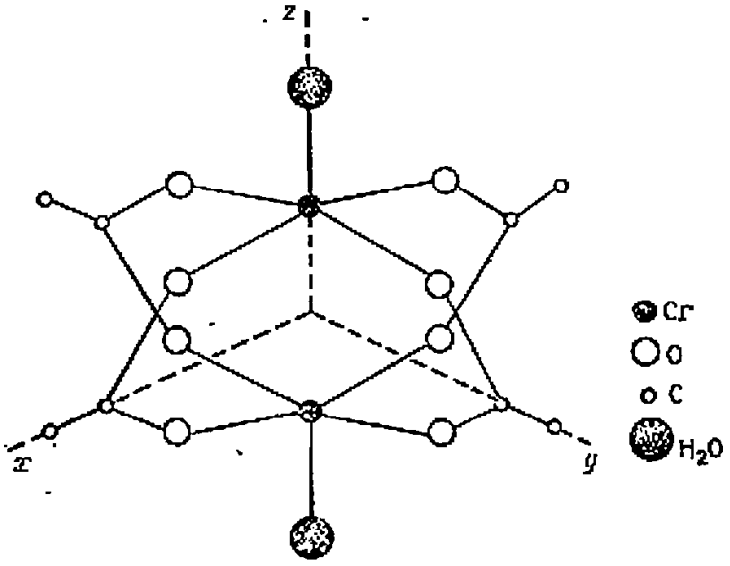


Рис. I.6.1. Схема строения гидрата ацетата двухвалентного хрома [Niekerk V.//Acta cryst. 1956. V. 351, N 5—6. P. 237]

хрома(II) обусловливает диамагнетизм этого соединения [10, с. 508] и мало характерную для соединений хрома красную окраску. Эта окраска ацетата хрома(II) быстро сменяется зеленой, если его поместить в атмосферу влажного воздуха: происходит окисление $Cr(II) \rightarrow Cr(III)$.

Хотя соединения, содержащие Cr(II), неустойчивы в окислительно-восстановительном отношении, они проявляют большую стабильность в кислотно-основных реакциях. Низкий эффективный заряд и большой радиус иона Cr^{2+} (0,82 Å) (по сравнению, например, с ионом Cr^{3+}, имеющим радиус 0,615 Å), обусловливает малую склонность хрома(II) к гидролизу, его основные свойства, катионную функцию и слабо выраженную комплексообразующую способность. Все эти свойства

сопряжены друг с другом и хорошо согласуются с представлениями о преобладающе ионном характере химической связи в соединениях хрома(II).

Поскольку соединения Cr(II) не проявляют амфотерности, гидроокись $Cr(OH)_2$ растворяется только в кислотах, но не в щелочах. Поэтому хром(II) образует (в отличие от Cr(III)) голько один ряд солей, где он выполняет роль катиона. Наиболее хорошо изучены и выделены в индивидуальном состоянии следующие соли Cr(II): сульфат $CrSO_4 \cdot 7H_2O$, хлорид $CrCl_2 \cdot 4H_2O$, оксалат $CrC_2O_4 \cdot H_2O$ (плохо растворим) и уже упомянутый ацетат $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$. Как правило, координационный полиэдр хрома(II) представляет собой слабо искаженный октаэдр. Это характерно и для твердых соединений, и для гидратированного иона хрома(II) в растворе, состав которого можно представить как $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

Из соединений других классов интерес представляет окисел CrO (закись хрома), способ получения которого в индивидуальном состоянии включает стадию окисления на воздухе металлического хрома, растворенного в ртути. Закись хрома (как и гидроокись), обладая лишь основными свойствами, амфотерности не проявляет.

Соединения хрома(III) — ряд окиси. Мы уже говорили выше, что трехвалентное состояние для хрома наиболее устойчиво, поэтому, в частности, его минералы чаще всего содержат хром в степени окисления +3.

Окислительно-восстановительная стабильность хрома(III) может быть оценена по диаграмме Латимера. Из диаграммы (с. 151) видно, что все валентные формы менее стабильны, чем Cr(III): хром и в высшей (+6) и в низшей (+2) степенях окисления стремится к трехвалентному состоянию. При этом значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, как положительных (слева от Cr(III) на диаграмме), так и отрицательных (справа от Cr(III)), велики по абсолютной величине, что указывает, с одной стороны, на устойчивость и предпочтительность состояния Cr(III) и, с другой — на неустойчивость валентных состояний Cr(VI), Cr(II) и Cr(0).

У тяжелых элементов подгруппы хрома — молибдена и вольфрама — (с. 151) такой «перепад» в величинах E^0 для разных валентных состояний существенно меньше; их химия в этом отношении является «вялой», в отличие от химии хрома, который в своих соединениях может быть и сильным окислителем, и сильным восстановителем.

Получение соединений хрома(III) из производных шестивалентного хрома или хрома в более низких степенях окисления сопряжено соответственно с процессами восстановления и окисления, зачастую некоторые из них. Реакции восстановления соединений хрома(VI):

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O,$$

$$K_2Cr_2O_7 + S = K_2SO_4 + Cr_2O_3,$$

$$4Na_2Cr_2O_7 = 4Na_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2,$$

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3/2O_2.$$

Реакции окисления хрома(0):

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3,$$

$$2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3.$$

Практически важные соединения хрома(III) — окись Cr_2O_3 и безводный трихлорид $CrCl_3$ — химически инертны. Поэтому, например,

переведение содержащегося в них Cr(III) в растворенное состояние требует специальных мер. В случае Cr_2O_3 обычно используют сплавление с пиросульфатом или нитратом ЩЭ:

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4,$$

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2.$$

Как мы видим, только первый приведенный здесь способ перевеления Cr(III) в растворимое соединение не сопряжен с изменением валентного состояния хрома(III). Во втором случае происходит окисление Cr(III)→Cr(VI). То же характерно и для способа «растворения» Cr_2O_3 кипячением водной суспензии окиси хрома с добавлением щелочного раствора брома:

$$5Cr_2O_3 + 6NaBrO_3 + 14NaOH = 10Na_2CrO_4 + 3Br_2 + 7H_2O$$

$$5 \left| Cr_2O_3 + 10OH^- - 6e = 2CrO_4^{2-} + 5H_2O \right.$$

$$3 \left| 2BrO_3^- + 6H_2O + 10e = Br_2 + 12OH^- \right.$$

$$5Cr_2O_3 + 6BrO_3^- + \cancel{50OH^-} + \cancel{18H_2O} = \underset{14OH^-}{}$$

$$= 10CrO_4^{2-} + 3Br_2 + \cancel{25H_2O} + \cancel{36OH^-} \underset{7H_2O}{}$$

Таким образом, для препаративной химии собственно хрома(III) имеет значение только первая реакция — сплавление Cr_2O_3 с пиросульфатом калия. При этом получается водный раствор сульфата хрома(III), из которого можно синтезировать другие соединения трехвалентного хрома. Например, осторожным (без избытка) добавлением к раствору $Cr_2(SO_4)_3$ щелочи или аммиака можно осадить гидроокись $Cr(OH)_3$ (серо-зеленого цвета), а затем действием соответствующих кислот получить водные растворы нужных солей хрома(III):

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O,$$

$$Cr(OH)_3 + 3HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3H_2O \text{ и т. д.}$$

Приведенные выше реакции «растворения» Cr_2O_3, сопряженные с процессом окисления и переходом хрома(III) из Cr_2O_3 в Cr(VI) в форме растворимых хроматов или бихроматов, также могут быть использованы для получения растворимых соединений хрома(III), если на продукт окисления подействовать восстановителем. Таким способом, в частности, из бихромата калия получают прекрасно кристаллизующиеся и широко используемые на практике (дубление кож) хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [2, с. 196].

Родоначальник ряда соединений хрома(III) — *окись хрома (оксид хрома(III))* Cr_2O_3 — представляет собой наиболее стабильное соединение хрома. Несмотря на химическую инертность окиси хрома, ее используют в качестве исходного (или промежуточного) вещества при синтезе других соединений хрома в различных степенях окисления. Практическая значимость Cr_2O_3 связана еще с ее применением в качестве красящего вещества при изготовлении масляных и акварельных красок.

Cr_2O_3 — тугоплавкое соединение (т. пл.=2275 °С, давл.) со структурой корунда (α-Al_2O_3): ионы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку [2, с. 23], в которой ионы хрома занимают 2/3 октаэдрических пустот. Координационное число

Cr^{3+} равно 6, при этом образование октаэдрических структурных фрагментов $[CrO_6]$ достигается путем обобщения вершин, ребер и граней соседних октаэдров. Координационное число ионов O^{2-} в такой структуре равно 4, причем координация близка к правильной тетраэдрической [4, т. II, с. 252].

Химической инертностью отличается и *безводный хлорид хрома(III)* $CrCl_3$, который можно получить прямым хлорированием металла или, например, по реакции

$$Cr_2O_3 + 3Cl_2 + 3C = 2CrCl_3 + 3CO.$$

$CrCl_3$ — красивые малиново-фиолетовые блестящие сублимирующиеся кристаллы, структура слоистая (т. пл.=1150 °С). В воде безводный $CrCl_3$ растворяется очень медленно, хотя хорошо известны гидраты хлорного хрома $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, прекрасно растворимые в воде.

Инертность $CrCl_3$ по отношению к H_2O объясняют его полимерной структурой и значительным ковалентным вкладом в связь Cr—Cl. Чтобы ускорить гидратацию и растворение безводного $CrCl_3$, рекомендуется ввести в систему восстановитель, например Cr(II) или Fe(II). Частичный переход Cr(III)→Cr(II) в какой-то мере нарушает кристаллическую структуру $CrCl_3$ и делает ее более уязвимой, а связь Cr—Cl становится более ионной, что также ускоряет обменную реакцию

$$[Cr^{III}—Cl] + H_2O \rightleftarrows [Cr^{III}—OH_2] + Cl^-.$$

Гидроокись $Cr(OH)_3$, образующаяся при добавлении щелочи к растворам солей хрома(III), в отличие от $Cr(OH)_2$, растворяется не только в кислотах, но и в щелочах, т. е. обладает амфотерными свойствами. Растворение $Cr(OH)_3$ в щелочной среде объясняется так же, как в случае $Al(OH)_3$, — образованием гидроксокомплексов. Их называют хромитами (в данном случае — хромит калия):

$$Cr(OH)_3 + x\,KOH \rightleftarrows K_x[Cr(OH)_{3+x}].$$

Осадок $Cr(OH)_3 \cdot aq$ растворяется при добавлении уже одного моля щелочи, что даст основание для заключения об образовании растворимого тетрагидроксокомплекса $[Cr(OH)_4]^-$. Однако хорошо известно, что координационное число хрома(III) в водных растворах практически всегда равно 6. Поэтому состав растворимого гидроксокомплекса правильнее изображать как аквагидроксокомплекс $[Cr(OH)_4(OH_2)_2]^-$ или, если учесть возможность разрыва при растворении не всех, а только части оловых мостиков в $Cr(OH)_3 \cdot aq$, как олигомер $[Cr(OH)_4(OH_2)_m]_n^{n-}$.

Оставшиеся в тетрагидроксохромите внутрисферные молекулы воды, а также неразорванные оловые мостики при добавлении щелочи постепенно по мере увеличения pH заменяются на «собственные» гидроксильные группы (при повышении в растворе концентрации щелочи) вплоть до образования гексагидроксокомплекса:

$$[Cr(OH)_4(OH_2)_2]^- \underset{-OH_2}{\overset{+OH^-}{\rightleftarrows}} [Cr(OH)_5(OH_2)]^{2-} \underset{-OH_2}{\overset{+OH^-}{\rightleftarrows}} [Cr(OH)_6]^{3-}.$$

Гидроксокомплексы хрома(III) окрашены в ярко-зеленый цвет. Они не отличаются высокой устойчивостью и при нагревании раствора разлагаются с выделением осадка гидроокиси $[Cr(OH)_3]_n \cdot aq$. Выпадение осадка гидроокиси при кипячении щелочных растворов Cr(III) связано со смещением влево равновесия $[Cr(OH)_3] \rightleftarrows [Cr(OH)_{3+x}]^{x-}$ вследствие быстрого понижения растворимости из-за старения гидроокиси хрома при нагревании (как результат оксоляции).

Напомним, что трактовка состава и строения хромитов, образующихся в щелочных водных растворах хрома(III), не как гидроксокомплексов, а как оксоанионов солей типа $KCrO_2$ или K_3CrO_3, принадлежащих якобы существующим кислотам $HCrO_2$ или H_3CrO_3, столь же неверна, как и для подобных соединений Al(III). Такого состава вещества можно синтезировать только в твердофазных системах. Однако и в этом случае заключение о существовании изолированного оксоаниона метахромита CrO_2^- или ортохромита CrO_3^{3-} можно сделать только после установления методом структурного анализа наличия в узлах кристаллической структуры хромита локальных оксоанионов. Если же катионы Cr^{3+} и ЩЭ$^+$ статистически распределены в пустотах плотно упакованных ионов O^{2-}, то такой хромит принадлежит к числу смешанных окислов, и его образование не доказывает амфотерных свойств Cr_2O_3 [1, с. 452—460].

Именно к числу смешанных окислов принадлежат, например, многочисленные хромсодержащие шпинели. Как правило, шпинели $M^{II}Cr_2^{III}O_4$ имеют нормальное (т. е. необращенное) строение: ионы Cr^{3+} располагаются в октаэдрических пустотах, ионы M^{2+} — в тетраэдрических. Стабилизация октаэдрического окружения Cr(III) в шпинелях связана [3, с. 171] с большой величиной ЭСКП [1, с. 325] и объясняется выгодностью d^3-электронной конфигурации в слабом октаэдрическом поле плотно упакованных ионов O^{2-} [1, с. 326].

Хром(III) относится к числу наиболее сильных (из известных) комплексообразователей. Этому способствуют малые размеры и высокий эффективный заряд иона Cr^{3+}, что обеспечивает большую электростатическую составляющую связи Cr(III)—лиганд. Играет роль также удачная электронная конфигурация (в октаэдрическом поле — $t_{2g}^3e_g^0$), обеспечивающая высокую ЭСКП и способствующая (с точки зрения МВС) образованию хромом(III) прочных внутриорбитальных комплексов с гибридизованными d^2sp^3-орбиталями [1, с. 420].

Хром способен образовывать комплексные соединения практически со всеми известными лигандами. Однако прочность и соответственно величины констант устойчивости таких комплексов изменяются в широких пределах, в зависимости от донорно-акцепторной силы лигандов, их геометрии, «мягкости» (т. е. «поляризуемости»), гибкости, дентатности [1, с. 337]. Действительно, как мы только что видели, непрочные гидроксокомплексы хрома(III) (водорастворимая форма хромитов) могут быть разрушены простым кипячением раствора вследствие уменьшения при нагревании растворимости находящейся в равновесии с хромитом гидроокиси $[Cr(OH)_3]_n \cdot aq$.

Хромовые квасцы (например, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) также представляют собой очень неустойчивые комплексы. В водном растворе квасцов координация ионом Cr^{3+} анионов сульфата не обнаруживается. В старых учебниках предполагалось, что ионы SO_4^{2-} все же координируются хромом(III), по крайней мере в концентрированных растворах и в конденсированной фазе. В связи с этим квасцы относили не к комплексам, а к «двойным солям», которые существуют как ассоциаты катиона с анионом только в твердой фазе. Позже, однако, стали рассматривать двойные соли, в том числе квасцы, как очень слабые комплексы, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах.

Этой позиции был нанесен удар, когда методом рентгеноструктурного анализа было показано, что и в твердой фазе ионы Cr^{3+} не имеют непосредственного контакта с анионами SO_4^{2-}. В узлах структуры $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и изоморфных алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \times$

$\times 12H_2O$ находятся гидратированные ионы $[K(OH_2)_6]^+$, $[(Cr, Al)(OH_2)_6]^{3+}$, а также анионы SO_4^{2-}. В то же время не исключено, что структура квасцов возникает только в процессе создания кристаллов, а в концентрированных растворах непосредственный контакт $Cr^{3+}(Al^{3+})—SO_4^{2-}$ все же имеет место. В пользу этого предположения говорит тот факт, что ион SO_4^{2-} входит в состав основных солей

$$[Э^{III}(SO_4)_x(OH)_y(OH_2)_z]^{3-2x-y},$$

образующихся при нейтрализации щелочью растворов сульфата Al(III) и Cr(III): это возможно лишь в том случае, если ион SO_4^{2-} находится в координационной сфере Э(III).

Отмеченное здесь сходство Cr(III) и Al(III), приводящее, в частности, к изоморфизму квасцов, не случайно и проявляется в одинаковом строении и свойствах многих соединений. Поэтому, зная химию Al(III), можно прогнозировать поведение трехвалентного хрома. Сходство Cr(III) и Al(III) объясняется близкими размерами ионов (0,615 и 0,57 Å соответственно) и одинаковой плотностью положительного заряда на этих ионах. Аналогия в поведении Cr(III) и Al(III) проявляется, например, в сильной гидролизуемости солей хрома(III), аналогичной таковой у алюминия(III). Так же, как мы это видели в случае $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ (с. 65) в результате сильного гидролиза $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ нельзя в водных растворах синтезировать карбонат и сульфид Cr(III). Вместо них образуется гидроокись хрома(III) как результат смещения «до конца» равновесия гидролиза

$$[Cr(OH_2)_6]^{3+} \xrightarrow{OH^-} [Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+} \xrightarrow{OH^-} [Cr(OH)_2(OH_2)_4]^{+} \xrightarrow{OH^-}$$

$$\rightarrow [Cr(OH)_3(OH_2)_3]^0,$$

который происходит под действием щелочных реагентов, таких как Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ (при попытке синтезировать карбонат Cr(III)) и сульфиды $ЩЭ^+$ или NH_4^+ (при попытке осадить из водных растворов Cr_2S_3). Последний, как и Al_2S_3, существует, хотя и сильно гидролизуется на влажном воздухе, но получить его можно только в безводной среде, в частности, по реакции

$$CrCl_3 + 1{,}5H_2S \rightarrow 1/2Cr_2S_3 + 3HCl.$$

Вероятно, гидролиз солей хрома [1, с. 444 и далее], протекает по внутрисферному механизму, т. е. является результатом поляризационного воздействия маленького по размеру, высокозаряженного катиона Cr^{3+} на молекулы H_2O, окружающие его в водном растворе. Так, найдено, что $pK_{дис}^{[Cr(OH_2)_6]^{3+}} \approx 4$, следовательно, вода, входя в координационную сферу Cr(III), становится довольно сильной кислотой (на порядок более сильной, чем уксусная). Как следствие этого водные растворы солей хрома(III), образованных сильными минеральными кислотами, являются кислыми (pH ~ 3). Добавление щелочных реагентов в такие растворы приводит к их нейтрализации. При этом исчезает причина (высокая $[H^+]$), препятствующая доведению гидролиза «до конца», и в результате образуется гидроокись $Cr(OH)_3$. Таким образом, было бы неправильно считать, что в водных растворах соединения Cr_2S_3 или $Cr_2(CO_3)_3$ сначала образуются и только потом подвергаются гидролизу. В действительности первым результатом взаимодействия кислых растворов солей хрома, например $CrCl_3$, и щелочных растворов

Na_2S или Na_2CO_3 является быстро текущая реакция нейтрализации (HCl+NaOH), доводящая до завершения гидролиз обоих реагентов:

Гидролиз $CrCl_3$:

$$CrCl_3 + 3H_2O \xrightarrow[\text{в присутствии } Na_2CO_3]{\text{До конца}} Cr(OH)_3\downarrow + 3HCl.$$

Гидролиз Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \xrightarrow[\text{в присутствии } CrCl_3]{\text{До конца}} H_2O + CO_2 + 2NaOH.$$

Суммарная реакция:

$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl.$$

Процессы гидролиза и комплексообразования в растворах по сути своей являются сопряженными, поскольку гидролитическому расщеплению H_2O под действием того или иного сильного поляризатора (в нашем случае Cr^{3+}-иона) предшествует ее координация, в нашем случае — образование гексааквакатиона $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. Фиолетовая окраска соединений, содержащих октаэдрически построенный гексааквакатион $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, характерна для кристаллических квасцов, например $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, кристаллогидрата нитрата хрома(III) $Cr(NO_3)_3 \times \times 9H_2O$, сульфата $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, одной из модификаций $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. В то же время среди гидратированных солей хрома(III), как кристаллических, так и растворенных, много соединений, окрашенных в зеленый цвет. В частности, легко могут быть получены две различные по структуре зеленые модификации гексагидрата хлорного хрома. Установлено, что фиолетовая модификация $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ содержит октаэдрический внутрисферный гексааквакатион $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, а ионы Cl^- располагаются на внешней сфере. Светло-зеленая модификация имеет состав $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, а темно-зеленые кристаллы — $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \times \times 2H_2O$, т. е. внутренняя координационная сфера хрома (III) в зеленых модификациях гексагидрата хлорного хрома построена менее симметрично, чем в фиолетовой модификации. Описанное здесь явление носит название *гидратной изомерии*: действительно, суммарный состав всех трех модификаций гексагидрата хлорного хрома одинаков, а строение различно. Естественно, что условия синтеза разных модификаций $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ неодинаковы [2, с. 203]. В литературе описан и четвертый гидратный изомер, содержащий все три иона Cl^- во внутренней координационной сфере; он имеет красную окраску и строение, отвечающее формуле $[Cr(OH)_2)_3Cl_3] \cdot 3H_2O$. Получить этот изомер удалось методом ионообменной хроматографии, но изучен он в значительно меньшей степени, чем остальные три изомера.

Явление гидратной изомерии свидетельствует о значительной кинетической инертности химических связей в координационной сфере хрома(III). Если бы эти связи были лабильными, то происходило бы «усреднение» в распределении ионов Cl^- и H_2O между внутренней и внешней координационной сферой в $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ и всегда получался бы один и тот же продукт. Если принять, что сила конкурирующих за вхождение в координационную сферу Cr^{3+} лигандов (H_2O и Cl^-) сопоставима, то наиболее вероятным было бы вхождение во внутреннюю координационную сферу равных количеств молекул H_2O и ионов Cl^-.

То обстоятельство, что возможно закрепление различных количеств

конкурирующих лигандов во внутренней сфере комплекса, свидетельствует об инертности к обмену связей $Cr^{III}—OH_2$ и $Cr^{III}—Cl^-$. Именно кинетическая инертность, характерная для соединений со значительным ковалентным вкладом в химическую связь, делает возможной гидратную и другие виды (с. 275) изомерии.

Отметим, однако, что конкретный вариант распределения конкурирующих лигандов во внутренней или внешней координационной сфере твердых комплексных соединений может быть следствием закрепления в создаваемых условиях синтеза конкретных упаковочных соотношений, зависящих, например, от системы водородных связей в кристалле. Они часто определяют растворимость и скорость кристаллизации разных, в том числе гидратных, изомеров. Поэтому для управления синтезом более важным, чем выделение твердых гидратных изомеров, является изучение процесса изомеризационного обмена лигандами в растворах.

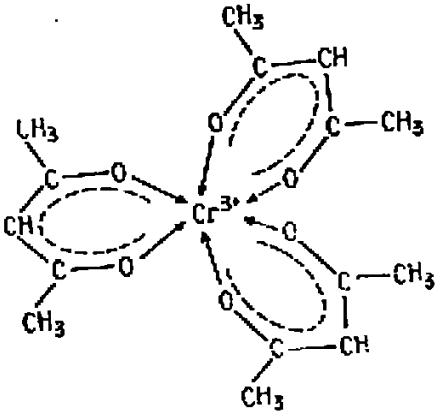
В случае хрома(III) за явлением изомеризации в растворе легко проследить, в отличие, например, от систем с алюминием(III), поскольку соединения хрома(III) всегда окрашены, а цвет гидратных изомеров неодинаков. Так, если растворить в воде фиолетовый изомер гексагидрата хлорного хрома, то в первый момент раствор будет иметь фиолетовую окраску. Однако со временем, и быстрее, если раствор нагревать, он становится зелено-фиолетовым, поскольку в нем устанавливается равновесие между фиолетовой и зеленой формами. Такое же, по-видимому, равновесное состояние, определяемое соотношением констант устойчивости комплексов $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$, $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^+$ и $[Cr(OH_2)_3Cl_3]^0$, имеет раствор, полученный растворением зеленых гидратных изомеров хлорного хрома, — он тоже со временем приобретает зелено-фиолетовую окраску, т. е. в нем появляется $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$.

Строго говоря, если рассматривать гидратные изомеры хлорного хрома как комплексные соединения, эти (взятые в скобки) формы не являются изомерами: состав их внутренней координационной сферы различен. Однако если обсуждать суммарный состав кристаллогидратов хлорного хрома, учитывать и внутреннюю и внешнюю сферу, то их отнесение к изомерам правомерно.

Мы уже упоминали, что хром(III) образует комплексные соединения практически со всеми известными лигандами. Ряд комплексов мы уже рассмотрели. Для неорганической химии важно отметить еще аммиакаты хрома (раствор малинового цвета), которые образуются в качестве побочного продукта при осаждении аммиаком гидроокиси хрома(III) из водного раствора его солей. Образование аммиакатов $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ или разнолигандных гидроксоаммиачных комплексов переменного состава (в зависимости от мольных соотношений реагентов), таких как $[Cr(OH)_{6-x}(NH_3)_x]^{3-6+x}$, является причиной неполного осаждения гидроокиси $Cr(OH)_3 \cdot aq$ аммиаком. В то же время при использовании для этой цели щелочи неполное осаждение гидроокиси происходит из-за образования хромитов, т. е. растворимых гидроксокомплексов.

Среди комплексных соединений хрома(III) практический интерес представляет легко сублимирующийся (при нагревании до ~200°C) трис-ацетилацетонат, содержащий три шестичленных хелатных цикла и образующий вокруг иона Cr^{3+} координационный полиэдр, представляющий собой малоискаженный кислородный октаэдр. Ниже представлена схема (плоская) структуры молекулы трис-ацетилацетоната хрома.

Хотя хром(III), как уже было сказано, в своих химических связях обычно реализует существенный ковалентный вклад (наряду с ионной составляющей), все же летучесть его β-дикетонатов, в частности трис-



ацетилацетоната, определяется не ковалентным характером связи хрома(III) с лигандом, а слабым межмолекулярным взаимодействием в этом соединении. Действительно, прочность контакта между молекулами хелата в этом соединении сходна с таковой в углеводородах, поскольку ионная составляющая молекулы сосредоточена в ее центре, а наружная часть молекулы является углеводородной, что и обусловливает слабость межмолекулярных контактов. Летучесть ацетилацетоната и других β-дикетонатов хрома(III) позволяет использовать эти соединения для газовой хроматографии, фракционной сублимации и газофазного нанесения оксидных и металлических хромовых покрытий (с. 533).

Соединения хрома(VI) — ряд хромовой кислоты. Родоначальник класса соединений шестивалентного хрома (имеется в виду степень окисления +6) — *хромовый ангидрид* CrO_3 — образуется, если в концентрированный раствор бихромата калия добавить $H_2SO_{4,\text{конц.}}$ Вскоре на поверхность раствора всплывают оранжево-красные кристаллы CrO_3:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2CrO_3 + 2KHSO_4 + H_2O.$$

В химических лабораториях для технических целей (мытье посуды) сходным образом приготовляют так называемую хромовую смесь («хромпик»). Это смесь двух объемов насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и одного объема $H_2SO_{4,\text{конц.}}$ Такая смесь благодаря присутствию в ней сильно окисляющего CrO_3 обладает способностью быстро «сжигать» органические (например, жировые) загрязнения на поверхности стекла. Поэтому химическая посуда после непродолжительной обработки хромпиком становится идеально чистой — капли воды свободно стекают со стеклянных стенок колб и стаканов. Благодаря обработке хромпиком отпадает необходимость высушивания посуды, аналитические определения протекают без погрешностей, так как капли анализируемого раствора или реагента не теряются, оставаясь на стенках сосуда.

Большую окислительную активность CrO_3 можно продемонстрировать следующим образом. Положим на дно фарфоровой чашки немного кристаллического CrO_3 и из пипетки внесем в чашку несколько капель этанола. Попадая на CrO_3, спирт вспыхивает (еще один способ «добывания огня»). Интересно, что бихромат калия, также содержа-

щий Cr(VI), на C_2H_5OH так не действует. Это подтверждает известную закономерность, согласно которой кислоты и особенно отвечающие им кислотные ангидриды обладают большей окислительной способностью, чем соответствующие соли [1, с. 243].

Однако и соли хромовой кислоты проявляют свойства окислителя Например, общеизвестен эффектный опыт, иллюстрирующий способность к внутримолекулярному окислению-восстановлению бихромата аммония («вулкан»):

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t,°C} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O.$$

Эта реакция требует теплового инициирования. После поджигания исходного вещества (тем или иным способом, например горящей лентой магния) реакция восстановления бихромат-иона аммиаком переходит в режим СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Мы видим, как из жерла «вулкана» вылетает раскаленная окись хрома Cr_2O_3 и, оседая вокруг жерла, формирует «вулканический кратер». Таким образом, окислительные свойства соли хромовой кислоты (в данном случае $(NH_4)_2Cr_2O_7$) хотя и проявляются, но при нагревании, в отличие от примера с CrO_3, где окисление происходило при обычной температуре.

Хорошо известна окислительно-восстановительная реакция солей хромовой кислоты (например, $K_2Cr_2O_7$) с соляной кислотой (как восстановителем):

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3Cl_2 + 2CrCl_3 + 7H_2O + 2KCl$$

$$\begin{array}{l|l} & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ 3 & 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2 \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O$$

Эту реакцию можно использовать для получения молекулярного хлора, однако при стандартных условиях величины окислительно-восстановительных потенциалов конкурирующих реакций различаются мало:

$$Cl^- \rightarrow 1/2Cl_2 \ (E^0 = -1{,}36 \text{ В}); \quad 1/2Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+} \ (E^0 = 1{,}33 \text{ В}).$$

Поэтому, с одной стороны, реакционную смесь составляют из концентрированных растворов (чтобы отклониться от стандартных условий) и, с другой стороны, смесь нагревают, тогда начинает «идти хлор».

Интересно, что растворы $K_2Cr_2O_7$ и хлоридов ЩЭ, например NaCl (вместо HCl), не взаимодействуют друг с другом (с выделением Cl_2): выделение Cl_2 происходит, только если реагенты взаимодействуют в кислой среде. Это объясняется большей реакционной способностью хромовой кислоты (существующей в кислых растворах, хотя и не выделенной в индивидуальном состоянии) по сравнению с ее солями.

Если на соли хромовой кислоты действовать более сильными восстановителями, чем Cl^-, например H_2S, M_2^IS или SO_2, Na_2SO_3, то реакция превращения Cr(VI) → Cr(III) идет и в кислой и в щелочной средах. Однако и в этих случаях восстановление Cr(VI) более эффективно протекает в кислой среде.

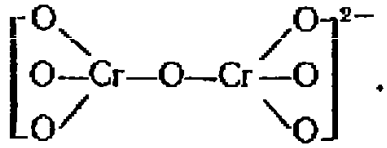
Причины большей реакционной способности кислот, нежели произведенных от них солей, хорошо (хотя лишь на качественном уровне) объясняются с позиций теории поляризации: несомненно, что протонизация (пусть кратковременная) аниона той или иной кислоты приводит к искажению симметричной структуры оксоаниона. Например,

тетраэдрически построенные хромат-ионы в кислой среде димеризуются, причем их димеризации (как всегда в таких случаях [1, с. 187]) предшествует стадия протонирования:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HCrO_4^-,$$

$$2HCrO_4^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Образовавшийся при этом бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ имеет структуру менее совершенную, чем хромат-ион, поскольку не все связи Cr—O в $Cr_2O_7^{2-}$ равноценны:



По-видимому, связь хрома с мостиковым атомом кислорода является менее прочной (более длинной), чем связь с концевыми атомами кислорода. Такая неравноценность связей делает бихромат-ион более уязвимым по отношению к восстановителям, чем хромат-ион. В этом структурная «подоплека» большей окислительной активности соединений хрома(VI) в кислых средах.

Еще выше степень полимеризации в хромовом ангидриде CrO_3, который построен как бесконечная линейная цепь тетраэдров $[CrO_4]$ [3, с. 475]. Соответственно в CrO_3 каждый атом хрома(VI) связан с двумя концевыми и двумя мостиковыми атомами кислорода. Таким образом, число «ослабленных» связей Cr—O здесь еще больше, чем в $Cr_2O_7^{2-}$. Поэтому неудивительно, что CrO_3 более реакционноспособен, чем бихромат и особенно чем хромат-ион.

Кроме окислительно-восстановительных реакций для характеристики химии соединений хрома(VI) важно рассмотреть и кислотно-основные равновесия, в которых участвуют анионы хромовой кислоты, в частности реакцию превращения хромата в бихромат. Эта реакция обратима: равновесие смещено в кислой среде в сторону $Cr_2O_7^{2-}$, в щелочной — в сторону CrO_4^{2-}. Добавим к оранжево-красному раствору $K_2Cr_2O_7$ щелочь. Раствор желтеет вследствие перехода бихромата в хромат:

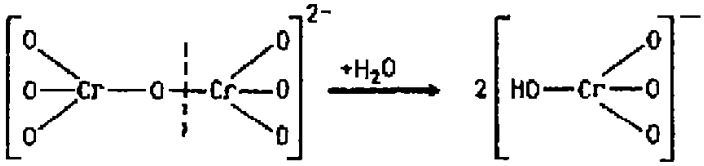
$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightleftarrows 2K_2CrO_4 + H_2O.$$

Подкислим раствор хромата:

$$2K_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows K_2Cr_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O.$$

Окраска изменилась от желтой к красно-оранжевой из-за превращения хромата в бихромат. Как упомянуто выше, переход $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ проходит через стадию протонизации и дегидратации хромат-ионов.

Обратный процесс превращения бихромата в хромат протекает в щелочной среде. По-видимому, механизм деполимеризации бихромат-иона в щелочной среде можно представить так же, как механизм деполимеризации гидроокисей металлов, т. е. через стадию их превращения в гидроксокомплексы [1, с. 454]:



На приведенной схеме показано, как под влиянием щелочной среды, смещающей кислотно-основное равновесие, происходит разрыв (пунктир) мостиковой кислородной связи в бихромат-ионе, сопровождающийся образованием двух хромат-ионов. На первой стадии деполимеризации хромат-ионы протонируются, но затем теряют протоны вследствие сдвига равновесия диссоциации $HCrO_4^-$ и нейтрализации H^+ в щелочной среде. Поскольку хромовая кислота является кислотой средней силы ($K'_{дис} \sim 10^{-2}$, $K''_{дис} \sim 10^{-7}$), представленная схема кажется достаточно обоснованной.

Происходящие в растворах солей хрома(VI) процессы полимеризации и деполимеризации оксоанионов, управляемые ионами H^+ и OH^-, имеют много общего с процессами образования в водных растворах изополиванадатов (с. 129), изополимолибдатов и изополивольфраматов (с. 180). Однако система с солями хрома(VI) проще, поскольку степень полимеризации здесь ниже, чем в системах с V(V), Mo(VI) и W(VI). Для Cr(VI) степень полимеризации ионов $Cr_nO_x^{2x-6n}$ всегда меньше четырех ($n<4$). Низкую степень полимеризации по сравнению с производными V, Mo, W, объясняют тем [4, т. II, с. 214—217], что полимерные хроматы, например тетрахромат $[Cr_4O_{13}]^{2-}$, построены из хром-кислородных тетраэдров из-за малого размера Cr(VI), тогда как изополисоединения V(V), Mo(VI) и W(VI) содержат в качестве структурных единиц металл-кислородные октаэдры. Таким образом, основной причиной относительной бедности химии изополисоединений хрома(VI) является в конечном счете меньший размер атома хрома, нежели атомов молибдена и вольфрама в том же валентном состоянии (и их диагонального аналога ванадия). Не менее важным фактором, кроме того, является существенно бо́льшая сила хромовых кислот по сравнению с молибденовой и вольфрамовой кислотами (с. 179). Впрочем, это различие имеет своей причиной также неодинаковые размеры центральных атомов в оксоанионах хрома(VI) и молибдена-вольфрама(VI).

Все сказанное свидетельствует о том, что соединения шестивалентного хрома резко отличаются от рассмотренных уже соединений хрома(II) и хрома(III). Действительно, как правило, атомы хрома в степени окисления +6 входят в состав анионов (хромат CrO_4^{2-}, бихромат $Cr_2O_7^{2-}$), а оксид CrO_3 проявляет свойства кислотного ангидрида. Таким образом, если в двух- и трехвалентном состоянии хром имеет свойства, типичные для соединений элементов-металлов (катионная функция в солях, основные свойства окислов), то в шестивалентном состоянии хром ведет себя подобно элементу-неметаллу.

На практике соединения хрома в степени окисления +6 получают, окисляя вещества, содержащие хром в более низких степенях окисления. Очень важно отметить, что окисление (как в расплаве или в спёке, так и в растворе) ведут обязательно в щелочной среде, которая, как было показано выше, стабилизирует соединения в высшей степени окисления. Пример такого промышленно важного процесса окисления при спекании хромистого железняка с содой в присутствии кислорода-окислителя уже приведен (с. 151). Другой пример — окисление щелочного раствора хромита бромом (с. 158). В этих и других случаях продуктом окисления является твердый или растворенный хромат Na_2CrO_4, который тем или иным способом выделяют из смеси исходных реагентов и продуктов реакции.

Для ответа на вопрос, почему хром(VI) проявляет в своих соединениях свойства неметалла, рассмотрим изменение кислотно-основных

свойств окислов хрома и их производных в ряду Cr(II)→Cr(III)→→Cr(VI). В этом ряду с увеличением степени окисления нарастают кислотные и ослабевают основные свойства окислов; соответственно катионная функция хрома в его солях сменяется анионной. Покажем, что основной причиной таких изменений является переход от преимущественно ионной связи Cr—O в низших окислах $Cr^{II}O$, $Cr_2^{III}O_3$ и других катионсодержащих производных Cr(II) и Cr(III) к преимущественно ковалентной связи Cr—O в хромовом ангидриде $Cr^{VI}O_3$ и соответствующих оксоанионах.

Разница в типе химической связи Cr—O в окислах хрома может быть зафиксирована, если рассмотреть значения температур плавления этих соединений (ионные соединения — тугоплавкие, ковалентные, молекулярные — легкоплавкие):

Окисел	$Cr^{II}O$	$Cr_2^{III}O_3$	$Cr^{VI}O_3$
Цвет	черный	темно-зеленый	темно-красный
Т. пл., °С	>700 разлагается на $Cr + Cr_2O_3$	2275 (давл.)	+197

Как мы видим, низший окисел ($Cr^{II}O$) разлагается при $t>700$ °С, не достигая состояния плавления. Вследствие неустойчивого валентного состояния хрома в этом соединении происходит диспропорционирование: Cr(II)→Cr(0)+Cr(III). Однако уже сам по себе факт сохранения твердого состояния CrO до 700 °С свидетельствует о преобладании ионной составляющей связи Cr^{II}—O в этом окисле. Если бы разложения — диспропорционирования — не происходило, по-видимому, удалось бы нагреть закись хрома без ее расплавления до существенно более высокой температуры. О ионном типе связи Cr^{III}—O также говорит высокая т. пл. соответствующего окисла Cr_2O_3. Напротив, CrO_3 имеет низкое значение т. пл., характерное для молекулярных кристаллов (несмотря на наличие мостиков Cr—O—Cr). Молекулярная структура означает, что внутримолекулярная связь носит преимущественно ковалентный характер и значительно прочнее, чем межмолекулярная. Это подтверждает сравнение длин связи Cr^{VI}—O концевой (1,60 Å) и мостиковой (1,75 Å) [1, с. 276, 285].

Аналогичные заключения об изменении типа химической связи от ионной для Cr(II) и Cr(III) к ковалентной для Cr(VI) можно сделать, рассмотрев свойства солей хрома в соответствующей степени окисления. Так, очевидно, что связь Cr—O в аквакатионах $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ и $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ преимущественно ионная. В противном случае положительный заряд этих катионов существенно отличался от 2+ и 3+ соответственно, что сказалось бы на составе и свойствах образуемых этими катионами солей, гидроокисей, комплексных соединений.

Напротив, как установлено путем измерения распределения электронной плотности, положительный заряд на атоме хрома в CrO_4^{2-} или $Cr_2O_7^{2-}$ мало отличается от 1+. Это указывает на отсутствие в кислородных соединениях хрома(VI) катионов Cr^{6+} (и, следовательно, анионов O^{2-}). Вместе с тем часто при обсуждении строения таких соединений используются представления давно устаревшего вульгарного и сейчас отброшенного [1, с. 288] варианта поляризационной теории, согласно которому предполагается, что в процессе окисления высокозаряженные катионы (в нашем случае Cr^{6+}) все же образуются. Однако затем, будучи очень сильными поляризаторами, ионы Cr^{6+} стя-

гивают на себя электронную плотность с атомов или ионов — партнеров по химической связи (в нашем случае — с иона O^{2-}), образуя при этом ковалентное соединение, например анион хромата.

Очевидно, что неправильно было бы трактовать механизм окисления Cr(0) или Cr(II), Cr(III) до Cr(VI) как процесс, включающий стадию отрыва от атома хрома 3, 4, 5 и 6-го электронов. В действительности химическими и электрохимическими средствами нельзя лишить атом хрома шести (и даже пяти, четырех) электронов, поскольку потенциал ионизации $ПИ_6$ приближается к 100 эВ, а такая большая затрата энергии не может быть компенсирована за счет энергии химического взаимодействия. Здесь нужны энергии другого, «физического» масштаба.

Отрыв большого числа электронов от нейтральных атомов, в частности 6 e от Cr^0 (или 3 e от Cr^{3+}), возможен только в поле высокого напряжения, например в разрядной трубке. Следует заметить, что если удастся получить ион Cr^{6+}, в момент снятия напряжения он сразу же восстановит свою электронную оболочку при контакте с любым химическим веществом. Истинный механизм возникновения соединений хрома(VI), таких как CrO_3, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, состоит вовсе не в переведении Cr^0, Cr^{2+} или Cr^{3+} в ион Cr^{6+} с сохранением ионной связи Cr—O. В действительности для синтеза соединений хрома(VI) необходимо создать условия для возникновения ковалентной связи хром—кислород, которые не сводятся только к созданию окислительной среды. Хотя исследования тонкого механизма превращения Cr(0) → Cr(II) → Cr(III) → → Cr(VI) не проводились, все же можно сделать по этому поводу в той или иной степени обоснованные предположения.

Представим себе реакционную смесь, в которой происходит окисление водного раствора соли Cr(III) бромом [1, с. 67]. Так как процесс идет в щелочной среде, реальными формами исходных веществ являются хромит-ион $[Cr(OH)_6]^{3-}$ и бромат-ион BrO_3^-:

$$2\left|\begin{array}{l}[Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^- - 3e \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O\\ BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightarrow Br^- + 6OH^-\end{array}\right.$$

$$2[Cr(OH)_6]^{3-} + BrO_3^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + Br^- + 5H_2O + 2OH^-$$

Мы видим, что в результате взаимодействия хромит- и бромат-ионов в системе происходит перераспределение не только электронов, но и атомов кислорода. Место гидроксильных ионов в координационной сфере атома хрома из хромит-иона в результирующем хромат-ионе занимают атомы кислорода, а бромат-ион их теряет, превращаясь в бромид-ион.

Поскольку величина степени окисления рассчитывается формально, то для атомов элементов, образующих оксоанионы типа CrO_4^{2-} и BrO_3^-, она определяется суммарным зарядом аниона и числом атомов кислорода в координационной сфере центрального атома. Поэтому именно перенос атомов кислорода в таких реакциях определяет степень окисления [1, с. 307 и далее]. Например, происходящая в нашем случае потеря ионом BrO_3^- атомов кислорода при сохранении заряда аниона, равного 1—, понижает степень окисления брома от +5 до —1.

Каков механизм миграции атомов кислорода в таких системах? Можно предположить, что скорость миграции во многом определяется концентрацией ионов H^+. Действительно, мы много раз уже убеждались в том, что именно от pH среды зависит величина окислительно-восстановительного потенциала [1, с. 474], причем в кислой среде ок-

соанионы, как правило, являются более сильными окислителями, чем в щелочной среде [1, с. 69].

В рассмотренной реакции превращение хромит-иона $[Cr(OH)_6]^{3-}$ в хромат-ион CrO_4^{2-} можно представить как результат депротонизации ионов OH^-, входящих в координационную сферу хрома, под воздействием щелочной среды (при одновременном уменьшении КЧ хрома от 6 до 4): $[Cr(OH)_6]^{3-} \xrightarrow[-3e]{OH^-} CrO_4^{2-}$.

Такое уменьшение КЧ атома хрома может быть следствием сокращения расстояния Cr—O в хромат-ионе по сравнению с хромит-ионом (или акваионом $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$) вследствие возникновения ковалентной связи хром—кислород в CrO_4^{2-}. (Межъядерное расстояние в ковалентных соединениях, как правило, существенно меньше, чем сумма ионных радиусов атомов-партнеров по связи.)

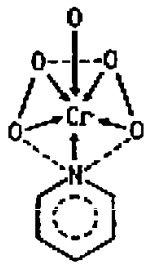
Таким образом, поскольку *щелочная среда* способствует депротонизации OH_2 и OH^-, входящих в координационную сферу Cr(II, III), атомы (или ионы) кислорода, освободившиеся от протонов, получают возможность завязать с атомами хрома существенно более прочную ковалентную связь, чем в условиях протонирования. Очевидно также, что создаваемый в реакционной смеси дефицит электронов (введение окислителя, электрохимическое анодное окисление) способствует превращению $O^{2-} \rightarrow O^0$, что также заставляет атомы кислорода искать новые источники электронов для достройки своей электронной оболочки до устойчивой конфигурации. Это тоже приводит к образованию ковалентной связи Cr—O. Кроме того, геометрия существующих в щелочной среде хромат-ионов является симметричной тетраэдрической. Это повышает устойчивость шестивалентного состояния, поскольку, в отличие от присутствующих в кислых средах изополихроматов и хромового ангидрида CrO_3, хромат-ионы не содержат ослабленных (мостиковых) связей Cr—O—Cr (с. 166).

Кислая среда в системах с хромом(VI), напротив, благоприятствует протеканию восстановительных реакций. Играет роль не только появление полихроматов, содержащих ослабленные (мостиковые) связи Cr—O—Cr, но и протонизация концевых атомов кислорода, приводящая к перераспределению электронной плотности (контраполяризация [1, с. 294]), что еще более ослабляет ковалентную связь Cr—O. Естественно, что восстановительная среда — избыток в системе электронов — облегчает разрыв ковалентных связей Cr—O, поскольку происходит насыщение электронной оболочки кислорода электронами «извне» (т. е. электронами, пришедшими с катода или принадлежащими восстановителю). В результате нейтральный атом кислорода из хромат-ионов превращается в O^{2-} и, взаимодействуя с протонами, образует воду. При этом атом хрома высвобождается из системы ковалентных связей и переходит в состояние акваионов $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ или $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$.

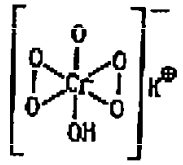
В таких катионных формах положительный заряд на атоме хрома существенно выше, чем на атоме хрома в анионах CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ или в ангидриде CrO_3. Причина того, что в кислой восстановительной среде катионы Cr^{2+} и Cr^{3+} не превращают окружающую их воду в ионы O^{2-} с дальнейшим образованием преимущественно ковалентных связей Cr—O, уже обсуждалась (с. 168). Это не только подавление диссоциации молекул воды (кислая среда), мешающая «ковалентной конкуренции» хрома за кислород окружающей его воды, но и избыток в системе электронов (восстановительная среда), что способствует насыщению кислорода «собственными» электронами и делает нецелесо-

образной достройку электронной оболочки кислорода за счет обобществления электронов хрома и кислорода (ковалентная связь).

Перекисные соединения хрома(VI) используют в качественном анализе, поскольку среди них есть ярко окрашенные. Особый интерес представляет васильково-синее производное хромовой кислоты, образующееся в растворе при действии перекиси водорода на разбавленный подкисленный раствор $K_2Cr_2O_7$. Если к такому раствору добавить диэтилового эфира и хорошенько перемешать полученную смесь, эфирный слой окрашивается в ярко-синий цвет. Полагают, что при этом образуются соли надхромовой кислоты, например $KHCrO_6$, которые рассматриваются как продукт замещения ионов кислорода O^{2-} в окружении хрома(VI) на перекисные группировки O_2^{2-}. В результате тетрагональная координация Cr(VI) сменяется пентагонально-пирамидальной [4, т. II, с. 203]. Примером может быть молекула $(C_6H_5N)CrO_5$, которая, согласно данным структурного анализа, построена как пентагональная пирамида:



По-видимому, синяя и фиолетовая (взрывчатая) модификации пероксохроматов $KHCrO_6$ имеют строение, отвечающее формуле $K[Cr^{VI}O(O_2)_2OH]$, где КЧ атома хрома также равно 6:



Известны, кроме того, красные пероксохроматы, например K_3CrO_8 [4, т. II, с. 203], содержащие группировку $[Cr^{V}(O_2)_4]^{3-}$. Поскольку они изоструктурны аналогичным соединениям Nb(V) и Ta(V), можно предположить, что степень окисления хрома в таких перекисных соединениях равна +5.

в. Галогениды хрома

Хром образует галогениды, в которых проявляет различную степень окисления (табл. I.6.2).

Как видно из приведенных здесь данных, *ди-* и *тригалогениды хрома* чаще всего представляют собой окрашенные вещества с высокой температурой плавления. Галогениды трехвалентного хрома, в отличие от производных двухвалентного хрома, способны возгоняться. Это указывает на меньшую прочность межмолекулярных контактов в тригалогенидах по сравнению с дигалогенидами и, очевидно, на возрастание ковалентного вклада в химическую связь хром—галоген при переходе от Cr(II) к Cr(III).

Из галогенидов, содержащих больше чем 3 моль атомов галогена на 1 моль хрома, известен только *пентафторид* CrF_5. Можно предположить, что другие галогены имеют слишком большой объем атомов

Таблица I.6.2

Состав и температура плавления (°С) галогенидов хрома

Степень окисления хрома	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+2	CrF_2 серый 1100	$CrCl_2$ бесцветный 824	$CrBr_2$ бесцветный 842	CrI_2 красный 795
+3	CrF_3 зеленый 1200 (возг.)	$CrCl_3$ фиолетовый 1115	$CrBr_3$ темно-зеленый	CrI_3 черный
+5	CrF_5 малиновый 30	—	—	—
+6	CrO_2F_2 красно-фиолетовый 30 $CrOF_4$ красный 55	CrO_2Cl_2 красный т. пл. —97 т. кип. 117	—	—

для того, чтобы реализовать состав CrF_5 или CrF_6. Обращает на себя внимание низкая температура плавления CrF_5 и оксигалогенидов. Очевидно, что CrF_5 имеет молекулярную структуру со слабыми межмолекулярными контактами. То же относится к *оксигалогенидам хрома(VI)*. Это легкоплавкие кристаллические вещества (оксифториды) или жидкость (оксихлорид). Оксихлорид CrO_2Cl_2, известный под названием хлористый хромил, может быть легко синтезирован [2, с. 204] путем взаимодействия хлороводорода с бихроматом калия или хромовым ангидридом, например:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl = 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O + 2KCl.$$

Образующуюся при этом красно-коричневую жидкость — хлористый хромил — затем отгоняют для отделения от примеси исходных реагентов.

Как и следовало ожидать, хлористый хромил представляет собой *галогенангидрид*: действительно, взаимодействуя с H_2O, он гидролизуется, образуя не основание и кислоту, как при гидролизе соли, а две кислоты — хромовую и соляную:

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl.$$

Таким образом, хлористый хромил ведет себя сходно с галогенидами элементов-неметаллов (например, как PCl_5 или $POCl_3$) [1, с. 138]. Это неудивительно, поскольку и в других соединениях, где хром проявляет степень окисления +6, он имеет свойства, характерные для элементов-неметаллов (анионная функция и др.).

Возникает вопрос: почему хром(VI) образует только оксигалогениды, но не соединения, где в окружении хрома(VI) находятся только атомы галогенов, например $CrCl_6$? Можно было бы предположить, что влияют не только стерические препятствия, но и что хром(VI) и гало-

генид-ионы несовместимы, поэтому, вступая в контакт, претерпевают окислительно-восстановительное взаимодействие:

$$CrCl_6 \rightarrow CrCl_3 + 3/2Cl_2.$$

Однако существование (см. табл. I.6.2) оксихлорида и оксифторидов хрома(VI) доказывает возможность вхождения галогенид-ионов в координационную сферу хрома(VI). Очевидно, что стабилизация хрома(VI) в присутствии ионов F^- и Cl^- в CrO_2Cl_2 или $CrO_2F_2(CrOF_4)$ объясняется ковалентным характером взаимодействия Cr^{VI}—Г. По-видимому, в результате переноса электронной плотности с ионов $Г^-$ на атом хрома(VI) резко уменьшается положительный заряд на атоме хрома, в отличие от того заряда, который сохранялся бы в ионном соединении, например в гипотетическом гексахлориде хрома $[(Cr^{6+})(Cl^-)_6]$. Примеры такой стабилизации за счет переноса заряда с лиганда на центральный атом рассмотрена на с. 544 (гексахлороцераты).

Хотя существование в одном соединении хрома(VI) и галогенид-ионов вполне возможно (CrO_2Cl_2), рассмотренная выше реакция получения хлора взаимодействием $K_2Cr_2O_7$ с соляной кислотой (с. 165) говорит, казалось бы, об обратном. Чтобы объяснить это противоречие, нужно учитывать разные механизмы внутримолекулярного (в CrO_2Cl_2) и внешнемолекулярного ($Cr_2O_7^{2-} + HCl$) взаимодействия в этих системах. По-видимому, при внутримолекулярном взаимодействии происходит ковалентный контакт Cr(VI) с ионом Cl^-, стабилизирующий эту систему (с. 544).

Проведенный анализ позволяет сделать заключение, что главной причиной невозможности синтеза CrF_6, $CrCl_6$ и других гексагалогенидов хрома(VI) являются не окислительно-восстановительные процессы, а стерические затруднения, возникающие при размещении шести атомов галогенов вокруг относительно маленького атома хрома. Действительно, состав высших галогенидов тяжелых аналогов хрома — молибдена и вольфрама — отвечает формулам (например, в случае хлоридов) $MoCl_5$ и WCl_6, что указывает на преодоление стерических затруднений по мере роста размера атомов элементов в подгруппе хрома, правда, одновременно в ряду Cr—Mo—W повышается стабильность состояния элемента в ст. ок. +6.

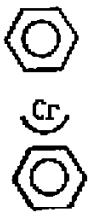
г. Хром в неустойчивых степенях окисления

Из предыдущего следует, что валентные возможности хрома многообразны: электронная оболочка и размеры атома допускают различные варианты распределения электронной плотности в его соединениях. С этой точки зрения интерес представляют соединения, содержащие хром в аномальных (т. е. в малоустойчивых), в частности в низких, степенях окисления.

Хром формально в нулевой степени окисления содержит *карбонил* $Cr(CO)_6$. Важно отметить, однако, что метод рентгеноэлектронной спектроскопии регистрирует на атоме хрома в этом соединении значительный положительный заряд (несмотря на формально нулевую степень окисления). Этот положительный заряд даже выше [1, с. 164], чем на атоме хрома в Cr_2O_3, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ и в трис-ацетилацетонате хрома(III). Таким образом, химическая связь в $Cr(CO)_6$ реализуется как одновременно ионное и ковалентное взаимодействие Cr—CO, причем преобладает перенос электронной плотности с хрома на окись углерода (π-дативное взаимодействие [1, с. 160]).

Другое, не менее интересное соединение хрома — *дибензолхром состава* $Cr(C_6H_6)_2$. Здесь также формальная оценка дает для хрома степень окисления, равную нулю. Дибензолхром относится к числу металлоорганических соединений (имеется связь металл—углерод, с. 600). Впервые это соединение было получено Хайном полвека назад по реакции $CrCl_3$ с реактивом Гриньяра (C_6H_5MgBr). После кислотного гидролиза продукта образовался желтого цвета бензольный раствор, из которого были выделены темно-коричневые кристаллы $Cr(C_6H_6)_2$. Другой способ синтеза дибензолхрома — взаимодействие безводного $CrCl_3$ с бензолом в присутствии алюминиевой «пудры», которая играет роль восстановителя хрома(III) и акцептора атомов хлора из $CrCl_3$. В эту же систему вводят безводный $AlCl_3$, играющий роль катализатора.

Дибензолхром имеет строение сандвича:



Все расстояния Cr—C в дибензолхроме одинаковы, каждый атом углерода бензола имеет p_z-орбиталь, перпендикулярную плоскости бензольного кольца. Из этих орбиталей каждого бензольного кольца образуются 3 связывающих и 3 разрыхляющих МО, имеющих π-симметрию. Связь металл—лиганд осуществляется за счет перекрывания заполненных электронами МО бензола с пустыми АО хрома, и одновременно заполненные электронами АО хрома взаимодействуют с пустыми орбиталями бензола. Таким образом, принцип возникновения химической связи здесь тот же, что и в ферроцене (с. 599). Однако, несмотря на изоэлектронность бензола и циклопентадиенильного радикала $C_5H_5^{\cdot}$, все же химическая связь в ферроцене $Fe(C_5H_5)_2$ прочнее, чем в дибензолхроме $Cr(C_6H_6)_2$.

Карбонил хрома и дибензолхром представляют не только теоретический, но и практический интерес. Это связано с тем, что такие соединения обладают органоподобными свойствами: несмотря на наличие в них атома элемента-металла, они хорошо растворяются в некоторых органических растворителях и, имея молекулярную структуру, обладают (при невысоких температурах) значительным давлением пара. Последнее делает их пригодными для использования в методе MO CVD (химическое разложение паров металлоорганических соединений) с целью получения металлических покрытий. Газофазное покрытие металлических изделий тонкими пленками хрома принципиально улучшает их качество. Особенно важен метод MO CVD для металлизации изделий со сложной поверхностью, а также для хромирования внутренней поверхности изделий, например труб различного диаметра.

Другие необычные степени окисления хрома могут быть реализованы во фторидах (уже упоминался CrF_5), кислородных соединениях типа $Cr^{IV}O_2$, $Na_4Cr^{IV}O_4$, $Na_3Cr^{V}O_4$ и т. д. [5, с. 543].

Надо отметить, однако, что все соединения Cr(IV) и особенно Cr(V) неустойчивы и легко диспропорционируют, давая производные Cr(III) и Cr(IV) соответственно.

д. Применение хрома

Основная область применения хрома — металлургия, и прежде всего создание хромистых сталей. Так, в инструментальную сталь вводят 3—4% Cr (при обычном для стали содержании углерода 0,6—1,5%). Шарикоподшипниковая сталь содержит 0,5—1,5% хрома, хромовольфрамовая сталь — до 7,5% Cr, 0,45—0,75% C и до 26% W. Обязательной составляющей является хром в нержавеющих сталях. Один из вариантов состава: 18—25% Cr, 6—10% Ni, <0,14% C, ~0,8% Ti, остальное — железо.

Сплав «нихром», используемый для изготовления спиралей нагревательных приборов, содержит 63% Ni, 10% Cr, 25% Fe, 2% Mn. Сплав «стеллит» применяют в строительстве для декоративных целей, он содержит 20—35% Cr, 45—60% Co, 5—20% W, 1—3% Fe.

Практическое значение имеют и соединения хрома. Квасцы $M^{I}Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ используются в кожевенной промышленности, окись хрома Cr_2O_3 — как неорганический краситель, бихромат $K_2Cr_2O_7$ — как реактив для анализа и окислитель в практике неорганического синтеза. Многие летучие соединения хрома — МОС, карбонил, хелатного строения комплексы — применяются в методе MO-CVD для газофазного нанесения хромсодержащих покрытий.

3. ХИМИЯ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

а. Металлическое состояние

Уже упоминалось, что промышленное значение для производства металлических Mo и W имеют минералы молибденит MoS_2 (по физическим свойствам напоминает графит) и шеелит $CaWO_4$. Так как молибденовые и вольфрамовые руды очень бедны по содержанию Mo и W, вначале их подвергают обогащению, чаще всего флотацией. Обогащенную молибденовую руду (до 70% MoS_2) обжигают:

$$2MoS_2 + 7O_2 \xrightarrow{600-700\,^\circ C} 2MoO_3 + 4SO_2.$$

Полученный молибденовый ангидрид MoO_3 очищают возгонкой (900—1100 °C) и затем для дальнейшей очистки растворяют в водном растворе аммиака:

$$MoO_3 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2MoO_4.$$

Раствор молибдата аммония подкисляют и выделяют осадок молибденовой кислоты:

$$(NH_4)_2MoO_4 + 2HCl = H_2MoO_4\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Иногда вместо этого концентрируют аммиачный раствор MoO_3 упариванием и выделяют из него так называемый парамолибдат аммония:

$$12\,(NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_{10}Mo_{12}O_{41} \cdot 7H_2O\downarrow + 14NH_3\uparrow.$$

Термолизом парамолибдата аммония или молибденовой кислоты получают молибденовый ангидрид MoO_3 высокой чистоты, пригодный для производства металлического молибдена.

Сходную процедуру используют при переработке шеелита, но на первой стадии проводится «вскрытие» руды путем ее спекания с содой:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2 + CaO.$$

Образовавшийся вольфрамат натрия выщелачивают водой и затем осаждают вольфрамовую кислоту:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Дальнейшая переработка сводится к очистке путем переосаждения в виде вольфрамата или паравольфрамата аммония:

$$H_2WO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2WO_4$$

или

$$12(NH_4)_2WO_4 + 14HCl + 4H_2O = (NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 11H_2O + 14NH_4Cl.$$

Последующий термолиз при 600—800 °С дает вольфрамовый ангидрид (достаточно высокой чистоты):

$$H_2WO_4 \xrightarrow{t,°C} WO_3 + H_2O$$

или

$$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 11H_2O = 12WO_3 + 10NH_3 + 16H_2O.$$

Металлические Mo и W получают восстановлением водородом MoO_3 и WO_3. Другие восстановители (углерод, Al, Si и др.) менее эффективны, поскольку загрязняют металл примесями карбидов, силицидов, интерметаллических соединений.

Восстановление водородом дает Mo и W в виде порошка. Поскольку температура плавления Mo и W очень высока (соответственно 2620 и 3395 °С), процедуру сплавления заменяют приемами порошковой металлургии. Для изготовления компактных образцов металла, пригодных, в частности, для вытягивания из них проволоки, порошок Mo и W прессуют в виде «штабиков» — стержней, которые затем нагревают в атмосфере водорода электрическим током. В результате происходит спекание порошка, и его можно ковать и протягивать через фильеры для производства проволоки. Особочистые Mo и W получают восстановлением водородом не ангидридов $ЭO_3$, а гексафторидов $ЭF_6$. Если необходимы крупнокристаллические Mo и W, порошкообразные образцы плавят в вакууме, действуя на них электронным лучом.

Температура плавления и кипения для характеристики металлов имеет важное значение. В ряду Cr—Mo—W—U она изменяется следующим образом:

$$Cr\begin{pmatrix}1875\ °C\text{—т. пл.}\\2430\ °C\text{—т. кип.}\end{pmatrix}—Mo\begin{pmatrix}2620\ °C\text{—т. пл.}\\4830\ °C\text{—т. кип.}\end{pmatrix}—W\begin{pmatrix}3395\ °C\text{—т. пл.}\\5900\ °C\text{—т. кип.}\end{pmatrix}—$$
$$—U\begin{pmatrix}1132\ °C\text{—т. пл.}\\3820\ °C\text{—т. кип.}\end{pmatrix}.$$

Итак, от хрома к вольфраму т. пл. и т. кип. растут, как это было в подгруппе ванадия (с. 121), а затем у урана резко уменьшаются, но все же металлический уран представляет собой довольно тугоплавкое вещество. Повышение прочности металлической структуры сверху вниз в побочных подгруппах мы связывали (с. 122) с уменьшением экранирования положительного заряда ядра по мере увеличения числа электронных оболочек. Очевидно, что этот эффект при переходе к урану компенсируется другим: это может быть большая подвижность электронов наружных оболочек урана — самого тяжелого из существующих в природе атомов.

В ряду напряжений Mo и W стоят левее водорода, но абсолютная величина стандартного электродного потенциала меньше, чем в такой же системе у хрома:

	E°, В
$Cr^{3+} + 3e = Cr^0$	−0,744
$Mo^{3+} + 3e = Mo^0$	−0,20
$W^{3+} + 3e = W^0$	−0,15

Следовательно, термодинамическая тенденция Mo и W к переходу в раствор выражена слабее, чем у металлического хрома. Кроме того, действуют и кинетические причины, препятствующие переходу ионов Mo^{3+} и W^{3+} в раствор. Полагают, что основной причиной, замедляющей этот переход, является оксидная пленка на поверхности Mo и W. Все это определяет инертность Mo и W к действию кислот. HCl и H_2SO_4 практически не реагируют с ними. HNO_3 пассивирует Mo. Только смесь концентрированных $HNO_3 + HF$ (или HCl) относительно быстро переводит металлические Mo и W в раствор, например:

$$W + 8HF + 2HNO_3 = H_2WF_8 + 2NO + 4H_2O.$$

В водных растворах щелочей Mo и W не растворяются, но под действием расплава $NaOH + KNO_3$ превращаются соответственно в молибдат и вольфрамат, которые затем можно перевести в раствор путем выщелачивания водой.

С кислородом Mo и W реагируют при $t > 600\,^\circ C$, превращаясь при этом в ангидриды: MoO_3 и WO_3 соответственно. Галогены также реагируют с Mo и W при нагревании. Другие неметаллы тоже взаимодействуют с Mo и W в условиях повышенных температур. Так, с серой Mo и W дают дисульфиды (MoS_2 и WS_2), с углеродом — карбиды, ценные благодаря необычайно высокой твердости (например, MoC и WC). С другими металлами Mo и W образуют различного состава интерметаллиды, обусловливающие уникальные свойства молибден- и вольфрамсодержащих сплавов.

Металлические Mo и W незаменимы для изготовления как держателей нитей накаливания (Mo) и самих нитей (W) — в электроламповой промышленности. Из Mo и W делают катоды и антикатоды рентгеновских трубок. Добавки Mo и W к сталям придают последним ценнейшие свойства — твердость и жаропрочность. Для изготовления режущей части резцов и буров используют карбид вольфрама, твердость которого близка к алмазу.

б. Кислородные соединения шестивалентных Mo и W

Выше было показано (с. 149), что для элементов Mo и W наиболее характерны кислородные соединения, в которых они проявляют высшую степень окисления +6. Конечно, величина степени окисления (+6) не совпадает с величиной эффективного заряда на атомах Mo(VI) и W(VI) в высших окислах и производных от них солях. Обсуждая строение кислородных соединений переходных элементов с высокой степенью окисления, мы уже говорили о том, что в них реализуется ковалентная связь Э—О, и положительный заряд на атоме анионообразующего элемента если и является положительным, то мало отличается от 1+. Только в соединениях, где степень окисления меньше, чем +3, можно говорить о наличии ионов $Э^{3+}$, $Э^{2+}$, т. е. о совпадении величин эффективного заряда и степени окисления (с. 169).

Молибденовый и вольфрамовый ангидрид. Повышение стабильности соединений в высшей (+6) степени окисления в ряду Cr—Mo—W—U и падение стабильности степени окисления +3, +4 в том же ряду прямо иллюстрируют величины энтальпии образования высших

окислов этих элементов, а также (косвенно) величины их температур плавления.

Таблица I.6.3

Характеристики $ЭО_3$ и $Э_2O_3$ (или $ЭО_2$) элементов подгруппы хрома

$\Delta H^0_{обр.,\,298}$, ккал/моль	CrO_3	MoO_3	WO_3	UO_3
	—138,5	—178,2	—195,7	—292
Т. пл. $ЭО_3$, °С	197	795	1473	400 ($\rightarrow U_3O_8$)
$\Delta H^0_{обр.,\,298}$, ккал/моль	Cr_2O_3	MoO_2	—	UO_2
	—270,0	—140,8	—	—259,2
Т. пл. $Э_2O_3$ (или $ЭО_3$), °С	2275	при 1000°С распад на Mo и MoO_3	—	2880

Действительно, как мы видим из табл. I.6.3, энтальпия образования и температура плавления окислов $ЭО_3$ в ряду Cr—Mo—W растет, и только у урана $\Delta H^0_{обр.,298}$ уменьшается, что согласуется с изменением в этом ряду температур плавления и с фактом термолиза UO_3 уже при 400 °С ($UO_3 \rightarrow U_3O_8$).

Термическая устойчивость низших окислов в ряду Cr—Mo—W, напротив, уменьшается, но к урану растет. Это также указывет на максимальную устойчивость для Mo и W окислов $ЭО_3$ и на определяющее значение в химии Mo и W кислородных соединений со степенью окисления +6.

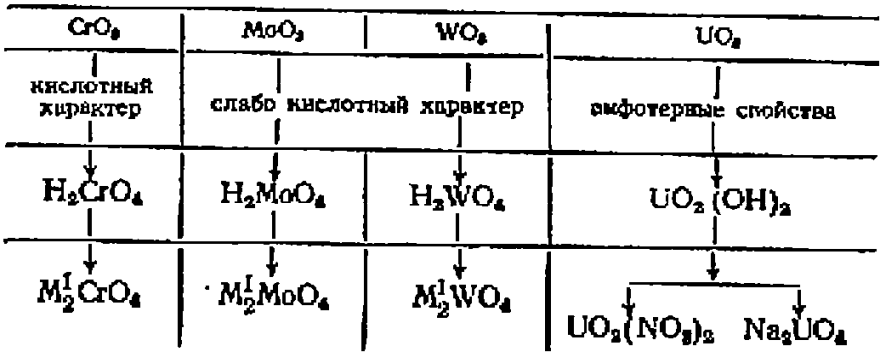
Хотя Mo и W — элементы-близнецы, во многом свойства их соединений существенно различаются. Это относится и к высшим окислам. Так, в целом структура кислородных соединений Mo(VI) сложнее, чем W(VI) [4, с. 284], например, молибденовый и вольфрамовый ангидриды не изоструктурны, хотя оба построены из одинаковых «кирпичей» — октаэдров MoO_6 и WO_6. MoO_6 имеет слоистую структуру, в которой каждый октаэдр MoO_6 двумя смежными ребрами соединен с другими октаэдрами, а в направлении, перпендикулярном образующей-ся плоскости, октаэдры соединены вершинами. Поэтому в каждом фрагменте MoO_6 имеются 3 атома кислорода с КЧ=3 (по молибдену) и 2 атома кислорода с КЧ=2 (по молибдену). Таким образом, только один из шести атомов кислорода в MoO_6 является «концевым», его КЧ=1 (по молибдену). Октаэдры MoO_6 сильно искажены вследствие неравноценности связей Mo—O. Однако это искажение существенно больше во всех многочисленных модификациях WO_3 [4, с. 285]. Атом W всегда смещен из центра октаэдра WO_6: в структуре WO_3 в направлении различных осей чередуются длинные и короткие связи W—O.

Одно из различий в свойствах окислов $ЭО_3$ Mo и W состоит в том, что WO_3 значительно более тугоплавок и менее летуч, чем MoO_3.

Сравнить поведение при нагревании MoO_3 и WO_3 позволяет следующий простой опыт. Тонкую молибденовую проволоку щипцами внесем в пламя газовой горелки: происходит раскаливание проволоки, ее окисление, образуется белый дым — это улетучивается MoO_3. В тех же условиях вольфрамовая проволока хотя и окисляется, но пламя не

окрашивает, не происходит образования дыма: WO_3 — гораздо менее летучий окисел, чем MoO_3. Летучесть WO_3 проявляется только при температуре выше чем 850 °С.

Молибденовая и вольфрамовая кислоты. Кислотно-основные свойства ангидридов $ЭO_3$ и соответствующих кислот $H_2ЭO_4$ в ряду Cr—U изменяются закономерно:



Поскольку MoO_3 и WO_3 непосредственно с водой не реагируют, их только условно можно называть ангидридами молибденовой и вольфрамовой кислот, в отличие от CrO_3, который, как и «положено» ангидриду кислоты, растворяется в H_2O и реагирует с ней, давая хромовую кислоту.

Изменение поляризующего действия по ряду Cr—Mo—W—U отражается на типе связи в кислородных соединениях и их окраске. Наибольший вклад ковалентной составляющей в связь Э—О в этом ряду характерен для производных хрома (малые размеры «жесткого» атома) и урана (дополнительный эффект поляризации). В соответствии с этим окраска окислов, кислот и солей шестивалентного хрома (красно-оранжево-желтые) и урана (желтые, красно-оранжевые) отличаются от окраски таких же производных Mo(VI) и W(VI), либо бесцветных, либо слабо окрашенных в желтый цвет.

Изменение кислотно-основных свойств $ЭO_3$ в ряду Cr—Mo—W также можно объяснить (учитывая рост в этом ряду ионного вклада в химическую связь Э—О) уменьшением электроотрицательности у тяжелых аналогов хрома. В самом деле, увеличение прочности кристаллической структуры $ЭO_3$ вследствие повышения ионного характера этих окислов при переходе от Cr к W не может не отразиться на интенсивности процесса гидратации и растворения $ЭO_3$ в H_2O, а также на силе кислот H_2CrO_4—H_2MoO_4—H_2WO_4. Правда, только первая из этих кислот образуется при непосредственном контакте $ЭO_3+H_2O$. Если H_2CrO_4 (с. 164) является кислотой средней силы, то молибденовая и вольфрамовая кислоты принадлежат к числу слабых. Это следствие меньшей ковалентной составляющей связи Э—О в этих кислотах в случае Mo и W по сравнению с Cr [1, с. 241].

Чтобы убедиться в слабокислотных свойствах H_2MoO_4 и H_2WO_4, испытаем растворы их солей, например Na_2MoO_4 и Na_2WO_4, на лакмус. Индикатор указывает на сильнощелочную среду, значит, действительно, соответствующие кислоты относятся к числу слабых. (Аналогичные соединения Cr(VI) гидролизуются слабее, а бихромат $K_2Cr_2O_7$ создает в водном растворе кислую среду.)

Происходящую при растворении солей $Na_2(Mo, W)O_4$ в воде реакцию гидролиза можно отобразить уравнением

$$(Mo,\ W)O_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2(Mo,W)O_4 + 2OH^-.$$

Полагают, что кислоты H_2MoO_4 и H_2WO_4 при этом образуются в коллоидной форме. Чтобы довести гидролиз «до конца», добавим к растворам вольфрамата и молибдата натрия сильной минеральной кислоты, например:

$$WO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O = H_2WO_4 \cdot H_2O \downarrow .$$

Из раствора вольфрамата натрия при его подкислении выпадает осадок так называемого белого гидрата вольфрамовой кислоты $H_2WO_4 \cdot H_2O$. При его нагревании или стоянии осадка $H_2WO_4 \cdot H_2O$ под маточным раствором происходит отщепление гидратной воды с образованием окрашенной в желтый цвет безводной вольфрамовой кислоты H_2WO_4.

Испытаем H_2WO_4 на амфотерность: в избытке минеральной кислоты она нерастворима, переходит в раствор только под действием щелочи.

Аналогично в случае молибдата получим осадок H_2MoO_4:

$$MoO_4^{2-} + 2H^+ = H_2MoO_4 \downarrow .$$

Также испытаем осадок на амфотерность: H_2MoO_4 растворяется и в KOH и в HCl. «Истинная» ли это амфотерность? По-видимому, растворение в HCl прежде всего результат коллоидообразования: спустя несколько дней стояния прозрачный раствор выделяет ярко-желтый осадок $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ — происходит коагуляция коллоида.

Согласно данным ПМР-спектроскопии (широкополосный вариант, применяемый при исследовании твердых веществ), протоны в H_2MoO_4 и H_2WO_4 принадлежат молекулам воды, гидратирующей соответствующий ангидрид. С этой точки зрения молибденовая и вольфрамовая кислоты как таковые не существуют, а представляют собой гидраты $MoO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot H_2O$.

Такие свойства молибденовой и вольфрамовой кислот, как склонность к коллоидообразованию, их неспособность растворяться в H_2O и кислотах (а только в щелочах), могут быть связаны с полимерным строением этих соединений, обусловленным водородными и оловыми связями, а также оксомостиками. Так как H_2MoO_4 и H_2WO_4 — кислоты более слабые, чем H_2CrO_4, полимеризация за счет H-связей и OH-связей превалирует над процессом депротонизации (т. е. кислотной диссоциацией).

Молибдаты и вольфраматы. Процесс полимеризации, протекающий через стадию образования водородных и гидроксильных (оловых), а также оксомостиков, характерен не только для молибденовой и вольфрамовой кислот, но и для их солей — молибдатов и вольфраматов. В зависимости от концентрации, pH раствора, времени «старения» и других условий происходит образование соединений, различающихся по степени протонизации, дегидратации, полимеризации.

Максимальная степень протонизации фиксируется в кислотах H_2MoO_4 и H_2WO_4, а также в гидратах этих кислот. Минимальная протонизация свойственна щелочным растворам, в которых H_2MoO_4 и H_2WO_4 превращаются в нормальные молибдаты и вольфраматы, например Na_2MoO_4, Na_2WO_4. Это относится также к выделенным из таких растворов твердым гидратам $Na_2MoO_4 \cdot nH_2O$ и $Na_2WO_4 \cdot mH_2O$.

Кроме «граничных» форм ($M_2'ЭO_4$ и $H_2ЭO_4$) известно большое число соединений, характеризующихся промежуточной степенью протонизации. Как правило, они неустойчивы и за небольшим исклю-

чением существуют только в растворе. При выделении этих соединений в твердом виде происходит их дальнейшая конденсация с отщеплением H_2O, так, как это было показано на примере изополиванадатов (с. 129) и хроматов (с. 167). Твердые изополимолибдаты и изополивольфраматы чаще всего не содержат протонированных фрагментов, но важность их роли как промежуточных образований при синтезе изополисоединений несомненна.

Система MoO_4^{2-}—H^+ не менее сложна, чем аналогичная система с ванадат-ионами (с. 129). Поэтому мы отметим лишь несколько форм изополимолибдатов, преобладающих в тех или иных условиях. Так, в щелочных растворах наиболее важен мономерный MoO_4^{2-}. При pH 4—5 преобладает гептамолибдат — ион $Mo_7O_{24}^{6-}$, а в еще более кислых средах — октамолибдат — ион $Mo_8O_{26}^{4-}$ [3, с. 477].

В растворах вольфраматов в тех же концентрационных условиях и при тех же значениях pH существуют полимеры другого, более сложного состава. Хотя в щелочных растворах так же, как в системе с молибдатами, присутствуют мономерные нормальные вольфрамат-ионы WO_4^{2-}, аналогичные ионам MoO_4^{2-} и CrO_4^{2-}, в кислых растворах преобладают додекавольфраматы, в том числе их протонированная форма $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$; впрочем, известны и другие протонированные изополивольфраматы, например $HW_6O_{21}^{5-}$ [3, с. 478].

Степень полимеризации соединений в растворах обычно устанавливают такими физико-химическими методами, которые позволяют определить молекулярную массу. К ним относятся крио- или эбулиоскопия, диффузионные модели (например, электрофорез), а также методы математического моделирования. Чаще всего моделирование проводят по результатам pH-метрии и спектрофотометрии.

К сожалению, точность определения констант равновесия для различных полимерных форм изополимолибдатов и изополивольфраматов неодинакова, поскольку различна их устойчивость и число сосуществующих в растворе форм. Кроме того, возможны затруднения, связанные с неодинаковой скоростью установления равновесия, «неудачными» для спектрофотометрии спектральными характеристиками и др. К тому же исследование растворов изополисоединений не дает информации о строении изучаемых соединений. В связи с этим обычно стремятся выделить из растворов твердые соединения и подвергнуть их исследованию для установления структуры (методом рентгеноструктурного, иногда нейтронографического анализа). Однако, обсуждая результаты структурных исследований твердых соединений, всегда нужно учитывать, что в твердую фазу могут переходить соединения, не обязательно преобладающие в растворах, а иногда и вовсе отсутствующие в них: само по себе построение кристалла может стимулировать организацию иной структуры, нежели та, которая стабильна в растворе. Поэтому для перенесения на растворы структурных характеристик, полученных для твердых веществ, надо непременно установить идентичность растворенной формы и формы, выделенной в твердом состоянии. Зачастую этого сделать не удается, тогда такое перенесение структурных данных на растворы все же делают, но в предположительном плане.

Изополимолибдаты. В твердом виде выделено большое число изополимолибдатов различного состава. Например, известно семь гидратированных кислых изополимолибдатов натрия [6] («кислых» в том смысле, что в них соотношение мольных долей окисла ЩЭ к мольной доле кислотного окисла MoO_3 меньше, чем 1 : 1):

димолибдат $Na_2Mo_2O_7 \cdot n\,H_2O$,

тримолибдат $Na_2Mo_3O_{10} \cdot n\,H_2O$,

тетрамолибдат $Na_2Mo_4O_{13} \cdot n\,H_2O$,

метамолибдат $Na_xH_{10-x}[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot n\,H_2O$,

гексамолибдат $Na_2Mo_6O_{19} \cdot n\,H_2O$,

октамолибдат $Na_2Mo_8O_{25} \cdot n\,H_2O$,

парамолибдат $Na_2Mo_7O_{22} \cdot n\,H_2O$.

Другой пример — из расплава удалось выделить пять различных по составу безводных кислых молибдатов цезия [4, с. 219]:

$$Cs_2Mo_2O_7,\ Cs_2Mo_3O_{10},\ Cs_2Mo_4O_{13},\ Cs_2Mo_5O_{16},\ Cs_2Mo_7O_{22}.$$

В отличие от хроматов, а также средних молибдатов (и вольфраматов), анионы которых имеют тетраэдрическую симметрию, кислые молибдаты (и вольфраматы) почти всегда построены из октаэдрических фрагментов $ЭO_6$, сочлененных в полимеры тем или иным способом. В частности, такие фрагменты имеются в структуре *гептамолибдата аммония* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$, который принято называть «*парамолибдатом*». Гептамолибдат-ион, как показано на рис. I.6.2, состоит из семи октаэдрических фрагментов MoO_6, сочлененных таким образом, что возникают атомы кислорода, имеющие КЧ (по молибдену), равное 1, 2, 3 и 4.

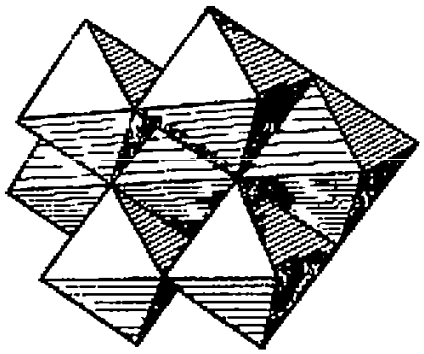


Рис. I.6.2. Структура $Mo_7O_{24}^{6-}$ [4, т. II, с. 218]

Парамолибдаты синтезируют, добавляя минеральную кислоту (например, HCl) к первоначально щелочному раствору нормального молибдата так, чтобы pH был равен примерно 6:

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ = Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O.$$

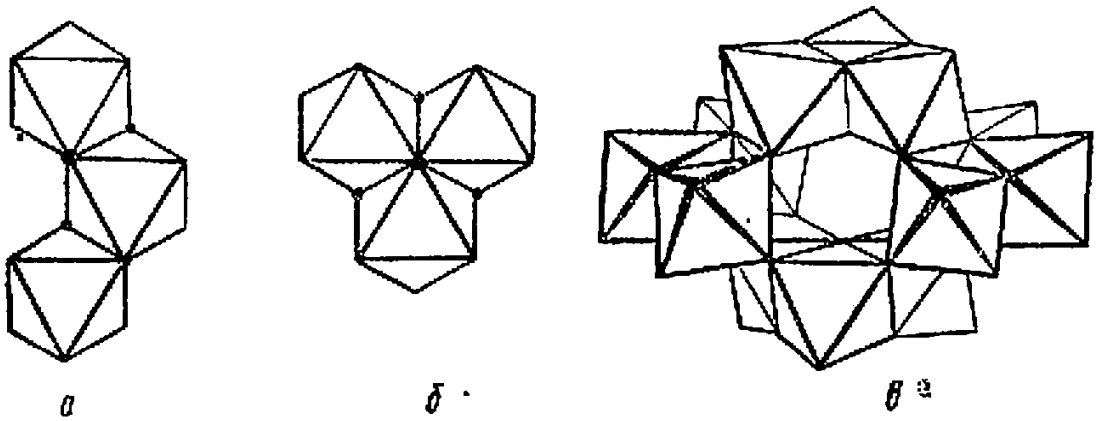
Метамолибдаты, в отличие от парамолибдатов, относящихся к числу гептамеров, представляют собой «всего лишь» тетрамеры. Один из способов изображения их состава — $M_2^IO \cdot 4MoO_3 \cdot nH_2O$. Чтобы синтезировать кристаллические метамолибдаты, надо к концентрированному раствору нормального молибдата ($M_2^IO \cdot MoO_3$) добавить HCl до концентрации 1,5 М [7, с. 367], т. е. получить сильнокислый концентрированный раствор. При стоянии раствора из него кристаллизуется соответствующий метамолибдат.

Сам по себе состав изополимолибдатов мало что говорит об их строении. В частности, есть обоснованное предположение, будто выделяемый из водных растворов при pH 5—6 кислый *димолибдат натрия* $Na_2Mo_2O_7 \cdot nH_2O$ [7, с. 367] представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь нормального молибдата $Na_2MoO_4 \cdot nH_2O$ и парамолибдата, т. е. фрагментов $Mo_2O_7^{2-}$ он не содержит. Нет локализованных анионов $Mo_2O_7^{2-}$ и в безводном димолибдате, синтезированном по твердофазной методике, например сплавлением MoO_3 и соды:

$$2MoO_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t,\,°C} Na_2Mo_2O_7 + CO_2.$$

Установлено, что полученный таким способом «димолибдат» содержит бесконечные цепи молибден-кислородных полиэдров, в которых только половина атомов Mo(VI) имеет тетраэдрическое кислородное окружение, подобное установленному (для Cr(VI)) в $K_2Cr_2O_7$. Другая половина атомов Mo(VI) входит в состав октаэдрических фрагментов $[MoO_6]$. В то же время только октаэдрическая координация атомов кислорода вокруг Mo(VI) зафиксирована в димолибдате $Ag_2Mo_2O_7$ [4, т. II, с. 219]. Таким образом, строение одинаковых по стехиометрическому составу изополисоединений может быть неодинаковым и зависеть от природы внешнесферного катиона, условий получения и выделения твердого вещества.

В отличие от «парамолибдатов», представляющих собой гептамолибдаты, *«паравольфраматы»* содержат анионы $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, т. е. относятся к числу протонированных додекамеров. Паравольфрамат-ион состоит из 12 октаэдров WO_6, образующих четыре группировки «строенных» $[WO_6]_3$. Имеется два типа «строенных» групп: на рис. I.6.3 это



а *б* *в*

Рис. I.6.3. Структура паравольфрамат-иона: фрагменты из трех октаэдров WO_6(*а* и *б*); паравольфрамат-ион (*в*) [4, т. II, с. 222]

группы *а* и *б*; в каждой из них сочленение октаэдров WO_6 достигается за счет общих ребер: в типе *а* — два общих ребра, в типе *б* — три.

В этих группах имеются также общие вершины, в которых находятся атомы кислорода с КЧ=2 и 3 (по молибдену). Группы строенных октаэдров типа *а* и *б* сочленены друг с другом общими вершинами, как показано на рис. I.6.3, *в* [4, т. II, с. 222].

Установлено, что в ионе $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ все 42 атома кислорода расположены в позициях, отвечающих искаженной гексагональной плотнейшей упаковке [1, с. 23], которая характерна для очень большого числа кислородных соединений различных элементов-металлов. По-видимому, стабилизация в плотнейшей (гексагональной) упаковке атомов кислорода — один из важных факторов, определяющих стабильность и многообразие изополисоединений (а также, как мы скоро увидим, гетерополисоединений).

Изополисоединение, известное под названием *«метавольфрамат-ион»*, имеет состав $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$. Такой ион так же, как паравольфрамат-ион $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, построен из 12 октаэдров $[WO_6]$, однако все они «строены» только в группы типа (*б*) (см. рис. I.6.3).

Интересно, что в пара- и метавольфраматах содержатся протоны (по два протона на один моль додекавольфрамата), не способные нейтрализоваться щелочью. Согласно данным нейтронографии, эти протоны связаны с атомами кислорода, лежащими на центральной вертикальной оси и находящимися, таким образом, во внутренней полости додекавольфрамат-ионов [4, т. II, с. 222].

Наличие двух «особых» протонов было основанием для отнесения изополисоединений типа мета- и паравольфраматов к числу так называемых *аквополисоединений*. Полагали, что эти протоны принадлежат молекуле воды, находящейся в центре полимерного образования и координирующей вокруг себя вольфрамат-ионы (подобно тому как это происходит в гетерополисоединениях вокруг атомов элементов-металлов и элементов-неметаллов). Однако экспериментально такую «центральную» молекулу воды обнаружить не удалось, хотя все аквополисоединения обязательно гидратированы, образуются только в водных средах и содержание воды в выделенных в твердом виде кристаллогидратах обычно очень велико: например, известны паравольфраматы натрия, кристаллизующиеся с 20 и 27 молекулами воды. «Необнаружение» особой воды было основанием для отказа от термина «аквополисоединение». Теперь все поливольфраматы, полимолибдаты, поливанадаты называют изополисоединениями независимо от того, из водных растворов или по твердофазной высокотемпературной методике эти соединения получены.

Справедливости ради надо отметить [8], что строение «аквополисоединений» и полученных твердофазным синтезом веществ неодинаково (с. 181). Более того, при удалении (нагреванием) гидратной воды из соединений типа пара- и метавольфраматов эти соединения разрушаются, так что вода и водородные связи, несомненно, играют принципиально важную роль при объединении вольфрамат-ионов в гидратированные изополисоединения.

Гетерополисоединения Mo и W. Название *«гетерополисоединение»* производится от греческих слов «гетерос» — различный и «полис» — много. Гетерополисоединения (ГПС) состоят из гетероатома, находящегося в центре ГПС, и полимерной, почти сферической оболочки, окружающей гетероатом и построенной по тому же принципу, что и рассмотренные выше изополисоединения.

Класс неорганических веществ, носящих название гетерополисоединения, особенно характерен именно для молибдена (VI) и вольфрама (VI), оксоанионы которых образуют изополиоболочку вокруг гетероатома. Синтезированы, в какой-то мере изучены и применяются для химического анализа также и ГПС, содержащие вместо Mo и W некоторые другие элементы-металлы, например ванадий. Однако в химии Mo и W класс ГПС играет принципиально важную роль. Напротив, функцию гетероатома ГПС может выполнять большое число (около 40) элементов-металлов и элементов-неметаллов.

Первое из ГПС было синтезировано Берцелиусом почти 200 лет назад. Это был фосфорно-молибденовокислый аммоний, состав которого сейчас принято изображать формулой $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$. ГПС такого состава представляет собой малорастворимое желтое вещество. Берцелиус предложил его использовать для обнаружения фосфора и молибдена. Известно и аналогичное вольфрамовое производное, а также соответствующие гетерополикислоты $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ и $H_3[PW_{12}O_{40}]$, нейтрализацией которых можно получить их различные соли. Как правило, аммонийные и цезиевые соли гетерополикислот, а также соли с другими большими по размеру катионами, например соли тетрабутиламмония $[N(C_4H_9)_4]_3[PMo_{12}O_{40}]$, мало растворимы, а соли легких ЩЭ и сами гетерополикислоты растворяются хорошо. На этих свойствах основаны многие методы синтеза и очистки ГПС. Для этих целей часто используют также способность гетерополикислот экстрагироваться органическими растворителями, в частности диэтиловым эфиром.

Строение ГПС долгое время было загадкой для химиков. Вначале предполагалось цепочечное строение гетерополианиона. Более близкой к истине была теория, предложенная для фосфорно-молибденовокислого аммония Миолатти и Розенгеймом [8], согласно которой вокруг аниона PO_4^{3-} координируются кислотные остатки димолибденовой кислоты. Формула Миолатти—Розенгейма имела вид $(NH_4)_3[PO_4(H_2Mo_2O_7)_6]$; предполагалось, таким образом, что данное ГПС является кислой солью 15-основной кислоты. Это дальнейшими исследованиями не подтвердилось. Были попытки представить ГПС как продукт присоединения к фосфорной кислоте молекул молибденового (или вольфрамового) ангидрида. Формула фосфорно-молибденовокислого аммония в таком варианте имела вид

$$(NH_4)_3[PO_4(MoO_3)_{12}]\cdot 4H_2O.$$

Принципиально важным было решение Кеггином в 1939 г. структуры фосфорно-молибденовокислого аммония методом рентгеноструктурного анализа, который показал [4, с. 225], что гетерополимолибдат-ион состоит из четырех групп, включающих каждая три октаэдра MoO_6, причем объединение трех MoO_6 достигается путем обобществления одного из атомов кислорода (КЧ=3 по Mo). Кроме того, имеется несколько атомов кислорода с КЧ=2 (по Mo), они соединяют октаэдры по ребрам (внутри каждой из четырех групп по три октаэдра MoO_6), а также объединяют эти строенные группы в единое целое.

Мы видим, таким образом, что октаэдры MoO_6 образуют структуру, характерную для паравольфрамат-иона (с. 183). Общих граней данное ГПС и другие аналогичные соединения, как и изополисоединения, не содержат.

Гетероатом (в данном случае — пятивалентный фосфор) находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя атомами кислорода с КЧ=3 (по Mo). В результате для четырех центральных атомов кислорода реализуется КЧ=4 (по Mo и P).

Размер кислородного тетраэдра рассмотренного здесь ГПС вполне достаточен для того, чтобы в центре его можно было разместить атомы элементов-неметаллов. Это относится и к аналогичным ГПС вольфрама(VI), тоже образующим структуру, подобную установленной Кеггином.

Наиболее хорошо изучены те ГПС, где на 12 атомов Mo приходится по 1 атому P(V), As(V), Ti(IV), Zr(IV) или где на 12 атомов W приходится 1 атом B(III), Ge(IV), P(V), As(V), Si(IV); примеры:

$$H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 30H_2O,\quad H_5[BW_{12}O_{40}]\cdot 30H_2O.$$

Все эти ГПС имеют структуру Кеггина.

Кроме ГПС со структурой Кеггина, где гетероатом тетраэдрически окружен атомами кислорода, известно большое число ГПС с другим типом координации для центрального атома. Так, если роль гетероатома выполняет какой-либо большой по размерам атом элемента-неметалла (например, Te) или очень маленький атом элемента-металла (например, Mn), то центральный полиэдр имеет октаэдрическую симметрию. Так построены ГПС $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$, $(NH_4)_6[MnMo_6O_{32}]\cdot 8H_2O$ и др.

Наиболее важную роль в химии ГПС с гетероатомом элемента-металла играют соединения, где гетероатом имеет еще большее значение координационного числа. Так, часто гетероатом-металл бывает окру-

жен атомами кислорода, расположенными в углах квадратной антипризмы ($Na_6H_2[CeW_{10}O_{36}]$) или икосаэдра ($H_6[CeMo_{12}O_{42}]^{2-}$) [4, т. II, с. 232].

Кроме наиболее важных ГПС «двенадцатого ряда», где мольное соотношение [центральный атом] : [Mo] или [W] равно 1 : 12, известны так называемые ненасыщенные ГПС, где это соотношение равно 1 : 11, 1 : 10, 1 : 9, 1 : 6. Несколько примеров таких ГПС было приведено выше. Отметим, что эти соединения хуже изучены и не имеют пока практического применения, в отличие от соединений «насыщенного», т. е. 12-го, ряда.

В химическом отношении ГПС 12-ряда очень устойчивы. Так, они не разлагаются под действием концентрированных минеральных кислот. Это объясняется тем, что сами по себе гетерополикислоты являются кислотами сильными. Поэтому протоны, введенные в систему, по существу, не взаимодействуют с ГПС, не разрушают связей Mo—O—Mo или W—O—W, за счет которых осуществляется полимеризация вольфрамат- и молибдат-ионов. В соответствии с этим ГПС синтезируют в кислых средах, например, для осаждения фосфорно-молибденовокислого аммония (при анализе на содержание фосфора) добавляют к анализируемому раствору так называемую молибденовую жидкость, представляющую собой азотнокислый раствор молибденовой кислоты и нитрата аммония:

$$H_3PO_4 + 12H_2MoO_4 + 3NH_4NO_3 = (NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]\downarrow + 3HNO_3 + 12H_2O.$$

В то же время в щелочных средах ГПС разрушаются, поскольку происходит деполимеризация в результате превращения полимерных кислых молибдат- и вольфрамат-ионов в мономерные нормальные анионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}.

Гетерополисоединения чрезвычайно интересны сами по себе, как пример высокоорганизованного неорганического полимера, содержащегося в одной молекуле (или ионе) атомы нескольких элементов, распределенных не статистически, а в строго определенных позициях (например, гетероатом). Очевидно, что роль гетероатома здесь менее важна, чем роль Mo или W, являющихся основой для образования изополиоболочки ГПС. Однако несомненно, что гетероатом не просто вмещается в готовую полость изополисоединения, но организует ее. Поэтому в зависимости от размеров, степени окисления, электронной структуры гетероатома изменяется и структура изополиоболочки ГПС. В частности, изменяются длины связей Mo—O, W—O, способ компоновки октаэдров MoO_6 и WO_6.

Практическое значение ГПС в последние годы сильно возросло и не сводится теперь к их использованию в аналитической химии. Так, ГПС проявляют свойства эффективных катализаторов для дожигания моторного топлива, ингибиторов коррозии и т. д. Большой научный и практический интерес представляет возможность стабилизации с помощью ГПС ионов металлов в неустойчивых (особенно высших) степенях окисления. По-видимому, кислородное окружение гетероатома и изоляция центрального полиэдра оболочкой изополианиона в значительной мере исключают протекание окислительно-восстановительных процессов с участием внешнего окислителя или восстановителя. Так, в литературе описаны [9] случаи стабилизации в присутствии воды (восстановитель) неустойчивых в этом валентном состоянии ионов Tb(IV) и Pr(IV) путем включения их в ГПС в качестве гетероатома (с. 73).

Важно отметить, что стабилизация четырехвалентных тербия и празеодима в водных растворах лигандами, отличными от изополисо-

единений, успеха не имела. Вероятно, «изополиэкран» в ГПС препятствует проникновению воды как восстановителя к гетероатому и не допускает их окислительно-восстановительного контакта. Вместе с тем по другим данным кинетика обмена центральными атомами (или ионами) в ГПС не является слишком замедленной. Так, например, удалось изучить обмен электронами между 12-вольфрамато-кобальтатами (II) и (III), причем атомы Co(II) и Co(III) играли роль гетероатомов и находились в тетраэдрическом кислородном окружении [7, с. 373]. По всей видимости, дальнейшие исследования этих неорганических гетероатомных полимеров приведут к разработке новых специфических областей применения ГПС.

Перекисные соединения Mo(VI) и W(VI) образуются при обработке растворов молибдатов и вольфраматов перекисью водорода. Так же, как в случае титанатов (с. 106), ванадатов (с. 134) и других оксоанионных солей, происходит замещение одного или нескольких (в зависимости от условий) атомов кислорода оксоаниона на перекисные группировки O_2^{2-}. Например:

$$MoO_4^{2-} + 4H_2O_2 \rightleftarrows [Mo(O_2)_4]^{2-} + 4H_2O.$$

Среди пероксосоединений молибдена может быть отмечен красного цвета пермолибдат $Na_2MoO_8 \cdot aq$, осадок которого в присутствии H_2O_2 выделяется при действии этанола на водный раствор нормального молибдата [5, с. 540]. Выделены также пероксомолибденовая кислота $H_2MoO_5 \cdot 1{,}5H_2O$, пероксовольфраматы $M_2^I[W(O_2)_4] \cdot nH_2O$ и т. д.

Естественно, что состав, свойства (в том числе окраска и растворимость) пермолибдатов и первольфраматов зависят от концентрации растворов, pH среды, мольного соотношения реагентов и других условий.

в. Кислородные соединения молибдена и вольфрама в низших степенях окисления

Низшие окислы Mo и W, в частности двуокиси EO_2, получают восстановлением MoO_3 и WO_3 водородом или нагреванием их в вакууме в смеси с одноименным металлом, взятым в порошкообразном состоянии (требования кинетики). Например:

$$2MoO_3 + Mo \xrightarrow{t^\circ} 3MoO_2.$$

Окислы MoO_2 и WO_2 имеют темно-коричневую окраску. Они достаточно устойчивы. Так, MoO_2 только при 1000 °C диспропорционирует на MoO_3 и Mo, а WO_2 плавится без разложения при 1270 °C, его т. кип. составляет 1700 °C. Двуокиси (диоксиды) молибдена и вольфрама, в отличие от WO_3 и MoO_3, изоструктурны, для них характерна искаженная структура рутила (TiO_2).

Восстановление молибденового ангидрида протекает в более мягких условиях, чем вольфрамового ангидрида:

$$MoO_3 \xrightarrow[450-470\ ^\circ C]{H_2} MoO_2 + H_2O,$$

$$WO_3 \xrightarrow[575-600\ ^\circ C]{H_2} WO_2 + H_2O.$$

В зависимости от температуры и продолжительности нагревания EO_3 в присутствии восстановителя образуются промежуточные между EO_3 и EO_2 окислы различного состава. Цвет их изменяется от синего до

фиолетового. Известны промежуточные окислы молибдена: Mo_4O_{11}; Mo_8O_{14}; Mo_8O_{23}; Mo_9O_{26}; $Mo_{17}O_{47}$, а для вольфрама они имеют состав: $W_{18}O_{49}$ (в старых работах этот окисел принимали за W_2O_5 или W_4O_{11}); $W_{20}O_{58}$; $W_{24}O_{70}$; $W_{25}O_{73}$; $W_{40}O_{118}$ [4, т. II, с. 286].

В некоторых таких окислах структурной единицей, так же как и в кислородных соединениях Mo(VI) и W(VI), являются октаэдры EO_6 и тетраэдры EO_4, соединенные вершинами и ребрами. Так, окисел Mo_4O_{11} содержит 3/4 атомов Mo с КЧ=6 и 1/4 — с КЧ=4. В то же время другие окислы — Mo_5O_{14}; $Mo_{17}O_{47}$; $W_{18}O_{49}$ — построены из металл-кислородных октаэдров и пентагональных бипирамид, различным образом сочлененных и различающихся по периоду повторяемости тех или иных структурных фрагментов.

Восстановление соединений Mo(VI) и W(VI) в водных растворах приводит к образованию так называемых *синей*, состав которых изменяется в зависимости от природы восстановителя и условий протекания окислительно-восстановительной реакции (концентрация реагентов, температура, pH среды, продолжительность взаимодействия и др.). Роль «мягкого» восстановителя могут играть Sn(II), SO_2, N_2H_4, H_2S и др., причем кислая среда способствует восстановлению, щелочная — препятствует. Часто состав синей описывают формулами окислов или гидроокисей, где степень окисления Mo и W является промежуточной между +5 и +6. Например, синь состава Mo_5O_{14} (можно рассматривать как смешанный окисел $Mo_2O_5 \cdot 3MoO_3$) образуется по реакции

$$5K_2MoO_4 + 10HCl + H_2S = Mo_5O_{14} + S + 10KCl + 6H_2O.$$

Сини, полученные этим и другими способами, в частности электрохимическим восстановлением, плохо растворимы, они выпадают из растворов в виде синего, чаще всего рентгеноаморфного, но иногда кристаллического гидратированного осадка.

Состав молибденовых синей соответствует дробной степени окисления (табл. 1.6.4). Для вольфрама получены сходные данные. Очевидно, что сини представляют собой продукты частичного восстановления изополисоединений Mo(VI) и W(VI), присутствующих в кислых водных растворах. Вариантов компоновки в кристалл или аморфный полимер в условиях восстановления, по-видимому, еще больше, чем в условиях стабильности Mo и W в степени окисления +6. Этим может объясняться плохая воспроизводимость и малая изученность синей, а также противоречивость сведений об их составе и строении в различных источниках.

Таблица 1.6.4

Степень окисления Mo	Формула кристаллической сини	Формула рентгеноаморфной сини
5,76	$MoO_{2,88} \cdot H_2O$	$MoO_{2,88} \cdot xH_2O$
5,66		$H[Mo_5O_8]$
5,50	$MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$	$MoO_{2,75} \cdot xH_2O$
5,20	$MoO_{2,60} \cdot xH_2O$	
5,00	$MoO_{2,0}(OH)$	

Молибденовые и вольфрамовые сини нашли применение в аналитической химии и как красители. Крашение с применением синей основано на адсорбции коллоидных частиц поверхностью волокон растительного и животного происхождения.

Среди кислородных соединений элементов подгруппы хрома, образующихся при восстановлении кислых солей оксокислот, особое место занимают так называемые вольфрамовые бронзы. У хрома и даже молибдена аналогичных соединений не найдено. Вольфрамовые бронзы

имеют переменный состав (очень широкую область гомогенности) и принадлежат к числу кислых вольфраматов с общей формулой $M_n^I WO_3$, где $n \ll 1$. Состав натрий-вольфрамовых бронз изменяется в интервале вале $Na_{0,3}WO_3$—$Na_{0,9}WO_3$ [7, с. 362].

Бронзы отличаются металлическим блеском, электропроводностью (иногда это полупроводники *n*-типа), химической инертностью: они нерастворимы в щелочах и кислотах (даже в царской водке). Обычный способ синтеза — восстановление водородом кислых вольфраматов (т. е. изополивольфраматов), как полученных из водных растворов (например, паравольфраматов), так и по твердофазной методике (с. 182). Так, золотистая вольфрамовая бронза образуется, если восстанавливать (при нагревании) молекулярным водородом плавленый тривольфрамат натрия:

$$Na_2W_3O_{10} + H_2 = Na_2W_3O_9 + H_2O.$$

Золотистая бронза может рассматриваться как смешанный окисел $Na_2O \cdot W^{IV}O_2 \cdot 2W^{VI}O_3$, фиолетовая—как $Na_2O \cdot W^{IV}O_2 \cdot 3W^{VI}O_3$, синяя бронза—как $Na_2O \cdot W^{IV}O_2 \cdot 4W^{VI}O_3$. Мы видим, что по ряду бронз от золотистой до синей возрастает доля ангидрида WO_3, приходящегося на 1 моль Na_2O, т. е. увеличивается доля кислотного окисла, а величина *n* в формуле Na_nWO_3 при этом уменьшается.

Вольфрамовая бронза предельного состава $NaWO_3$ имеет дефектную структуру типа перовскита ($CaTiO_3$), где анионы O^{2-} и катионы Na^+ образуют кубическую плотную упаковку, в октаэдрических пустотах которой располагаются атомы вольфрама.

Несмотря на то что степень окисления вольфрама в бронзах (как в рассмотренных выше синях) является промежуточной между +5 и +6, валентное состояние всех атомов вольфрама в них одинаково. Поэтому причиной электронной проводимости бронз считают не смешанную степень окисления вольфрама с переносом электронов W(V)→ →W(VI) или W(IV)→W(VI), а наличие в системе свободных электронов, не принадлежащих конкретно ни вольфраму, ни натрию, но находящихся так же, как в металлах, в зоне проводимости. Поэтому с позиций зонной теории [11, с. 237] неправильно представлять вольфрамовые бронзы как вольфрамовый ангидрид WO_3, в пустоты структуры которого внедрены атомы металлического натрия. В действительности электронное состояние системы Na_nWO_3 существенно сложнее. Наиболее близкое к адекватному описание дает именно зонная теория, рассматривающая бронзы как коллектив взаимодействующих атомов и электронов с уникальным набором МО.

г. Сульфиды молибдена и вольфрама

В системе Mo(VI)—W(VI)—S^{2-} характерными являются сульфиды состава $ЭS_2$ и $ЭS_3$, хотя для молибдена описаны также Mo_2S_3, MoS_4 и Mo_2S_5.

Дисульфиды $ЭS_2$ получают непосредственным синтезом (например: $Mo + 2S = MoS_2$) или по реакции $ЭO_3$ с H_2S, а также сплавлением $ЭO_3$ с серой и поташом [7, с. 363]. Из сульфидов молибдена дисульфид MoS_2 наиболее термически устойчив; сульфиды другого состава переходят в MoS_2 при нагревании. Неудивительно, что в природе молибден встречается преимущественно именно в виде минерала молибденита (с. 149), имеющего как раз такой состав. По-видимому, превращение $MoS_3 \xrightarrow{t,°C}$ MoS_2 можно рассматривать как следствие переноса электронов с серы

на молибден, например, по механизму дополнительного эффекта поляризации [1, с. 294].

MoS_2 является химически инертным и растворяется только при нагревании в кислотах, обладающих свойствами сильных окислителей (царская водка, $H_2SO_{4,\text{конц}}$). Сгорая в кислороде и хлоре, MoS_2 превращается соответственно в MoO_3 и $MoCl_5$. MoS_2 имеет слоистую структуру [7, с. 363]: чередуются слои, состоящие из шестичленных циклов, образованных серой и молибденом. Связь между слоями слабая, это объясняет сходство MoS_2 с графитом и свинцом (с. 152), а также его «смазочные» свойства.

Трисульфиды MoS_3 и WS_3 получают обычно в гидратированном состоянии, подкисляя растворы тиомолибдатов и тиовольфраматов: $M_2^IMoS_4$ и $M_2^IWS_4$. Последние в свою очередь синтезируют, пропуская ток H_2S в раствор $M_2^IMoO_4$ и $M_2^IWO_4$. Полагают, что при этом происходит постепенное замещение атомов кислорода в молибдат- и вольфрамат-ионах на атомы серы:

$$M_2^IЭO_4 \xrightarrow{H_2S} M_2^IЭO_3S \xrightarrow{H_2S} M_2^IЭO_2S_2 \xrightarrow{H_2S} M_2^IЭOS_3 \xrightarrow{H_2S} M_2^IЭS_4.$$

В ходе такого замещения среда должна поддерживаться щелочной. В противном случае равновесие обмена смещается влево: сульфидная сера из тиосолей (или, что то же, сульфосолей) протонируется, выделяется сероводород.

Признаком кислотной деструкции тиосолей Mo и W является образование коричневых осадков MoS_3 и WS_3. Например:

$$K_2WS_4 + 2HCl = H_2S + 2KCl + WS_3\downarrow.$$

Свежеосажденные трисульфиды $MoS_3 \cdot aq$ и $WS_3 \cdot aq$ легко растворяются в избытке $(NH_4)_2S$ с образованием оранжево-желтых тиосолей:

$$WS_3 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2WS_4.$$

Интересно, что тиосоли Mo(VI) образуются при добавлении к $ЭS_3$ меньшего количества $(NH_4)_2S$, чем тиосоли W(VI). Наоборот, осаждение $ЭS_3$ при подкислении растворов тиосолей происходит при более низкой кислотности в случае MoS_3. Это объясняют большей растворимостью WS_3, чем MoS_3. Разницу в условиях растворения и осаждения гидратированных трисульфидов Mo и W можно использовать для разделения смесей соединений молибдена и вольфрама.

Если подкисленный раствор тиосолей, например $(NH_4)_2MoS_4$ или $(NH_4)_2WS_4$, нагреть, то вместо осадка $ЭS_3$ образуются сини, содержащие в виде соединений различного состава Mo и W в степени окисления более низкой, чем +6.

д. Галогениды молибдена и вольфрама

Известно большое число безводных галогенидов молибдена и вольфрама; наиболее изучены представленные в табл. I.6.5.

Высшие галогениды, $ЭГ_6$, т. е. соединения, отвечающие степени окисления +6, у молибдена, в отличие от вольфрама, образуются только в случае фтора. По-видимому, вокруг атома Mo может разместиться не больше пяти атомов хлора, поэтому при непосредственном взаимодействии металлических Mo и W с хлором получаются хлориды разного состава: $MoCl_5$ и WCl_6. Впрочем, пентахлорид $MoCl_5$ мономерен только в парáх (рыже-коричневого цвета). При конденсации паров образуется темно-зеленое кристаллическое вещество, представ-

Таблица I.6.5

Э	$ЭГ_6$	$ЭГ_5$	$ЭГ_4$	$ЭГ_3$	$ЭГ_2$
Mo	MoF_6	$(MoF_5)_4$ $(MoCl_5)_2$	MoF_4 $MoCl_4$	MoF_3 $MoCl_3$ $MoBr_3$ MoI_3	$MoCl_2$ MoI_2
W	WF_6 WCl_6 WBr_6	$(WCl_5)_x$ WBr_5	WCl_4 WI_4	WCl_3	WCl_2 WI_2

ляющее собой димер $(MoCl_5)_2$, в нем молибден имеет КЧ=6. По-видимому, шестая связь (а возможно, и другие связи) Mo—Cl является более длинной, чем в парообразном мономере, что делает возможным размещение вокруг атома Mo шести атомов хлора, т. е. реализуется КЧ=6.

Низшие безводные галогениды Mo и W синтезируют из высших, действуя на них в тех или иных условиях водородом, металлом или другими восстановителями. Например, WCl_4 получают, восстанавливая WCl_6 алюминием:

$$WCl_6 + Al \xrightarrow[\text{восстановление}]{475-225\ ^\circ C} WCl_4 \xrightarrow[\text{диспропорционирование}]{500\ ^\circ C} 1/3WCl_{2,тв} + 2/3WCl_6.$$

Дигалогениды $MoCl_2$ и WCl_2 имеют кластерное строение: содержащиеся в них фрагменты $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ соединены друг с другом мостиковыми атомами хлора. Строение кластера $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ представлено на рис. I.6.4 [7].

Большинство безводных галогенидов Mo и W на влажном воздухе неустойчивы из-за гидролиза, они превращаются при этом в оксигалогениды различного состава, например:

$$[MoCl_5]_2 \xrightarrow{2H_2O} 2MoOCl_3 + 4HCl.$$

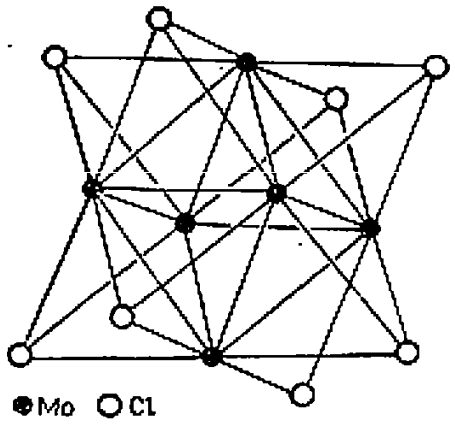


Рис. I.6.4. Строение группы $[Mo_6Cl_8]^{4+}$, входящей в состав $[Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_2]\cdot 12H_2O$ [7 с. 378]

Многие оксигалогениды обладают способностью сублимироваться при нагревании.

В водных растворах даже оксигалогениды типа MoO_2Cl_2 или, что то же, галогениды молибденила могут быть получены только в сильнокислых средах:

$$H_2MoO_4 + 2HCl_{конц} = \underset{\substack{\text{хлорид}\\ \text{молибденила}}}{MoO_2Cl_2} + 2H_2O.$$

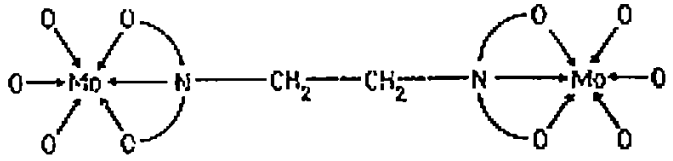
В случае H_2WO_4 реакция с $HCl_{конц}$ не идет из-за нерастворимости в воде вольфрамовой кислоты. Однако аналогичное по стехиометрии соединение вольфрама можно получить, но лишь действием газообразного HCl на WO_3 по реакции

$$WO_3 + 2HCl_{газ} = \underset{\substack{\text{летучий}\\ \text{хлорид}\\ \text{вольфрамила}}}{WO_2Cl_2} + H_2O.$$

Низшие галогениды Mo и W в водных средах неустойчивы, так как они не только гидролизуются, но и окисляются водой. Например, при взаимодействии WCl_2 с H_2O выделяется водород [7, с. 378].

е. Комплексные соединения молибдена и вольфрама

Синтезированы и изучены комплексные соединения, где Mo и W проявляют все степени окисления от 0 до +6. В этих соединениях Mo(VI), W(VI), как правило, содержатся в виде оксогруппы $(Mo, W)O_n^{6-2n}$. Такие группы имеются в π-комплексах (с. 594), например, [7, с. 389] состава $(\pi\text{-}C_5H_5)MoO_2Cl_2$, а также в комплексонатах типа $Na_4[(MoO_3)_2EDTA]\cdot 8H_2O$, строение последнего можно изобразить [10] следующей схемой:



Оксогруппы часто бывают объединены в димер оксомостиком. Группировка $MoO_2—O—MoO_2$ присутствует, например, в оксалате $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$.

Таким образом, связь шестивалентного Mo(W) с кислородом, характерная для молибдатов (вольфраматов), не может быть разрушена даже самыми мощными лигандами. Специфика комплексообразования Mo(VI) и W(VI) состоит в том, что в комплексы вступают не ионы Mo^{6+} или W^{6+}, а оксокатионы MoO_2^{2+} (WO_2^{2+}) или даже ангидриды MoO_3 (WO_3). Естественно, что такие комплексы, в которых кислород оксогрупп в значительной мере «погасил» акцепторные возможности Mo(VI), W(VI), имеют небольшую прочность.

Понятно, что по мере уменьшения числа кислородных атомов, окружающих атомы Mo и W в оксокатионах (или оксоанионах), их комплексообразующая способность возрастает. Это возможно только при уменьшении степени окисления Mo (W), но одновременно растет эффективный положительный заряд на атомах Mo и W, а также ионная составляющая связи (Mo, W)—лиганд. Поэтому можно априори ожидать, что наиболее прочными будут комплексы Mo(III) и W(III). Действительно, как мы уже видели на примере аналогичных систем с ванадием (с. 142), именно катионы $Э^{3+}$ являются самыми сильными комплексообразователями. Так как состояние Mo(III) и W(III) (и другие состояния Mo и W, отвечающие степени окисления более низкой, чем +6), нестабильно в окислительно-восстановительном отношении, это затрудняет проведение исследований, а также применение таких комплексных соединений Mo и W. Однако небольшое число «низковалентных» комплексов Mo и W все же получено, хотя комплексообразование этих элементов, по-видимому, никогда не сможет сравниться по многообразию и практической значимости с таковым у элементов-металлов, вполне стабильных в «средних» степенях окисления +2, +3, например с хромом (с. 163), медью (с. 318), железом (с. 257).

Синтез комплексных соединений Mo(III) проводят обычно путем восстановления (часто электрохимического) молибдатов. Если восстановление Mo(VI) ведут в солянокислой среде, получают комплекс $[MoCl_6]^{3-}$, придающий раствору красный цвет. Введением бидентатных азот-донорных лигандов, например орто-фенантролина (phen) и α,α'-дипиридила (dipy), получают комплексы $[Mo(phen)_3]Cl_3$ и $[Mo(dipy)_3]Cl_3$ [7, с. 381], более устойчивые к окислению, чем исходный хлоридный комплекс. Стабилизирующее действие phen и dipy на катионы элементов-металлов в низких степенях окисления объясняется акцепторной способностью этих лигандов (с. 549).

Аналогичный эффект возникает и при синтезе комплексов с еще более низкими степенями окисления Mo и W (равными 0, +1, +2), если используются лиганды, обладающие π-акцепторными свойствами. К числу таких лигандов относятся CO, CN^-, NO^+ и др. Так, получены комплексы $K_4[Mo^I(CN)_5(NO)]$ и $[Mo^0(NO^+)_2(Cl^-)_2L_2^0]$, где степень окисления молибдена равна +1 и 0.

Комплексные соединения Mo(II) и W(II) [7, с. 380], например $(\pi\text{-}C_5H_5)(Mo, W)(CO)_3R$, где R=Cl, H, CH_3 и т. д., синтезируют из гексакарбонилов $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$. Последние сами по себе могут также рассматриваться как вещества, в которых комплексообразованием стабилизируется нулевая степень окисления.

Другой способ стабилизации низших степеней окисления Mo и W — это получение соединений кластерного типа со связями Mo—Mo или W—W. К их числу относится ацетат формально двухвалентного молибдена $Mo^{II}(CH_3COO)_2$, который, как и производные других карбоновых кислот, получают действием на $Mo(CO)_6$ соответствующих кислот.

Карбоксилаты Mo(II) очень устойчивы, несмотря на нехарактерную для молибдена низкую степень окисления +2. Так, $Mo(CH_3COO)_2$ сублимируется без разложения при 300 °C, что указывает на его термическую стабильность. Установлено димерное строение $[Mo^{II}(CH_3COO)_2]_2$. Все карбоксильные группы являются бидентатными мостиковыми, а расстояние Mo—Mo в димере короткое, что позволяет говорить о кластерной связи Mo—Mo в этом соединении, которая и стабилизирует Mo(II) в этой неустойчивой для него степени окисления.

Все здесь сказанное подтверждает, что Mo и W не являются типичными комплексообразователями: их комплексы нестабильны термодинамически из-за конкурирующих реакций образования кислородных соединений (для высоких степеней окисления) или процессов окисления (для низких степеней окисления). Хром, в отличие от Mo и W, является одним из самых мощных комплексообразователей, поскольку он в окислительно-восстановительном отношении наиболее стабилен именно в степени окисления +3, для которой характерны прочные комплексы с ионно-ковалентным типом связи металл—лиганд.

В комплексных соединениях в значительной степени стабилизируются такие неустойчивые для Mo и W степени окисления, как +4 и +5. Например, описаны октацианиды $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ и $[Mo^V(CN)_8]^{3-}$. Устойчивы также соответствующие фторидные комплексы. Для Mo(V) и W(V) их получают по следующей реакции [7, с. 384]:

$$(W, Mo)(CO)_6 + M^I I + IF_5 \rightarrow M^I(W, Mo)F_6 + 6CO + X$$

где X — другие неидентифицированные продукты.

Получены также комплексонаты Mo(V), например оранжево-красный комплекс Mo(V) с этилендиаминтетрауксусной кислотой [10, с. 152].

4. ХИМИЯ УРАНА

Уран в практическом отношении в наши дни — один из важнейших элементов, поскольку он является источником атомной энергии. До 1939 г., когда Хан и Штрассман открыли явление его спонтанного распада [1, с. 371], элемент уран в виде солей уранила использовали только в фотографии (усилитель) и как реагент в аналитической химии для определения натрия (путем осаждения его в форме малорастворимого соединения с уранилацетатом). Кроме того, соли урана(IV) иногда применяли для окраски стекла, а урановые руды служили источником радия. Радиоактивные свойства урана были нами рассмотрены ранее [1, с. 367]. Краткая характеристика химических свойств урана как члена ряда актинидов также уже была дана [1, с. 376]. Поэтому здесь мы остановимся на химических свойствах урана как тяжелого аналога элементов подгруппы хрома.

Напомним в связи с этим, что наиболее характерны для урана соединения (с. 148), где он имеет степень окисления +6 и +4, а также +3 и 0. Шестивалентному урану отвечает окисел UO_3, имеющий амфотерные свойства, он дает два ряда соединений: соли катиона уранила типа $UO_2(NO_3)_2$ и так называемые уранаты, где U(VI) находится в анионе, например диуранат аммония $(NH_4)_2U_2O_7$. Четырехвалентному урану соответствует окисел UO_2. Его соли содержат уран(IV) только в катионе; таким образом, амфотерность у соединений U(IV) выражена слабее, чем у соединений урана(VI). Еще более основными свойствами обладают соединения, содержащие уран в степени окисления +3. Важно отметить, что свойства соединений урана(IV) и урана(III) очень похожи на свойства соединений лантанидов в таких же степенях окисления.

Для практической химии урана наиболее важными являются те реакции, которые осуществляются в процессе переработки урановых руд для выделения из них соединений урана в том виде, в каком они затем используются в ядерных реакторах для производства атомной энергии. Обогащенную предварительно урановую руду, в частности так называемую урановую «смолку», состав которой приблизительно соответствует закиси-окиси урана U_3O_8, для переведения урана в раствор обрабатывают минеральными кислотами. Если используется H_2SO_4, то для окисления урана(IV), присутствующего в U_3O_8 (или $2U^{VI}O_3 \times U^{IV}O_2$), в систему вводят в качестве окислителя MnO_2 [5, с. 607]:

$$\begin{cases} UO_3 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O, \\ UO_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = UO_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O. \end{cases}$$

В результате уран переходит в раствор в виде уранилсульфата. Так как при обработке руды используют избыток серной кислоты, как правило, получают анионные сульфатные комплексы состава $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. Концентрирование и очистку соединений урана из растворов, полученных при вскрытии руды, проводят, используя жидкостную экстракцию и ионный обмен. При этом применяют противоточные колонны (подвижная фаза экстрагента и ионита) с тем, чтобы возможной была обработка ионитом и экстрагентом неосветленной пульпы. При фиксированном слое ионита и экстрагента (полупротивоток) мутная пульпа «забивает» колонки, и обменные процессы прекращаются (с. 517).

В качестве ионита обычно используют анионообменные смолы, которые поглощают из разбавленного раствора (пульпа) сульфатные

комплексы уранила. Затем такую смолу, поглотившую уранилсульфатный анионный комплекс, подвергают действию десорбирующего раствора, например серной кислоты. В результате получают раствор уранилсульфата, на несколько порядков более концентрированный по урану, чем исходная пульпа. Если для концентрирования используют жидкостную экстракцию, то в качестве экстрагента чаще всего применяют керосиновый раствор трибутилфосфата (с. 477), а урансодержащие растворы вводят в экстракционные установки в форме уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$. Для получения такого раствора вскрытие урановой руды проводят путем ее обработки азотной кислотой. Варьируя условия экстракции, можно не только повысить концентрацию урана в растворе, но и освободить его от многих примесей. Так, для получения ядерного горючего необходимо отделение урана от РЗЭ: многие РЗЭ имеют большое сечение захвата нейтронов, поэтому их примесь к урану делает невозможной протекание цепной реакции распада урана.

Таким образом, производство ядерного горючего — это сложный технологический процесс, использующий современные методы разделения, выделения и очистки вещества (с. 498).

Из очищенных растворов солей уранила тем или иным способом получают окислы урана, например, термолиз уранилнитрата дает смесь окислов U_3O_8 и UO_2. Смесь обрабатывают водородом и получают чистую двуокись (т. е. «закись») урана UO_2. Это соединение используют для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) или перерабатывают на уран и карбид урана, которые также применяют для заполнения ТВЭЛ.

Переработку UO_2 на металлический уран ведут путем металлотермического восстановления предварительно полученного тетрафторида урана:

$$UO_2 \xrightarrow[500\,^\circ C]{4HF} UF_4 + 2H_2O\uparrow,$$

$$UF_4 + 2Mg \rightarrow 2MgF_2 + U \text{ или } UF_4 + 2Ca \rightarrow 2CaF_2 + U.$$

Магний как восстановитель менее эффективен, чем кальций, но примесь магния легче удалить из металлического урана путем вакуумной отгонки: Mg более летуч, чем Ca. Иногда для получения U используют также электролиз расплава фторидных комплексов урана, например $K[UF_5]$.

а. Металлический уран

Металлический уран — один из самых тяжелых металлов, его плотность составляет 19,04 г/см^3. Уран очень склонен образовывать интерметаллиды (например, U_6Mn, U_6Ni, USn_3 и т. д.), но твердые растворы уран образует очень редко из-за уникальности своей кристаллической структуры.

По отношению к неметаллам уран-металл очень активен. Так, при хранении на воздухе металлический уран желтеет и чернеет вследствие образования окислов, гидратов окислов, гидридов. Мелкоизмельченный уран пирофорен. При сгорании он превращается в UO_2. С парами воды уран реагирует по реакции

$$U + 2H_2O \rightarrow UO_2 + 2H_2.$$

Выделяющийся при этом водород превращает уран в гидрид UH_3. *Гидрид* UH_3 химически очень активен, на воздухе воспламеняется. Гид-

рид урана получается и при непосредственном взаимодействии U с водородом: $2U+3H_2=2UH_3$. Реакция идет быстро при температуре 250—300 °С. При более высокой температуре происходит распад гидрида:

$$UH_3 \xrightarrow{>350\,^\circ C} U + 3/2H_2.$$

При этом образуется мелкодисперсный уран, обладающий пирофорными свойствами, и очень чистый водород. Так как синтез и термолиз UH_3 протекают очень быстро и в условиях умеренных температур, эти реакции предложено использовать для очистки водорода [1, с. 44].

б. Окислы урана

Окислы урана, в отличие от гидрида UH_3, как правило, имеют широкую область гомогенности, т. е. могут быть причислены к нестехиометрическим соединениям. Так, например, окисел UO_2 может присоединить значительное дополнительное количество кислорода, не изменяя своей кристаллической структуры (до $UO_{2,25}$) [1, с. 24].

Наиболее важными для химии и технологии урана являются коричнево-черная двуокись (закись) UO_2, зеленая закись-окись U_3O_8 и оранжево-красная трехокись UO_3. Каждый из этих окислов имеет несколько кристаллических модификаций, различающихся по термодинамической и термической устойчивости, окраске, условиям синтеза.

Для получения *высшего окисла урана* (окиси урана, оксида урана(VI)), UO_3, используют термолиз нитрата уранила в контролируемых условиях:

$$UO_2(NO_3)_2 \xrightarrow{350\,^\circ C} UO_3 + 2NO + 3/2O_2.$$

Наиболее чистый UO_3 синтезируют путем разложения диураната аммония:

$$(NH_4)_2U_2O_7 \rightarrow 2UO_3 + H_2O + 2NH_3.$$

Закись-окись U_3O_8 можно получить термолизом окиси урана:

$$3UO_3 \xrightarrow{700\,^\circ C} U_3O_8 + 1/2O_2.$$

Восстанавливая UO_3, например, окисью углерода, синтезируют закись урана — оксид урана(IV):

$$UO_3 + CO \xrightarrow{350\,^\circ C} UO_2 + CO_2.$$

Все окислы урана взаимодействуют с HNO_3, образуя соли уранила, например:

$$UO_3 + 2HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2O \text{ или}$$

$$UO_2 + 4HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Амфотерность кислородных соединений урана(VI)

К кислородным соединениям U (VI) относятся также *соли уранила*. Так, уранилнитрат — желтого цвета соль $UO_2(NO_3)_2$ — препарат урана(VI), наиболее используемый в лаборатории при синтезе других соединений урана. Это объясняется легкостью получения и очистки $UO_2(NO_3)_2$, который хорошо растворяется как в полярных (H_2O), так

и в малополярных растворителях (например, в диэтиловом эфире) и хорошо кристаллизуется.

В уранилнитрате и других солях уранила шестивалентный уран выполняет катионную функцию (находится в форме оксокатиона). Как мы только что видели, для легких аналогов урана — Cr, Mo и W — такая функция мало характерна. В частности, формально содержащее группу $ЭO_2^{2+}$ соединение хрома(VI) — хлористый хромил CrO_2Cl_2 — не состоит из катиона CrO_2^{2+} и анионов хлора. Оно обладает свойствами галогенангидрида, т. е. относится к числу ковалентных соединений, и в присутствии H_2O полностью гидролизуется. Молибден(VI) и, вероятно, W(VI), в отличие от Cr(VI), может образовать катионы молибденила (вольфрамила), но они стабильны только в очень кислых средах (с. 179). Уранильная же группировка UO_2^{2+} является вполне устойчивой катионной формой даже в слабокислых растворах. Это указывает на усиление основного характера кислородных соединений в ряду шестивалентных Cr→Mo→W→U.

Уранильная группировка UO_2^{2+} имеет линейное строение, в отличие от таких же по стехиометрии группировок CrO_2^{2+}, MoO_2^{2+}, WO_2^{2+}, которым присуще угловое строение, обусловленное d^3s-гибридизацией. Такое различие объясняют участием в образовании связей Э—O в случае уранильной группировки 5*f*-электронов [12]. Большая прочность UO_2^{2+} объясняется тем, что все валентные электроны занимают связывающие МО, а несвязывающие и разрыхляющие МО остаются свободными. Доказательством важной роли 5*f*-электронов в образовании группировки $ЭO_2^{2+}$ служит тот факт, что в ряду актинидов U→Np→Pu прочность группировки $ЭO_2^{2+}$ уменьшается. Это объясняют [12] увеличением в этом ряду числа 5*f*-электронов, часть из которых размещается на несвязывающих и разрыхляющих орбиталях, тем самым уменьшая прочность ковалентной связи Э—O.

Хотя в ряду Cr→U основные свойства кислородных соединений усиливаются, необходимо отметить ярко выраженную амфотерность кислородных соединений урана(VI). Действительно, в щелочных водных растворах, а также в присутствии щелочных реагентов в процессе твердофазных реакций образуются так называемые уранаты, где уран(VI) с формальной точки зрения выполняет анионную функцию. Например, методом спекания могут быть получены уранаты следующего состава [7, с. 551]:

$$2UO_3 + Li_2CO_3 = Li_2U_2O_7 + CO_2,$$

$$Li_2U_2O_7 + Li_2CO_3 = 2Li_2UO_4 + CO_2,$$

$$Li_2UO_4 + Li_2CO_3 = Li_4UO_5 + CO_2,$$

$$Li_4UO_5 + Li_2CO_3 = Li_6UO_6 + CO_2.$$

Рентгенографически установлено, что в уранатах ЩЭ и ЩЗЭ нет локальных уранат-анионов. Эти соединения правильнее относить к смешанным окислам [1, с. 22], в отличие, например, от хроматов $M_2^ICrO_4$ (с. 165), которые могут рассматриваться как содержащие локальные оксоанионы CrO_4^{2-}, подобные анионам SO_4^{2-}. Таким образом, строение уранатов так же, как свойства солей уранила, указывает на лишь слабо выраженный кислотный характер соединений урана(VI). Следовательно, амфотерность кислородных соединений урана(VI) может быть оценена как амфотерность с преобладанием основных свойств.

Интересно, что уран(VI) не имеет гидрата окиси: взаимодействие солей уранила с кислотой не вызывает заметных изменений в системе

UO_2^{2+}—H^+, а взаимодействие со щелочью приводит к усилению гидролиза, при этом образуются гидроксосоединения различного состава, часто полимерные: $[UO_2(OH)]^+$ (мономер), $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ (димер), $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ (тример) [7, с. 554]. Важно отметить, что, в отличие от систем с хроматами, молибдатами и вольфраматами, полимеризация гидроксокомплексов уранила не приводит к появлению оксомостиков (сохраняются гидроксильные группы), и поэтому изополисоединения, подобные, например, паравольфраматам, не образуются. Можно, по всей видимости, сделать вывод, что уран(VI) вследствие существенно большего радиуса атома по сравнению с атомами его легких аналогов в том же валентном состоянии имеет «слишком» основные свойства для того, чтобы изополисоединения могли возникать в кислых средах по тому же механизму (с. 166), который действует в аналогичных системах с Cr, Mo, W.

В то же время полимеризация ионов гидроксоуранила через оловые мостики не приводит к образованию соединения, подобного обычным гидроокисям элементов-металлов или кислотам типа H_2MoO_4 и H_2WO_4 (с. 180). Существует только негидратированная форма — ангидрид UO_3. Равновесие устанавливается, как полагают, непосредственно между гидролизованными формами уранил-иона типа $[UO_2(OH)]^+$ и трехокисью урана UO_3, минуя стадию образования $UO_2(OH)_2$ или H_2UO_4. Наличием этого равновесия, в частности, объясняют [7, с. 551] повышение растворимости UO_3 в присутствии солей уранила. По-видимому, отсутствие у урана(VI) соединения, которое можно было бы отнести к классу гидроокисей (гидроксидов) или оксокислот типа $H_2ЭO_4$, объясняется так же, как отсутствие гидроокиси Ag(I) или Hg(II) (с. 330, 357), а именно дополнительным эффектом поляризации урана(VI), приводящим к неустойчивости гидратов окисей.

Вместе с тем добавление щелочи или водного раствора NH_3 к растворам солей уранила вызывает выпадение осадков, внешне похожих на гидроокись. Однако физико-химическое исследование этих соединений показало, что они относятся к полиуранатам. Например, действием аммиака на раствор уранилнитрата получают осадок диураната аммония:

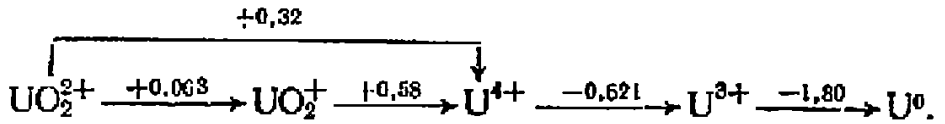
$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH = (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 4NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Таким образом, переход в щелочную среду не приводит к образованию мономерных оксоанионов, которые соответствовали бы хорошо растворимым солям типа хроматов, молибдатов, вольфраматов (состава $M_2^IЭO_4$). Причины все те же: слишком большой радиус атома урана, слишком большое КЧ, слишком сильно выражены основные свойства для того, чтобы образовывать оксоанионы UO_4^{2-}, подобные CrO_4^{2-} (или SO_4^{2-}) и содержащие ковалентную связь U—O.

Перекисные соединения урана. Для очистки и как «прекурсор» при получении окислов урана в лабораторной практике используют перекисное соединение $UO_4 \cdot 2H_2O$. Осадок такого состава образуется при действии перекиси водорода на растворы солей уранила в кислой среде (pH ≈ 2,5—3,5). ЯМР-анализ показал [7, с. 551], что это соединение может быть представлено как перекись уранила $UO_2^{2+}(O_2^{2-}) \cdot 2H_2O$.

Соединения урана в различных степенях окисления

Как показывает диаграмма Латимера, степень окисления +4 является наиболее характерной для водных растворов соединений урана [7, с. 531]



Однако величины окислительно-восстановительных потенциалов для соединений со «смежными» степенями окисления, как видно из диаграммы, различаются не очень сильно (поэтому, например, для восстановления солей уранила с получением соединений U(IV) можно использовать различные способы: восстановление гидразином, SO_2, H_2S, действие ультрафиолета, электрохимическое восстановление и т. д.). Так как взаимные переходы легко реализуются, в растворах часто сосуществуют соединения урана с неодинаковыми степенями окисления. Это осложняет изучение водных растворов солей урана, так же как и гидролиз, протекающий в той или иной степени. Из общих соображений следует [1, с. 446], что сильнее всего должны гидролизоваться соединения, содержащие катионы U^{4+}, затем (по нисходящей) производные U^{3+} и, наконец, соли двухзарядного катиона UO_2^{2+}. Экспериментальная проверка, однако, дает другой ряд:

$$U^{4+} > UO_2^{2+} > U^{3+}.$$

Таким образом, несмотря на более низкий положительный заряд, катион уранила оказывает более сильное поляризующее воздействие на гидратную воду, чем катион U^{3+}. По-видимому, играют роль водородные связи $HOH\cdots[O{=}U{=}O]^{2+}\cdots HOH$, которые могут дополнительно воздействовать на ход гидролиза в уранильной системе.

Как обычно в системах с преобладающе ионным типом химической связи, способность к комплексообразованию катионных форм урана коррелирует с их способностью к гидролизу. С этой точки зрения самым сильным комплексообразователем должен быть катион U^{4+}, затем по нисходящей следует UO_2^{2+}, далее — катион U^{3+}.

В действительности константы устойчивости комплексных соединений, образованных данным лигандом, для разных степеней окисления урана различаются не слишком сильно. Так, присоединение хлорид-иона к катионам U^{4+} и UO_2^{2+} определяется величинами $K_{уст}$, равными 1,21 и 0,88 соответственно. Взаимодействию тех же катионов с сульфат-ионом отвечают константы равновесия, различающиеся только на порядок ($7{,}4\cdot10^3$ и $7{,}1\cdot10^2$). Однако, несмотря на небольшую разницу в этих величинах, очевидно, что все же устойчивость комплексов U^{4+} выше, чем UO_2^{2+}.

Несмотря на малую устойчивость, комплексы урана(VI) и (IV) играют важную роль в технологии. Уже упоминалось использование уранилсульфатов и уранилнитратов при концентрировании урана в процессе переработки пульпы (с. 194). При отделении урана от тория [1, с. 369] применяют процедуру переведения урана(VI) в раствор в виде карбонатного комплекса:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2[UO_2(CO_3)_2] + 2NH_4NO_3.$$

Хотя карбонатный комплекс уранила мало устойчив, он обладает тем достоинством, что позволяет сохранить UO_2^{2+} в растворимом состоянии в щелочном растворе. Торий(IV) в тех же условиях образует осадок гидроокиси $Th(OH)_4$, что решает задачу его отделения от урана.

Судя по низким значениям констант комплексообразования ($K_{уст}$), а также учитывая электронное строение центральных ионов урана в разных степенях окисления, тип химической связи в комплексных хло-

ридах и сульфатах является ионным; ковалентный вклад резко увеличил бы устойчивость этих соединений. Отсюда следует вывод, что комплексные соединения существенно более высокой устойчивости надо искать среди хелатов (с. 605). И действительно, очень стабильны производные полидентатных лигандов[1] — комплексонаты урана(VI) ($K_{уст}^{[(UO_2)HTA]^-} \approx 10^{8,5}$), но еще более устойчивы комплексонаты урана(IV): в зависимости от дентатности лиганда $K_{уст}$ изменяется в интервале 10^{20}—10^{30} [10, с. 375]. Комплексы с шестичленными хелатными циклами образуют с U(VI) и U(IV, III) β-дикетоны — бидентатные лиганды с кислород-донорными атомами. В частности, ацетилацетонаты уранила достаточно стабильны для того, чтобы их можно было использовать для очистки препаратов урана в режиме вакуумной сублимации (с. 525). Летучестью обладают и металлоорганические соединения урана, например производные циклопентадиена.

Обычно комплексы уранила UO_2^{2+} бывают окрашены в желтый цвет, характерный для «простых» солей урана(VI). Это говорит о сохранении в основном ионного типа связи металл—лиганд в комплексах уранила. Бинарные соединения урана(IV) чаще всего зеленые, такое же окрашивание характерно и для ионных комплексов урана(IV). С этой точки зрения, судя по необычной окраске (например, $(\pi\text{-}C_5H_5)_3{\equiv}U^{IV}Cl$ — красный) в π-комплексах урана осуществляется своеобразное распределение электронной плотности, т. е. тип химической связи металл—лиганд в этих соединениях существенно отклоняется от чисто ионного.

Галогениды урана. Среди высших галогенидов урана — гексагалогенидов UF_6 и UCl_6, а также пентагалогенидов UF_5 и UCl_5 — наибольший интерес представляет UF_6. Гексафторид — наиболее легкодоступное летучее соединение урана: давление пара уже при 28 °С составляет 115 мм рт. ст. UF_6 — это бесцветные кристаллы с т. пл. = =641 °С, получают его действием молекулярного фтора или других фторокислителей на низшие галогениды, например: $UF_4+F_2=UF_6$.

Гексафторид урана может использоваться как рабочее вещество при обогащении смеси изотопов урана изотопом $^{235}_{92}U$ методом термодиффузии (с. 462). Кроме того, UF_6 проявляет свойства сильного фторокислителя и может применяться как сильный фторирующий агент. Водой UF_6 быстро гидролизуется.

Известны все четыре тетрагалогенида $UГ_4$, и все четыре тригалогенида $UГ_3$. Эти соединения нелетучи, так как не имеют (в отличие от высших галогенидов) молекулярного строения и содержат цепочки —U—Г—U—Г—. Плохо растворимый гидратированный $UF_4 \cdot aq$ можно осадить из растворов:

$$UCl_4 + 4HF \xrightarrow{H_2O} UF_4 \cdot aq\downarrow + 4HCl.$$

Безводный UF_4 (зеленого цвета) получают по реакции

$$UO_2 \xrightarrow[500-600\ ^\circ C]{C_2Cl_4F_2} UF_4.$$

В воде безводный UF_4 растворяется только в присутствии окислителей (переходя при этом в соединение уранила).

Трифторид UF_3 получают восстановлением UF_4:

$$UF_4 + Al \xrightarrow{550-900\ ^\circ C} UF_3 + AlF$$

или действием безводного HF на UH_3:

[1] HTA^{3-} — нитрилотриацетат-ион — тетрадентатный лиганд образует пятичленные хелатные циклы [10].

$$UH_3 + 3HF = UF_3 + 3H_2.$$

Кристаллографические характеристики три- и тетрагалогенидов урана, как уже упоминалось, сопоставимы с таковыми для галогенидов лантана и лантанидов в соответствующих степенях окисления. В водных растворах галогениды урана гидролизуются, но в расплавах, а также в твердой фазе, а иногда в водном растворе, содержащем избыток ионов $Г^-$, происходит образование вполне стабильных галогенидных комплексов. Например, комплексы UF_6^-, UF_6^{2-}, UF_7^{3-}, UF_8^{4-} интересны тем, что доказывают возможность переменного состава координационной сферы урана.

Стабилизация комплексообразования (с. 546) позволяет в водных растворах работать с соединениями урана в малохарактерной для него степени окисления +5. Например [7, с. 553], темно-голубые растворы UF_5 в 48%-й HF лишь медленно окисляются на воздухе, поскольку происходит стабилизация U(V) во фторидном комплексе UF_6^-.

Уран как тяжелый аналог хрома. Правомерность рассмотрения химии урана не только как члена ряда актинидов [1, с. 376], но и как члена подгруппы хрома подтверждается закономерным изменением свойств химических соединений в ряду Cr—Mo—W—U. Так, все эти элементы реализуют в своих соединениях высшую степень окисления +6. При этом устойчивость соединений с интересующими нас элементами в более низких степенях окисления от хрома к вольфраму падает, а затем к урану растет: соединения четырехвалентного урана, как мы видели, легко получаются и достаточно устойчивы на воздухе.

Таким образом, подгруппа Cr—Mo—W—U хорошо подтверждает важную для *d*-переходных элементов закономерность: пока не действует дополнительный эффект поляризации (проявляется у урана), рост радиуса вызывает ослабление поляризующего действия и в связи с этим от Cr к W растет стабильность соединений с высшей степенью окисления элемента и падает устойчивость соединений с низшей степенью окисления.

Напротив, у урана понижается устойчивость шестивалентного состояния и относительно растет стабильность четырехвалентного состояния. Если CrO_3 разлагается уже при 200 °C, а MoO_3 и WO_3 соответственно при 700 и 1000 °C еще существуют, то у урана оксид $ЭO_3$ понижает свою устойчивость, UO_3 теряет кислород при более низкой температуре, чем MoO_3 и WO_3, — **при $t > 400$ °C.**

В пользу рассмотрения химии урана как тяжелого аналога хрома говорит также закономерное изменение кислотно-основных свойств и строения кислородных соединений и галогенидов. Мы уже подчеркивали сходство и различия в свойствах и строении оксосоединений элементов в ряду Cr—U, которые хорошо объясняются увеличением основных свойств. Галогениды также испытывают влияние этого фактора: если все гексафториды в этом ряду летучи, то оксогалогениды $ЭO_2Г_2$ изменяют свои свойства от характерных для галогенангидридов (летучие соединения хрома) до солеобразных (нелетучих) соединений уранила ($UO_2^{2+} \cdot 2Cl^- \cdot nH_2O$).

Выводы на основании поляризационной теории, использованной здесь нами для объяснения изменений в устойчивости высших и низших валентных состояний в подгруппе хрома, могут быть подкреплены данными об электронном строении атомов этих элементов и их соединений. Так, для понимания причин специфических свойств урана (дополнительный эффект поляризации) важно учитывать, что вследствие релятивистского эффекта [12] у тяжелых атомов, в том числе

у урана, происходит сжатие s- и p-атомных орбиталей. В результате усиливается электронное экранирование атомного ядра, и поэтому d- и f-электроны притягиваются к ядру слабее, становятся более диффузными и энергетически более дестабилизированными [12]. Диффузность $3d$-АО хрома и $5f$-АО урана сходна, и поэтому близки поляризационные характеристики, и это обусловливает сходство химических свойств этих двух элементов. Очень интересно, что первый потенциал ионизации изолированных атомов урана даже меньше, чем у хрома:

	Cr^0	Mo^0	W^0	U^0
$ПИ_1$, эВ	6,8	7,1	8,0	6,1

Приведенные значения $ПИ_1$, таким образом, подтверждают правильность выводов, сделанных на основе поляризационных представлений и анализа исследований химических соединений элементов подгруппы хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Воробьева О. И., Дунаева К. М., Ипполитов Е. А. и др. Практикум по неорганической химии/Под ред. В. И. Спицына. М., 1984.
3. Хьюк Дж. Неорганическая химия. М., 1987.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М., 1987. Т. I III.
5. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.//Общая и неорганическая химия. М., 1981. С. 342.
6. Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова. М., 1965. Т. 1. С. 284.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж.//Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. III. С. 366.
8. Гринберг А. А.//Введение в химию комплексных соединений. М.; Л., 1966. С. 533—544.
9. Сапрыкин А. С., Шилов В. П., Спицын В. И. и др.//ДАН СССР. 1976. Т. 226, № 4. С. 853.
10. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и полиметаллов. М., 1988.
11. Полторак О. М., Ковба Л. М.//Физико-химические основы неорганической химии. М., 1984. С. 237.
12. Спицын В. И., Ионова Г. В., Першина В. Г.//Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2758.

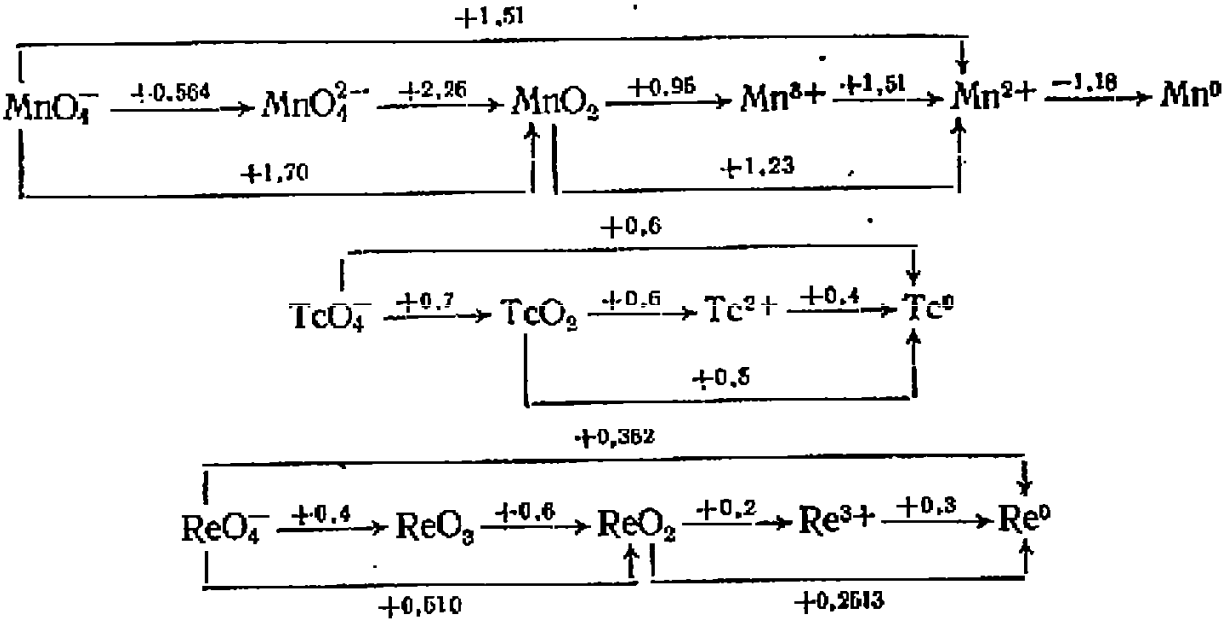
Глава 1.7

ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ПОДГРУППА МАРГАНЦА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Побочную подгруппу VII группы периодической системы Менделеева составляют марганец ($_{25}Mn$), технеций ($_{43}Tc$) и рений ($_{75}Re$). Как видно из табл. I.7.1, их атомы характеризуются недостроенной $(n-1)d$-электронной оболочкой, т. е. эти элементы относятся к числу переходных. То обстоятельство, что на $(n-1)d$-электронной оболочке нейтрального атома находятся 5 электронов, делает этот подуровень очень устойчивым, поскольку он наполовину заполнен. Однако степень окисления +2, соответствующая потере нейтральным атомом только двух ns-электронов, характерна лишь для марганца. Его тяжелые аналоги в своих гетероатомных соединениях проявляют более вы-

сокую степень окисления, прежде всего +7. Семивалентный марганец, как показывает диаграмма Латимера, в отличие от технеция и рения, является сильным окислителем [2, с. 395 и далее]:



Так, например, переход от семивалентного к четырехвалентному состоянию характеризуется в кислых средах величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала, равной для Mn, Tc и Re соответственно +1,70; +0,7; +0,51 В. Стабилизация высоких степеней окисления при переходе от легких аналогов к тяжелым, как мы уже видели в подгруппах титана, ванадия и хрома, типична для переходных элементов. Эта зависимость может трактоваться как результат уменьшения прочности связи валентных $(n-1)d$-электронов по мере роста радиуса, что затрудняет реализацию катионного низковалентного состояния, характерного для марганца ($Э^{2+}$ или $Э^{3+}$), у его тяжелых аналогов — технеция и рения. Последние более склонны, не удерживая свои $(n-1)d$-электроны в поле ядра атома, передавать их в совместное пользование с гетероатомом — партнером для образования ковалентной связи. Такое распределение электронов делает ковалентную связь Э—О в анионах $ЭO_4^-$ более стабильной для Tc и Re, нежели для марганца, тенденция перехода которого из состояния Mn(VII) к состоянию Mn(II) выражена более резко, чем у Tc(VII) и особенно у Re(VII) — см. диаграммы Латимера. Из диаграмм видно также, что в водных средах только марганец стремится перейти из металлического в окисленное (Mn^{2+}) состояние. Для Tc и Re, напротив, наиболее стабильной равновесной, низковалентной формой является именно металл. Этот факт хорошо согласуется со склонностью Tc и Re образовывать анионные формы $ЭO_4^-$, которые можно рассматривать как сочетание нейтрального атома $Э^0$ с четырьмя нейтральными атомами O^0 плюс один электрон, пришедший извне. По-видимому, ns- и $(n-1)d$-электроны в атомах Tc^0 и Re^0 энергетически мало различаются, что делает возможной стабилизацию их электронного состояния в системе ковалентных связей $ЭO_4^-$.

Наиболее важные формы соединений элементов VII побочной подгруппы на примере марганца с краткой характеристикой их свойств демонстрируют табл. I.7.2, I.7.3.

Распространенность Mn, Tc и Re очень различна (см. табл. I.7.1): марганец входит в число 26 наиболее распространенных элементов и давно известен человечеству. Рений очень редок и к тому же сильно

Таблица 1.7.2

Типичные соединения марганца

Степень окисления	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Mn(VI)	Mn(VII)
Окисел	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	$[MnO_3]$	Mn_2O_7
Гидрат окисла	$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	$[H_2MnO_4]$	$HMnO_4$
Кисл.-осн. св-ва	осн.	сл. осн.	амф.	сл. кисл.	сильн. кисл.
Соли	$MnSO_4$ ряд закиси	$Mn_2(SO_4)_3$ ряд окиси	$Mn(SO_4)_2$ соли ряда двуокиси; $CaMnO_3$ манганиты	K_2MnO_4 манганаты	$KMnO_4$ перманганаты
Окисл.-восст. св-ва	восст.-окисл.	сл. окисл.	сл. окисл.	окисл.	сильн. окисл.

рассеян [1, с. 391]. Впервые он был обнаружен методом спектрального анализа в отходах переработки молибденита (1925 г.) и затем ценой колоссальных усилий путем переработки многих тонн сырья выделен Идой и Вальтером Ноддак (Германия) в весомых количествах, достаточных для того, чтобы начать исследование химии этого элемента. Поиски рения были напряженными и целенаправленными. Супруги Ноддак, руководствуясь периодическим законом, достаточно точно представляли себе химию еще не открытого рения, правильно оценили, в каких природных объектах его присутствие наиболее вероятно, и поиски их увенчались успехом.

Таблица 1.7.3

Типичные соединения технеция, рения

Степень окисления	Tc(VII)	Re(VII)
Окисел	Tc_2O_7	Re_2O_7
Гидрат окисла	$HTcO_4$	$HReO_4$
Свойства	кислота, сл. окислитель	кислота, сл. окислитель

Технеций в природе вообще отсутствует — он был первым элементом периодической системы, полученным искусственно. В 1940 г. Перрье и Сегре [1, с. 339] зафиксировали образование одного из изотопов этого элемента по ядерной реакции: $^{96}_{42}Mo(d, n)^{97}_{43}Tc$. Стабильных изотопов технеций не имеет. Наибольший период полураспада $T_{1/2} = \approx 2 \cdot 10^6$ лет присущ изотопу $^{99}_{43}Tc$. Сравнение этой величины с возрастом Земли ($\sim 10^9$ лет) показывает, что, если бы при ядерном синтезе элементов, слагающих Землю, образовался наиболее долгоживущий изотоп технеция ^{99}Tc, он уже полностью распался бы много тысячелетий тому назад [1, с. 367].

В подтверждение известного правила «нечетности» [1, с. 360] наиболее устойчивыми радиоактивными изотопами технеция как «нечетного» элемента являются изотопы с нечетным массовым числом (^{99}Tc; ^{97}Tc). Это же правило диктует наибольшую распространенность нечетных стабильных изотопов для марганца и рения. Марганец — элемент-

одиночка, его единственный стабильный изотоп имеет $N+Z=55$ (тип ядра по массе $4n+3$). Рений, как и положено «нечетным» элементам, также содержит в природной плеяде лишь небольшое (только 2) число стабильных изотопов.

Марганец — типичный литофильный элемент: будучи маленьким по размерам (см. табл. I.7.1) и имея жесткую электронную «подкладку» $8e$-типа, атом марганца тяготеет к кислороду (подобно алюминию). Действительно, в земной коре для марганца наиболее характерно существование в виде кислородных соединений. К их числу относятся минералы пиролюзит $MnO_2 \cdot xH_2O$, браунит Mn_2O_3, манганит $MnO(OH)$, гаусманит Mn_3O_4. Надо отметить, однако, что соединения марганца входят в состав сидеросферы Земли, значит, марганец не только литофилен, но и сидерофилен.

Рений извлекают из пыли отходящих газов, образующихся при обжиге молибденита MoS_2. Это естественный, «попутный» способ концентрирования рения, не имеющего собственных минералов вследствие своей «рассеянности». Хотя сродство рения к молибдениту и другим сульфидам, из которых рений извлекают в промышленности, позволяет причислить его к халькофильным элементам, в действительности он сопутствует и кислородсодержащим минералам, поэтому его можно отнести и к литофильным элементам. Технеций в природе отсутствует, но по своим химическим характеристикам, определяющим распределение в различных зонах Земли, он ближе к рению, чем к марганцу, и с этой точки зрения он может быть причислен прежде всего к халькофильным, а потом уж к литофильным элементам.

Наиболее практически важным в подгруппе марганца является сам родоначальник подгруппы. Металлический марганец (см. ниже) находит широкое применение в металлургии как прекрасный раскислитель, выводящий из стали в шлак вредные примеси, ухудшающие качество стали. Присутствие марганца в сталях и других сплавах придает им твердость. Соединения марганца, и в первую очередь природный пиролюзит $MnO_2 \cdot xH_2O$, широко используются для обесцвечивания стекла, а также при изготовлении гальванических элементов. Общеизвестный препарат — перманганат калия — находит применение как сильный окислитель в неорганическом и органическом синтезе, а также в медицине, сельском хозяйстве, аналитической химии и др. Многие комплексные соединения марганца используются в качестве катализаторов тех или иных химических процессов. Например, β-дикетонаты Mn(III) нашли применение как катализаторы процессов полимеризации, металлоорганическое соединение $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ обладает свойствами антидетонатора и может заменить токсичный тетраэтилсвинец, все еще используемый как антидетонаторная добавка к моторному топливу.

Искусственный элемент технеций также нашел свое техническое применение. Оно связано прежде всего с большой химической инертностью металлического технеция.

2. МАРГАНЕЦ

а. Металлический марганец

Главный потребитель металлического марганца — металлургия. Для легирования сталей обычно используют сплав марганца с железом — так называемый ферромарганец, который получают по реакции

$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5C = Mn + 2Fe + 5CO.$$

Содержание Mn в ферромарганце составляет обычно 30—80%. Этот сплав вводят в сталь в таком количестве, чтобы содержание марганца составляло 7—20%. Так как марганец — прекрасный раскислитель, его присутствие придает стали особую твердость.

Металлический марганец без примеси железа получают методом алюмотермии. Предварительно пиролюзит прокаливают, с тем чтобы удалить воду и понизить содержание кислорода, а затем используют для алюмотермии:

$$3MnO_2 \cdot x\,H_2O \xrightarrow{t,\,°C} Mn_3O_4 + O_2 + x\,H_2O,$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3.$$

Чистый марганец получают, кроме того, электролизом водных растворов $MnSO_4$. «Электролитический» марганец используют для получения сплавов с точно дозированным количеством компонентов, например при приготовлении таких важных сплавов, как манганин, нихром, дюраль. В наиболее технически важных марганцевых сплавах его содержание довольно велико:

ферромарганец 30—80% Mn
«зеркальный» чугун 5—20% Mn
марганцевая сталь 7—20% Mn
манганин 12—13% Mn
нихром 12% Mn

Таким образом, для получения высококачественных сталей и сплавов требуется многотоннажное производство марганца.

Металлический марганец — металл серого цвета с красноватым оттенком, обусловленным окислом MnO_2 на его поверхности. Внешне марганец похож на железо, но тверже и плавится при более низкой температуре (1247 °С). Будучи активным (электроположительным) металлом ($E^0_{Mn^0/Mn^{2+}} = +1{,}18$ В), марганец легко растворяется в кислотах, в том числе разбавленных «неокисляющих». Важно отметить, однако, что HNO_3 (даже не концентрированная) пассивирует марганец. В мелкораздробленном состоянии марганец вытесняет H_2 из воды:

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2.$$

Особенно активно этот процесс идет в присутствии солей аммония, поскольку в их концентрированных растворах гидроокись марганца растворяется (аналогия с $Mg(OH)_2$):

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

С неметаллами марганец активно взаимодействует (при повышенной температуре), что, собственно, и определяет его роль в металлургии как раскислителя. Марганец реагирует с серой и фосфором, он горит в атмосфере хлора, образуя $MnCl_2$, со фтором в тех же условиях дает дифторид MnF_2 и трифторид MnF_3, с азотом при $t > 1200$ °С образует нитрид Mn_3N_2, а в кислороде сгорает до Mn_3O_4. Однако с молекулярным водородом марганец не реагирует («гидридный пробел» [1, с. 45]).

Известно большое число интерметаллических соединений марганца, например $MnAl_4$, Mn_2Al_3, Mn_3Cr, Mn_4Sn и др. Многие из них, присутствуя в марганецсодержащих сталях и сплавах, придают им ценные свойства, в частности высокую твердость.

6. Гетероатомные (сложные) соединения марганца

Марганец в своих сложных соединениях проявляет разнообразные степени окисления. «Отталкиваясь» от кислородных соединений как характеристических, мы рассмотрим и другие наиболее важные соединения марганца, пользуясь для их классификации формальным, но удобным параметром — величиной степени окисления.

Соединения марганца(II) — ряд закиси. Двухвалентному марганцу (ст. ок. +2) свойственно выполнять катионную функцию в соединениях различных классов. Двухвалентное состояние (Mn^{2+}) можно назвать наиболее простым для марганца, поскольку оно характеризуется малым вкладом ковалентных сил в химическую связь. Поэтому с довольно хорошим приближением можно рассматривать соединения типа: $Mn^{II}O$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $Mn(OH)_2$, $MnCl_2$ и др. как преимущественно ионные, где положительный заряд на ионе Mn^{2+} близок к условной величине степени окисления +2.

Из диаграммы Латимера (см. выше) хорошо видно, что двухвалентное состояние для марганца термодинамически наиболее устойчиво: все формы соединений марганца с более высокой степенью окисления в кислых средах тяготеют к переходу в состояние Mn(II). То же можно сказать и о переходе Mn(0)→Mn(II):

$$MnO_4^- \xrightarrow{1,51} Mn^{2+} \xleftarrow{1,18} Mn^0.$$
$$\uparrow 1,51$$
$$Mn^{3+}$$

Такая картина противоречит нестабильности Mn(II) в природных условиях, где для марганца наиболее устойчивыми являются формы с Mn(IV). Однако стабилизация в минералах типа пиролюзита $MnO_2\times$ $\times xH_2O$ связана с «замораживанием» состояния Mn(IV), возникшего в условиях создания и эволюции земной коры, в очень малорастворимом соединении, каковым является пиролюзит.

Максимальная термодинамическая устойчивость соединений Mn(II) хорошо объясняется особенностями электронного строения иона Mn^{2+}, который имеет наполовину заполненную, т. е. «замкнутую», электронную $3d^5$-оболочку. Стабильность $3d^6$-электронного состояния приводит к необходимости затраты большой энергии для отрыва еще одного электрона с переходом Mn(III)→Mn(II). Действительно, стандартный электродный потенциал такого процесса очень велик и составляет +1,51 В (в кислых средах). С прочностью d^5-электронной конфигурации связана и тенденция Mn(II) сохранять в подавляющем большинстве своих соединений высокоспиновое состояние ($t_{2g}^3e_g^2$). Переход в низкоспиновое состояние требует затраты большой энергии для спаривания электронов (285 кдж/моль), и поэтому, как мы увидим, обсуждая комплексообразование марганца (с. 547), этот переход происходит только в поле самых сильных лигандов, например в цианидных комплексах.

Кислородные соединения марганца(II). Генетическим родоначальником ряда соединений Mn(II) является MnO — закись марганца (или оксид Mn(II)). Это зелено-серо-черный порошок [3, т. III, с. 247], который можно получить термолизом карбоната или оксалата марганца(II) в атмосфере водорода (или азота):

$$MnCO_3 \xrightarrow[H_2]{t,°C} MnO + CO_2,$$

а также прокаливанием высших окислов марганца:

$$\underset{\text{серо-черный}}{MnO_2} \xrightarrow{>500\,^\circ C} \underset{\text{черный}}{Mn_2O_3} \xrightarrow{>900\,^\circ C} \underset{\text{черный}}{Mn_3O_4} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{зеленовато-черный}}{MnO}$$

или восстановлением высших окислов марганца гидразином.

MnO имеет идеальную структуру типа NaCl только при повышенной температуре. Охлаждение приводит к переходу в ромбоэдрическую модификацию [4, т. II, с. 244]. К числу кислородных соединений Mn(II) следует отнести также акваион $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, гидроокись $Mn(OH)_2$ и другие соединения, в которых ион Mn^{2+} контактирует с атомами кислорода воды, гидроксила и др.

Гидроокись Mn(II) можно получить осаждением из раствора солей Mn(II) щелочью или аммиаком:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow \underset{\text{бежевого цвета}}{Mn(OH)_2\downarrow}.$$

Гидроокись Mn(II) имеет основной характер, что объясняется не очень маленьким ионным радиусом Mn^{2+}, слабым поляризующим действием и как следствие ионным типом связи. Это приводит к тому, что Mn(II) дает практически только один ряд производных, в которых всегда Mn(II) выполняет катионную функцию. Поэтому амфотерности из-за слабо выраженных комплексообразующих свойств Mn(II) практически не проявляет. Его гидроокись $Mn(OH)_2$ лишь слабо растворяется даже в очень концентрированных растворах щелочей: $Mn(OH)_2 + KOH \rightleftharpoons K[Mn(OH)_3]$, в обычных же условиях $Mn(OH)_2$ в избытке щелочи нерастворима.

Константа равновесия последней реакции $K_{равн} = 10^{-5}$, что указывает на сильную диссоциацию образующегося при этом гидроксокомплекса и, таким образом, подтверждает слабую выраженность кислотных свойств Mn(II).

Чтобы убедиться экспериментально в отсутствии амфотерных свойств у $Mn(OH)_2$, добавим щелочи к раствору какой-либо соли Mn(II). Образовавшуюся суспензию почти белой гидроокиси $Mn(OH)_2$ разделим на две части: на одну часть подействуем раствором HCl, на другую — раствором KOH. Под действием HCl происходит мгновенное растворение $Mn(OH)_2 \rightarrow MnCl_2$, а щелочь заметного воздействия на $Mn(OH)_2$ не оказывает. Аналогичный результат мы наблюдали в случае $Mg(OH)_2$ (с. 37), в этом отношении Mn(II) и Mg(II) сходны.

Так же как и в других случаях, проявление амфотерности окислами и гидроокисями элементов-металлов в водосодержащих системах сводится к образованию гидроксокомплексов. Как мы видели только что, у Mn(II) гидроксокомплексы имеют низкую устойчивость, что обусловлено малым поляризующим действием иона Mn^{2+}.

Несмотря на еще более слабую связь Mn^{2+}—кислород воды, нежели связь Mn^{2+}—кислород гидроксила, акваионы $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ все же образуются и благодаря высокому содержанию H_2O в водных растворах обычных концентраций являются основной химической формой существования ионов Mn^{2+} в этих системах.

Слабое поляризующее действие иона Mn^{2+} на молекулы H_2O в акваионе $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ имеет следствием слабо выраженный гидролиз солей двухвалентного марганца (аналогия с солями Mg(II)).

Соли Mn(II). Самыми обычными для лабораторной и технической практики марганца являются его водорастворимые соли

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$; $MnSO_4 \cdot 5H_2O$; $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

и др. Кристаллы их слабо окрашены в розовый цвет, а растворы почти бесцветны. Это связано с большой устойчивостью $3d^5$-электронного состояния и с запретом электронного перехода (по спину и по симметрии ь октаэдрическом окружении, с. 573).

К числу плохо растворимых солей Mn(II) принадлежат карбонат, фосфат и сульфид, которые могут использоваться для анализа и очистки соединений марганца. Если низкая растворимость фосфата марганца(II) так же, как растворимость подобных же соединений других двух-, трех- и четырехзарядных катионов, связана с цепочечным их характером в силу полидентатности фосфатной группы, то низкая растворимость карбоната вероятнее всего обусловлена гидролизом, протекающим в условиях осаждения и приводящим к «оловой» полимеризации (с. 62).

Действительно, осаждение карбоната Mn(II) в обычных условиях не может не сопровождаться его гидролизом, поскольку осадитель — карбонат ЩЭ — создаст в системе щелочную среду:

$$2MnCl_2 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow MnCO_3 \cdot Mn(OH)_2^1 \downarrow + 2NaHCO_3 + 4NaCl.$$

Как видно из уравнения реакции, сода осаждает из водных растворов основной карбонат марганца. Мольное соотношение $MnCO_3 : Mn(OH)_2$ в осадке основного карбоната может изменяться в зависимости от концентрации растворов исходной соли и осадителя, а также температуры, порядка и скорости смешения реагентов.

Однако известны условия, в которых все же может быть осажден средний карбонат марганца(II):

$$MnCl_2 + 2NaHCO_3 = MnCO_3 \downarrow + 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Возможность получения основного и даже среднего карбоната марганца(II) в водных средах свидетельствует об умеренной гидролизуемости солей. Здесь можно вспомнить что в водных средах карбонаты алюминия(III) (с. 65) и хрома(III), (с. 161) вообще не могут быть получены из-за очень сильного гидролиза, а в неводных средах — из-за низкой термической устойчивости[2]. Гидролизуемость солей Mn(II) и соответственно химия карбонатов сходны с таковыми у солей Mg(II) (с. 43). Действительно, ионные радиусы Mg^{2+} (0,78 Å) и Mn^{2+} (0,8 Å) очень близки, а поляризационные свойства, определяющиеся электронной подкладкой (8e у обоих ионов), одинаковы.

Сульфид марганца(II) MnS[3], как писали в старых учебниках — вещество «телесного цвета», также (в отличие от систем с Al(III), Cr(III)) может быть получен не только «сухим путем», но и осаждением из водных растворов:

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS \downarrow + 2NH_4Cl.$$

Так как произведение растворимости MnS — величина не слишком малая ($ПР \approx 10^{-14}$), сульфид Mn(II) легко растворяется даже в слабокислых средах. Поэтому осаждают MnS не сероводородом, а солями M_2^IS, обеспечивающими в растворе слабощелочную среду.

В силу относительно малой гидролизуемости солей Mn(II) многие его безводные соли можно достаточно просто получить обезвоживани-

---

[1] Или, то же, $Mn_{1+x}(CO_3)\ (OH)_{2x}$.

[2] Нагревание необходимо для десольватации продукта.

[3] По [3, т. III, с. 247], это «оранжево-розовая» окраска.

ем соответствующих кристаллогидратов. Например, при прокаливании гидрата $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ получается безводный сульфат $MnSO_4$, пригодный для использования в качестве весовой формы в гравиметрическом анализе соединений марганца.

Из кристаллогидрата $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ можно получить безводный хлорид, если, постепенно поднимая температуру (до постоянной массы) нагревать гидратированный хлорид в токе безводного HCl. Хлороводород смещает влево равновесие гидролиза:

$$MnCl_2 \cdot H_2O \overset{1}{\rightleftarrows} HCl + Mn(OH)Cl,$$

что способствует получению негидролизованной безводной формы $MnCl_2$.

Комплексные соединения Mn(II). Комплексы Mn(II) имеют, как правило, низкую устойчивость, что обусловлено нулевой величиной ЭСКП, относительно большим радиусом иона Mn^{2+} и очень малым ковалентным вкладом в связь Mn(II)—лиганд. Однако число комплексных соединений Mn(II) очень велико, и они играют важную роль в химии марганца. Например, как уже упоминалось, практически во всех водосодержащих системах марганец находится в форме гексааквакомплекса $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$. Этот ион присутствует в водных растворах и входит в состав большинства кристаллогидратов, например: $MnSO_4 \times \times 7H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Низкой устойчивостью отличается подавляющее большинство комплексов Mn(II) с монодентатными лигандами, например хлоридные комплексы: константа образования первого, т. е. самого прочного, хлоридного комплекса $[MnCl]^+$ составляет всего 3,8 [3, т. III, с. 248], а комплекс $[MnCl_6]^{4-}$ вовсе не удалось зафиксировать из-за его малой стабильности.

Естественно, что более стабильны, чем комплексы Mn(II) с монодентатными лигандами (OH_2, OH^-, NH_3, Cl^- и др.), комплексные соединения с полидентатными лигандами, среди которых лучше всего изучены комплексонаты и β-дикетонаты.

Вследствие хелатного эффекта устойчивость комплекса Mn(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой характеризуется довольно большой величиной $\lg K_{уст} = 13{,}87$ [5, с. 139]. Интересно, что, несмотря на относительно высокую устойчивость, в комплексонатах, как правило, сохраняется высокоспиновое состояние центрального иона, и тип связи с лигандом по этой причине носит в основном ионный характер. Одним из признаков ионного характера связи металл—лиганд служит обычно изменение в комплексах такого типа величины КЧ центрального иона в зависимости от геометрии лиганда. Так, в этилендиаминтетраацетате, как показало рентгеноструктурное исследование, Mn(II) имеет КЧ=7, оно реализуется за счет четырех атомов кислорода, двух атомов азота $EDTA^{4-}$ и одного атома кислорода внутрисферной гидратной воды: $[Mn(EDTA)(OH_2)]^{2-}$.

«Нестандартная» величина КЧ=7 означает понижение симметрии комплекса по сравнению с октаэдрической — идеальной для лиганда — $EDTA^{4-}$, имеющего дентатность, равную 6. Такое понижение симметрии координационного полиэдра не возникает, если связь централь-

---

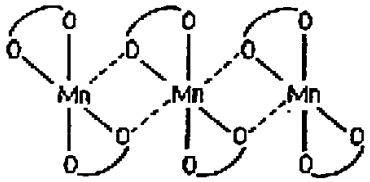
[1] На первой стадии процесса происходит дегидратация

$$MnCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow[-3H_2O]{t,\,°C} MnCl_2 \cdot H_2O,$$

и только «последняя» молекула H_2O, отщепляясь, вызывает гидролиз.

ного иона с лигандом носит в значительной степени ковалентный характер. Это характерно, например, для низкоспиновых комплексов железа(III), кобальта(III) и др. [5].

Низкосимметричное координационное окружение, свидетельствующее о преимущественно ионной связи металл—лиганд, имеет Mn(II) и в β-дикетонатах. В частности, бис-ацетилацетонат марганца(II) представляет собой тример [3, т. III, с. 248]. По-видимому, тримеризация, как и в других полимерных β-дикетонатах металлов, достигается за счет мостиковой функции части атомов кислорода ацетилацетонат-иона, образующего наряду с шестичленными хелатными циклами и мостиковые связи. Например, возможна следующая схема строения тримера:



На этой схеме для упрощения в хелатных ацетилацетонатных циклах указаны только атомы кислорода. Координационное число Mn(II) в гидрате тримерного ацетилацетоната равно 7 (так же как в гидрате комплекса $EDTA^{4-}$). Обусловленная таким КЧ низкая симметрия тримера подтверждает правильность рассмотрения комплексных соединений Mn(II) как преимущественно ионных.

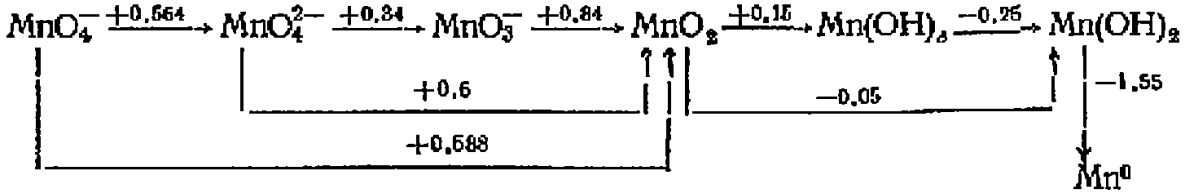
Соединения Mn(II) с КЧ более низким, чем 6, также описаны в литературе. Например, установлено, что в комплексах с тридентатными аминами марганец(II) имеет КЧ=5 [3]. Комплексы Mn(II) с КЧ=4 и тетраэдрической симметрией координационного полиэдра [3, т. III, с. 248] существуют только в твердом состоянии (или в растворах, образованных неполярными растворителями). По-видимому, вследствие склонности Mn(II) к преимущественно ионному взаимодействию в присутствии воды и других полярных растворителей тетраэдрическая координационная сфера комплексов, попадающих в водную среду, разрушается и создается новая сфера, с более высоким КЧ, величина которого зависит от соотношения геометрических параметров Mn(II) и лигандов. Примером тетраэдрических комплексов Mn(II) являются тетрагалогениды типа $[MnCl_4]^{2-}$, которые стабилизируются внешнесферными катионами большого размера и малого заряда (т. е. низкого поляризующего действия), такими как тетрабутиламмоний $[Bu_4N]$ и др.

Из низкоспиновых комплексов Mn(II) наиболее известны гексацианид $[Mn(CN)_6]^{4-}$, а также продукты замещения части лигандов в этом комплексе на другие лиганды сильного поля, например на NO^+. Стабилизация низкоспинового состояния Mn(II) только лигандами сильного поля объясняется необходимостью затраты большой энергии для спаривания электронов в замкнутой d^5-электронной оболочке иона Mn^{2+}.

В отличие от октаэдрических комплексов Mn(II), лишь слабо окрашенных в розовый цвет (запрет электронного перехода по спину и по симметрии), тетраэдрические комплексы имеют интенсивную (желто-зеленую) окраску — происходит снятие запрета на переход электрона благодаря нецентросимметричной тетраэдрической конфигурации координационного полиэдра (с. 572).

Соединения Mn(III) — ряд окиси. Уже упоминалось о максимальной термодинамической стабильности (в стандартных условиях) соеди-

нений марганца(II). Для водных растворов это подтверждается диаграммой Латимера (с. 204), однако надо помнить, что в ней представлены данные для кислых сред. Переход к щелочным средам существенно меняет ситуацию [2, с. 397]:



В щелочной среде, по-видимому, из-за низкой растворимости гидроокиси $Mn(OH)_3$ для марганца наиболее термодинамически стабильным становится валентное состояние со степенью окисления +3. В этом легко убедиться экспериментально: осажденная обычным способом гидроокись $Mn(OH)_2$ при стоянии на воздухе постепенно буреет вследствие превращения в $Mn(OH)_3$ или $MnO(OH)$:

$$2Mn^{II}(OH)_2 + 1/2O_2 = 2Mn^{III}O(OH) + H_2O,$$

Последняя форма написания, конечно, не отражает истинного строения гидроокиси, а лишь подчеркивает, что в этом веществе быстро идут процессы старения (по цепочке «коляция—оксоляция», с. 62).

Побурение происходит вначале на поверхности, а потом распространяется на весь объем осадка, это указывает на окислительную функцию кислорода, диффундирующего из атмосферы в толщу осадка. Можно ввести не газообразный, а растворенный в воде окислитель, например подействовать на суспензию $Mn(OH)_2$ бромной водой:

$$2Mn(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- = 2MnO(OH) + 2Br^- + 2H_2O.$$

В этом случае окисление $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$ протекает практически мгновенно, осадок гидроксида приобретает черно-бурый цвет.

Смещению равновесия $Mn(II) \rightleftarrows Mn(III)$ в сторону соединений с более высокой степенью окисления способствует не только переход в щелочную среду, но и введение в систему различного рода лигандов. Образование комплексных соединений в соответствии с правилом Нернста (с. 546) способствует смещению равновесия в сторону более прочных комплексов. В системе Mn(II)—Mn(III) благодаря преимущественно ионному характеру химических связей, в которые вступают ионы Mn^{2+} и Mn^{3+}, более прочные комплексы образуют Mn(III), нежели Mn(II) (с. 547). Это и приводит к изменению величины окислительно-восстановительного потенциала и стабилизации состояния окисления +3 при введении в раствор достаточно мощных лигандов (с. 548); конечно, для получения соединений Mn(III) в системе должен присутствовать достаточно сильный окислитель.

Насколько комплексообразование стабилизирует марганец в степени окисления +3 — показывает сравнение величин окислительно-восстановительного потенциала пары Mn(II)—Mn(III) в системе, где роль лиганда (монодентатного, средней силы) играет вода, и в системе с мощным полидентатным лигандом — этилендиаминтетрауксусной кислотой, H_4EDTA:

$$E^0_{Mn^{3+}\cdot aq/Mn^{2+}\cdot aq} = 1{,}51\ В,$$

$$E^0_{[Mn^{III}(EDTA)]^-/[Mn^{II}(EDTA)]^{2-}} = 0{,}83\ В.$$

Понижение окислительно-восстановительного потенциала в присутствии $EDTA^{4-}$ приводит к стабилизации Mn(III). В отличие от системы с аквакатионом, комплекс $[Mn(EDTA)]^-$ не восстанавливается водой, не диспропорционирует (см. ниже) и может длительное время сохраняться как в растворах, так и в форме кристаллогидрата, например:

$$K[Mn(EDTA)]\cdot 3H_2O.$$

Кислородные соединения Mn(III). Окись марганца (оксид марганца(III)) имеет состав Mn_2O_3 и, таким образом, принадлежит к числу «полуторных» окислов. Окисел такого состава может быть получен, например, прокаливанием пиролюзита $MnO_2\cdot xH_2O$ или нитрата Mn(II):

$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{<500\,^\circ C} MnO_2 + 2NO_2.$$

$$2MnO_2 \xrightarrow{>500\,^\circ C} Mn_2O_3 + 1/2O_2,$$

Структура синтезированного Mn_2O_3 не является кубической, каждый ион Mn^{3+} в ней окружен четырьмя ионами O^{2-} на расстоянии Mn—O, равном 1,96 Å, и двумя ионами O^{2-} на расстоянии Mn—O, равном 2,06—2,25 Å [4, т. II, с. 254]. Валентное состояние атомов марганца в окиси марганца сомнений не вызывает — оно характеризуется степенью окисления +3, и упрощенно строение Mn_2O_3 может быть изображено так: O=Mn—O—Mn=O. Обсуждавшаяся в прежние времена структура $Mn^{II}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}Mn^{IV}=O$, в которой предполагалось разновалентное состояние атомов марганца ($Mn^{II}O\cdot Mn^{IV}O_2$), как показали современные методы исследования, неверна.

Однако смешанно-валентный окисел марганца все же существует — это имеющий структуру необращенной шпинели окисел Mn_3O_4. Распределение ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} в пустотах анионной кислородной подрешетки является статистическим. То, что замещение октаэдрических пустот в такой шпинели для Mn(II) не слишком выгодно (в отличие от Fe(II) в Fe_3O_4), объясняется низкой величиной ЭСКП ионов марганца(II), имеющих d^5-высокоспиновую электронную конфигурацию. Таким образом, упрощенная формула окисла Mn_3O_4 не может быть записана по-старому, как

$$Mn^{II}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}Mn^{IV}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}Mn^{II},$$

т. е. $2Mn^{II}O\cdot Mn^{IV}O_2$, поскольку Mn(IV) в этом соединении не обнаружен. Ее можно представить только следующим образом:

$$O=Mn^{III}—O—Mn^{II}—O—Mn^{III}=O,$$

т. е. как $Mn^{II}O\cdot Mn_2^{III}O_3$.

Все перечисленные выше (с. 205) окислы марганца встречаются в природе в виде минералов: браунита $Mn_2^{III}O_3$, гаусманита Mn_3O_4, манганита $Mn^{III}O(OH)$, однако не всегда структура одинаковых по составу минералов и искусственно полученных кислородных соединений марганца совпадает.

Mn(III) в водосодержащих системах в общем нестабилен — происходит диспропорционирование:

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Mn^{2+} + MnO_2\downarrow + 4H^+;$$

константа равновесия этой реакции ($\sim 10^9$) достаточно велика, что указывает на низкую окислительно-восстановительную устойчивость акваионов Mn(III). Для стабилизации состояния Mn(III) можно использовать осаждение гидроокиси $Mn(OH)_3$ (переходит при высушивании в MnO(OH)), а также процесс комплексообразования (с. 547).

Комплексные соединения Mn(III). Марганец(III) является более сильным комплексообразователем, чем Mn(II) [1, с. 334]. Среди комплексных соединений Mn(III) наиболее хорошо изучены ацетат, оксалат, ацетилацетонат, этилендиаминтетраацетат, пирофосфат. Как правило, синтез таких комплексов Mn(III) сводится к окислению Mn(II) перманганатом калия в присутствии соответствующего лиганда.

Комплексные соединения Mn(III) в растворе и в кристаллическом состоянии интенсивно окрашены в вишнево-красный цвет. Обычно они являются высокоспиновыми, и доля ковалентного вклада в связь Mn(III)—лиганд невелика. Поэтому чаще всего эти комплексы октаэдрические, однако структура их искажена за счет эффекта Яна-Теллера ($t_{2g}^3 e_g^1$) [1, с. 328]. Наиболее известным примером низкоспинового (тоже октаэдрического) комплекса Mn(III) является гексацианид $K_3[Mn(CN)_6]$; «силы» только такого мощного лиганда, как ион CN^-, оказалось достаточно, чтобы спарить валентные $3d^4$-электроны Mn(III): $t_{2g}^3 e_g^1 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^0$ (энергия спаривания электронов для d^4-конфигурации составляет 301,2 кДж/моль).

Стабилизация неустойчивого для марганца в кислых средах валентного состояния +3 достигается также в трифториде MnF_3 и фторидных комплексах: M^IMnF_4, $M_2^IMnF_6$. Принципы фторидной (и кислородной) стабилизации неустойчивых степеней окисления изложены на с. 541. Соответствующие фторидам бромиды и йодиды не получены: ионы I^- и Br^- несовместимы с ионом Mn^{3+}, проявляющим в силу маленького размера и большого положительного заряда сильное поляризующее действие. Не был получен также и трихлорид $MnCl_3$. Однако комплексные хлориды $M_2^IMn^{III}Cl_5$ синтезированы. Объяснение большей стабильности комплексных хлоридов, нежели бинарного хлорида, может быть таким же, как для системы Ce^{IV}—Cl^- (с. 544): островная структура комплексного аниона $[MnCl_5]^{2-}$ обеспечивает бо́льшую прочность связи Mn^{III}—Cl^-, чем в трихлориде $Mn^{III}Cl_3$, где все атомы хлора, судя по всему, должны были бы выполнять мостиковую функцию (цепочечная структура), что неизбежно понизило бы прочность связи Mn^{III}—Cl^- в трихлориде.

Так же как комплексы Mn(II), координационные соединения трехвалентного марганца почти всегда высокоспиновые. Спаривание электронов Mn(III) обнаружено только в комплексном цианиде $[Mn(CN)_6]^{3-}$, который может быть получен окислением воздухом комплекса такого же состава двухвалентного марганца.

Соединения Mn(IV) — ряд двуокиси. Из диаграмм Латимера следует, что четырехвалентное состояние для марганца термодинамически неустойчиво (с. 204 и 213). Правда, в щелочных средах стабильность Mn(IV) существенно выше, чем в кислой среде, однако и в щелочных средах все же Mn(II) устойчивее, чем Mn(IV). Стабилизация Mn(IV) в наибольшей мере достигается в двуокиси марганца MnO_2, которой соответствует природный минерал пиролюзит $MnO_2 \cdot xH_2O$; причем исключительная стабильность этого минерала в природных условиях является следствием очень низкой растворимости.

Двуокись марганца (диоксид марганца) MnO_2 представляет собой одно из важнейших соединений этого элемента. Как правило, все ос-

тальные соединения марганца получают из MnO_2 или оно служит промежуточным продуктом в технологической цепочке.

Природный $MnO_2 \cdot xH_2O$ имеет простую тетрагональную структуру рутила (с. 103). Однако в лаборатории могут быть получены очень сильно различающиеся кристаллографические модификации MnO_2, среди которых есть каркасные и слоистые структуры [4, т. II, с. 264]. Эти формы различаются пространственной компоновкой октаэдров $[MnO_6]$.

Все модификации MnO_2 относятся к числу окислов нестехиометрического состава. Например, γ-MnO_2 имеет состав $MnO_{1,93}$, а модификация α-MnO_2 содержит только 91,5% MnO_2: кристаллическая структура α-MnO_2 имеет много вакансий и в катионной и в анионной подрешетке. Нестехиометрия окислов обычно проявляется в их темной окраске; и действительно, все модификации MnO_2 окрашены в черно-бурый цвет различных оттенков.

Отметим, что различные модификации MnO_2 имеют различающуюся реакционную способность. Поэтому для практического применения, например в качестве катализаторов или компонентов сухих батарей, разработаны специальные методики синтеза MnO_2, обеспечивающие получение нужных модификаций диоксида марганца [4].

Один из способов получения MnO_2 — окисление Mn(II) перманганатом калия в нейтральных или слабокислых средах:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

$$2 \mid MnO_4^- + 4H^+ + 3e \quad MnO_2 + 2H_2O$$

$$3 \mid Mn^{2+} + 2H_2O - 2e = MnO_2 + 4H^+$$

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 8H^+ + 6H_2O = 5MnO_2 + 4H_2O + 12H^+$$

$$2H_2O \qquad\qquad 4H^+$$

Для получения MnO_2 используют также осторожное ($<500\,^\circ C$) прокаливание нитрата Mn(II):

$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow[\text{воздух}]{<500\,^\circ C} MnO_2 + 2NO_2$$

и действие на растворы $KMnO_4$ различных восстановителей (с. 209). Роль последних может играть и Mn(II).

Из-за очень низкой растворимости, обусловленной большой энергией кристаллической структуры MnO_2 (кулоновское взаимодействие высокозаряженных ионов Mn^{4+} и O^{2-}), двуокись марганца является химически инертной при обычных условиях. Однако при нагревании она проявляет свойства окислителя. Так, в лабораторной практике широко используется реакция получения хлора действием окислителя (MnO_2) на восстановитель (HCl):

$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O.$$

Таким образом, растворением MnO_2 в «восстанавливающих» кислотах соли Mn(IV) получить нельзя. Хотя серная кислота восстановительных свойств не проявляет, взаимодействие с MnO_2 все же сопровождается понижением степени окисления марганца:

$$2MnO_2 + 4H_2SO_4 \xrightarrow{110\,^\circ C} Mn_2^{III}(SO_4)_3 + O_2 + SO_2 + 4H_2O.$$

Кроме реакций восстановления для MnO_2 (так же как и для других соединений Mn(IV)) характерны реакции диспропорционирования.

Например, при действии концентрированных щелочей на MnO_2 образуется голубой раствор, содержащий соединения Mn(V) и Mn(III), по-видимому, в той или иной анионной форме.

В отличие от окислов, содержащих Mn(II) и Mn(III), двуокись марганца проявляет амфотерный характер и образует два ряда производных, где Mn(IV) выполняет в одном случае катионную, в другом — анионную функцию.

Катионное состояние Mn(IV), кроме MnO_2, стабилизируется во *фториде* MnF_4 (получают фторированием металлического марганца), а также в некоторых безводных солях кислородсодержащих кислот. Так, описан *безводный сульфат* $Mn^{IV}(SO_4)_2$, он имеет черный цвет и может быть получен окислением Mn(II) перманганатом калия при избытке H_2SO_4 (концентрация H_2SO_4 в растворе должна быть не меньше 50%):

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 3e = Mn^{4+} + 4H_2O \\ 3 & Mn^{2+} - 2e = Mn^{4+} \\ \hline & 3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Mn^{4+} + 8H_2O \end{array}$$

Уравнивая коэффициенты в приведенном здесь уравнении окислительно-восстановительной реакции, мы условно записываем четырехвалентный марганец в форме катиона Mn^{4+} и получаем арифметически правильный результат. Однако, пользуясь таким способом уравнения стехиометрических коэффициентов, надо помнить о его условности [1, с. 306 и далее]. В данном уравнении, по крайней мере, две условности: во-первых, ионы Mn^{4+} в водной среде несомненно гидратируются до $[Mn(OH_2)_6]^{4+}$ и гидролизуются до $[Mn(OH)_{6-n}(OH_2)_n]_x^{(4-6+n)x}$, только очень высокая концентрация H_2SO_4 «спасает» Mn(IV) от гидролиза, вовлекая ион Mn^{4+} в комплексное соединение состава $[Mn(SO_4)_m]^{4-2m}$, где вероятно $m \geqslant 2$. Лишь образование кристаллической фазы $Mn(SO_4)_2$ приводит к стабилизации безводной формы сульфата Mn(IV).

Вторая условность состоит в написании уравнения реакции: конечно же, средний сульфат калия K_2SO_4 в сильнокислой среде не может существовать и превращается в $KHSO_4$. Эту условность легко устранить, добавив в левую часть суммарного уравнения еще один моль H_2SO_4, тогда это уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 9H_2SO_4 = 5Mn(SO_4)_2 + 2KHSO_4 + 8H_2O.$$

Тетрафторид MnF_4, в котором Mn(IV) также выполняет катионную функцию, представляет собой вещество серо-голубого цвета, обладающее высокой реакционной способностью и летучестью.

MnF_4 и анионные фторидные комплексы Mn(IV), например K_2MnF_6, могут быть источниками атомарного фтора:

$$MnF_4 \xrightarrow{t,\,^\circ C} MnF_3 + F^0$$

и поэтому при повышенной температуре являются сильными фторокислителями.

Анионная функция Mn(IV) в доказательство амфотерности MnO_2 реализуется в так называемых *манганитах* $M_2^IMnO_3$ или $M^{II}MnO_3$, $M_2^{II}MnO_4$, $M^{II}Mn_2O_5$, $M^{II}Mn_3O_7$ и др. Так, известны черный метаманганит кальция $CaMnO_3$, кирпично-красный ортоманганит Ca_2MnO_4 и др. Например, манганит $CaMn_2O_5$ получают по реакции:

$$2Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O_2 = CaMn_2O_5 + 3H_2O.$$

Напомним, однако, что для доказательства анионной функции Mn(IV) одной констатации получения такого рода соединений недостаточно. Необходим структурный анализ для подтверждения факта образования оксоаниона MnO_4^{4-} и его аналогов. Действительно, так же, как в случае, например титанатов (с. 104), манганиты могут быть построены как смешанные окислы, в которых атомы кислорода распределяются по законам плотнейшей упаковки, а ионы M^{2+} и Mn^{4+} распределены в пустотах плотноупакованных ионов O^{2-}. Имеющиеся для Mg_2MnO_4 структурные данные [4, т. II, с. 328] показывают, что это соединение имеет искаженную структуру NaCl, в которой 1/4 катионов Mg^{2+} замещена на вдвое меньшее количество ионов Mn^{4+}. Таким образом, в этой структуре анионов MnO_4^{4-} нет, и соединение представляет собой смешанный окисел.

Подводя итоги, мы приходим к выводу, что двуокись MnO_2 лишь слабо амфотерна. Производные MnO_2 мало устойчивы как в окислительно-восстановительном отношении, так и в кислотно-основных взаимодействиях, в которых равновесие обычно бывает смещено в сторону наиболее стабильной для Mn(IV) формы — безводной или гидратированной MnO_2. Значительно более ярко проявляются амфотерные и, более того, кислотные свойства у производных марганца в более высоких степенях окисления, к рассмотрению которых мы и переходим.

Соединения Mn(V). Для марганца степень окисления +5 неустойчива, однако образование соединений марганца(V) доказано, и некоторые из них выделены в индивидуальном состоянии. Как и следовало ожидать, исходя из общих представлений о способах стабилизации высоких степеней окисления элементов-металлов, производные марганца(V) стабилизируются в щелочных средах, причем формой существования марганца (V) является оксоанион — *гипоманганат-ион*. Гипоманганаты получаются в результате диспропорционирования Mn(IV), например при растворении MnO_2 в концентрированном KOH:

$$2MnO_2 + 6KOH = K_3Mn^{V}O_4 + K_3[Mn^{III}(OH)_6].$$

Образующийся при этом голубой раствор содержит эквимолярные количества Mn(V) и Mn(III), причем если для Mn(V), очевидно, более характерно состояние оксоаниона $Mn^{V}O_4^{3-}$, то для Mn(III), кислотные свойства которого выражены существенно слабее, более реально образование в щелочных средах гидроксокомплекса, например $[Mn^{III}(OH)_6]^{3-}$.

В индивидуальном состоянии из водных щелочных растворов выделен ортогипоманганат $Na_3Mn^{V}O_4 \cdot 7H_2O$, он окрашен в синий цвет. Голубого цвета расплавы, содержащие гипоманганаты, получаются сплавлением ($t \sim 800\,^\circ C$) MnO_2 со щелочью в присутствии кислорода:

$$4MnO_2 + 12NaOH + O_2 \xrightarrow{800\,^\circ C} \underbrace{4Na_3MnO_4}_{\text{ортогипоманганат натрия}} + 6H_2O.$$

Из диаграммы Латимера (с. 213) для щелочных сред следует, что Mn(V) в щелочных растворах является сильным окислителем:

$$\underbrace{MnO_3^-}_{\substack{\text{метагипо-}\\\text{манганат-ион}}} \xrightarrow{+0{,}64\ \text{В}} MnO_2.$$

Это объясняет неустойчивость гипоманганатов в водных растворах — они быстро превращаются в MnO_2. Таким образом, электронная систе-

ма, соответствующая Mn(V) и реализующаяся в оксоанионах MnO_3^- и MnO_4^{3-}, не является стабильной. Очевидно, что неустойчивость гипоманганатам MnO_4^{3-} сообщают электроны, избыточные по сравнению с содержащимися в таких же по «материальной части», но более стабильных оксоанионах: MnO_4^{2-} (манганат) и MnO_4^- (перманганат).

Соединения Mn(VI). Степени окисления +6 отвечают оксоанионы MnO_4^{2-}, называемые манганат-ионами. Если бы существовал оксид MnO_3 (а он не получен), то можно было бы назвать его кислотным, поскольку для Mn(VI) характерна только анионная функция: соединения, где Mn(VI) выполнял бы роль катиона или образовывал оксокатион типа ванадила, молибденила, неизвестны.

Этот экспериментальный факт еще раз убеждает нас в том, что высокие (выше, чем +4) степени окисления реализуются только в соединениях с ковалентными связями и не предполагают образования высокозарядных катионов, в данном случае Mn^{6+}.

Манганаты представляют собой единственный реально существующий тип соединений Mn(VI). В индивидуальном состоянии выделены только манганаты натрия и калия: $Na_2MnO_4 \cdot nH_2O$ и K_2MnO_4.

Синтезируют манганаты (так же как и гипоманганаты) сплавлением MnO_2 со щелочами или карбонатами щелочных элементов в присутствии окислителя. Например:

$$MnO_2 + K_2CO_3 + [O] = K_2MnO_4 + CO_2.$$

Источником атомов кислорода, дополняющих координационную сферу марганца в цепочечной структуре MnO_2 до островной структуры в манганат-ионе, может служить селитра, бертолетова соль, перекись натрия и другие окислители:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O.$$

Приведенную здесь реакцию легко осуществить экспериментально [6, с. 214]. Для этого в железном тигле предварительно готовят расплав KOH, K_2CO_3, $KClO_3$ (или KNO_3), нагревая смесь реагентов в пламени газовой горелки. В готовый расплав вносят небольшое количество MnO_2 — сразу расплав окрашивается в зеленый цвет, что является признаком присутствия манганата. Если обработать охлажденный расплав небольшим количеством воды, то манганат переходит в раствор, придавая ему зеленое окрашивание.

Как следует из диаграммы Латимера (с. 204), манганаты в растворах могут диспропорционировать или (в присутствии восстановителя) проявлять свойства окислителя. Восстановление манганатов в растворах под действием различного рода восстановителей происходит аналогично перманганатам и рассмотрено ниже (с. 221). Твердые манганаты также способны восстанавливаться в соответствующих условиях. В частности, при нагревании твердых манганатов происходит отщепление атома кислорода, что фиксируется как понижение степени окисления марганца:

$$\underset{\text{манганат калия}}{K_2Mn^{VI}O_4} \xrightarrow{t,\,°C} \underset{\text{манганит калия}}{K_2Mn^{IV}O_2} + 1/2O_2.$$

Диспропорционирование $3Mn(VI) \rightarrow Mn(IV) + 2Mn(VII)$ происходит при понижающем концентрацию $[OH^-]$ разведении водой концентрированных щелочных растворов манганатов (так называемый гидролиз манганатов). Такое же действие оказывает кислая (невосстанавливающая) среда:

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 2H_2O.$$

Поэтому, если разбавить водой достаточно стабильный щелочной раствор манганата (зеленого цвета) или пропустить через него ток CO_2, окраска раствора становится малиновой благодаря образованию перманганата и одновременно осаждается MnO_2:

$$\underset{\text{зеленый раствор}}{3K_2MnO_4} + 2H_2O = \underset{\text{малиновый раствор}}{2KMnO_4} + MnO_2\downarrow + 4KOH.$$

Константа равновесия реакции диспропорционирования зависит от условий, прежде всего от концентрации ионов H^+ (с. 545), но она всегда очень велика, например, для кислой среды: $K_{\text{диспр}} = 10^{68}$. Поэтому можно считать, что реакции диспропорционирования — химическая «доминанта» марганца(VI).

Влияние кислотности среды на окислительно-восстановительную устойчивость MnO_4^{2-} объясняется (речь идет и о реакциях диспропорционирования тоже), как и в других случаях (с. 170), протонизацией оксоанионов в присутствии катионов H^+. Даже если образующаяся при подкислении щелочных растворов марганцовистая кислота H_2MnO_4 (не выделена в индивидуальном состоянии) является сильной, протоны все же оказывают кратковременное влияние на анион MnO_4^{2-} (аналогия — гидросульфат-ион в растворах сильной кислоты H_2SO_4). Поскольку протон в водных средах всегда гидратирован, вероятнее всего протонизация реализуется через стадию возникновения водородных связей. Как бы там ни было, протонированная форма оксоаниона, например $HMnO_4^-$, существует, и она менее симметрична, чем «свободный» оксоанион. Одна из связей Mn—O в $HMnO_4^-$, преимущественно «подвластная» действию протона, должна быть более длинной (и менее прочной), чем остальные в $HMnO_4^-$ и чем все связи Mn—O в непротонированной форме MnO_4^{2-}. Поэтому протонированная форма оксоанионов, идет ли речь о $HMnO_4^-$ или HSO_4^-, всегда более реакционноспособна, чем непротонированная.

Соединения марганца(VII). *Перманганат-ион* — наиболее важное соединение, содержащее Mn(VII). Название «перманганат» устарело, поскольку приставка «пер» означает «перекисный», а MnO_4^- не содержит перекисных группировок O_2^{2-} и, таким образом, к перекисям не относится, хотя и обладает высоким окислительным потенциалом. Современное научное название перманганат-иона — манганат(VII), однако в химической практике и в производстве название перманганат более привычно, и мы будем им пользоваться (равно как и другими: вода, серная кислота, перекись водорода, которые «оживляют» речь и делают химическую литературу более доступной).

Свойства перманганатов. Степень окисления марганца +7, реализуемая в перманганатах, является достаточно устойчивой для того, чтобы эти соединения могли иметь широкое практическое использование, основанное на высоком окислительно-восстановительном потенциале MnO_4^-. Меньшая окислительная активность MnO_4^- в щелочной среде (с. 213) $E^0_{MnO_4^-/MnO_2} = +0{,}588$ В вместо $+1{,}70$ В в кислой среде объясняется так же, как для случая MnO_4^{2-}, а именно отсутствием в щелочной среде процессов протонизации, нарушающих высокую симметрию

и стабильность оксоанионов. Правило Нернста, учитывающее влияние на процесс восстановления Mn(VII)→Mn(VI, IV, III, II) концентрации протонов, правильно прогнозирует увеличение окислительно-восстановительной активности Mn(VII) в сильнокислых средах. Это правило часто используют для объяснения возрастания нестабильности MnO_4^- в кислых средах [2, с. 397]. Вместе с тем сама по себе констатация правилом Нернста влияния [H+] на величину окислительно-восстановительного потенциала не объясняет механизма процесса, а только указывает на участие H^+ в реакции окисления перманганатом. Действительно, что означает влияние [H+] на величину $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$?

Глядя на уравнение полуреакции

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

и записанное на основании этой реакции выражение правила Нернста

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0 - \frac{0{,}059}{5} \lg \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \right),$$

мы отмечаем, что формально введение ионов H^+ в раствор необходимо для связывания атомов кислорода, окружающих атом марганца в MnO_4^-. В какой-то мере такое примитивное представление, по-видимому, все же отвечает механизму действия протонов на окислительную стабильность MnO_4^-. Хотя кинетика восстановления оксоанионов конкретно в данной системе не изучалась, однако в других аналогичных системах механизм действия ионов H^+ достаточно хорошо можно описать с помощью модели, предполагающей отторжение протонами атомов кислорода от центрального атома оксоаниона с превращением в H_2O системы [1, с. 309]:

$$\{[O] + 2H^+ + 2e \text{ (от восстановителя)}\}.$$

Влияние кислотности среды на окислительную активность водных растворов перманганата легко визуально проследить на примере реакций, в которых восстановителем служит сернистый газ:

Кислая среда

$$2KMn^{VII}O_4 + 5H_2SO_3 = 2Mn^{II}SO_4 + 2KHSO_4 + 3H_2O + H_2SO_4$$

Нейтральная среда

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

Щелочная среда

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

В первом случае (кислая среда) продукт восстановления практически бесцветен (Mn^{2+}), в нейтральной среде образуется бурый осадок $MnO_2 \cdot xH_2O$, в щелочной среде малиновое окрашивание исходного MnO_4^- сменяется темно-зеленым, принадлежащим манганату MnO_4^{2-}.

Вместо серы(IV) в качестве восстановителя можно использовать и другие реагенты, например щавелевую кислоту $H_2C_2O_4$, которая, окисляясь, превращается в CO_2 с потерей 2e, осуществлявших связь C—C в HOOC—COOH:

Кислая среда

$$2MnO_4^- + 5HC_2O_4^- + 11H^+ = \underset{\text{бесцветный раствор}}{2Mn^{2+}} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Нейтральная среда

$$2MnO_4^- + 3C_2O_4^{2-} + 4H_2O = \underset{\text{бурый осадок}}{2MnO_2} + 6CO_2 + 8OH^-$$

Щелочная среда

$$2MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + 2OH^- = \underset{\text{зеленый раствор}}{2MnO_4^{2-}} + 2HCO_3^-.$$

Марганцовый ангидрид. Особенно сильным окислителем перманганат становится, когда возникают условия его перехода в Mn_2O_7 — *марганцовый ангидрид*. Это происходит прежде всего в среде концентрированной H_2SO_4:

$$2MnO_4^- + H_2SO_{4,\text{конц}} \rightarrow Mn_2O_7 + H_2O + SO_4^{2-}.$$

Можно рассматривать образование Mn_2O_7 как результат дегидратации образующейся на первой стадии марганцовой кислоты $HMnO_4$:

$$2HMnO_4 = Mn_2O_7 + H_2O.$$

Марганцовый ангидрид представляет собой маслообразное вещество (при охлаждении темно-зеленые кристаллы). Mn_2O_7 при $t > 0\,^\circ C$ разлагается с выделением кислорода и образованием MnO_2 [4, т. II, с. 203]. Марганцовый ангидрид имеет, несомненно, молекулярную структуру и больше похож на окислы неметаллов.

При повышении температуры Mn_2O_7 взрывает, а с водой при обычных условиях образует марганцовую кислоту $HMnO_4$ (летучее вещество, выделенное в твердом состоянии при $t < 1\,^\circ C$ [4, с. 263].

Экспериментально сильнейшая окислительная активность Mn_2O_7 может быть продемонстрирована следующим образом. Растирают в фарфоровой ступке немного $KMnO_4$, добавляют $H_2SO_{4,\text{конц}}$ и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Кашицу образовавшейся кашицы переносят в фарфоровую чашку, в которую налит диэтиловый эфир. Происходит мгновенное воспламенение эфира [7, с. 129]:

$$2Mn_2O_7 + 2C_4H_{10}O + 9O_2 = 4MnO_2 + 8CO_2 + 10H_2O.$$

Химики шутят, что эта реакция — один из способов добывания огня; проводить ее следует с большой осторожностью, так как, если эфир попадет в ступку с Mn_2O_7, произойдет сильнейший взрыв. Иногда на практических занятиях по неорганической химии невнимательные студенты при получении хлора по реакции соляной кислоты с перманганатом калия вместо $HCl_{\text{конц}}$ наливают в капельную воронку $H_2SO_{4,\text{конц}}$. При смешении $KMnO_4$ и $H_2SO_{4,\text{конц}}$ происходит образование Mn_2O_7, реакционная смесь разогревается и взрывает; особенно опасно попадание в систему восстановителей, которые ведут себя аналогично эфиру в рассмотренном примере.

Эффективно продемонстрировать окислительную активность Mn_2O_7 можно с помощью небольших кусочков фильтровальной бумаги (играющей роль восстановителя), помещая их в ступку с кашицей $KMnO_4 + H_2SO_{4,\text{конц}}$. При соприкосновении с образовавшимся Mn_2O_7 бумага вспыхивает и разлетается в разные стороны.

Есть и такой способ демонстрации окислительных свойств Mn_2O_7: нальем в цилиндр $H_2SO_{4,\text{конц}}$ (одну треть объема цилиндра) и осторожно, стараясь не перемешать с серной кислотой, такой же объем

этилового спирта. Теперь бросим в цилиндр кристаллик $KMnO_4$. Попадая из слоя спирта в слой серной кислоты, $KMnO_4$ превращается в марганцовый ангидрид и окисляет спирт, находящийся в его окрестности. Происходит красивая вспышка. Такой эффектный эксперимент можно повторить несколько раз, опасности он не представляет, если соблюдать меры предосторожности [7, с. 130].

Интересно, что взаимодействие $KMnO_4$ с большим избытком $H_2SO_{4,\,конц}$ не приводит к образованию маслообразного Mn_2O_7, возникает темно-зеленый прозрачный раствор. На основании результатов криоскопических экспериментов предполагают [3, т. III, с. 252], что в растворе образуются катионные формы марганца(VII):

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-.$$

Катион MnO_3^+, согласно анализу спектров поглощения, имеет строение плоского треугольника. Отметим, что образование MnO_3^+ доказывает амфотерность марганцовой кислоты, подобно тому как, например, образование в сильнокислых средах ванадин-иона VO_2^+ доказывает амфотерность ванадиевой кислоты (с. 129). Конечно, проявление амфотерности $HMnO_4$ только в предельно кислых средах (раствор $KMnO_4$ в $H_2SO_{4,\,конц}$) говорит об очень слабо выраженных основных свойствах Mn(VII), но в то же время реально доказывает возможность отторжения части атомов кислорода от MnO_4^- под действием протонов. Это подтверждает справедливость представленных выше предположений о механизме влияния ионов H^+ на окислительные свойства Mn(VII).

Фрагмент MnO_3^+, по-видимому, можно выделить также в оксифториде марганца (VII) состава MnO_3F [3, т. III, с. 252]. Однако, на наш взгляд, наличие ионной составляющей $[MnO_3^+][F^-]$ здесь сомнительно, более правильно рассматривать это соединение как фторированный аналог Mn_2O_7, т. е. вещество с преимущественно ковалентными связями.

Строение MnO_4^-. Убедившись в сильных окислительных свойствах соединений марганца(VII), перейдем к обсуждению строения перманганат-иона — главной формы существования марганца(VII). В соответствии со старой версией теории поляризации соединения элементов в высоких степенях окисления часто рассматривают как вещества, содержащие многозарядные катионы. Например, для атома марганца в степени окисления +7 принимают, ссылаясь на магнитные свойства вещества, электронную конфигурацию d^0 [2, с. 389]. Таким образом, при образовании перманганат-иона MnO_4^- предполагается потеря атомом марганца всех валентных электронов Mn^0—$3d^54s^2$.

Действительно, перманганат-ион диамагнитен, однако потеря семи электронов при переходе $Mn^0 \rightarrow Mn^{VII}$ произойти не может: слишком велика энергия ионизации, отвечающая отщеплению атомом марганца даже третьего и четвертного электрона, не говоря уже о пятом, шестом и седьмом. Поэтому следует [3, т. III, с. 259] более корректно объяснить совпадение экспериментально найденного и рассчитанного по формуле $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (с. 576) магнитного момента: неспаренные электроны марганца(VII) не проявляются в величине μ не только при их потере в количестве, отвечающем степени окисления, но и при переходе их в спаренное состояние в результате образования ковалентной связи (гетероатомной в случае MnO_4^-).

В литературе отмечается [3, т. III, с. 259], что описание электронного строения MnO_4^- связано с трудностями из-за необходимости пре-

одоления недостатков полуэмпирических методов МО. Для нас важно отметить, что оксоанион MnO_4^- представляет собой ковалентное образование, где перекрывание орбиталей марганца и кислорода очень велико. Это заключение следует уже из того факта, что перманганаты имеют очень интенсивную окраску, твердое вещество $KMnO_4$ практически черное; водные растворы интенсивно окрашиваются от самых малых количеств растворенного $KMnO_4$ (на этом основан используемый в аналитической химии метод перманганатометрии). Как объясняется высокая интенсивность окраски MnO^-_4?

Во-первых, тетраэдрическое строение MnO_4^- снимает запрет *d-d*-переходов электронов, действующий в октаэдрических системах (например, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$). Однако крайне высокую интенсивность окраски перманганатов нельзя объяснить только этим. Главное здесь в переносе заряда (с. 583), который реализуется в электронной системе MnO_4^- за счет участия в образовании ковалентных, в том числе π-связей, четырех электронов каждого из атомов кислорода [8, с. 129]. Именно перенос заряда освобождает переход электронов от запрета по спину и поэтому обеспечивает в тысячи раз более интенсивное окрашивание, чем *d-d*-переходы, особенно в центросимметричных октаэдрических соединениях (с. 572).

Таким образом, специфика строения иона MnO_4^-, обусловливающая его чрезвычайно интенсивную окраску, сводится к наличию в MnO_4^- кратных (σ- и π-)связей Mn—O, причем возникновение π-связей обусловлено переносом заряда с кислорода на марганец. В этом смысле ион MnO_4^- — хороший пример неорганического соединения, окраска которого позволяет правильно трактовать особенности химических связей в нем.

Специфическое (ковалентное) электронное состояние MnO_4^-, отсутствие в перманганат-ионе катиона Mn^{7+}, а также сопряженные с этим сильно выраженные окислительные свойства соединений, содержащих Mn (VII), делают невозможными в этом случае обычные реакции комплексообразования, рассмотренные выше для Mn (II) и Mn (III). Действительно, большинство обычных лигандов либо окисляется перманганатом (например, H_4EDTA, ацетилацетон, S^{2-} и др.), либо не в состоянии вытеснить кислород из координационной сферы Mn (VII) в MnO_4^-.

Надо отметить, однако, что MnO_4^- можно рассматривать как аналог π-комплексов марганца (с. 601), таких как $Mn(CO)_5^-$ или $CpMn(CO)_3$. Действительно, если принять модель, согласно которой MnO_4^- состоит из нейтрального атома Mn^0 и четырех атомов O^0 плюс 1*e*, объединенных ковалентными связями в единую электронную систему, то принципиальной разницы между карбонилат-анионом $Mn(CO)_5^-$ и перманганат-ионом MnO_4^- не будет.

Вообще говоря, все ковалентные соединения марганца можно мысленно включить в одну группу независимо от величины формально рассчитанной для них степени окисления марганца. С этой позиции состояние марганца в MnO_4^-, где Mn семивалентен, и в $[Mn(CO)_5]^0$, где Mn имеет нулевую валентность, ближе, чем в $Mn_2(SO_4)_3$ или $Mn(SO_4)_2$, где марганец трех- и четырехвалентен.

Получение $KMnO_4$. Из перманганатов проще всего синтезировать калиевое производное $KMnO_4$, поскольку это соединение хорошо кристаллизуется. Иногда получают также $Ba(MnO_4)_2$, однако синтез его довольно сложен. Исходным веществом для получения $KMnO_4$ обычно бывает природный минерал пиролюзит, из которого на первой стадии готовят манганат K_2MnO_4 (см. выше), затем последний переводят в

раствор и подвергают окислению. В прежние времена для этой цели использовали хлор или озон, например:

$$2K_2MnO_4 + O_3 + H_2O = 2KMnO_4 + O_2 + 2KOH.$$

Современная технология состоит в анодном окислении манганата:

$$MnO_4^{2-} - e = MnO_4^-.$$

Отметим, что реакция диспропорционирования $3Mn(VI) \rightarrow 2Mn(VII) + Mn(IV)$, протекающая при гидролизе K_2MnO_4 и рассмотренная выше (с. 219), хотя и ведет к получению перманганата [6, с. 218], но для практики невыгодна, поскольку 1/3 марганца при гидролизе K_2MnO_4 превращается в MnO_2 и, таким образом, выход $KMnO_4$ не может превышать 66%.

Среди реакций, ведущих к образованию Mn(VII), нужно упомянуть также взаимодействие соединений марганца в низких степенях окисления с такими сильными окислителями, как PbO_2, $NaBiO_3$, XeF_4 и др. Например, по реакции Mn(II) с тетрафторидом Xe получается марганцовая кислота $HMnO_4$, придающая, как и ее соли, малиновое окрашивание водным растворам:

$$5XeF_4 + 4MnSO_4 + 16H_2O \rightarrow 4HMnO_4 + 20HF + 5Xe + 4H_2SO_4$$

$$\begin{array}{|c|l} \hline 5 & XeF_4 + 4e = Xe + 4F^- \\ 4 & Mn^{2+} + 4H_2O - 5e = MnO_4^- + 8H^+ \\ \hline \end{array}$$

$$4Mn^{2+} + 5XeF_4 + 16H_2O = 5Xe + 4MnO_4^- + 20F^- + 32H^+.$$

Применение $KMnO_4$. Перманганат калия используют как сильнейший окислитель в органическом и неорганическом синтезе, а также как средство для дезинфекции в медицине, сельском хозяйстве, быту.

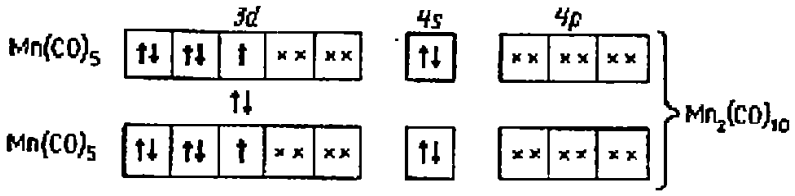
Применение растворов $KMnO_4$ как титрантов в аналитической химии (перманганатометрия как частный случай оксидиметрии) сопряжено с необходимостью постоянного уточнения титра раствора $KMnO_4$, поскольку при стоянии происходит разложение перманганата:

$$4MnO_4^- + 4H^+ = 3O_{2,г} + 2H_2O + 4MnO_{2,тв}.$$

Так как эта реакция ускоряется при действии света, титрованные растворы перманганата калия хранят в посуде из темного или покрытого черной краской стекла.

Соединение марганца в нулевой степени окисления. Среди еще не рассмотренных соединений марганца важное значение для создания целостной картины химии этого элемента имеют металлоорганические соединения (МОС). Как и другие переходные элементы, марганец способен образовывать МОС типа π-комплексов. Хорошо известно соединение $CpMn(CO)_3$, обладающее свойствами антидетонатора моторного топлива. Близко к МОС примыкают карбонильные соединения марганца; они так же, как МОС, построены за счет связи марганец—углерод. Поскольку Mn^0 содержит нечетное число электронов, в соответствии с «правилом инертного газа» [1, с. 161] он образует димерный карбонил $[Mn(CO)_5]_2$. Димеризация достигается путем образования связи Mn—Mn, благодаря которой и происходит спаривание электронов, а соединение стабилизируется и становится диамагнитным.

С позиций метода валентных связей строение $Mn_2(CO)_{10}$ можно изобразить следующим образом:



В приведенной схеме стрелками обозначены собственные электроны Mn^0, а крестиками — электроны, принадлежащие углероду и осуществляющие донорно-акцепторную связь. Конечно, эта схема сильно упрощена; как известно, в карбонильных комплексах π-дативная связь играет более важную роль, чем донорно-акцепторная [1, с. 332].

Карбонил марганца представляет собой золотистого цвета кристаллическое (при обычных условиях) вещество, возгоняющееся в вакууме (150 °С). Интересно, что взаимодействие с металлическим натрием (в растворе тетрагидрофурана) приводит к разрыву связи Mn—Mn и образованию диамагнитного карбонилат-аниона $[Mn(CO)_5]^-$, находящегося в паре с катионом Na^+. Электрон, недостающий пентакарбонилу марганца для образования электронной пары, могут поставлять мономерному карбонилу не только активные металлы, но также и галогены, при этом образуется разнолигандный комплекс, например $Mn(CO)_5F$, имеющий мономерное строение. Поскольку электроотрицательность фтора максимальна, строение этого соединения можно рассматривать как ионную пару, образованную карбонилат-катионом и фторид-анионом: $[Mn(CO)_5^+][F^-]$.

К ковалентным соединениям Mn(0) относится также карбонилгидрид $HMn(CO)_5$, представляющий собой бесцветную жидкость (т. пл. —25 °С), проявляющую свойства слабой кислоты. Очевидно, что при отщеплении протона образуется диамагнитный карбонилат-анион $[Mn(CO)_5]^-$, о котором речь уже шла выше.

Способность Mn(0) образовывать МОС и карбонильные соединения свидетельствуют о возможности таких преобразований электронной системы $3d^54s^2$, которые дают устойчивую систему ковалентных σ- и π-связей. Таким образом, нулевая степень окисления в том или ином соединении не означает слабости химического взаимодействия, но лишь свидетельствует о ковалентном характере системы химических связей.

Возможность образовывать гидридные связи Mn—H, правда, реализующаяся только в разнолигандных комплексах типа рассмотренного выше $HMn(CO)_5$, указывает на отсутствие антагонизма атомов марганца и водорода, несмотря на то что сколько-нибудь устойчивые бинарные гидриды марганца не существуют. Препятствием для образования соединений Mn_xH_y (марганец попадает в «гидридный пробел» [1, с. 45]) служит не принципиальная несовместимость Mn и водорода, а конкурирующие процессы, делающие невыгодным (термодинамически или по причинам кинетического запрета) образование бинарных гидридов. Одной из таких конкурентоспособных форм является сам металлический марганец, обладающий очень прочной и совершенной кристаллической структурой.

3. ХИМИЯ ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ

Мы уже обсуждали (с. 204) причины существенных различий в химии технеция и рения по сравнению с химией их легкого аналога — марганца, кроющиеся прежде всего в более узком спектре валентных состояний Tc и Re. Оба этих элемента благодаря большему,

чем у Mn, радиусу атома (см. табл. I.7.1) при сохранении 8-электронной подкладки под слоем валентных электронов слабее удерживают их, чем Mn. Поэтому валентные состояния $Э^{2+}$, $Э^{3+}$, $Э^{4+}$, требующие стабилизации в ионных соединениях, реализуются редко и являются неустойчивыми. Для Tc и Re наиболее характерно, так же, как для тяжелых элементов других побочных подгрупп (например, Mo, W в VI побочной подгруппе), образование ковалентных связей, например, в оксоанионах, что формально квалифицируется как проявление высоких степеней окисления. На самом деле тяжелые элементы побочных подгрупп вместо того, чтобы отдать только часть электронов элементу — партнеру по химической связи (например, $Mn^0 \rightarrow Mn^{2+}$) и укрепить тем самым d^5-электронную конфигурацию, сохраняют при себе все валентные электроны, но полностью перестраивают электронную систему атомов, образовавших это ковалентное соединение (например, $Re^0 \rightarrow \rightarrow ReO_4^-$).

Практическая химия технеция и рения сводится к валентным состояниям, отвечающим высшим степеням окисления (см. табл. I.7.1) и металлическому состоянию. Например, для рения можно следующим образом (табл. I.7.4) систематизировать характерные для него соединения (полезно сравнить с такими же данными для марганца — с. 205).

Таблица I.7.4

Кислородные соединения рения

Степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Окислы	Re_2O	ReO	$[Re_2O_3]$	ReO_2	$[Re_2O_5]$	ReO_3	Re_2O_7
Гидрат окисла Кисл.-осн. св-ва	?	?	$Re_2O_3 \cdot nH_2O$ осн.	$Re(OH)_4$ амф.	—	$[H_2ReO_4]$ кисл.	$[HReO_4]$ кисл.
Соли	?	?	$ReCl_3$	ReF_4, Na_2ReO_3 рениты	$Na_4Re_2O_7$ гипорениты	$BaReO_4$ ренаты	$KReO_4$ перренаты
Окисл.-восст. св-ва	?	?	Слабо выраженные окислительные свойства				

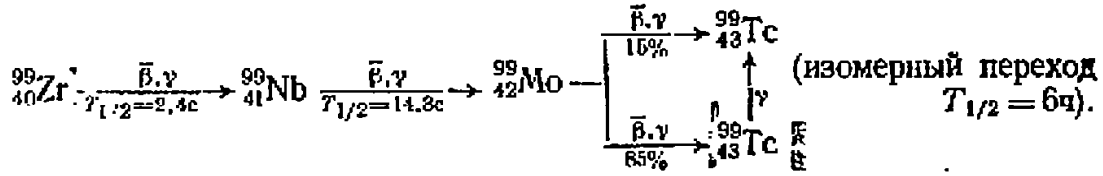
Только высшие окислы и отвечающие им оксоанионы (таблица) составляют для рения химическую доминанту. Нет сомнений в том, что все это ковалентные соединения.

а. Металлические технеций и рений

Получение и свойства технеция[1]. Напомним, что Tc — рукотворный химический элемент. В природе его нет, так как Tc не имеет стабильных изотопов, а отвечающие этому элементу радиоактивные изотопы имеют слишком маленький период полураспада (см. табл. I.7.1), чтобы сохраниться с момента ядерного синтеза земного вещества.

[1] Для написания этого раздела использованы записи лекции акад. В. И. Спицына, прочитанной в МГУ 7 апреля 1981 г. на студенческой научной конференции.

Технеций не синтезируют специально, а лишь выделяют как осколочный элемент из продуктов деления урана, накапливающихся в ядерных реакторах [1, с. 373]. Вот пример «цепочки», ведущей к получению технеция — осколочного элемента, образующегося с наибольшим выходом. Первоначально возникающий при делении урана радиоактивный изотоп циркония $^{99}_{40}Zr$ претерпевает следующие превращения:



Как видно из схемы, предшественником технеция по цепочке является радиоактивный молибден, который, претерпевая γ, β-распад, превращается ($T_{½}$=66 ч) в два изомерных радиоизотопа технеция. Менее стабильный изомер ($T_{½}$=6 ч) переходит в более стабильный. Получающийся в конце представленной здесь цепочки изотоп $^{99}_{43}Tc$ является наиболее долгоживущим ($T_{½}$=2,12·10^5 лет). Он очень медленно претерпевает β-распад, превращаясь в стабильный изотоп рутения $^{99}_{44}Ru$.

Можно не извлекать ^{99}Tc из «осколков», а синтезировать его специально по ядерной реакции $^{98}_{42}Mo(n, \gamma)^{99}_{42}Mo$, затем $^{99}_{42}Mo \xrightarrow{\beta} {}^{99}_{43}Tc$, однако для получения больших количеств технеция предпочтительным является все же извлечение его из смеси с другими продуктами деления урана. Согласно технологии, на первой стадии процесса для отделения $^{99}_{43}Tc$ от остальных осколочных радиоизотопов (их известно около 150) «сбросный» раствор, содержащий соединения осколочных элементов, выдерживают в отстойниках (подземных резервуарах) 2—3 мес[1]. За это время суммарная радиоактивность уменьшается примерно в 10 раз, через год — в 40 раз за счет распада короткоживущих изотопов. Но все же остающаяся радиоактивность очень велика — эквивалентна радиоактивности 20 000 кг радия (в расчете на 1 кг распадающегося $^{235}_{92}U$). Содержание Tc в сбросных растворах очень мало́ — доли миллиграммов на 1 м^3. Химики шутят, что выделить технеций из таких растворов труднее, чем найти иголку в стоге сена.

Для концентрирования технеция раствор пропускают через колонны, заполненные анионообменной смолой. Большинство осколочных элементов-металлов (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{144}Ce и др.) находится в сбросном растворе в катионной форме, в отличие от Tc, который наиболее стабилен в форме пертехнетат-аниона TcO_4^-. Благодаря этому технеций задерживается на аниоките, а большинство других «осколков» проскакивает через колонну. Из анионита Tc вымывают азотной кислотой, а потом экстрагируют в органический растворитель. Концентрация Tc возрастает в 10 000 раз. Потом проводят сульфидное осаждение Tc_2S_7. Суммарный коэффициент обогащения на этой стадии 10^7 раз. Затем Tc_2S_7 растворяют и, наконец, осаждают технеций в форме NH_4TcO_4, это увеличивает коэффициент очистки до 8·10^8. Термическим разложением NH_4TcO_4 получают TcO_2:

$$NH_4TcO_4 \xrightarrow{t,°C} TcO_2 + 2H_2O + 1/2N_2.$$

Двуокись технеция является сырьем для получения порошка металлического технеция:

---

[1] Технология разработана в ИФХ АН СССР В. И. Спицыным, А. Ф. Кузиной и др.

$$TcO_2 + 2I_2 = Tc + 2H_2O.$$

Полученный порошок металла прессуют и плавят в электронном луче. Удалось получить прокат металлического Tc: это блестящие серебристые листы или тонкая фольга.

Металлический технеций тугоплавок (2200 °C) и труднолетуч (т. кип. 4600 °C). В ряду напряжений Tc стоит после водорода и растворяется только в окисляющих кислотах:

$$3Tc + 7HNO_3 = 3HTcO_4 + 7NO + 2H_2O.$$

С неметаллами Tc реагирует только при нагревании, например, в кислороде он сгорает ($t > 400$ °C), образуя Tc_2O_7. К сожалению, металлический технеций стоит очень дорого (~100 долл. за 1 г — США). Это мешает его практическому использованию, а оно напрашивается само собой: металлический Tc нейтроноустойчив, не корродирует даже в морской воде. К тому же он не обрастает водорослями, что могло бы сделать его идеальным материалом для изготовления морских судов. Поскольку радиоактивность изотопа ^{99}Tc выражена слабо (относительно большой период полураспада), по-видимому, технецию предстоит большое будущее как металлу новой техники.

Получение и свойства металлического рения. Рений рассеян и не образует собственных минералов (с. 206), его извлекают из бедных руд, содержащих сотые доли процента Re. Наибольший процент Re содержит молибденит (MoS_2)—Mo и Re в степени окисления +4 имеют близкие величины радиуса атомов и оба тяготеют к сере. Содержат рений и медные сульфидные руды. К сожалению, при обогащении сульфидных руд флотацией теряется почти половина рения [9, с. 311], так как сульфиды рения легко окисляются с образованием растворимых соединений. В процессе обжига сульфидов часть рения переходит в нелетучие соли рениевой кислоты, а часть улетучивается с током отходящих газов. Последние очищают на электрофильтрах или «мокрым» путем. Полученные при этом пыли и шламы служат концентратом для извлечения рения. Концентрат обрабатывают щелочью в присутствии окислителя (O_2, Cl_2 и др.). Образующийся перренат $NaReO_4$ переходит в раствор. Для выделения из раствора, очистки и концентрирования рения либо проводят многократное переосаждение в виде плохо растворимого перрената калия, либо экстрагируют $HReO_4$ с помощью трибутилфосфата или спиртов (с. 474).

Самый чистый металлический рений получают восстановлением водородом перренатов, чаще всего перрената аммония:

$$2NH_4ReO_4 \xrightarrow[7H_2]{1000°C} 2Re + 8H_2O + 2NH_3.$$

Возможно также получение металлического Re электролизом $KReO_4$ в сернокислом растворе, а также путем термической диссоциации Re_3Cl_9 на вольфрамовой нити и др.

Порошкообразный Re, полученный восстановлением в атмосфере H_2, превращают в компактный металл, пользуясь приемами порошковой металлургии. Для этого порошкообразный Re спекают под давлением при 1200 °C в атмосфере H_2, а затем протягивают или прессуют для формирования проволоки или слитков.

Металлический рений устойчив до 300 °C по отношению к H_2, O_2, N_2, но Cl_2 с ним реагирует уже при таком слабом нагревании. Непосредственный синтез сульфидов, селенидов, фосфидов рения происходит при более высокой температуре. HCl и H_2SO_4 не взаимодействуют с Re(0), а азотная кислота превращает его в Re(VII):

$$3Re + 7HNO_3 = 3HReO_4 + 7NO + 2H_2O.$$

В присутствии окислителей переход Re(0)→Re(VII) реализуется и под действием щелочей.

Применение металлического Re обусловлено его тугоплавкостью (3180 °С), высокой т. кип. (5900 °С), механической прочностью и химической инертностью по отношению к некоторым газам. Все это делает Re ценным материалом электроники и электротехники.

Мелкодисперсный Re используют в качестве катализатора гидрирования (этилена и нефти). Ценность ренийсодержащих катализаторов усугубляется их неотравляемостью в присутствии серы.

Многие сплавы Re (с Pt, Pd, Rh, Ir, Mo, Ta, W, Co и др.) отличаются жаропрочностью, кислотоустойчивостью, используются, в частности, для изготовления высокотемпературных термопар (до 2000 °С) [9, с. 316].

Сложные соединения технеция и рения. Уже упоминалось (с. 205), что химическое сходство элементов Tc и Re проявляется прежде всего в том, что они, в отличие от Mn, неустойчивы в низких степенях окисления. Так, Tc(VII) и Re(VII) в форме пертехнетат- и перренат-ионов (TcO_4^- и ReO_4^-) вполне устойчивы в щелочных растворах и только в кислой среде проявляют окислительные свойства, например, по отношению к галогеноводородным кислотам.

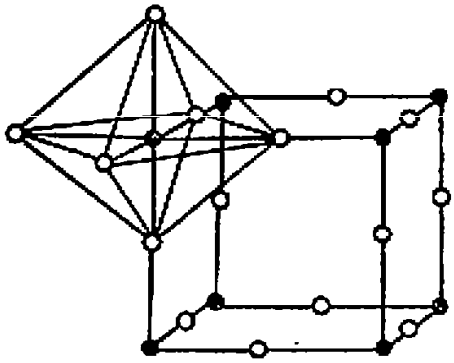
Об устойчивости семивалентных технеция и рения говорит, например, то, что соли технециевой и рениевой кислот $KTcO_4$ и $KReO_4$ перегоняются без разложения ($t > 1000$ °С), хотя аналогичное соединение марганца $KMnO_4$ разлагается ($KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$) при нагревании до 250 °С.

Без разложения плавятся и возгоняются также ангидриды технециевой и рениевой кислот Tc_2O_7 и Re_2O_7. Эти вещества легко получаются при нагревании металлических Tc и Re в атмосфере O_2. Взаимодействуя с H_2O, Tc_2O_7 и Re_2O_7 образуют *технециевую* ($HTcO_4$ — красно-малинового цвета) и *рениевую* ($HReO_4$ — бесцветная) *кислоты*. Упаривание растворов приводит к дегидратации $HЭO_4$ — в твердом виде выделяются ангидриды Tc_2O_7 (желтого цвета, т. пл. = 119,5°С, т. кип. = 311°С) и Re_2O_7 (желтый, т. пл. = 301°С, т. кип. = 362°С).

Соли технециевой и рениевой кислот — пертехнетаты и перренаты — бесцветны. Только соли цезия — $CsTcO_4$ и $CsReO_4$ — плохо растворимы в воде. В отличие от марганца (VII) соединения Tc (VII) и Re (VII) совместимы с сульфидной серой. Так, при действии H_2S на растворы $HTcO_4$ и $HReO_4$ выпадают в осадок Tc_2S_7 и Re_2S_7 (черного цвета). Это экспериментально доказывает слабо выраженные окислительные свойства Tc(VII) и Re(VII). Действительно, марганец(VII) в любой химической форме окисляет сульфидную серу, восстанавливаясь при этом (в зависимости от условий) до Mn(II)—Mn(VI). Хотя для Tc и Re наиболее характерны соединения, в которых эти элементы проявляют степень окисления +7, все же могут быть получены и их производные в других, более низких степенях окисления (+6, +5, +4, +3).

Соединения шестивалентного рения — *ренаты* (VI) состава $M_2^IReO_4$, а также ангидрид ReO_3 — получают сплавлением металлического Re или двуокиси ReO_2 с окислителем в присутствии щелочей (или мягким восстановлением Re_2O_7). Например, окисел ReO_3 можно получить взаимодействием металлического Re с Re_2O_7. Трехокись рения ReO_3 окрашена в красный цвет, имеет относительно низкую т. пл. 160 °С, что указывает на структуру молекулярного типа. Действительно, связь Re—O в ReO_3, исходя из общих соображений, должна быть ковалентной. Од-

нако хорошо изученная структура ReO_3 не содержит фрагментов ReO_3 и состоит из октаэдров $[ReO_6]$, соединенных вершинами:



По-видимому, при нагревании симметричная кубическая структура ReO_3 легко искажается, появляются неравноценные по длине связи, наиболее длинные из них в процессе плавления разрываются, превращая трехокись рения в олигомер $(ReO_3)_n$ и затем в мономер ReO_3.

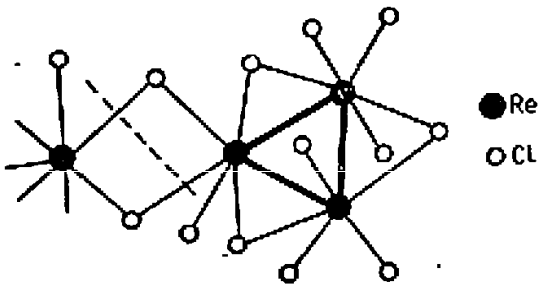
Соединения Re(VI) легко подвергаются диспропорционированию. Например, ренаты(VI) в растворах диспропорционируют, подобно манганатам(VI):

$$3M^I_2ReO_4 + 4H_2O = 4M^IOH + Re^{IV}(OH)_4 + 2M^IRe^{VII}O_4.$$

При термическом разложении $NH_4ЭO_4$ получаются $Tc^{IV}O_2$ и $Re^{IV}O_2$ (черного цвета). Оба вещества способны возгоняться (>1000 °C) без разложения. Это указывает на молекулярную структуру $ЭO_2$ и на преимущественно ковалентную связь Э—О в диоксидах.

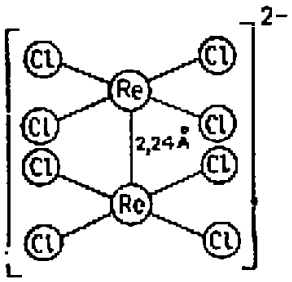
Известны также анионные формы, отвечающие степени окисления +4: ренаты(IV), например, коричневые соли $M_2^IReO_3$ и галогенорената(IV), галогенотехнетаты(IV): $K_2[ReF_6]$ — красный; псевдогалогенотехнетат(IV), в данном случае гексацианотехнетат(IV) калия $K_2[Tc(CN)_6]$, также имеет красную окраску.

Соединения Tc и Re, отвечающие степеням окисления +2, +3, обладают свойствами восстановителей, их растворы устойчивы только в отсутствие воздуха. Многие соединения технеция и особенно рения в низких степенях окисления имеют кластерное строение. Так, трихлорид рения $ReCl_3$ (темно-фиолетовый, т. пл.=257 °C, т. кип.=327 °C) в фазе пара содержит тройной кластер $[Re_3Cl_9]$, где атомы Re образуют равносторонний треугольник с короткими расстояниями Re—Re (2,48 Å). Эта связь очень прочна: кластеры Re_3Cl_9 сохраняются в парах до 600 °C. Порядок связи Re—Re, согласно расчетам, близок к двум: атомы рения соединены не только σ-связями, но и многоцентровыми π- и σ-связями. Кроме связей Re—Re кластер Re_3Cl_9 стабилизируется мостиковыми атомами хлора. Как видно из приведенной схемы строения Re_3Cl_9 [3, т. III, с. 397], каждый атом Re образует связь с несколькими концевыми и мостиковыми атомами хлора:



В кристаллической структуре кластеры не являются независимыми и также объединены в единую систему мостиковыми атомами хлора. Однако в присутствии в системе избытка молекул или ионов с донорными свойствами мостиковые связи между кластерами разрываются (пунктир на схеме). При этом образуются комплексные соединения с островной структурой, например: $M_3^I Re_3Г_{12}$, $M_2^I Re_3Г_{11}$, где сохраняется тройной рениевый кластер $Re_3Г_9$, а дополнительные галогенид-ионы насыщают координационную сферу атомов Re, тем самым делая излишним образование мостиков между соседними кластерами.

Известно большое число комплексных соединений, в которых Tc и Re стабилизированы в низких степенях окисления [3, т. III, с. 42, 398]. Проще всего получаются гексахлор-анионы — путем восстановления $KTcO_4$ и $KReO_4$ соляной кислотой. При этом кристаллизуются изоморфные комплексные соли $K_2[TcCl_6]$ и $K_2[ReCl_6]$ соответственно желтого и желто-зеленого цвета. Они не содержат кластеров, но если восстанавливать TcO_4^- и ReO_4^- водородом или фосфористой кислотой (в растворе HCl, HBr), то получаются ионы $Re_2Г_8^{2-}$ ($Tc_2Г_8^{2-}$), имеющие строение двойного кластера:



Расстояние Re—Re является здесь столь коротким (2,24 Å), что для описания электронной системы в данном кластере приходится принимать модель, включающую четверную кратную связь Re≡Re. Эта связь содержит следующие составляющие: 1σ-, 2π- и 1δ-связь. Таким образом, даже в галогенидах, стехиометрическая формула которых проста и допускает трактовку соединения как ионного, относительно несложно построенного вещества $[Re^{3+}]3[Cl^-]$, в действительности имеет место система кратных ковалентных связей. Это лишний раз подчеркивает формализм понятия «степень окисления» применительно к соединениям тяжелых переходных элементов, в том числе Tc и Re, у которых ярко выражена способность образовывать ковалентные связи.

В целом химия Tc и Re очень сложна и многообразна. Сложность состава и строения соединений Tc и Re обусловлена многими причинами. Это и ковалентный тип связи металл—лиганд, приводящий к кинетическим затруднениям в реакциях синтеза и обмена, это и обилие равновероятных неустойчивых валентных состояний, это и осложнения, связанные с возможностью образования кратных ковалентных связей, в частности связей Re—Re и Tc—Tc. Обилие химических форм Tc и Re можно продемонстрировать (табл. I.7.5) на примере их бинарных галогенидов [3, т. III, с. 395].

Таблица I.7.5 включает только бинарные галогениды, но на их основе могут быть и уже получены разнообразные комплексные соединения, включая анионные формы комплексных соединений, разнолигандные комплексы и др.

Многообразие валентных состояний технеция и рения в их простых и сложных соединениях делает химию этих элементов перспективной для развития теории и практики неорганической химии.

Таблица I.7.5

Галогениды Tc и Re

Степень окисления	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Фториды			TcF_4 красный ReF_4 голубой, возг. при $t > 300°C$	ReF_5 желто-зеленый, т. пл. 43°C	TcF_6 желтый, т. пл. 33°C ReF_6 бледно-желтый, т. пл. 18,7°C	ReF_7 бледно-желтый
Хлориды		Re_3Cl_9 темно-красный	$ReCl_4$ черный	$ReCl_5$ темно-красно-коричневый	$TcCl_4$ зеленый $ReCl_6$ зелено-корич., т. пл. 22°C	
Бромиды		Re_3Br_9 красно-коричневый	$ReBr_4$ темно-красный	$ReBr_5$ зелено-голубой		
Йодиды	ReI_2 черный	Re_3I_9 черный	ReI_4 черный			

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М., 1987.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. I—III.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М., 1987. Т. I—III.
5. Дятлова И. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М., 1988.
6. Практикум по неорганической химии/Под ред. В. И. Спицына. М., 1984.
7. Спицын В. И., Субботина Н. А., Санталова Н. Л. Руководство к лекционным демонстрациям по неорганической химии. М., 1977.
8. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., 1975.
9. Ежовска-Тщебятовска Б., Копач С., Микульский Т. Редкие элементы. М., 1979.

Глава I.8

ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ТРИАДА ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

Одним из основных принципов, которым руководствовался Д. И. Менделеев при построении периодической системы, было предоставление каждому химическому элементу собственной клетки в таблице. Однако, размещая в периодической системе элементы середин больших периодов, он отступил от этого правила и поместил в каждой клетке по три элемента. Основанием для такого объединения было большое сходство свойств этих элементов, имеющих к тому же близкие атомные массы. Возникло три триады — железа, палладия, платины. Расположение в одной клетке периодической системы нескольких элементов, сходных по свойствам, в дальнейшем нашло развитие:

ученик и последователь Менделеева Богуслав Браунер (долгое время был профессором Пражского университета) разместил все «спутники церия» (по Менделееву) в одной клетке периодической системы вместе с церием, подчеркнув тем самым близость химических свойств этих элементов [1]. Впоследствии все РЗЭ, следующие за церием (и сам церий), стали помещать в одной клетке периодической системы вместе с лантаном (лантаниды); то же относится и к актинидам (см. с. 68—95).

Говоря об элементах VIII группы периодической системы, мы, следуя Менделееву, не уточняем, о главной или побочной подгруппе идет речь. В самом деле, элементы VIII группы представляют собой исключение в короткой форме периодической системы, поскольку не имеют легких аналогов — типических элементов. Но если нет типических элементов, беспредметным оказывается вопрос о принадлежности элементов к главной или побочной подгруппе [2, с. 338 и далее].

Вместе с тем в учебной и справочной химической литературе начиная с 1963—1968 гг., VIII группу Менделеевской таблицы называют подгруппой VIII B (т. е. побочной), а в качестве главной подгруппы VIII A стали, вопреки Менделееву, включать в восьмую группу предложенную им нулевую группу, содержащую инертные (благородные) газы. Аргументом для такой «новации» явилось сообщение о синтезе окисла ксенона XeO_4: был сделан вывод о «сходстве» химии элементов VIII группы (т. е. элементов триады железа и платиновых металлов) с химией инертных газов, поскольку осмий, как известно, имеет оксид OsO_4, по стехиометрии аналогичный XeO_4.

К сожалению, результат такого поверхностного сопоставления химических свойств металлов VIII группы и инертных газов был принят в химической литературе и все больше утверждается в ней. Отметим, что плохо изученное соединение XeO_4 крайне неустойчиво, синтез его очень сложен, а химия металлов VIII группы и химия инертных газов практически не имеют ничего общего, несмотря на (частного характера) совпадение стехиометрии XeO_4 и OsO_4. В целом валентные отношения элементов этих групп и их реакционная способность принципиально различны [2, 3]. Объединение их в одной группе — это не только отказ от менделеевского решения выделить инертные газы в отдельную (нулевую) группу, но и отказ от важнейшего менделеевского принципа построения периодической системы — принципа химической аналогии.

Поэтому в настоящей книге, следуя менделеевской терминологии и предложенным им принципам, мы будем называть группу из девяти элементов-металлов (триады железа, палладия и платины) VIII группой, считая, что побочной и главной подгруппы в ней нет и быть не может.

Причиной медленного изменения свойств химических элементов, послужившего основанием для объединения их в одной клетке периодической системы, как теперь известно, является сохранение состава и строения наружной электронной оболочки при последовательном увеличении атомного номера элемента (и соответственно общего числа электронов в изолированном атоме), а также, как следствие, очень малое изменение размеров атомов при переходе от одного элемента к другому. Действительно, как показывает табл. I.8.1, элементы триад VIII группы периодической системы сохраняют неизменной структуру наружных электронных оболочек (главное квантовое число n=4; 5; 6), достраивается (при росте атомного номера) соответствующий d-подуровень (n—1 электронный слой), степень заполнения которого не оказывает определяющего влияния на размеры атомов и ионов, а так-

ются величины +2 и +3 («шести»- и особенно «восьмивалентное» железо неустойчиво), то для осмия вполне стабильны соединения с наиболее высокой для элементов периодической системы степенью окисления +8. Такая же закономерность наблюдается при переходе от Co и Ni к их тяжелым аналогам. Например, для Ni наиболее устойчивы соединения, где он имеет степень окисления +2, а для Pd и особенно для Pt характерна степень окисления, равная +4.

Другая важная закономерность состоит в том, что внутри каждой триады с ростом атомного номера элемента происходит уменьшение устойчивости соединений элемента в высшей степени окисления. Это явление связано прежде всего с увеличением числа электронов на d-подуровне и с сопровождающим это увеличение ростом стабильности уровня по мере приближения к его завершению. Например, бо́льшая устойчивость соединений Fe(III) по сравнению с соединениями Co(III) и особенно Ni(III) может быть объяснена возрастанием стабильности $3d$-электронного уровня в ряду $3d^6(Fe^{2+}) \rightarrow 3d^7(Co^{2+}) \rightarrow 3d^8(Ni^{2+})$. Таким образом, отрыв электрона при переходе $M^{2+} \xrightarrow{-e} M^{3+}$ происходит тем труднее, чем ближе уровень $(n-1)d$ к завершению. То же характерно и для триад тяжелых элементов VIII группы периодической системы.

Возрастание энергетической затрудненности переходов M(II)→ →M(III) с ростом атомного номера элемента внутри триады подтверждается величинами ионизационных и окислительно-восстановительных потенциалов. Как видно из табл. I.8.2, отмеченные здесь закономерности носят общий характер и присущи как легкой, так и тяжелым триадам VIII группы.

Таблица I.8.2

Потенциалы ионизации и окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Потенциал ионизации, эВ			Стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В	
	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$E^0_{M^{2+}/M^0}$	$E^0_{M^{3+}/M^{2+}}$
Fe	7,90	16,18	30,64	−0,44	+0,77
Co	7,86	17,05	33,49	−0,28	+1,84
Ni	7,63	18,15	35,16	−0,23	+2,1
Ru	7,5	16,4	28,6	+0,45	
Rh	7,7	18,1	31,0	$E^0_{Rh^{3+}/Rh^0} = -0,80$	
Pd	8,33	19,9	33,4	−0,99	
Os	8,7	15	25	−0,85	
Ir	9,2	16	27	$E^0_{Ir^{3+}/Ir^0} = +1,15$	
Pt	8,96	18,56	28,5	+1,20	$E^0_{Pt^{4+}/Pt^{2+}} = +0,70$

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Кроме родоначальника триады — железа — в нее входят кобальт и никель. Как уже указывалось (см. табл. I.8.1), наружные электронные оболочки изолированных атомов Fe, Co, Ni имеют одинаковое строение ($4s^2$), а размеры атомов в ряду Fe—Co—Ni несколько сокращаются по мере заполнения электронами $3d$-подуровня. Это явление характерно для всех участков периодической системы, где воз-

растает заряд ядра, а главное и побочное квантовые числа валентных электронов не меняются. Так как внешняя электронная оболочка ($4s^2$) в ряду Fe—Co—Ni неизменна, находящиеся на ней электроны во все большей степени притягиваются к атомному ядру по мере увеличения в нем числа протонов, что приводит к уменьшению радиуса атомов (и ионов), несмотря на увеличение общего числа электронов.

Железо ($_{26}$Fe) и никель ($_{28}$Ni) являются четными элементами, кобальт ($_{27}$Co) нечетным. В связи с этим Fe и Ni представлены в природе смесью относительно большого числа стабильных изотопов (соответственно 4 и 5), а нечетный кобальт является элементом-одиночкой (природный изотоп $^{59}_{27}$Co, тип ядра по массе $4n+3$).

Главный изотоп железа $^{56}_{26}$Fe имеет тип ядра по массе $4n$. В природной смеси изотопов он составляет 91,64%. У никеля главный стабильный изотоп $^{58}_{28}$Ni имеет тип ядра по массе $4n+2$ (в отличие от железа). Такая смена типа ядра по массе, характерного для главного изотопа плеяды, происходящая в районе Fe—Ni, объясняет аномальное изменение величины атомной массы в ряду Fe—Co—Ni, бывшее причиной затруднений при размещении Менделеевым этих элементов в периодической системе. Действительно, монотонность в изменении атомной массы в этом районе периодической системы нарушается:

Атомная масса	55,847	58,9332	58,7
Элемент	Fe	Co	Ni

Если считать критерием для размещения элемента в периодической системе величину его атомной массы (атомного веса — по Менделееву), следует вместо последовательности Fe—Co—Ni принять другую: Fe—Ni—Co, т. е. никель должен предшествовать кобальту в периодической системе. Однако, несмотря на то что Менделеев в качестве основного параметра, определяющего последовательность расположения элементов в периодической системе, принял величину атомной массы, он, будучи блестящим химиком, счел неправильным подчинение формальному критерию и разместил Fe, Co, Ni так, как этого требовала последовательность изменения химических свойств соответствующих однотипных соединений в триаде железа. Таким образом, Менделеев фактически размещал элементы в периодической системе в соответствии с химическими свойствами их соединений, т. е. в конечном счете, как нам теперь понятно, в соответствии со строением их электронных оболочек. В частности, у элементов триады железа Менделеев учитывал бо́льшую склонность Fe к переходу в трехвалентное состояние и все уменьшающуюся устойчивость соединений со степенью окисления +3 к кобальту и затем к никелю.

Кроме стабильных изотопов все элементы триады железа имеют искусственные радиоактивные изотопы. Хорошо известно практическое использование радиоактивного ^{60}Co (тип ядра $4n$, «жесткий» γ-излучатель с энергией излучения 1,3 МэВ), получаемого из стабильного ^{59}Co облучением нейтронами. Период полураспада ^{60}Co ($T_{1/2}$=5 лет) удобен для использования этого изотопа в медицине для радиологического лечения злокачественных опухолей, а также при анализе металлических изделий (γ-дефектоскопия) с целью обнаружения в них трещин, раковин и других неоднородностей. Вместе с тем надо отметить, что ^{60}Co — один из самых опасных радионуклидов (жесткое излучение, большая продолжительность жизни).

Железо, кобальт и никель принадлежат к числу распространенных элементов:

Элемент		Fe	Co	Ni
Кларк в земной коре, мас.%		4,2	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Место по распространенности	в земной коре	4	32	23
	на земном шаре	1	12	5

Однако распространенность нечетного кобальта в хорошем соответствии с геохимическим правилом Гаркинса намного ниже, чем у его четных соседей. Напомним, что соотношение кларков Ni : Co составляет 10 : 1 [2, с. 385].

Электронное строение атомов (и ионов) элементов триады железа таково, что оно обусловливает ярко выраженные магнитные свойства как простых соединений (металлы), так и большинства сложных соединений. Действительно, число неспаренных электронов в невозбужденных атомах Fe, Co, Ni велико. Для железа оно равно четырем, для кобальта — трем, для никеля — двум. Недостроенный $3d$-подуровень и неспаренные электроны у Fe, Co, Ni являются причиной и другого, характерного для соединений этих элементов свойства — наличия окраски. Поглощение световой энергии той или иной длины волны приводит к возбуждению электронов недостроенного и поэтому подвижного $3d$-подуровня, они повышают свою энергию, а мы воспринимаем поглощение света в видимой части спектра как окрашенность соединения. Ниже будет показано, что окраска соединений элементов триады железа может быть различной: она зависит как от природы химической связи, так и от симметрии поля, в котором находится атом (или ион).

Далее мы рассмотрим химию простых и сложных соединений Fe, Co, Ni, учитывая особую практическую важность этих элементов в металлическом состоянии. Сами металлы и их сплавы — это стратегические материалы громадного оборонного и народнохозяйственного значения. Многие сложные соединения этих элементов также незаменимы в практическом отношении. Кроме того, большинство из них необычайно интересны для теоретической химии.

3. ЖЕЛЕЗО

Общая характеристика. Железо — один из самых распространенных химических элементов. Как уже указывалось, железо по распространенности в земной коре находится на четвертом, а в целом на земном шаре — на первом месте (имеется в виду, что ядро Земли — сидеросфера [2, с. 381] — состоит в основном из железа). Геохимия железа очень сложна. Железо входит в состав чрезвычайно большого числа первичных и вторичных минералов, горных и осадочных пород. Наиболее практически важными (для получения из них металлического железа) являются следующие:

красный железняк, или гематит Fe_2O_3,
магнитный железняк Fe_3O_4,
пирит FeS_2,
бурый железняк $Fe(OH)_3$,
сидерит, или болотная руда $FeCO_3$.

Первые три минерала относятся к первичным, остальные — к вторичным. Однако перечисленные минералы далеко не исчерпывают всего многообразия соединений железа, встречающихся в природе. Например, очень важен, но пока не перерабатывается на железо оливин [2, с. 381] — ортосиликат Fe(II) и Mg(II), главный минерал, слагающий основную силикатную оболочку и мантию Земли. Как правило, большинство горных и осадочных пород в том или ином количестве содержат примесь железосодержащих минералов; сюда относятся глины (алюмосиликаты), силикаты, смешанооксидные минералы типа ильменита (с. 101) и др. Практически при переработке любой руды с целью выделения в индивидуальном состоянии тех или иных элементов периодической системы приходится включать в технологическую схему стадию «отделения железа» (см., например, переработку боксита, с. 60).

Железо можно отнести к числу элементов двоякого геохимического поведения. С одной стороны, оно дает собственные концентрированные месторождения, примером которых может быть знаменитое месторождение магнитного железняка на горе Магнитной на Среднем Урале (сейчас гора Магнитная уже не существует — «срыта с лица Земли», вся истрачена на получение чугуна и стали). С другой стороны, железо примесно к минералам таких тоже очень распространенных элементов, как Al, Ti, Mn и др. В результате железо является рассеянным элементом (изоморфное замещение, сокристаллизация).

Важно отметить, что железо присутствует и в литосфере, и в халькосфере, и в сидеросфере [2, с. 381]. Кроме того, присутствуя в биосфере, некоторые соединения железа играют важную роль в биологической жизни Земли (с. 612).

Электронное строение атома железа ($Fe^0 — 1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$) и относительно малые размеры как нейтральных атомов Fe^0 (1,26 Å) в металлическом железе, так и ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} (0,74 и 0,64 Å соответственно, см. табл. I.8.1) в сложных соединениях обусловливают многообразие валентных состояний железа. При обсуждении строения и свойств наиболее важных соединений железа будет показано, что для него характерно и преобладающее ионное, и преобладающее ковалентное состояние. При этом очевидно, что ионная составляющая особенно велика в соединениях железа(II) и (III), например в FeO, Fe_2O_3, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, соответствующих солях, а ковалентная — в соединениях с высокими степенями окисления, например в ферратах(VI) $M_2^IFeO_4$, где железо играет роль центрального атома в оксоанионе. Впрочем, здесь много исключений, некоторые из них будут рассмотрены ниже, например, интерес представляет низкая (нулевая) степень окисления, характерная для пентакарбонила $Fe(CO)_5$, построенного в основном за счет ковалентных связей.

Остановимся на характеристике простых и сложных соединений железа.

Металлическое железо образует несколько кристаллических модификаций, устойчивых в определенном температурном интервале. Стабильное при обычных условиях α-железо в условиях нагревания претерпевает следующие изменения:

$$\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{700\ ^\circ C} \beta\text{-Fe} \xrightarrow{910\ ^\circ C} \gamma\text{-Fe} \xrightarrow{1400\ ^\circ C} \delta\text{-Fe} \xrightarrow{1536\ ^\circ C} Fe_{ж}.$$

α- и β-кристаллические модификации железа металлурги называют α- и β-ферритом. Обе модификации имеют объемно центрированную элементарную ячейку, и с точки зрения кристаллографии они неразли-

чимы. Однако электронная структура этих модификаций различна, поэтому, если α-феррит обладает магнитными свойствами, то для β-феррита они нехарактерны. Различны и химические свойства: так, α-Fe, в отличие от β-Fe, не растворяет углерод. Атомы растворенного в β-Fe углерода занимают середины ребер объемно центрированной элементарной ячейки.

Элементарная ячейка γ-Fe представляет собой гранецентрированный куб, а для δ-Fe, так же как и для α- и β-формы, характерна объемно центрированная элементарная ячейка, но с иными количественными параметрами.

Кристаллические модификации железа изучил в 70-х годах прошлого века знаменитый русский металлург Д. К. Чернов. В то время в России происходило переоснащение армии: от оружия из бронзы переходили к железному, стальному, чугунному. Проведя свои замечательные исследования, Чернов определил, в каком температурном режиме надо ковать, закаливать железо; он создал научные основы черной металлургии. По условиям получения железо, производящееся предприятиями черной металлургии, содержит примеси, прежде всего углерод, сильно влияющий на свойства железа. Так, в ходе доменного процесса при растворении углерода в γ- и β-Fe образуется химическое соединение — карбид железа состава Fe_3C (6,63 мас.% углерода); металлурги называют Fe_3C цементитом. Модификации железа γ и δ могут содержать в растворенном состоянии так много цементита, что содержание углерода в таком материале достигает 5 мас.%.

При охлаждении до 900 °С цементит Fe_3C разлагается на железо и углерод, причем углерод растворяется, как уже упоминалось, только в β-Fe. Поэтому если нагретое железо с высоким содержанием углерода (например, получаемый в домнах чугун) медленно охладить до температуры, при которой устойчиво α-железо, то углерод выделяется в виде вкраплений в кристаллы α-Fe. Это и есть так называемый серый чугун, отличающийся большой хрупкостью (из-за вкраплений углерода, нарушающих целостность кристаллической структуры α-Fe).

Значительно более ценными механическими качествами — ковкостью, пластичностью, меньшей, чем у чугуна, хрупкостью — обладают стали, отличающиеся от чугуна существенно меньшим содержанием углерода (0,3—1,9%). При охлаждении стали углерод обособляется в виде отдельных кристаллов медленнее, чем при охлаждении чугуна.

Замедление выделения углерода в форме отдельных кристаллов при охлаждении стали происходит из-за значительно более низкого содержания в них углерода. Однако и сталь (как чугун) может быть хрупкой. Образование такого материала происходит при «закалке», т. е. очень быстром охлаждении стали и изделий из нее. Если нагретую до 900 °С сталь быстро охладить (например, бросить в холодную воду), углерод остается в растворенном состоянии и придает стали высокую твердость, но одновременно и хрупкость. Чтобы сохранить характерную для закаленной стали твердость, но избавиться от хрупкости, сталь «отпускают», т. е. нагревают закаленный металл до 200 °С, а затем медленно охлаждают.

При «отпуске» сохраняется α-кристаллическая структура закаленного железа, придающая металлу высокую твердость и прочность, хотя углерод, находившийся в закаленной «несотпущенной» стали в виде пересыщенного твердого раствора, выделяется в форме собственных кристаллов. В зависимости от температурного режима закалки и отпуска размеры кристаллов α-Fe и углерода оказываются различными, что влияет на прочность и хрупкость получаемого изделия.

Естественно, что важное воздействие на ход кристаллизации α-Fe в стали оказывают не только углерод, но и другие примеси, как полезные, так и вредные. Часть вредных примесей (сера, фосфор и т. д.), понижающих качество стальных изделий, можно удалить введением легирующих добавок. Они связывают вредные вещества и уводят их в шлак или препятствуют кристаллизации примесных соединений на границе зерен кристаллов металлического железа и вследствие этого понижают прочность стали («хладноломкость», «красноломкость»).

Все бóльшую роль в производстве высококачественных сталей играет добавка к чугуну редкоземельных металлов. Предполагается, что скоро ни одна тонна стали не будет выплавляться без введения в нее РЗМ. Добавки РЗМ резко увеличивают устойчивость стали к действию низких температур, что особенно важно, если изготовляемое из стали оборудование работает в северных условиях. Детали из обычной стали там через несколько месяцев выходят из строя; РЗМ-добавки удлиняют срок их службы в десятки раз.

Установлено, что механизм действия РЗМ состоит в их модифицирующем влиянии на примесь сульфидной серы. РЗМ связывают серу в оксисульфид и тем самым уводят серу с границ кристаллов железа внутрь зерна [6]. Это резко уменьшает хладноломкость стали и увеличивает продолжительность жизни стальных изделий в условиях Крайнего Севера.

Некоторые легирующие добавки (например, металлические марганец, хром, молибден) способствуют сохранению у охлажденной стали при обычных температурах структуры γ-железа, что приводит к замедленному переходу углерода из растворенного в обособленное состояние. Такие легированные стали обладают особенно высокой прочностью.

Стали, легированные Co и Ni, выделяют обособленные кристаллы углерода даже при очень медленном охлаждении металла. Такие стали называют самозакаливающимися. Они незаменимы при решении ряда важнейших технических задач.

Химические свойства металлического железа в значительной мере определяются его положением в ряду напряжений. Отрицательная величина стандартного электродного потенциала ($Fe^{2+}+2e=Fe^0$; $E^0=-0{,}44$ В) указывает на термодинамическую неустойчивость металлического железа в условиях земной коры: находясь в ряду напряжений левее водорода, железо должно вытеснять водород из воды, окисляясь при этом до одной из характерных для него низких, но положительных степеней окисления.

Действительно, на влажном воздухе в нейтральных средах идет реакция $Fe+3H_2O=Fe(OH)_3+1^1/_2H_2\uparrow$, а в кислых средах (например, в присутствии CO_2 и воды) образуется двухвалентное железо: $Fe+2H^+\rightarrow Fe^{2+}+H_2\uparrow$.

При нагревании в атмосфере сухого воздуха железо окисляется: $2Fe+1^1/_2O_2=Fe_2O_3$.

Все эти реакции в той или иной степени протекают на поверхности изделий, изготовленных из железа, и обусловливают (в основном) ежедневно и ежечасно осуществляющийся процесс коррозии. За счет коррозии из сотен миллионов тонн железа, добываемого ежегодно в мире, теряется 10—20%, т. е. колоссальное количество металла. Поэтому изучением механизма коррозии, изысканием средств борьбы с ней заняты многочисленные научные учреждения в нашей стране и за рубежом. Каждая страна тратит большие средства на борьбу со «слиш-

ком большой» химической активностью металлического железа, проявляющейся в его коррозии.

Существует много способов борьбы против коррозии. Широко используются электрохимические методы защиты стальных конструкций. Например, на знаменитых морских нефтяных промыслах (Нефтяные Камни в Каспийском море) используют так называемые протекторы, представляющие собой слитки сплава Mg и Al, т. е. металлов, еще более химически активных, чем железо. Протекторы навешивают на погруженные в морскую воду части стальных эстакад. В результате установления разности потенциалов между электродами — железными (эстакада) и магний-алюминиевыми (протектор) — Mg и Al растворяются, а на железном электроде выделяется молекулярный водород (ион H^+ из воды «разряжается» на более электроположительном металле). Например, для магния:

$$\left.\begin{array}{l} Mg - 2e = Mg^{2+} \text{ (протектор)} \\ 2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^- \text{ (эстакада)} \end{array}\right\} \text{Основные электрохимические реакции}$$

Суммарный процесс: $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$.

Образующаяся на протекторе гидроокись магния (и алюминия) быстро смывается морской водой и не мешает дальнейшему растворению Mg (и Al). Таким образом, ионы H^+ из воды разряжаются с превращением в H_2 на железном электроде (эстакада) за счет электронов, потерянных Mg и Al протектора при их растворении.

Примерно такой же электрохимический принцип реализуется при защите железа от коррозии путем покрытия его цинком. В оцинкованном железе под действием воды растворяется цинк — более активный металл, чем железо, и это способствует сохранению основы материала — железа.

Иногда при электрохимической защите по железным конструкциям, подверженным коррозии, пропускают электрический ток, препятствующий превращению: $Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$.

Для защиты от коррозии на железо и его сплавы наносят защитные покрытия; в качестве антикоррозионных покрытий применяют различные полимеры — смолы, лаки, краски. Лучшими являются лаки и краски, растворенные в льняном масле, при высыхании они дают плотное покрытие. Использование более дешевых искусственных полимерных масел понижает эффективность защиты от коррозии, так как пленка, получающаяся при высыхании на поверхности металла такой краски или лака, имеет большое количество пор, через которые кислород, CO_2 и влага воздуха проникают к поверхности железа и корродируют его.

В борьбе с коррозией широко используются также ингибиторы — добавки к металлу, подавляющие или замедляющие процесс окисления железа. В качестве ингибиторов коррозии предложено использовать разнообразные химические соединения, в том числе и неорганические. Высокую активность при этом проявляют соединения хрома(VI), некоторые гетерополисоединения на основе молибдена и вольфрама и др.

Точных данных о механизме ингибирования нет. Предполагают, что играет роль сорбция ингибиторов на активных центрах металла. Одним из первых ингибиторов коррозии был экстракт опийного мака, полученный сотрудниками химического факультета Московского университета в начале Великой Отечественной войны. «Бурый экстракт» (ингибитор) добавляли к сильной минеральной кислоте; в присутствии ингибитора заржавевшие металлические детали очищались от слоя

ржавчины, становились блестящими. При этом растворялся только окисел железа, а металл с кислотой не реагировал.

Железо, будучи химически активным даже при обычной температуре, при нагревании взаимодействует почти со всеми неметаллами (уже упоминался карбид железа Fe_3C, с. 240). С металлами железо образует многочисленные сплавы, интерметаллические соединения различного состава (с. 442). Железо активно и по отношению к сложным химическим соединениям — кислотам, солям, окислам и др.

Получение железа. Получение металлического железа из его соединений можно осуществить различными способами. Однако для кустарных и затем промышленных целей основным методом восстановления железных руд до металлического железа долго был главным и единственным доменный процесс. Как известно, в доменных печах, которые могут достигать громадных размеров (30 м и более в высоту) и иметь чрезвычайно высокую производительность, окислы железа превращаются под действием углерода и его соединений в чугун. Основными процессами являются следующие:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO,$$

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2,$$

$$C + CO_2 = 2CO.$$

При этом роль окиси углерода как восстановителя Fe_2O_3 является самой существенной: хотя сам по себе углерод восстанавливает Fe_2O_3 до металлического железа, эта твердофазная реакция (и углерод и окись железа — твердые вещества) протекает с малой скоростью из-за затрудненного контакта между реагентами. Напротив, газообразная окись углерода легко проникает между зернами Fe_2O_3, и благодаря тесному соприкосновению восстановителя с окислителем реакция течет достаточно быстро.

Уже упоминалось, что получаемый в доменном процессе чугун обладает высокой хрупкостью из-за большого содержания в нем карбида железа Fe_3C (цементита), образующегося в результате побочных реакций:

$$3Fe + C = Fe_3C,$$

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2.$$

Кроме того, из руды и добавляемых к ней флюсов, а также из кокса в чугун переходит большое число примесей, образующих такие соединения с Fe, как силициды (Fe_2Si, $FeSi$, $FeSi_2$), сульфиды, фосфиды железа. Присутствуя в чугуне, они, как и цементит, ухудшают механические свойства металла.

Это делает необходимой дальнейшую переработку чугуна — передел чугуна в сталь. Понижение содержания примесей и особенно углерода (до 1,9—0,3%) придает стали чрезвычайно ценные свойства, которых не было у чугуна, — ковкость, способность прокатываться в тонкие листы, трубы, балки, рельсы, проволоку и др.

Передел чугуна в сталь осуществляют в специальных печах — мартенах и конвертерах. Основная задача такого передела — «выжечь» избыточный углерод из чугуна, удалить со шлаком и с отходящими газами другие содержащиеся в нем вредные примеси. С этой целью в чугун перед переплавкой добавляют кислородсодержащие соединения железа, в частности железный лом с большим содержанием ржавчины («скрап»). При конвертерной обработке через расплавленный металл продувают воздух или кислород. Кроме того, для полу-

чения специальных сталей в расплав добавляют легирующие добавки: Mn, Cr, V, редкоземельные металлы и т. д.

В настоящее время система передела железных руд в сталь через стадию до́менного процесса признана устаревшей. Все большее число предприятий черной металлургии ориентируются на получение железа из руд прямым способом.

«Прямое» получение железа реализуется путем использования железорудных «окатышей». Для приготовления окатышей железная руда (например, Fe_3O_4) измельчается, подвергается магнитной сепарации, а затем спеканию с относительно небольшим количеством кокса (в громадных вращающихся печах). При этом достигается большая экономия кокса по сравнению с до́менным производством. Затем железорудные окатыши подвергают действию газообразных восстановителей: природного газа (главным образом метана), водяного газа ($CO+H_2$), водорода. Например:

$$Fe_3O_4 + CH_4 = 3Fe + CO_2 + 2H_2O.$$

Восстановленные окатыши переплавляются в электропечах. Сразу, минуя чугун, получают товарное железо.

Таким образом, эра чугуна и до́мен завершается. Этот способ стали использовать шесть столетий назад, на его основе была создана современная цивилизация. Но сейчас он уже недостаточно совершенен и может быть отброшен. Будут еще долго работать домны, многие из этих гигантов построены совсем недавно, однако постройка новых домен уже нецелесообразна.

Соединения железа(II) — ряд закиси[1]. Соединения железа(II) чаще всего получают, действуя на металл неокисляющими кислотами (типа HCl) или разбавленными растворами окисляющих кислот (H_2SO_4, HNO_3) в восстановительной среде. Например:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow.$$

Однако соединения Fe(II) можно получить и восстановлением соединений железа(III), например, металлом:

$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2.$$

Наиболее важными соединениями железа(II) являются его соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Двойной сульфат Fe(II) и NH_4^+ — так называемая соль Мора — наиболее устойчива на воздухе среди других солей железа(II). Известны также соли $FeCl_2 \cdot 6H_2O$; $FeCl_2$ (безводн.); $FeF_2 \cdot 8H_2O$; $FeBr_2 \cdot 6H_2O$; $FeI_2 \cdot 4H_2O$. Некоторые из солей железа(II) используются в неорганическом синтезе. Соль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ применяется для чернения кож.

Строение некоторых солей изучено рентгеноструктурным методом. Структурный анализ показал, что в гидратированных сульфате $FeSO_4 \times \times 7H_2O$ и перхлорате $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ одной из важнейших структурных единиц является октаэдрически построенный гексаакваион $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$. Октаэдрическую симметрию имеет и $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, но в координационную сферу Fe(II) кроме четырех молекул H_2O входят также два иона Cl^- (в трансположении). Таким образом, для водосодержащих систем, в том числе водных растворов соединений железа(II), характерно КЧ=6. Гидратированные соли Fe(II) обычно имеют бледно-зеленую окраску, безводные — бесцветны.

[1] По широко используемой номенклатуре производные Fe(II) называют также ферросоединениями: ферросульфат, ферроцианид и т. д.

Соли железа(II) в водных растворах и при нагревании кристаллогидратов подвергаются гидролизу: $Fe^{2+}+2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2+2H^+$, однако он протекает в незначительной степени. Приведенное здесь равновесие, особенно в нейтральных и кислых средах, практически нацело сдвинуто влево. По способности гидролизоваться соли Fe(II) сходны с солями Mg(II).

Гидроокись $Fe(OH)_2$ (или гидроксид железа(II)) — белое соединение, но на воздухе быстро меняет окраску, превращаясь сначала в сине-зеленый смешанно-валентный гидратированный окисел примерного состава $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$, а затем в частично обезвоженную гидроокись Fe(III) (бурого цвета).

Поэтому для получения чистой (неокисленной) гидроокиси $Fe(OH)_2$ необходима тщательная изоляция реагентов и прибора от кислорода воздуха.

Будучи основанием «средней силы» и «средней» растворимости (ПР $\sim 10^{-14}$), гидроокись железа(II) растворяется в концентрированных растворах солей аммония (так же, как $Mg(OH)_2$, с. 38).

Считают вместе с тем, что у $Fe(OH)_2$ проявляются признаки амфотерности [5], хотя их можно обнаружить лишь в жестких условиях. Так, обработкой 50%-м раствором NaOH в присутствии мелкораздробленного металлического железа (для создания восстановительной среды) при кипячении можно растворить $Fe(OH)_2$ и из полученного раствора выделить кристаллы гидроксокомплекса $Na_4[Fe(OH)_6]$. Внешнесферные ионы Na^+ могут быть замещены на Sr^{2+} и Ba^{2+}. Таким образом, здесь мы имеем дело с амфотерностью-комплексообразованием: железо(II) вошло в состав аниона за счет образования комплекса, где лигандами являются ионы гидроксила.

Отвечающая $Fe(OH)_2$ *окись* состава FeO — собственно *закись железа* — является сильным восстановителем. Это черное вещество, проявляющее пирофорные свойства. Обезвоживанием $Fe(OH)_2$ закись железа получить не удается. FeO синтезируют, восстанавливая окись железа(III). Например:

$$Fe_2O_3+H_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} 2FeO+H_2O.$$

Можно получить FeO и разложением оксалата:

$$FeC_2O_4 \xrightarrow[\text{вакуум}]{t,^\circ C} FeO+CO_2+CO.$$

При этом образуется окрашенное в черный цвет пирофорное вещество, по составу близкое к FeO. В то же время полученная таким путем закись железа не является стехиометрическим соединением состава 1 : 1. Как показали физико-химические исследования [4, с. 89; 5], область существования закиси железа стехиометрического состава (1 : 1) лежит вне области гомогенности[1], отвечающей веществу, которое принято считать закисью железа. Оксид FeO стехиометрического состава можно получить в системе Fe—O лишь при высокой температуре с последующей закалкой (быстрое охлаждение) для «замораживания» равновесия. Если охлаждение оказывается недостаточно быстрым, происходит диспропорционирование:

$$4FeO = Fe+Fe_3O_4 \ (300—600^\circ C).$$

---

[1] Под областью гомогенности понимают интервал изменения состава (в данном случае область изменения соотношения Fe : O), в котором сохраняется структура вещества, характерная для FeO_{1-x}.

Одно из самых важных свойств соединений железа(II) — переход под действием окислителя или в результате диспропорционирования в соединения железа(III). Водные растворы солей Fe(II) характеризуются величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала, которая для перехода в $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ составляет $E^0 = -0{,}771$ В, т. е. равновесие сдвинуто в сторону железа(II). Однако в реальных условиях положение равновесия можно варьировать. Действительно, в присутствии молекулярного кислорода даже в кислой среде равновесие Fe(II)/Fe(III) обращается:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}, \quad E^0 = 0{,}771 \text{ В}, \qquad (1)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O, \quad E^0 = 1{,}23 \text{ В}. \qquad (2)$$

Из приведенных данных видно, что величина E^0 для второй полуреакции (восстановление кислорода) больше, чем для полуреакции перехода $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Поэтому вправо смещается равновесие (2), а реакция (1) оказывается направленной влево, в результате железо(II) окисляется до железа(III).

В щелочной среде равновесие Fe(II)/Fe(III) в силу очень низкой растворимости $Fe(OH)_3$ всегда смещено [3] в сторону Fe(III):

$$Fe(OH)_3 + e \rightleftarrows Fe(OH)_2 + OH^-, \quad E^0 = -0{,}56 \text{ В}.$$

Еще сильнее оно смещается в присутствии молекулярного кислорода (приведенная выше полуреакция (2)).

Реальным окислительно-восстановительным реакциям отвечают следующие уравнения:

Кислая среда

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Нейтральная среда

$$12FeSO_4 + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe_2(SO_4)_3 + \underset{\text{(частичный гидролиз)}}{4Fe(OH)_3}$$

Щелочная среда

$$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O = \underset{\text{(полный гидролиз)}}{2Fe(OH)_3}$$

Большой теоретический интерес представляют *безводные галогениды железа(II)*. Они используются и на практике — в неорганическом и органическом синтезе. Эти соединения могут быть получены несколькими способами, приведем наиболее простые [5]:

$$Fe + \Gamma_2 \rightarrow Fe\Gamma_2 \quad (\Gamma = Br, I),$$

$$Fe + 1^1/_2\Gamma_2 \rightarrow Fe^{III}\Gamma_3 \xrightarrow{H_2} Fe\Gamma_2 \ (\Gamma = F, Cl),$$

$$Fe + 2H\Gamma \rightarrow Fe^{II}\Gamma_2 + H_2\uparrow \quad (\Gamma = F, Cl),$$

$$2Fe\Gamma_3 - Fe \xrightarrow[\text{растворитель}]{\text{орг.}} 3Fe^{II}\Gamma_2.$$

Важное значение имеют также *карбонаты железа*. Существуют три вида карбонатов железа(II): средний $FeCO_3$ (природный минерал сидерит); кислый $Fe(HCO_3)_2$ и основной $xFeCO_3 \cdot yFe(OH)_2$. С ними

связана миграция железа в природе, образование осадочных пород (например, железомарганцевых конкреций на дне океанов). Закономерности здесь те же, что и при образовании карбонатов магния (с. 43). Так, взаимодействие солей Fe(II) со средними карбонатами щелочных металлов в водном растворе дает результирующую щелочную среду, и как следствие получаются основные карбонаты переменного состава $x FeCO_3 \cdot y Fe(OH)_2$. Доля анионов OH^- и CO_3^{2-} в основном карбонате зависит от порядка смешения реагентов, концентрации растворов, даже скорости перемешивания результирующей суспензии и времени установления равновесия.

В нейтральных средах, например при взаимодействии $FeCl_2$ с $NaHCO_3$, образуется осадок среднего карбоната $FeCO_3$, а в кислой среде, например при пропускании тока CO_2 через водную суспензию $FeCO_3$, получается растворимый кислый карбонат $Fe(HCO_3)_2$. В присутствии O_2 происходит быстрое окисление кислого карбоната:

$$2Fe(HCO_3)_2 + 1/2O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 4CO_2.$$

Мигрирующий в природных водах $Fe(HCO_3)_2$, попадая из восстановительной среды в окислительную, указанным здесь путем превращается в $Fe(OH)_3$. В природе это можно видеть у источников нарзанов, например на Кавказе. Из недр земной коры (восстановительная среда) выходит практически бесцветный карбонатный раствор, содержащий $Fe^{II}(HCO_3)_2$, испаряясь и взаимодействуя с O_2 воздуха, он дает буро-красные «натеки» на скалах, состоящие из гидроксида $Fe(OH)_3$ и продуктов его дегидратации.

Соединения железа(III) — ряд окиси[1]. Получение соединений железа(III) осуществляют, действуя окислителями ($HNO_{3,\text{конц}}$, Cl_2, Br_2 и т. д.) на металлическое железо или производные железа(II).

Примером может быть реакция $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$.

Наиболее широко используемыми соединениями железа(III) являются окись Fe_2O_3, гидрат окиси $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$; соли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (желто-бурого цвета), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ (желтого цвета), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (желто-бурого цвета), железоаммиачные квасцы $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \times \times 24H_2O$ (желто-бурого цвета).

Акваион $Fe^{3+} \cdot aq$ окрашивает водные растворы солей железа(III) в красно-бурый цвет, который меняет свою интенсивность в зависимости от степени гидролиза.

Гидролизу соединения железа(III) подвергаются в значительно большей степени, чем соединения железа(II) в таких же условиях. Это связано с более сильным поляризующим действием иона Fe^{3+} на окружающую его воду в $Fe^{3+} \cdot aq$ по сравнению с Fe^{2+}. Известно [2], что вода, входящая в координационную сферу Fe^{3+}, представляет собой довольно сильную кислоту с $pK^{H_2O}_{\text{дис}} \approx 2$ (вместо $pK^{H_2O}_{\text{дис}} = 16$ для обычной воды). В то же время для H_2O в координационной сфере Fe^{2+} это значительно большая величина ($pK^{H_2O}_{\text{дис}} \approx 11$), т. е. ион Fe^{2+} делает координированную воду существенно менее сильной кислотой, чем ион Fe^{3+}.

Вследствие гидролиза водные растворы солей Fe(III) имеют сильнокислую реакцию, в зависимости от концентрации их pH составляет ~2—3. В подтверждение этому показано [5], что первой и второй стадиям гидролиза отвечают реакции, характеризующиеся следующими $K_{\text{равн}}$:

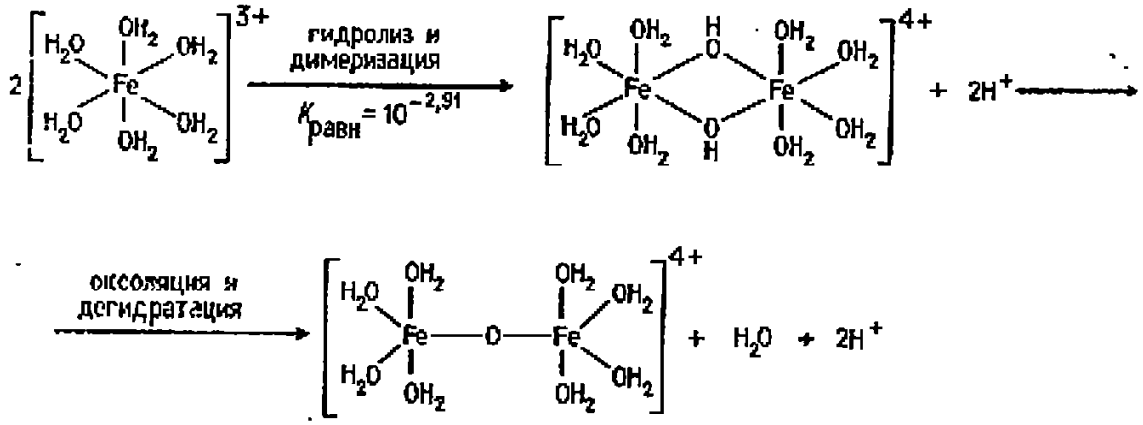
[1] По широко используемой номенклатуре Вернера это соединения ферри-ряда: феррихлорид $FeCl_3$, феррицианид $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$.

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(OH)(OH_2)_6]^{2+} + H^+, \quad K'_{равн} = 10^{-3,05},$$

$$[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+} \rightleftarrows [Fe(OH)_2(OH_2)_4]^{+} + H^+, \quad K''_{равн} = 10^{-3,26}.$$

Только в сильнокислых растворах (pH<1) гидролиз солей Fe(III) подавляется. Напротив, добавлением щелочи (или кипячением) гидролиз солей Fe(III) можно довести до конца, т. е. до образования осадка (геля) или коллоидного раствора (золя) гидроокиси $Fe(OH)_3$.

В литературе [5] имеются противоречивые суждения о том, существует ли гидроокись Fe(III) в форме $Fe(OH)_3$ или в виде $Fe_2O_3 \times x H_2O$. По-видимому, чрезвычайно низкая растворимость рыхлого буро-красного осадка ($ПР^{Fe(OH)_3} \approx 10^{-36}$), который называют гидроокисью (гидроксидом) железа(III), связана с быстро протекающей полимеризацией $nFe(OH)_3 \rightarrow [Fe(OH)_3]_n$ и с одновременным превращением оловых мостиков [2, с. 451] в оксомостики. Например, для образования димера ($n=2$) характерны следующие превращения:



«Слабость» основных свойств гидроокиси железа(III) связана со значительным вкладом ковалентных сил в образование $Fe(OH)_3$. Вместе с тем амфотерные свойства, такие как у гидроокисей Al(III), Cr(III) и других, у аналогичного соединения железа(III) выражены слабо: в щелочах $Fe(OH)_3$ не растворяется, а только в кислотах. Есть сообщение [5], что образование гексагидроксокомплекса железа(III) все же происходит — белый осадок $Ba_3[Fe(OH)_6]_2$ образуется при кипячении $Fe(ClO_4)_3$ с насыщенным раствором $Ba(OH)_2$. По-видимому, инертность $Fe(OH)_3$ по отношению к щелочам связана с низкой растворимостью гидроокиси железа(III) и его быстрым старением (оксоляцией), а не со слабо выраженными комплексообразующими свойствами железа(III). Действительно, ион Fe^{3+}, как известно, сильный комплексообразователь, и нет видимых причин для того, чтобы гидроксокомплексы типа $[Fe(OH)_4]^-$ или $[Fe(OH)_6]^{3-}$, с образованием которых обычно бывает связано растворение гидроокисей в щелочах, у железа(III) не могли существовать.

Самое обычное кислородное соединение железа(III) — это Fe_2O_3 — *окись железа*. Получают окись железа прокаливанием гидроокиси $Fe(OH)_3$:

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t,°C} Fe_2O_3 + 3H_2O\uparrow.$$

При атмосферном давлении окись Fe_2O_3 устойчива до 1455 °C, при более высокой температуре она переходит в Fe_3O_4. Расплавить Fe_2O_3 можно (+1562 °C), но только при повышенном давлении кислорода Fe_2O_3 проявляет *амфотерность*, образуя *ферриты* электроположительных металлов, например щелочных:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2.$$

феррит натрия

Феррит натрия $NaFeO_2$ — желтое твердое соединение, в котором, как показали рентгеноструктурные исследования, железо выполняет анионную функцию — входит в состав оксоаниона FeO_2^-. Ферриты указанного состава могут быть получены только в твердофазных системах. В присутствии воды они нацело гидролизуются:

$$NaFeO_2 + 2H_2O = Fe(OH)_3 + NaOH.$$

Это доказывает слабость кислотных свойств гипотетической кислоты $HFeO_2$. Отметим, что на разрушении феррита натрия водой основан известный в прошлом «способ Левига» переведения карбоната натрия в едкий натр.

Ферриты различных металлов широко используются в микроэлектронике как магнитные материалы. Сама окись железа Fe_2O_3 применяется в качестве красителя (желтая краска — охра, красная — мумия) и дешевого материала для полировки стекол (крокус).

α-Модификация Fe_2O_3 реализуется в природном минерале — *гематите*. Это одно из важнейших соединений железа, перерабатываемых черной металлургией на чугун и сталь. α-Fe_2O_3 можно получить искусственно — нагреванием до 200 °С лепидокроцита — бурой окиси FeO(OH), существующей в нескольких формах и образующейся при высокотемпературном гидролизе $FeCl_3$ или при окислении $Fe(OH)_2$. *γ-Модификацию* Fe_2O_3 получают при осторожном окислении Fe_3O_4 или прокаливании FeO(OH). *α-Магнетит* Fe_3O_4 приготовляют прокаливанием Fe_2O_3 при $t > 1400$ °С или выдерживанием при высокой температуре в вакууме.

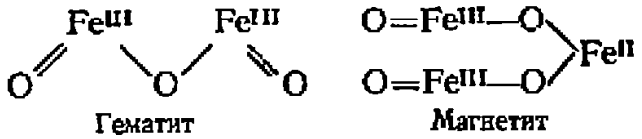
Взаимные переходы между окислами железа различного состава можно представить следующей простой схемой:

$$Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4 \rightleftarrows FeO \rightleftarrows Fe.$$

Повышение температуры и действие восстановителей, связывающих кислород, смещает равновесие в этой цепи вправо. Напротив, повышение содержания кислорода в системе и понижение температуры смещает равновесие влево.

Установлено, что γ-модификация Fe_2O_3, а также окислы Fe_3O_4 и FeO имеют сходную кристаллическую структуру: в кубической плотной упаковке атомов кислорода находятся тетраэдрические и октаэдрические пустоты, в которых распределяются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}. Эти ионы относительно легко мигрируют по пустотам кристаллической структуры, что является причиной легкого взаимного перехода оксидов различного состава и объясняет существенные отклонения состава Fe_2O_3, Fe_3O_4 и FeO от стехиометрии.

Несмотря на хорошо доказанную нестехиометричность оксидов железа, их строение может быть для наглядности упрощенно представлено в виде структурных формул, характерных, вообще говоря, для молекулярных соединений, например:



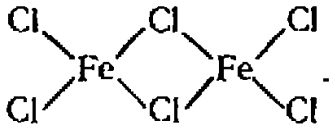
Гематит Магнетит

Это упрощенное представление хорошо иллюстрирует структурную функцию трех- и двухвалентного железа. Интересно, что при об-

работке магнетита неокисляющими кислотами получаются растворы солей Fe(II) и Fe(III) в соотношении, близком к расчетному. Это указывает на отсутствие усреднения валентного состояния железа в Fe_3O_4 или на дифференциацию этого состояния в момент разрушения кристаллической структуры.

В отличие от окислов, строение которых может быть передано с помощью представлений о бесконечной плотноупакованной структуре из ионов кислорода и железа, *галогениды железа(III)* имеют структуру молекулярного типа, что объясняет их высокую летучесть при относительно низких температурах. Прочной (немолекулярной) является лишь структура фторида Fe(III) (т. возг. $FeF_3 > 1000\,^\circ C$), а, например, $FeCl_3$, имеющий молекулярную структуру, подвергается сублимации в условиях атмосферного давления уже при $t \approx 300\,^\circ C$.

В парáх $FeCl_3$ димерен, при этом $КЧ_{Fe(III)}=4$:



Однако строение твердого $FeCl_3$ иное — это слои плотноупакованных ионов Cl^-; в пустотах этой структуры располагаются ионы Fe^{3+} с КЧ=7.

Бромид $FeBr_3$ термически неустойчив и при $t \geqslant 100\,^\circ C$ разлагается на $FeBr_2$ и Br_2, а йодид FeI_3 (как безводный, так и гидрат) еще менее стабилен. При синтезе FeI_3 в безводной среде устанавливается равновесие $FeI_2 + 1/2I_2 \rightleftharpoons FeI_3$, сильно сдвинутое влево, а в водных растворах количественно протекает окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся понижением степени окисления железа и выделением молекулярного йода, например:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KI = 2FeI_2 + I_2\downarrow + 3K_2SO_4.$$

Железо(III) слишком сильный окислитель (по отношению к иону I^-) для того, чтобы степень окисления +3 сохранилась в его йодиде.

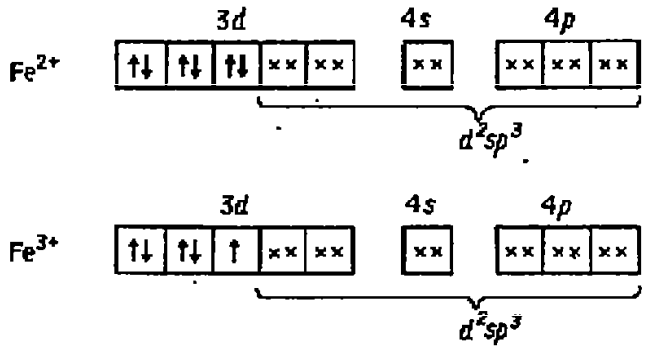
Безводные галогениды Fe(III) гигроскопичны, образуют гидраты различного состава, например, $FeF_3 \cdot 3H_2O$ и $FeF_3 \cdot 4{,}5H_2O$. Они окрашены в розовый цвет (безводный FeF_3 имеет зеленую окраску). Галогениды железа используются как промежуточные соединения в неорганическом синтезе и в роли катализаторов; $FeCl_3 \cdot aq$ применяется как протрава при крашении.

Карбонат железа(III) не существует: при попытке получить его в водных растворах, например действием соды на раствор $Fe_2(SO_4)_3$, происходит полный гидролиз как катиона $Fe^{3+} \cdot aq$ (за счет щелочной среды, создаваемой содой), так и аниона CO_3^{2-} (за счет кислой среды, возникающей при гидролизе $Fe^{3+} \cdot aq$), аналогично тому, что имеет место в системах с Al(III):

$$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3CO_2.$$

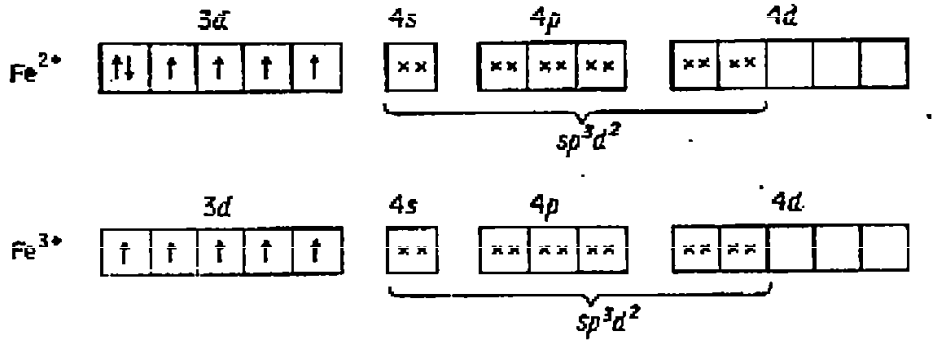
Комплексные соединения железа. Ионы железа(II) и (III) принадлежат к числу комплексообразователей, взаимодействие которых с лигандами самой различной природы относительно хорошо изучено.

С точки зрения метода валентных связей (МВС) [2, с. 335] ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} могут рассматриваться как потенциальные внутриорбитальные комплексообразователи, так как они способны предоставить донору свободные орбитали для d^2sp^3-гибридизованных электронов, осуществляющих донорно-акцепторную связь:



На приведенной схеме крестиками обозначены электроны лиганда например, с точки зрения МВС такое строение имеют гексацианиды и гексааммиакаты Fe(II) и Fe(III). Эти комплексы должны быть низкоспиновыми, а для Fe(II) — диамагнитными.

Надо отметить, однако, что низкоспиновые комплексы железа скорее исключение (для Fe(II), например, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$ и др.). Если спаривание электронов не происходит, МВС предсказывает образование внешнеорбитальных высокоспиновых комплексов с химической связью комплексообразователя и лиганда преобладающе ионного характера:



К числу таких комплексов принадлежат аквакатионы $Fe^{2+}\cdot aq$ и $Fe^{3+}\cdot aq$. Сюда же могут быть отнесены комплексы железа со многими полидентатными лигандами, например с наиболее широко применяемым в промышленности комплексоном — «трилоном Б» — этилендиаминтетраацетатом натрия $Na_2H_2(EDTA)\cdot 2H_2O$ [2, с. 387].

Интересно, что в комплексах с железом(III) лиганд $EDTA^{4-}$ имеет свою обычную дентатность 6, а КЧ иона Fe^{3+} в комплексе равно 7 за счет координации четырех атомов кислорода и двух атомов азота $EDTA^{4-}$, а также одного атома кислорода дополнительного лиганда — внутрисферной гидратной воды. Для комплексов с преимущественно ковалентной связью КЧ=7 не характерно, чаще всего здесь реализуются октаэдрическая, тетраэдрическая структуры и структура плоского квадрата. Но в «ионных» внешнеорбитальных комплексах структура координационного полиэдра («ядра» комплекса, по Вернеру) определяется не числом свободных энергетических ячеек, а соотношением геометрических параметров иона-комплексообразователя и лиганда, в таких случаях часто возникают координационные полиэдры с нестандартным значением КЧ.

С точки зрения теории кристаллического поля (ТКП) [2] комплексы железа(II) и (III) должны обладать различной термодинамической стабильностью в сильном и слабом поле. Действительно, ион железа(II) имеет $3d^6$-электронную конфигурацию, а энергия стабилизации силь-

ным кристаллическим полем (ЭСКП) октаэдра для электронной структуры $t_{2g}^6 e_g^0$ максимальна и равна $\frac{12}{5}\Delta_0$. Для слабого октаэдрического поля электронная структура комплекса того же железа(II) имеет вид $t_{2g}^4 e_g^2$ и ЭСКП$= \frac{8}{5}\Delta_0 - \frac{6}{5}\Delta_0 = \frac{2}{5}\Delta_0$, т. е. это очень малая величина ЭСКП. Таким образом, комплексы Fe(II) в сильном и слабом поле существенно различаются по устойчивости (с. 565 — с учетом энергии P).

Для комплекса Fe(III) в сильном октаэдрическом поле осуществляется электронное распределение $t_{2g}^5 e_g^0$, тогда ЭСКП$= \frac{10}{5}\Delta_0$, т. е., хотя комплекс Fe(III) менее прочный, чем аналогичный по составу комплекс железа(II), все же величина ЭСКП в сильном поле для Fe(III) очень велика. В слабом октаэдрическом поле ион Fe(III) имеет электронную структуру $t_{2g}^3 e_g^2$, т. е. ЭСКП$= \frac{6}{5}\Delta_0 - \frac{6}{5}\Delta_0 = 0$. Таким образом, для d^6-конфигурации стабилизация слабым кристаллическим полем отсутствует. Следовательно, низкоспиновые и высокоспиновые комплексы железа(III), как и в случае железа(II), различаются очень сильно величинами ЭСКП.

Вместе с тем термодинамическая стабильность, например, гексацианидных комплексов Fe(II) и Fe(III) определяется не только величиной ЭСКП. Действительно, значение такой важной характеристики термодинамической стабильности, как общая константа устойчивости (β_6), на несколько порядков выше для гексацианидного комплекса Fe(III), чем для Fe(II):

$$\beta_6^{[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}} = 10^{35}, \quad \beta_6^{[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}} = 10^{42},$$

тогда как значения ЭСКП для этих комплексообразователей имеют обратную последовательность изменения:

$$ЭСКП_{Fe(II)} = \frac{12}{5}\Delta_0 \text{ (сильное поле)}, \ \frac{2}{5}\Delta_0 \text{ (слабое поле)},$$

$$ЭСКП_{Fe(III)} = \frac{10}{5}\Delta_0 \text{ (сильное поле)}, \ 0 \text{ (слабое поле)}.$$

Таким образом, величина ЭСКП, зависящая от распределения валентных $3d$-электронов по подуровням и от величины расщепления (в данном случае Δ_0), не единственный фактор, который определяет общую стабильность комплекса.

Считают, что ЭСКП коррелирует более всего с кинетическими параметрами комплекса. Действительно, гексацианид железа(II) (желтая кровяная соль) в кинетическом отношении более инертен, чем гексацианид железа(III) (красная кровяная соль). Это проявляется в более медленном обмене лигандами в случае комплекса Fe(II), нежели в случае комплекса Fe(III). Например, в водных растворах обмен

$$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Fe^{III}(CN)_5(OH_2)]^{2-} + CN^-$$

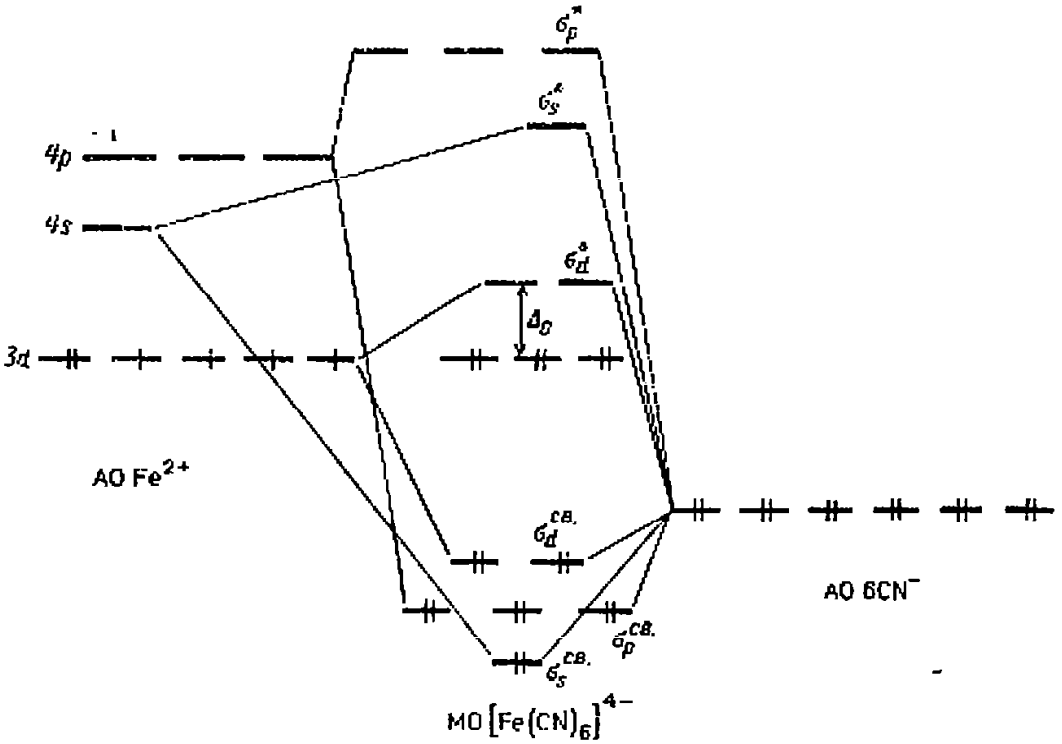
идет со значительно большей скоростью, чем обмен

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + H_2O \rightleftarrows [Fe^{II}(CN)_5(OH_2)]^{3-} + CN^-.$$

С относительно низким содержанием высвободившихся в результате обмена ионов CN^- связана меньшая токсичность желтой кровяной соли, чем красной, несмотря на более высокую термодинамическую стабильность последней.

Хотя теория кристаллического поля (ТКП) в основу рассмотрения строения комплексов кладет только электростатические представления, все же, обсуждая распределение по *d*-орбиталям валентных электронов, эта теория косвенно учитывает и вклад ковалентных сил в образование комплекса. Именно ковалентная составляющая, связанная со спариванием *d*-электронов и распределением их на энергетически выгодных орбиталях, определяет величину ЭСКП. Поэтому отмеченная выше корреляция ЭСКП и кинетической инертности комплексов понятна: в общем случае реализуемые в высокоспиновых комплексах ионные связи (ненаправленные и ненасыщаемые) лабильны, подвержены быстрой диссоциации и обмену, а ковалентные связи, реализуемые в низкоспиновых комплексах, инертны из-за их направленности и локализованности в пространстве.

Теория поля лигандов (ТПЛ), как известно, сочетает подход к изучению строения комплексов, развиваемый методом молекулярных орбиталей и ТКП [2, с. 329—333]. Энергетическая диаграмма $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ в предположении, что осуществляется только донорно-акцепторная (а не π-дативная) связь и на свободные $3d$-, $4s$- и $4p$-орбитали иона Fe^{2+} поступает шесть электронных неподеленных пар ионов CN^-, выглядит, согласно ТПЛ, следующим образом:



Из диаграммы следует, что энергия $2p$-электронов лиганда понижается в результате их размещения на связывающих МО комплекса $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$. Энергия спаренных $3d$-электронов центрального иона Fe^{2+} не изменяется: шесть электронов размещаются на несвязывающих орбиталях, имеющих π-симметрию. Все, расположенные на более высоком энергетическом уровне разрыхляющие орбитали имеют σ-симметрию и остаются вакантными. Таким образом, система в целом понизила свою энергию. Однако в этой диаграмме не учтено акцептирование CN^--ионами $3d$-электронов Fe^{2+}. Вместе с тем учет такой π-дативной связи необходим и он возможен при использовании ТПЛ.

Представим себе, что несвязывающие электроны Fe^{2+} (см. диаг-

рамму) заняли вакантные разрыхляющие орбитали CN^-, т. е. образуют π-дативную связь. (Строение CN^- сходно со строением CO, так как эти соединения изоэлектронны. Энергетическая диаграмма CO приведена, например, в [2, с. 159].) Поскольку энергия $2p_\pi$-разрыхляющих орбиталей CN^- ниже, чем энергия несвязывающих $3d$-электронов Fe^{2+}, образование π-дативной связи в $[Fe(CN)_6]^{4-}$ энергетически выгодно: $3d$-электроны понижают при этом свою энергию и энергию системы в целом. Из-за понижения энергии $3d$-электронов величина расщепления Δ_0 увеличивается, соответственно растет и ЭСКП (или ЭСКПЛ). Таким образом, π-дативная связь стабилизирует комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Энергетическая диаграмма для красной кровяной соли, содержащей анион $[Fe(CN)_6]^{3-}$, сходна с рассмотренной выше для желтой кровяной соли, содержащей анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Разница состоит только в том, что на несвязывающих МО, образовавшихся на основе $3d$-орбиталей Fe^{3+}, имеющих π-симметрию, здесь располагаются не шесть, а только пять электронов. Поэтому стабилизация системы, особенно при учете π-дативного взаимодействия, в данной диаграмме несколько меньше, чем для комплекса железа(II).

Желтая $K_4[Fe(CN)_6]$ и красная $K_3[Fe(CN)_6]$ кровяная соль названы так потому, что эти соединения получали ранее на бойнях, прокаливая в земляных ямах остатки от переработки туш скота с добавкой поташа и обрезков железа. Однако эти соединения имеют и другие названия: ферро- и феррицианид калия; гексацианоферрат и гексацианоферрит калия; железисто- и железосинеродистый калий соответственно.

В лаборатории желтую кровяную соль получают в два этапа:

$$(1)\quad Fe^{2+} + 2CN^- = \underset{\text{желто-бурый осадок}}{Fe(CN)_2\downarrow},$$

$$(2)\quad Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6].$$

На втором этапе происходит растворение $Fe(CN)_2$, затем происходит кристаллизация $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ при упаривании или охлаждении раствора.

Для получения красной кровяной соли проводят окисление:

$$2K_4[Fe^{II}(CN)_6] + Cl_2 = 2K_3[Fe^{III}(CN)_6] + 2KCl.$$

Желтая и красная кровяная соль издавна использовались как реактивы для определения соединений Fe(III) и Fe(II) соответственно. Полагали при этом, что синие осадки (или синее окрашивание раствора, если железо присутствует в малом количестве) имеют разный состав: при определении Fe(III) получается так называемая берлинская лазурь, а Fe(II) — турнбуллиева синь:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} = \underset{\text{берлинская лазурь}}{Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3},$$

$$3Fe^{2+} + 2[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} = \underset{\text{турнбуллиева синь}}{Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2}.$$

Образование синих осадков (используются как красители) при взаимодействии желтой и красной кровяной соли с солями железа(III) и (II) было основанием для названий «железо»- и «железисто-синеродистый» калий.

Современные исследователи, однако, показали, что оба синих осадка имеют одинаковый состав и строение. Происходящее при этом

взаимодействие следует описывать следующим уравнением реакции [5]:

$$6M^{I}CN + FeCl_3 + FeCl_2 = M^{I}Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6 + 5M^{I}Cl$$

(где M^{I} = Na, K, Rb, но не Li и Cs).

Термическая устойчивость гексацианидов железа(II) и (III) не слишком велика. При прокаливании происходит, например, следующая реакция:

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4KCN + FeC_2 + N_2.$$

В кислой среде гексацианиды железа(II) и (III) не разрушаются, а по обменной реакции превращаются в соответствующую кислоту, выпадающую в осадок в виде белого кристаллического вещества, умеренно растворимого в воде и спирте, но не растворимого в эфире:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 4H^+ = H_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 4K^+.$$

Ферро- и феррицианиды калия, взаимодействуя с акваионами большинства металлов, образуют соединения, в которых анион гексацианида не разрушается, а акваион металла располагается на внешней сфере. С акваионом $Fe^{2+}\cdot aq$, т. е. с избытком «собственного» центрального иона, желтая кровяная соль дает серый осадок, синеющий во времени из-за окислительного взаимодействия с кислородом воздуха. С акваионом $Fe^{3+}\cdot aq$ красная кровяная соль образует буро-зеленый раствор.

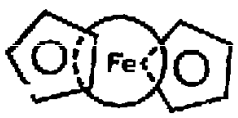
Гексацианиды железа предложено использовать для разделения смесей РЗЭ методом фракционного осаждения. Применяется также производное гексацианидов железа, называемое нитропруссидом натрия, который получается, например, по реакции

$$Na_3[Fe(CN)_6] + NO = Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO] + NaCN.$$

нитропруссид натрия

Соединение $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ (кристаллы темно-красного цвета) является реагентом на сульфид-ион S^{2-} и сульфит-ион SO_3^{2-}. В их присутствии возникает соответственно фиолетовая и красная окраска. Широко известно также используемое для определения железа(III) соединение $Fe(NCS)_3$, придающее даже очень разбавленным растворам Fe(III) кроваво-красный цвет.

К числу редко встречающихся низкоспиновых (диамагнитных) комплексов железа(II), кроме гексацианидов, принадлежит *бис-циклопентадиенил железа(II), так называемый ферроцен* состава $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$, или сокращенно Cp_2Fe. Ферроцен является первым из синтезированных «сандвичевых» соединений переходных металлов; его строение передает схема:



Из нее видно, что центральный атом железа находится между двумя параллельно расположенными (как в сандвиче) циклопентадиенил-

ными пятичленными циклами $C_5H_5^-$, содержащими сопряженные двойные связи (с. 597).

Один из методов получения ферроцена состоит во взаимодействии свежеприготовленного раствора натриевого производного циклопентадиена с хлоридом железа(II) в неводном растворителе, например тетрагидрофуране (ТГФ):

$$2C_5H_6 + 2Na = 2C_5H_5^- + 2Na^+ + H_2\uparrow,$$

$$2C_5H_5^-Na^+ + FeCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} Cp_2Fe + 2NaCl.$$

Из раствора в ТГФ ферроцен выделяется в форме хорошо образованных красно-коричневых кристаллов.

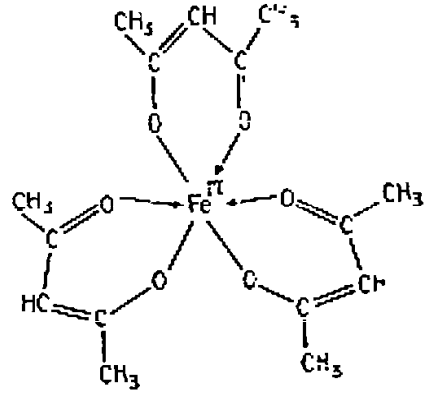
Замечательным свойством ферроцена является его высокая химическая и термическая устойчивость. Расплавленный ферроцен кипит при нагревании (на воздухе) при 249 °С, пары его могут быть нагреты до 470 °С, он не разлагается концентрированной HCl и щелочами. Уникальная устойчивость Cp_2Fe объясняется наличием в этом соединении прочной донорно-акцепторной и π-дативной связей: два радикала Cp^- поставляют на d^2sp^3-орбитали железа(II) каждый по три электронные пары; в то же время каждый из Cp^--пятичленных циклов предоставляет по две вакантные разрыхляющие орбитали для электронных пар железа(II). Возникающая в результате перераспределения электронной плотности между Fe(II) и $2Cp^-$ электронная структура обеспечивает существенное понижение энергии системы в целом, что делает химическую связь в Cp_2Fe необыкновенно прочной.

Ферроцен находит практическое использование в органическом и неорганическом синтезе как катализатор, в качестве антианемийного препарата в медицине и др. (с. 601).

Для железа(III) в сильнокислых средах характерно образование *хлоридных комплексов*: $FeCl_3 + HCl = H[FeCl_4]$. Координационный полиэдр этого соединения — тетраэдр, однако при относительно малых концентрациях H^+ происходит изменение его состава и геометрии: образуется гидратированный октаэдрический комплекс $[Fe(OH_2)_2Cl_4]^-$.

Аммиачные комплексы железа в присутствии H_2O неустойчивы, так как железо(II) и (III) имея «благородногазовую» 8-электронную подкладку, образуют более прочные связи с атомами кислорода, чем азота. Аммиакат железа(III) состава $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ можно получить только в безводной среде, присутствие воды вызывает мгновенный его гидролиз.

Из комплексов с кислород-донорными лигандами хорошо изучен *триоксалат* $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, а также производные *глицерина, сахаров, фосфатов, β-дикетонов.* Из последних самым известным является трисацетилацетонат, обладающий способностью сублимироваться без разложения.

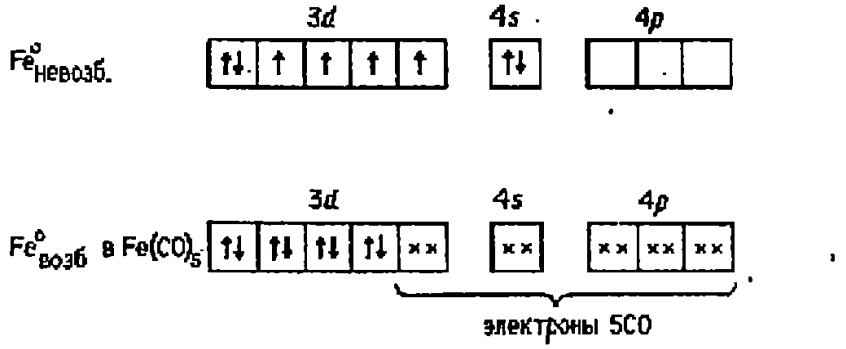


На схеме показано, что соединение имеет хелатное строение, содержит три шестичленных хелатных цикла. Несмотря на свою принадлежность к высокоспиновым «ионным» соединениям, трис-ацетилацетонат железа(III) ведет себя как соединение с молекулярной структурой и действительно ее имеет: «ионная» составляющая связи металл—лиганд экранируется углеводородной наружной сферой, в результате соединение характеризуется слабым «органоподобным» межмолекулярным взаимодействием. Это объясняет его хорошую растворимость в малополярных растворителях и способность сублимироваться (150 °С).

Большой теоретический и практический интерес представляют карбонильные комплексы железа — карбонилы [2] состава $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $[Fe(CO)_4]_3$ и др. Простейший из них, мономерный пентакарбонил $Fe(CO)_5$, образуется при непосредственном воздействии оксида углерода на тонкораздробленное металлическое железо при 150—200 °С под давлением ~100 атм. $Fe(CO)_5$ — это легколетучая жидкость (т. кип.=103 °С, т. пл.=20 °С) желтоватого цвета, очень ядовитая и образующая с воздухом взрывчатые смеси. Однако $Fe(CO)_5$ проявляет свойства антидетонатора при введении его добавок в моторное топливо (0,1—0,2%-й раствор в бензине) [5, гл. 27, с. 118].

Двухъядерный карбонил $Fe_2(CO)_9$ образуется в виде пластинчатых кристаллов при действии света на пентакарбонил. Тример $[Fe(CO)_4]_3$ получают действием неокисляющей кислоты на продукты взаимодействия $Fe(CO)_5$ с органическими аминами. Как и другие полиядерные карбонилы металлов, тример $[Fe(CO)_4]_3$ наряду с монодентатными (концевыми) группами CO содержит бидентатные (мостиковые) карбонильные группы, а также связь металл—металл [2, 5].

Несмотря на нулевую степень окисления железа в его карбонилах, это довольно устойчивые соединения с несомненно ковалентным типом связи. С точки зрения МВС стабильность $Fe(CO)_5$ связана с образованием пяти донорно-акцепторных связей (при спаривании валентных электронов железа):



При этом полагают, что каждая молекула CO предоставляет в общее пользование с атомом железа два электрона атома углерода. В действительности химическая связь в карбонилах железа не ограничивается донорно-акцепторным взаимодействием, а включает и π-дативную связь [2], аналогичную рассмотренной выше на примере гексацианидов железа(II) и (III). Однако CO — более сильный акцептор электронов металла-комплексообразователя, чем ион CN^-. Наличие на последнем отрицательного заряда является причиной меньшей прочности π-дативной связи в цианидных комплексах, нежели в карбонильных, где лиганд не имеет заряда.

Среди комплексных соединений железа с низкой степенью окисления кроме карбонилов интерес представляет также нитрозильный ком-

плекс, который образуется в водных растворах нитратов и нитритов железа(II) при проведении так называемой «пробы коричневого кольца» и имеет состав $[Fe(OH_2)_5NO]^{2+}$. Если считать в соответствии со спектральными данными, что в координационную сферу атома железа входит положительно заряженный ион нитрозония NO^+, то формально определяемая степень окисления железа в таком комплексе равна +1.

Большое значение имеет комплексообразование железа с биолигандами (с. 612). Особенно важен *гемоглобин* — железосодержащая белковая молекула, выполняющая в крови животных и человека функции переносчика кислорода. Гемоглобин содержит белок «глобин» и четыре «гема», представляющих собой порфириновый комплекс железа(II), где атом железа образует связь с четырьмя атомами азота порфиринового кольца и одну связь с атомом азота гистидина — аминокислоты, входящей в состав белка глобина. Шестое место в координационной сфере железа(II) может быть занято молекулярным кислородом O_2, а также лигандами типа CO, CN^- и др. Если гемоглобин вступил во взаимодействие, например, с CO, он теряет способность обратимо присоединять O_2. В таком случае организм погибает от гипоксии (кислородная недостаточность). Этим объясняется высокая токсичность CO, CN^- и подобных им лигандов.

Железо(III), в отличие от железа(II), не обладает способностью обратимо связывать кислород. По-видимому, играет роль меньшая склонность Fe(III) к образованию низкоспиновых комплексов с преимущественно ковалентной связью металл—лиганд (с. 613). Считают, что степень окисления железа, содержащегося в гемоглобине, в процессе переноса O_2 не изменяется и всегда равна +2. Однако в крови животных и человека кроме гемоглобина присутствуют и другие белковые гемсодержащие и «негемовые» образования на основе железа [2]. Часть из них, например цитохромы, играет роль переносчиков электронов — ускорителей процессов окисления. В цитохромах железо, так же как в гемоглобине, входит в состав гема, но в отличие от гемоглобина имеет устойчивую шестерную координацию (пять атомов азота и один атом серы), поэтому не связывает молекулярный кислород и роль его при катализе процессов окисления сопряжена с изменением его степени окисления:

$$Fe(II) \rightleftarrows Fe(III).$$

Железо в высших степенях окисления. Для железа характерна степень окисления +6, которую оно проявляет в так называемых *ферратах(VI)* состава $M_2^IFeO_4$. Существует несколько способов получения ферратов(VI), например прокаливанием твердых реагентов:

$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = \underset{\text{феррат(VI) калия}}{2K_2FeO_4} + 3KNO_2 + 2H_2O.$$

Феррат калия придает образующемуся расплаву красно-фиолетовую окраску.

Можно получить ферраты щелочных и щелочноземельных (т. е. относительно слабополяризующих) катионов и в растворе, например используя в качестве окислителя исходного Fe(II) или Fe(III) хлор или бром. Как и в случае других металлов, для стабилизации высшего валентного состояния необходима щелочная среда [8]:

$$(1)\quad 2FeCl_3 \cdot 6H_2O + 6KOH = 2Fe(OH)_3 + 6KCl + 12H_2O,$$

$$(2)\quad 2Fe(OH)_3 + 3Cl_2 + 10KOH = 2K_2FeO_4 + 6KCl + 8H_2O.$$

Наиболее хорошо изучены и сравнительно легко получаются ферраты(VI) калия и бария, но и они термически неустойчивы. При на-

гревании малиново-красного раствора K_2FeO_4 происходит разложение по схеме

$$2K_2FeO_4 + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + 1^1/_2O_2\uparrow + 4KOH.$$

Кристаллический K_2FeO_4 разлагается при ~200 °С, $BaFeO_4$ — при 120 °С. Феррат бария практически нерастворим и в этом отношении подобен $BaSO_4$. Строение феррат-иона тетраэдрическое, связи железо—кислород преимущественно ковалентные.

В химическом отношении ферраты(VI) ведут себя как сильные окислители. (Для пары Fe(VI)/Fe(III) величина E^0=2,1 В.) Особенно быстро восстановление железа(VI) происходит в кислой среде, поэтому выделение кислоты H_2FeO_4 и соответствующего ангидрида FeO_3 до настоящего времени не реализовано.

Кроме ферратов(VI) описаны [4] неустойчивые ферраты(IV) состава $M^{II}Fe^{IV}O_3$ или $M_3^{II}Fe^{IV}O_5$ и ферраты(V) состава $M_3^{I}Fe^{V}O_4$. В последнее время удалось доказать возможность получения производных железа(VIII), в частности тетраокиси FeO_4, аналогичной OsO_4 [10]. Попытки синтеза соединений Fe(VIII) предпринимались и раньше. FeO_4 удалось получить, проводя в сильнощелочных растворах при нагревании реакцию диспропорционирования:

$$\underset{\text{феррат(VI)}}{2Fe(VI)} \rightleftarrows \underset{\text{феррат(IV)}}{Fe(IV)} + \underset{\substack{\text{тетраокись}\\ \text{железа(VIII)}}}{Fe(VIII)}.$$

Концентрация летучего FeO_4 в растворе достигает 10%, при экстракции FeO_4 переходит в органическую фазу (например, в CCl_4) [9].

При стоянии водных и органических растворов происходит разложение FeO_4 по схеме: $Fe(VIII) \rightarrow Fe(IV) + O_2$.

Таким образом, хотя получение окиси Fe(VIII) возможно, это соединение мало устойчиво. Поэтому основная закономерность в изменении характерных валентных состояний в VIII группе периодической системы, отмеченная в начале главы, не нуждается в каком-либо пересмотре, несмотря на успех в синтезе FeO_4 [9].

4. КОБАЛЬТ

Общая характеристика. В отличие от четного элемента железа нечетный кобальт мало распространен (с. 237). Уже упоминалось, что кобальт присутствует обычно в минералах никеля, причем соблюдается соотношение [Co] : [Ni]=1 : 10 (как правило, это серо- и мышьяксодержащие минералы). Наиболее известные собственно кобальтовые минералы — смальтит (CoAs) и кобальтит, или кобальтовый блеск (CoS). Название «смальтит» происходит от «смальта» — синяя краска на основе силиката кобальта.

Никельсодержащие минералы, из которых как примесь извлекают кобальт, также относятся к сульфидам и арсенидам; основные — купферникель (NiS) и пентландит [(Ni, Fe)S+Cu_2S].

Биологическая роль кобальта очень существенна. Кобальт входит в число «металлов жизни» и является составной частью важнейших металлоферментов, катализирующих процессы обмена в органах животных и растений. Наиболее известен в этом отношении витамин B_{12}, в котором кобальт играет роль активного центра (с. 602).

Электронное строение атома кобальта ($3d^74s^2$) в еще большей мере (чем у железа) способствует стабилизации степени окисления +2, поэтому Co(III) проявляет свойства сильного окислителя ($E^0_{Co^{III}/Co^{II}}$ =

$= +1{,}84$ В, см. табл. I.8.2) и его производные в обычных условиях (например, ионы $Co^{3+}\cdot aq$ в водных растворах) неустойчивы. Более высокие степени окисления для кобальта совсем нехарактерны, хотя в жестких условиях отдельные соединения Co(IV), например $M_2^{I}CoF_6$, получены [5]. На неустойчивости более высоких, чем +3, степеней окисления сказывается большая завершенность $3d$-подуровня, чем у железа.

Известны также карбонильные и цианидные комплексы кобальта, в которых он проявляет неустойчивые низкие степени окисления: $Co(CO)_4^-$ (степень окисления —1), $K_4[Co(CN)_4]$ (нулевая степень окисления). Говоря о химии кобальта, нельзя не упомянуть связанной с его электронным строением уникальной склонности к комплексообразованию: кобальт — классический объект для изучения в координационной химии (см., например, работы Вернера [2, с. 314]).

Металлический кобальт. Кобальт-металл представляет собой голубовато-белое блестящее вещество, отличающееся высокой твердостью. Его т. пл.=1490 °С, т. кип.=3100 °С. До 417° устойчива α-модификация (гексагональная структура), выше 417 °С — β-модификация (гранецентрированная структура).

Металлический кобальт менее химически активен ($E^0_{Co^{2+}/Co^0} = -0{,}277$ В), чем железо ($E_{Fe^{2+}/Fe^0} = -0{,}44$В), однако, он, хотя и медленно, растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Кобальт не взаимодействует со щелочами. При нагревании он реагирует почти со всеми металлами и неметаллами (в том числе с углеродом, серой, фосфором).

При взаимодействии кобальта с кислородом воздуха ($t>300$ °С), а также в результате нагревания с парáми воды образуется оксид CoO. С водородом и азотом кобальт практически не реагирует, предполагают, что гидриды и нитриды кобальта не существуют (о «гидридном провале» см. [2]). Однако интерметаллиды на основе кобальта, например $LaCo_5$, благодаря гибкости структуры, обилию пустот различной конфигурации в кристалле активно взаимодействуют с молекулярным водородом и используются как его аккумуляторы [2].

Большое значение для науки и техники имеют кобальтсодержащие сплавы: жаропрочные, магнитные, а также химически неактивные. Примером химически инертного сплава может быть «виталлиум» (65% Co, 25% Cr, 3% Ni, 4% Mo), который служит материалом для деталей реактивных двигателей и газовых турбин, так как не подвергается корродированию в агрессивных газовых средах почти до 1000 °С. Добавки кобальта к стали делают ее «самозакаливающейся». Некоторые кобальтовые сплавы по химической инертности приближаются к платине. Незаменимы сверхтвердые сплавы на основе кобальта, который как бы цементирует зерна карбидов вольфрама и титана и придает сплаву свойства монолита. Среди таких сплавов интересен «стеллит», который содержит 35—55% Co, 20—35% Cr, 9—15% W, 4—15% Fe, 2% C. Свое название он получил благодаря тому, что на воздухе не окисляется и поэтому «блестит, как звезда» («стелла» — звезда (лат.)). Твердость стеллита приближается к твердости алмаза, он пригоден для резки любых металлов. Стеллит используют не только для изготовления режущего инструмента, но и для сварки деталей, поскольку он, подобно виталлиуму, не окисляется при высоких температурах.

Очень важными являются магнитные сплавы кобальта. Примером может быть «алнико» (50% Fe, 24% Co, 14% Ni, 9% Al; 3% Cu). По-

следнее время особенно большое внимание уделяется самарий-кобальтовым сплавам — основе постоянных магнитов, которые имеют мощность, в десятки раз превышающую мощность таких же по массе магнитов на основе железа.

Мировое производство металлического кобальта составляет 10—20 тыс. т в год. Эта относительно малая величина характеризует дефицитность кобальта, подчеркивает его важность как стратегического материала, в частности, для оборонной техники. (Никель значительно менее дефицитен, чем кобальт.) Получают металлический кобальт из сульфидных минералов путем их пирометаллургического передела с последующей гидрометаллургической переработкой. На первой стадии при обжиге арсенид-сульфидного сырья кобальт переходит в окисел (с примесью окислов других металлов), а мышьяк и серу отгоняют в форме As_2O_3 и SO_2. Затем следует обработка смеси окислов соляной кислотой, чтобы перевести кобальт и сопутствующие металлы в раствор в виде хлоридов. Для отделения железа через раствор пропускают Cl_2 (переход $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$), а затем нейтрализуют его карбонатом кальция. В результате выпадает осадок гидроокиси железа(III), а также его основных хлоридов. На следующей стадии процесса осуществляют повышение pH и селективное (избирательное) окисление белильной известью Co(II) (но не Ni(II)) до трехвалентного состояния. При этом Ni^{2+} и другие двухзарядные катионы остаются в растворе, а кобальт(III) образует осадок малорастворимой гидроокиси $Co(OH)_3$:

$$2CoCl_2 + Cl_2 + 3H_2O + 3CaCO_3 = 2Co(OH)_3\downarrow + 3CaCl_2 + 3CO_2.$$

Прокаливанием $Co(OH)_3$ получают окисел кобальта (его в действительности нестехиометрический состав приближенно передает формула Co_3O_4). Затем проводят стадию восстановления углем: $Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$. Образующийся порошкообразный металлический кобальт прессуют и после этого сплавляют в электропечи для получения монолита.

Соединения кобальта(II) — ряд закиси. Двухвалентное состояние (степень окисления +2) наиболее характерно для кобальта в его сложных соединениях (электронная структура $3d^7$).

Окисел Co(II) *состава* CoO имеет оливково-зеленый цвет. Его получают окислением кобальта кислородом при нагревании: $Co + 0{,}5O_2 = CoO$, а также прокаливанием карбоната и нитрата Co(II).

Соли Co(II) получают, действуя на металл неокисляющими кислотами или разбавленными растворами окисляющих минеральных кислот. Примером гидратов солей Co(II) могут быть $CoГ_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Все гидратированные соли Co(II) и их растворы окрашены в красно-малиновый цвет, характерный для высокоспинового состояния Co(II) в октаэдрическом поле. При термолизе гидратированных солей Co(II) происходит их постепенное обезвоживание, сопровождающееся переходом окраски от красно-малиновой к сине-голубой, характерной для Co(II) в тетраэдрическом окружении. Примером может быть нагревание гидрата хлорида Co(II):

$$\underset{\text{розово-малиновый}}{CoCl_2 \cdot 6H_2O} \xrightarrow{49\,^\circ C} \underset{\text{розовый}}{CoCl_2 \cdot 4H_2O} \xrightarrow{58\,^\circ C} \underset{\text{сине-фиолетовый}}{CoCl_2 \cdot 2H_2O} \xrightarrow{90\,^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{\text{голубой}}{CoCl_2 \cdot H_2O} \xrightarrow{140\,^\circ C} \underset{\text{голубой}}{CoCl_2}.$$

Как видно из приведенной схемы, процесс дегидратации $CoCl_2 \times 6H_2O$ не сопровождается гидролизом, в отличие, например, от процесса дегидратации $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (с. 40) или $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Это одна из причин обратимости взаимодействия $CoCl_2$ (и многих других солей двухвалентного кобальта) с водой. Явление обратимого присоединения и отщепления H_2O солями Co(II), сопровождающееся изменением окраски, нашло практическое применение в приборах для измерения влажности — гигрометрах. То же свойство солей Co(II) используют для поддержания необходимого уровня влажности: во многие приборы, в частности оптические, помещают осушитель — силикагель, пропитанный солями Co(II). Если влажность мала, соли Co(II) окрашивают осушитель в сине-голубой цвет. При излишне высокой влажности силикагель розовеет. Это значит, что осушитель должен быть извлечен из прибора, нагрет до температуры дегидратации (критерий — изменение окраски осушителя до синей) и затем возвращен в прибор.

Способность солей Co(II) изменять свою окраску при нагревании была замечена еще до того, как стал известен элемент кобальт. Было обнаружено, что из отходов производства меди (теперь мы знаем, что эти растворы содержали соли кобальта) могут быть получены чернила, незаметные на бледно-желтой бумаге. Они использовались в старину для тайной переписки. При нагревании (над пламенем свечи или после проглаживания утюгом) сделанные такими чернилами надписи проявлялись, и их можно было прочитать. Кобальтовые чернила называли «симпатическими», поскольку они чаще всего использовались в переписке влюбленных для тайного выражения симпатий.

Легко осуществляющийся переход розовой окраски в синюю и обратно характерен и для кислотно-основных равновесий в растворах солей Co(II). Так, если постепенно добавлять щелочь к окрашенным в розово-малиновый цвет растворам солей двухвалентного корбальта, в которых кобальт имеет октаэдрическую координацию — $[Co(OH_2)_6]^{2-}$, то цвет раствора несколько раз изменяется:

$$[Co^{2+} \cdot aq]Cl_2 \xrightarrow{\text{КОН}} [Co(OH)Cl]_n \xrightarrow{\text{КОН}} [Co(OH)_2]_m \xrightarrow{\text{КОН}} [Co(OH)_4]^{2-}.$$

малиново-розовый раствор — синий осадок основной соли — розовый осадок гидроокиси — синий раствор тетрагидроксокомплекса

С другой стороны, если добавлять сильную кислоту, например HCl, к синему раствору гидроксокомплекса, в обратном порядке будут пройдены все отмеченные выше ступени. Введение в розово-малиновый раствор соли Co(II) избытка HCl приведет также к появлению синей окраски, на этот раз вследствие образования хлоридного комплекса тетраэдрической симметрии:

$$[Co^{2+} \cdot aq]Cl_2 \xrightarrow[\text{(избыток)}]{\text{HCl}} [CoCl_4]^{2-}.$$

розово-малиновый раствор — синий раствор

Гидроокись кобальта(II), как видно из приведенных реакций, может быть отнесена к числу амфотерных, поскольку она растворяется и в щелочах и в кислотах (вследствие сильно выраженного комплексообразования).

Среди соединений Co(II) есть окрашенные в почти черный цвет — это прежде всего сульфид CoS и окись кобальта CoO. Причина окрашивания в черный цвет такого типа соединений состоит в сильной взаимной поляризации Co^{2+} и S^{2-} (множественность электронных со-

стояний), а также в обилии дефектов кристаллической структуры, характерной для окислов и сульфидов, часть из которых имеют полупроводниковые свойства. Об этом свидетельствует и характерный для многих из них металлический блеск (аналогично, например, пириту FeS_2), указывающий на наличие относительно «свободных» электронов в зоне проводимости. Следовательно, сульфиды и окислы Co(II) имеют сложное строение, включающее связь металл—металл. Поэтому степень окисления +2, формально рассчитанная для таких соединений кобальта, не подкрепляется присутствием в них ионов Co^{2+} и мало что говорит об истинном строении вещества.

Осажденный из водных растворов солей Co(II) сульфид CoS мало растворим, величина ПР составляет 10^{-22}. Со временем растворимость осадка CoS, хранящегося на воздухе под маточным раствором, еще более уменьшается, что объясняют возникновением новых связей вследствие окисления Co(II)→Co(III) и гидролиза до $Co^{III}(OH)S$.

Соединения Co(III) — ряд окиси. Производные трехвалентного кобальта получают из соединений Co(II). Как упоминалось, ионы Co^{3+} (ионный радиус 0,63 Å) нестабильны в водных средах: вода восстанавливает Co(III) до Co(II). Особенно неустойчив Co(III) в кислых средах:

$$[Co(OH_2)_6]^{3+} + e \rightleftarrows [Co(OH_2)_6]^{2+}, \quad E^0 = 1{,}84 \text{ В}.$$

В щелочной среде это равновесие обращается вследствие низкой растворимости гидроокиси $Co(OH)_3$ или продуктов ее старения, например CoO(OH):

$$Co^{III}O(OH)_{тв} + H_2O + e \rightleftarrows Co^{II}(OH)_{2,тв} + OH^-, \quad E^0 = 0{,}17 \text{ эВ}.$$

Понижение величины окислительно-восстановительного потенциала, достигаемое в щелочной среде, делает кобальт(III) достаточно стабильным: вода его уже не восстанавливает. Такого же эффекта *стабилизации неустойчивого валентного состояния* можно достичь путем введения в систему с Co(III) азот- и кислород-донорных лигандов. Благодаря связыванию иона Co^{3+} в прочное комплексное соединение в соответствии с уравнением Нернста [2, с. 472] и в этом случае величина E^0 оказывается значительно более низкой, чем в системе с незакомплексованным Co(III):

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e = [Co(NH_3)_6]^{2+}, \quad E^0 = 0{,}1 \text{ В}.$$

Один из препаративных способов получения аммиачного комплекса Co(III) состоит в насыщении кислородом воздуха раствора аммиачного комплекса Co(II) в присутствии (большой концентрации) NH_4Cl:

$$2[Co^{II}(NH_3)_6]Cl_2 + 2NH_4Cl + 1/2O_2 = 2[Co^{III}(NH_3)_6]Cl_3 + 2NH_3 + H_2O.$$

Роль добавки NH_4Cl, как полагают, состоит в обеспечении в растворе высокой концентрации лиганда — аммиака.

Гексааммиакат (или «гексаммин») Co(III), полученный по приведенной реакции, имеет оранжевую окраску. Могут быть также получены пентааммиакаты (или «пентаммины») Co(III) — красного цвета $[Co^{III}(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$ и малинового цвета $[Co^{III}(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

К числу комплексных соединений, в которых стабилизируется состояние Co(III), относится и гексагидроксокомплекс, получаемый действием концентрированного раствора щелочи на гидроокись кобальта(III):

$$Co^{III}(OH)_3 + 3KOH = K_3[Co^{III}(OH)_6].$$
зеленый раствор

Образование растворимого гидроксокомплекса Co(III) указывает на амфотерность $Co(OH)_3$. Впрочем, растворяясь в кислотах, кобальт(III) из $Co(OH)_3$ переходит в раствор в форме «простой» соли, содержащей акваион $Co^{3+}\cdot aq$, который нестабилен и восстанавливается водой в $Co^{2+}\cdot aq$. Поэтому окончательным продуктом растворения в кислотах $Co(OH)_3$ являются соли Co(II).

Исходную для синтеза многих препаратов Co(III) гидроокись $Co(OH)_3$ (или $CoO(OH)$) обычно получают, действуя тем или иным окислителем (например, бромной водой) на гидроокись Co(II):

$$2Co(OH)_2 + H_2O + KBrO = 2Co(OH)_3\downarrow + KBr.$$
гипобромит калия; осадок бурого цвета

Окисление кислородом воздуха протекает довольно медленно:

$$2Co(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O = 2Co(OH)_3\downarrow.$$

Обезвоживание $Co(OH)_3$ при нагревании приводит к получению смешанного окисла Co_3O_4, который можно рассматривать как $Co^{II}Co_2^{III}O_4$. Окисел Co_3O_4 получается также при окислении кислородом окисла Co(II):

$$Co(OH)_2 = CoO + H_2O,$$

$$3CoO + 1/2O_2 = Co_3O_4.$$

Получить в чистом виде другой окисел, Co_2O_3, содержащий (формально) Co^{3+}, можно путем термолиза нитрата двухвалентного кобальта:

$$2Co(NO_3)_2 \xrightarrow{t\leqslant 400\,^\circ C} Co_2O_3 + 1/2O_2 + 4NO_2.$$

Однако при нагревании на воздухе выше 400 °C Co_2O_3 превращается в Co_3O_4. Объясняют бо́льшую устойчивость Co(III) в смешанном окисле Co_3O_4, нежели в Co_2O_3 тем, что давление диссоциации Co_2O_3 уменьшается при растворении его в другом окисле — CoO. Другое объяснение состоит в том, что Co_3O_4 имеет структуру простой шпинели. Шпинель — координационный полимер, смешанный окисел состава $Al_2O_3\cdot MgO$ (или $MgAl_2O_4$). Кристаллы шпинели состоят из тетраэдров MgO_4 и октаэдров AlO_6, значит, ионы Mg^{2+} находятся в тетраэдрических пустотах плотноупакованных ионов, а Al^{3+} — в октаэдрических пустотах.

В случае Co_3O_4 октаэдрические пустоты занимает Co(III), тетраэдрические — Co(II). Высокая прочность кристаллической структуры шпинели, несомненно, способствует стабилизации Co(III) в этом валентном состоянии.

Известны и другие твердые соединения, содержащие Co(III). Они, как правило, образованы Co(III) с анионами O^{2-} или F^-. Так, обработкой молекулярным фтором металлического кобальта, а также CoF_2 или $CoCl_2$ при 300—400 °C может быть получен безводный трифторид CoF_3.

Реакция фторирования обратима: $CoF_2 + 1/2F_2 = CoF_3$. Поэтому при нагревании выше 400 °C CoF_3 разлагается, выделяя фтор. Это позволяет рассматривать CoF_3 как источник для лабораторного получения

фтора химическим путем. Как известно, промышленные способы получения F_2 всегда основаны только на электролизе фторидов, например флюорита CaF_2. Использовать для окисления $F^- - e = 0{,}5F_2$ химические реагенты трудно из-за высокой электроотрицательности фтора. Однако Co(III) (и Ce(IV), с. 73) обладает достаточной для этого окислительной мощностью.

Безводный CoF_3 (коричневый мелкокристаллический порошок) мгновенно восстанавливается до CoF_2 при действии на него воды. Однако описан гидрат $CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O$, который образуется в виде зеленого порошка при электролизе соединений Co(II) в 40%-м растворе HF.

Известен также кристаллический гидратированный сульфат $Co_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, образующийся при окислении (электролиз, действие O_2 и т. д.) раствора сульфата Co(II) в 8 н. H_2SO_4. Повышение содержания воды в сульфатной системе приводит к полному разложению этого соединения. Таким образом, стабильность гидратированного сульфата свидетельствует об отсутствии в $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ прямых контактов Co^{3+} с водой. По-видимому, координационная сфера Co(III) в гидрате его сульфата заполнена атомами кислорода сульфатных ионов, что способствует экранированию Co(III) от восстанавливающего действия H_2O. Можно предположить, что и в гидрате $CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O$ координационная сфера Co(III) по условиям получения состоит из ионов F^- (вероятно, мостиковых), а вода занимает только внешнюю сферу и поэтому не действует восстанавливающе.

Описаны также квасцы $M^ICo^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Это темно-голубое вещество с диамагнитными свойствами, что указывает на нахождение Co(III) в сильном поле, по-видимому, SO_4^{2-}-ионов. При разбавлении системы водой (лиганд слабого поля) Co(III) немедленно восстанавливается до Co(II). На «координационную» природу также описанного в литературе ацетата Co(III), как и в случае квасцов, указывает его мгновенное разложение водой.

Несомненно, что для стабилизации неустойчивого состояния Co(III) в твердых соединениях необходимо по крайней мере два условия: 1) закрепление ионов Co^{3+} в прочной кристаллической структуре и 2) окружение Co^{3+} анионами наиболее электроотрицательных элементов — фтора и кислорода, способных противодействовать сильному окисляющему действию Co(III). С этой точки зрения понятно, почему, например, хлорид Co(III) не существует. Хотя электроотрицательность хлора довольно велика, ион Cl^- не может противостоять окисляющему действию Co(III). Стабилизация Co(III) в сильном поле лигандов связана с созданием низкоспиновой $3d^6$-электронной системы, придающей комплексному соединению дополнительную термодинамическую устойчивость (с. 266).

Комплексные соединения Co(II) и (III). Соединения кобальта — классический объект изучения в координационной химии. Еще во времена Вернера было ясно, что именно на соединениях кобальта удобно экспериментировать, чтобы выявить основные закономерности комплексообразования, пригодные для перенесения их и на другие объекты. Вернеру, как известно [2, с. 314 и далее], удалось получить многочисленные изомеры комплексных соединений кобальта, предсказанные им теоретически, изучить их оптическими методами и главным образом на основании этих данных создать знаменитую «координационную» теорию.

Соединения кобальта удобны для получения и изучения различных комплексов не только потому, что они всегда окрашены, но и потому, что среди них есть кинетически инертные соединения. Это относится

прежде всего к низкоспиновым комплексам Co(III) с лигандами сильного поля. Здесь преобладает ковалентная составляющая в химической связи металл—лиганд, что делает комплексы кинетически инертными, в отличие от высокоспиновых комплексов, существующих главным образом за счет ионной связи, для которой характерна кинетическая лабильность.

Окрашенность комплексных соединений связана с присутствием на электронной оболочке Co(II) и (III) подвижных электронов. В зависимости от симметрии поля лигандов, в котором оказывается $3d^7$- или $3d^6$-электронная конфигурация соответственно Co(II) или Co(III), возникает та или иная окраска, обусловленная *d-d*-переходами электронов.

Соединения Co(II) обычно окрашены в красно-малиновый или синий цвет, причем часто переход одной окраски в другую происходит при не слишком существенном воздействии на комплексы. Примером может быть уже рассмотренный выше переход от сильнокислой к сильнощелочной среде в системе с водными растворами Co(II) (с. 262):

$$[CoCl_4]^{2-} \xleftarrow[\text{(избыток)}]{HCl} CoCl_2 \cdot aq \xrightarrow{KOH} [Co(OH)Cl]_n \xrightarrow{KOH}$$

синий раствор — красно-малиновый раствор — синий осадок

$$\xrightarrow{KOH} [Co(OH)_2]_m \xrightarrow[\text{(избыток)}]{KOH} [Co(OH)_4]^{2-}.$$

розовый осадок — синий раствор

Объяснить такие переходы можно, воспользовавшись ТКП [2]. С точки зрения этой теории ион Co^{2+}, имеющий d^7-электронную конфигурацию, находясь в слабом электростатическом поле лигандов (H_2O, OH^- и Cl^- — лиганды левой части части спектрохимического ряда), примерно в одинаковой степени стабилизируется кристаллическим полем, если он попадает в октаэдрическое (розово-малиновое окрашивание) и тетраэдрическое (синее окрашивание) поле.

Действительно, в слабом поле *октаэдрическое окружение* придает центральному иону Co^{2+} электронную конфигурацию $t_{2g}^5 e_g^2$, что соответствует $ЭСКП = \frac{2}{5}\Delta_0 \cdot 5 - \frac{3}{5}\Delta_0 \cdot 2 = \frac{4}{5}\Delta_0$.

Тетраэдрическое поле отвечает электронной конфигурации $e^4 t_2^3$, для которой $ЭСКП = \frac{3}{5}\Delta_t \cdot 4 - \frac{2}{5}\Delta_t \cdot 3 = \frac{6}{5}\Delta_t$. Принимая во внимание [2], что $\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_0$, получаем:

$$\frac{6}{5}\Delta_t = \frac{6}{5} \cdot \frac{4}{9}\Delta_0 = \frac{8}{15}\Delta_0 \approx \frac{3}{5}\Delta_0,$$

что мало отличается от ЭСКП в октаэдрическом поле $\left(\frac{4}{5}\Delta_0\right)$. Таким образом, термодинамическая целесообразность октаэдрического и тетраэдрического поля для иона Co^{2+} в слабом поле почти одинакова. Это может служить обоснованием часто наблюдаемого на практике перехода синей окраски производных Co(II) в розовую и обратно.

Изучение комплексообразования Co(II) осложняется превращением Co(II) → Co(III), быстро протекающим в присутствии окислителя и лигандов. Смещение равновесия комплексообразования в сторону образования комплексов Co(III) связано с большей термодинамической устойчивостью комплексов Co(III) по сравнению с комплексами Co(II)

(в соответствии с уравнением Нернста [3, с. 276]). Такое соотношение в устойчивости объясняется не только бо́льшим вкладом (при прочих равных условиях) электростатической составляющей в химическую связь в случае комплексов трехзарядного Co^{3+}, но и d^6-электронной конфигурацией Co^{3+}, в большей мере обеспечивающей ковалентную стабильность комплекса, чем ион Co^{2+} с d^7-электронной конфигурацией.

Именно удачное сочетание электростатической и ковалентной составляющих в комплексах Co(III) приводит к резкому различию в величинах $K_{уст}$ одинаковых по стехиометрии комплексов Co(II) и Co(III). Примером могут быть гексааммиакаты [2, с. 336]

$$\beta_6^{[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}} \approx 10^6, \quad \beta_6^{[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}} \approx 10^{33},$$

для которых разница в величине констант устойчивости составляет 27 порядков. Напомним, что октаэдрические гексацианиды Fe(II) и Fe(III), тоже одинаковой стехиометрии, имеют значительно меньшую разницу в величинах β_6:

$$\beta_6^{[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}} = 10^{35}, \quad \beta_6^{[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}} = 10^{42}.$$

Это связано с тем, что при большей величине электростатического вклада в образование гексацианида Fe(III) (как и в случае комплексов Co(III)) вклад ковалентных сил значительнее для Fe(II), а не для Fe(III), в отличие от того, что характерно для системы Co(II)—Co(III), где все «выгоды» на стороне Co(III).

5. НИКЕЛЬ

Общая характеристика. Хотя никель примерно в 10 раз более распространен, чем кобальт, все же никелевые минералы, как правило, не являются основной составляющей руды, перерабатываемой на никель, а лишь примесью, например, к медным рудам. Само название «никель» произошло от немецкого «купферникель», что означает «чертова медь». Такое «прозвище» связано с трудностями извлечения меди, сопряженными с переработкой минерала (Ni, Cu)As, который впоследствии получил название «купферникель». Это один из важнейших собственных минералов никеля. Однако получают никель в качестве побочного продукта переработки бедной по содержанию Ni (и Cu) медно-никелевой руды — пентландита $(Ni, Fe)S + Cu_2S$.

Для электронного строения никеля ($3d^84s^2$) характерна близость к завершению $3d$-подуровня. Это делает $3d^8$-подуровень никеля более стабильным, чем в случае кобальта ($3d^7$) и особенно железа ($3d^6$). Поэтому, хотя переход Ni^0/Ni^{2+} характеризуется величиной $E^0 = +0{,}23$ В, близкой к таковой для кобальта ($E^0 = +0{,}277$ В), величина E^0 для перехода Ni^{II}/Ni^{III} еще ниже (—2,1 В), чем у кобальта (—1,84 В). Поэтому трехвалентное состояние никеля мало вероятно: Ni(III) должен проявлять свойства сильнейшего окислителя и стабилизация его является трудной задачей.

Металлический никель. Никель — простое вещество, представляет собой блестящий, серебристого цвета металл (т. пл. = 1453 °С, т. кип. = =3000 °С). Химическая активность его ниже, чем у кобальта и особенно железа. Так, с кислородом никель начинает взаимодействовать только при $t > 500$ °С. С другими неметаллами и металлами никель реагирует тоже только при нагревании. С кислотами никель взаимодействует так же, как и другие металлы триады железа.

Металлический никель имеет важнейшее значение как относитель-

но инертный в химическом отношении (нержавеющий) металл, а также как компонент нержавеющих сплавов и сталей (бронебойных, жаростойких и др.). До 80% всего добываемого никеля используют для изготовления специальных сталей и сплавов.

В качестве примера можно привести такие широко известные и применяемые никельсодержащие сплавы, как *нихром* (68% Ni, 16% Fe, 15% Cr, 1,5% Mn); *никелин* (31% Ni, 56% Cu, 13% Zn), имеющий характеристики, мало изменяющиеся с температурой; *константан* (40% Ni, 60% Cu), устойчивый к химическим воздействиям и используемый для изготовления химической аппаратуры; так называемый *монель-металл* (68% Ni, 2,5% Fe, 28% Cu, 1,5% Mn). Среди никельсодержащих сталей особенно важны *нержавеющие*, например, следующего состава: 5—10% Ni, 18—25% Cr, 0,14% C, остальное — железо. Состав *машиностроительных сталей* варьируется в интервале: 2—5% Ni, 1—2% Cr, остальное — железо. *Сталь «инвар»*, как показывает название, инвариантна: она имеет близкий к нулю коэффициент расширения, что позволяет применять эту сталь для изготовления различных ответственных деталей, например маятников часов. Состав инвара: 36% Ni, 0,5% Mn, 0,5% C, остальное — железо.

Как уже указывалось, никель добывают из сложных руд, основным компонентом которых является медная руда. Рассмотрим принципы переработки медно-никелевой руды норильского месторождения.

Руда неоднородна; основной ее компонент — минерал серого цвета, представляющий собой сокристаллизовавшиеся *пентландит с пирротином. Пирротин* — это магнитный колчедан $Fe_{1-x}S$, состав которого колеблется в пределах от Fe_6S_7 до $Fe_{11}S_{12}$, что характерно для сульфидных минералов, обычно нестехиометрических соединений с тем или иным числом вакансий. Кристаллизуется пирротин в гексагональной системе. Кристаллизация протекает из горячих расплавов при недостатке серы. Пирротин содержит примеси Cu, Ni, Co и других элементов-металлов. *Пентландит* состава $(Fe, Ni)_9S_8$ имеет металлический блеск, окрашен в цвет светлой бронзы, кристаллизуется в кубической системе. Пентландит содержит 34—35% Ni, 1,3% Co, остальное — железо. Ионы Fe^{2+} и Ni^{2+} занимают в кристаллической структуре пентландита равноценные позиции, КЧ (по сере) равно 4. Руда содержит золотистые прожилки *халькопирита* $CuFeS_2$. Кроме того, в руде находятся примеси платиновых (самородных) металлов, в частности, содержание платины в норильской руде составляет до 70 г на 1 т, т. е. $7 \cdot 10^{-3}$%.

Первой стадией переработки медно-никелевой руды является ее обогащение. Для отделения Cu-Ni-минералов от пустой породы руду измельчают и обогащают флотацией. Руда увлекается пеной, перетекающей через борта барботера, и затем поступает на фильтр. Полученный таким образом концентрат подвергается обжигу на многоподовой печи, снабженной гребками (аналогично обжигу пирита при сернокислотном производстве). Обжиг позволяет понизить содержание серы. Следующая стадия технологической схемы — плавка в отражательной печи (так называемая плавка на «роштейн» — «сырой (грубый) камень»). В отражательной печи факел пламени горящей нефти или газа отражается от верхнего свода печи и падает на раскаленную руду. Содержание серы еще более понижается, количество меди и никеля в роштейне составляет ~16%; химический состав роштейна: $Cu_2S + Ni_3S_2$. Содержание сульфидов меди и никеля на стадии обработки в отражательной печи благодаря выгоранию серы и отделению расплава силикатов повышается от ~0,5 до ~50%.

Следующая стадия — плавка на «файнштейн» (т. е. «тонкий камень»), ее проводят в конвертере. Продувая воздух через расплав, выжигают и переводят в шлак большую часть примесей, главным образом легкоокисляющееся железо. В виде сульфидов все еще остаются никель и медь. Содержание никеля и меди в файнштейне достигает 80%.

Полученную массу охлаждают, измельчают и подают на окончательное, «тотальное» окисление, которое проводят в печах специальной конструкции. В результате сульфиды меди и никеля превращаются в окислы (CuO+NiO). К ним примесно и железо (также в форме окисла). Далее смесь окислов обрабатывают 10%-й H_2SO_4. При этом в раствор переходят сульфаты железа и меди, а никель (в форме NiO) не растворяется. Его восстанавливают водяным газом ($CO+H_2$) при 350 °С. Для тонкой очистки никеля можно понизить температуру в печи до 50—80 °С и пропустить через слой восстановленного никеля ток CO. Никель образует при этом летучий карбонил $Ni(CO)_4$ (272), конденсирующийся в виде жидкости в охлаждаемом сборнике или поступающий в горячую (~150—200 °С) камеру, где происходит диссоциация $Ni(CO)_4 \rightleftharpoons Ni+4CO$ с получением металлического никеля высокой чистоты.

Таким образом, переработка медно-никелевой руды представляет собой сложное многостадийное производство. Возможно, что сложившаяся исторически технологическая схема переработки сульфидных руд может быть при современном уровне науки и техники существенно упрощена (как переработка на металл железных руд при бездоменном производстве). Однако старая технология отличается надежностью, поэтому может пройти еще много десятилетий, пока будет создана столь же безотказная, как существующая, но более простая и эффективная схема получения Ni из сульфидной руды.

Соединения никеля(II). Производные двухвалентного никеля являются более стабильными, чем такие же соединения кобальта(II). Так, восстановительные свойства Ni(II) выражены слабо, поскольку переход $Ni(II) \rightarrow Ni(III)$ характеризуется большим по абсолютной величине окислительно-восстановительным потенциалом ($E^0=-2{,}1$ В), указывающим на резкое смещение влево равновесия $Ni(II) \rightleftharpoons Ni(III)$.

Главными представителями ряда соединений Ni(II) являются закись никеля NiO, ее гидрат $Ni(OH)_2$ и соли типа $NiSO_4$, $NiCl_2$, в присутствии воды также образующие гидраты. В практике широко используются кристаллогидраты солей Ni(II) следующего состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Эти твердые соединения и их растворы окрашены в интенсивно-зеленый цвет, отвечающий поглощению света при *d-d*-электронных переходах, характерных для иона Ni^{2+} с $3d^8$-электронной конфигурацией в октаэдрическом окружении лигандов слабого поля.

Гидроокись (гидрат закиси) никеля также имеет зеленую окраску. Гидроокись Ni(II) быстро взаимодействует с кислотами, давая растворы солей Ni(II), например:

$$\underset{\text{зеленый осадок}}{Ni(OH)_2} + 2HCl = \underset{\text{зеленый раствор}}{NiCl_2} + 2H_2O.$$

В щелочах $Ni(OH)_2$ растворяется плохо. С этой точки зрения Ni(II) не проявляет амфотерности. Однако причиной кинетически затрудненного комплексообразования

$$Ni(OH)_2 \xrightarrow{n\,OH^-} [Ni(OH)_{2+n}]^{-n},$$

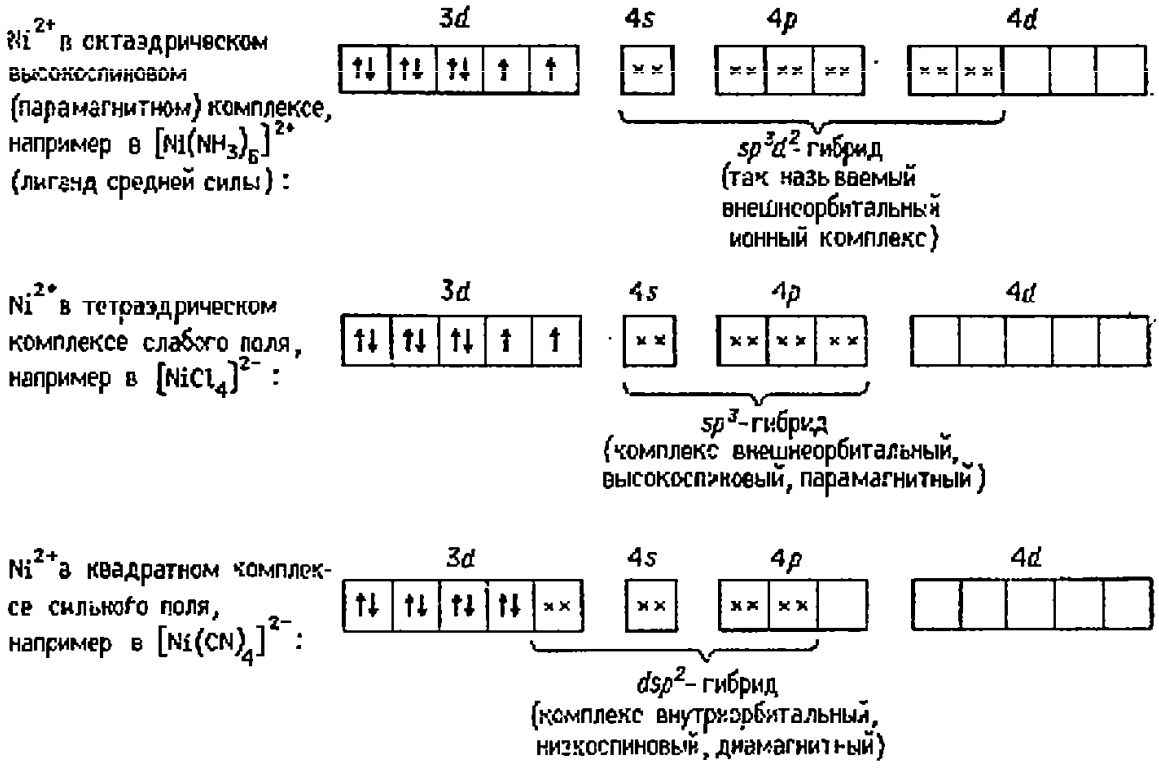
характерного для гидроокиси металлов, проявляющих амфотерность, по-видимому, является очень малая растворимость осадка $Ni(OH)_2$, а не отсутствие у Ni(II) комплексообразующих свойств. Действительно, Ni(II) известен как один из наиболее сильных комплексообразователей (среди двухзарядных катионов). Прочные комплексы Ni(II) образует и с азот- и с кислород-донорными лигандами. Примером могут быть аммиакаты Ni(II) (синс-сиреневого цвета), образующиеся при действии аммиака на растворы солей никеля(II):

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+} + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O.$$

При меньшей доле NH_3 в водном растворе происходит только частичное замещение гидратной воды на аммиак, например, получается тетрааммиакат (тетраммин) Ni(II) состава $[Ni(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$ (октаэдр с сильно выраженным тетрагональным искажением).

Если постепенно добавлять водный раствор аммиака к раствору соли никеля, то можно заметить, что связыванию ионов Ni^{2+} в аммиачные комплексы предшествует образование осадка основной соли и затем гидроокиси, который, однако, при избытке $NH_3 \cdot aq$ быстро растворяется, превращаясь в аммиакат.

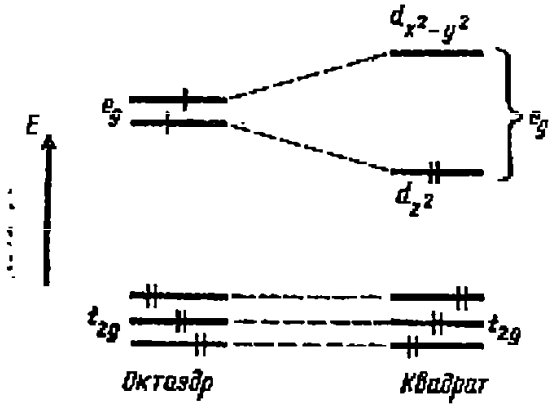
С точки зрения МВС строение комплексов Ni(II) может быть изображено следующим образом:



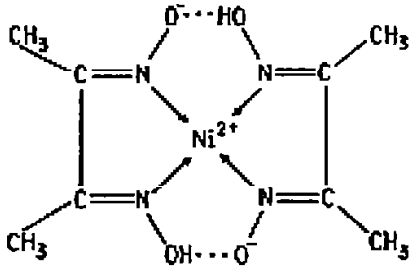
Окрашенные в зеленый и синий цвета комплексы Ni(II), как правило, имеют октаэдрическую конфигурацию. В подавляющем большинстве случаев это высокоспиновые парамагнитные комплексы лигандов слабого поля. Лиганды «среднего» поля склонны к образованию с ионом Ni^{2+} комплексов, имеющих тетраэдрически искаженную октаэдрическую симметрию, а лиганды сильного поля — квадратную симметрию. Здесь играет роль эффект Яна—Теллера [2]: при $3d^8$-электронной конфигурации Ni^{2+} распределение валентных электронов может быть

выражено формулой $t_{2g}^6 e_g^2$. При этом октаэдрическая симметрия кристаллического поля (или поля лигандов) не дает энергетической выгоды независимо от того, будут ли спарены электроны на не полностью занятом электронами e_g-уровне или сохранится высокоспиновое состояние. В то же время квадратная координация в сильном поле дает такую выгоду, поскольку обеспечивает дополнительное снятие вырождения с орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Размещение двух e_g-электронов на более низко в энергетическом отношении расположенной d_{z^2}-орбитали приводит к понижению энергии системы в целом и стабилизирует комплекс. Энергетическая выгода спаривания e_g-электронов и перехода от октаэдрической конфигурации к квадратной тем выше, чем больше величина расщепления кристаллическим полем (или полем лигандов), т. е. максимальная вероятность образования квадратных комплексов возникает, если используемый лиганд будет принадлежать к числу лигандов сильного поля.

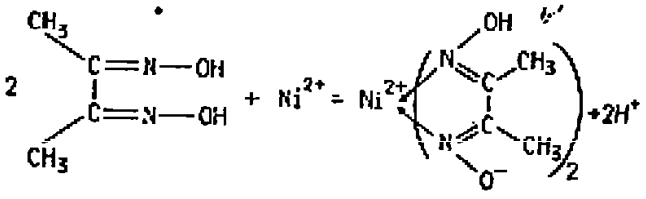
Все квадратные комплексы никеля(II) окрашены в желто-красно-розовый цвет и диамагнитны. Последнее указывает на отсутствие неспаренных электронов. В комплексах никеля с точки зрения ТКП [2] заполнение электронами 3*d*-орбиталей происходит следующим образом:



Примером квадратного (низкоспинового, диамагнитного) комплекса Ni(II) может быть его диметилглиоксимат:



Первым это комплексное соединение Ni(II) синтезировал выдающийся русский химик Л. А. Чугаев. Реакция Чугаева, приводящая к получению красного осадка (или в разбавленных растворах, красного окрашивания) *диметилглиоксимата* (или, что то же диацетилдиоксимата) *никеля*, состоит в замещении на ионы Ni^{2+} протонов диметилглиоксима (лиганды типа «оксимов» содержат группировки =N—OH):



Замечательным свойством диметилглиоксимата никеля является его очень низкая растворимость в водных растворах, что используется в качественном и количественном анализе на Ni(II). Другим примером квадратного комплекса никеля может быть упомянутый выше тетрацианид-анион $[Ni(CN)_4]^{2-}$, образующий с катионами щелочных металлов оранжевого цвета кристаллогидраты, например $K_2[Ni(CN)_4]\cdot H_2O$.

Соединения, содержащие никель в неустойчивых степенях окисления. Окислительно-восстановительный потенциал пары Ni(II)/Ni(III) имеет настолько большую отрицательную величину (E^0=—2,1 В), что соединения Ni(III) в водных растворах не могут быть получены, если нет какого-либо стабилизирующего фактора. Стабилизирующее воздействие могут оказывать, как в случае производных Co(III), и комплексообразование, и щелочная среда. Самый простой лабораторный способ получения Ni(III) — это действие на растворы солей Ni(II) окислителем в щелочной среде:

$$2\underset{\text{зеленый осадок}}{Ni(OH)_2\downarrow} + \underset{\text{гипобромит калия}}{KBrO} + H_2O \rightleftharpoons 2\underset{\text{бурый осадок}}{Ni(OH)_3\downarrow} + KBr.$$

Смещению равновесия вправо и стабилизации Ni(III) способствует низкая растворимость гидроокиси $Ni(OH)_3$, понижающаяся во времени из-за ее старения вследствие оляции и оксоляции. Во всяком случае сопровождающийся понижением растворимости процесс дегидратации $Ni(OH)_3$ установлен экспериментально.

Окисление Ni(II)→Ni(III) можно проводить электрохимически. Обладающая свойствами сильного окислителя, гидроокись Ni(III) используется в щелочных аккумуляторах в качестве анодной массы.

Важное значение имеет способность никеля давать соединения, в которых его состояние характеризуется *низкими степенями окисления*. Наиболее известен *тетракарбонил никеля* $Ni(CO)_4$ с нулевой степенью окисления у никеля. Впервые это соединение было получено в 1890 г. Мондом путем действия на мелкораздробленный («восстановленный») никель окисью углерода(II):

$$Ni + 4CO \underset{\sim 200\ ^\circ C}{\overset{20\ \ 30\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4.$$

Тетракарбонил никеля — подвижная жидкость (т. пл.=20 °С, т. кип.=43,2 °С), хорошо растворимая в органических растворителях, энергично реагирует с галогенами, серой, H_2S, PCl_3 и т. д.

Токсичность $Ni(CO)_4$ и высокое давление пара при обычных условиях осложняет практическое использование этого соединения, хотя оно пригодно для получения металлического никеля высокой чистоты и в частности пленочных никелевых покрытий из газовой фазы: $Ni(CO)_4$ разлагается на Ni и CO при нагревании ($t \geqslant 200$ °С).

В лабораторных условиях $Ni(CO)_4$ получают, восстанавливая предварительно обезвоженный оксалат NiC_2O_4 сухим водородом при 400 °С и затем, после охлаждения в токе H_2, вводя в ту же установку окись углерода (20—30 °С). Пары $Ni(CO)_4$ конденсируются в жидкость в ловушке, охлаждаемой жидким азотом или смесью твердого CO_2 с ацетоном. Если направить ток паров $Ni(CO)_4$ на пластину с температурой ~200 °С, то она покрывается блестящим слоем металлического никеля — продукта термолиза карбонила.

При экспериментах с карбонилами металлов, в том числе с $Ni(CO)_4$, следует помнить о токсичности CO и самих карбонилов, а также о взрывоопасности смесей CO с воздухом.

Строение $Ni(CO)_4$ хорошо изучено, оно включает донорно-акцепторное и π-дативное взаимодействие [2]. Все CO-группы в тетракарбониле никеля концевые, что обеспечивает островную структуру и соответственно высокую летучесть этого соединения.

6. ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Общая характеристика. Шесть платиновых элементов VIII группы периодической системы — рутений ($_{44}$Ru), родий ($_{45}$Rh), палладий ($_{46}$Pd), осмий ($_{76}$Os), иридий ($_{77}$Ir), платина ($_{78}$Pt) — составляют две триады: легкую (триада палладия) и тяжелую (триада платины).

Элементы этих двух триад VIII группы иногда называют платиноидами, т. е. подобными платине. Это название неточно, поскольку различия в физических и химических свойствах простых и сложных соединений платиновых элементов очень существенны. Поэтому менее обязывающим и более правильным является название «платиновые элементы» (ПЭ).

Несмотря на различие в свойствах, в природе ПЭ, как правило, встречаются совместно, и задача их извлечения из руд и разделения настолько сложна, что ее решение может быть названо «искусством фокусника». Именно учитывая сходство поведения платиновых металлов в природных условиях, Менделеев поместил их по три в одной клетке периодической системы.

Кроме разделения на легкую и тяжелую триады при рассмотрении свойств платиновых элементов иногда проводят «вертикальную» классификацию и выделяют диады: рутения — осмия; родия — иридия, палладия — платины.

Атомная масса платиновых элементов, членов одной триады, почти одинакова: Ru (101,07), Rh (102,906), Pd (106,4), Os (190,2), Ir (192,2), Pt (196,1), хотя атомные массы легких и тяжелых платиновых элементов различаются почти вдвое, так же как их атомные номера. Однако не близость величин атомных масс была основанием для объединения Менделеевым в одной клетке периодической системы по три элемента. Действительно, многие другие последовательности элементов периодической системы характеризуются столь же медленным изменением атомной массы. Примером могут быть следующие две тройки соседних элементов: 1) иттрий ($_{39}$Y, A=88,907), цирконий ($_{40}$Zr, A=91,22), ниобий ($_{41}$Nb, A=92,906); 2) гафний ($_{72}$Hf, A=178,49), тантал ($_{73}$Ta, A=180,948), вольфрам ($_{74}$W, A=183,85). Однако каждый из трех элементов в этих тройках занимает отдельную клетку периодической системы (и, следовательно, принадлежит к отдельной группе — III, IV, V), настолько сильно в этой части периода изменяются химические свойства элементов. Напротив, в VIII группе, где окончательно достраивается соответствующий *d*-электронный уровень, химические и физические свойства изменяются чрезвычайно медленно. Будучи замечательным знатоком неорганической химии, Менделеев пошел на выделение (в виде исключения) триад, в частности, платиновых элементов, поскольку такое выделение подчеркивало необычное для периодической системы замедление в изменении свойств химических элементов при продвижении по периоду.

В связи с этим необходимо еще раз отметить недопустимость отнесения авторами некоторых учебных пособий в триады VIII группы инертных газов — элементов менделеевской нулевой группы. Включение инертных газов в центр переходного ряда противоречит принципу

химической аналогии, т. е. основе, на которой Менделеев построил периодический закон, а также и принципу последовательности заполнения электронных оболочек в атоме, т. е. физической основе периодического закона.

Валентные состояния платиновых элементов, взятых в отдельности, различаются существенно (имеется в виду формально рассчитываемая величина степени окисления):

Ru	Rh	Pd
1—8	1,2,3,4,6	2,3,4,6
Os	Ir	Pt
2,3,4,6,8	1—6	2—6

Действительно, в зависимости от условий синтеза и химической природы атомов, взаимодействующих с атомами элементов триад палладия и платины, могут быть получены соединения с разными степенями окисления.

Надо отметить, однако, что практически во всех своих соединениях независимо от проявляемой степени окисления платиновые элементы образуют химическую связь преобладающе ковалентного характера. Это связано с тем, что изолированные высокозаряженные положительные ионы платиновых элементов обладали бы, имея почти полностью сформированную 18-электронную подкладку, очень сильным поляризующим действием. Это неизбежно привело бы к смещению электронов атомов или ионов элементов — партнеров по химической связи на катионы платиновых элементов и сопровождалось бы превращением ионного взаимодействия в ковалентное. Действительно, показано, что даже в соединениях Pt(II) и Pt(IV), т. е. при относительно низких степенях окисления, ионы Pt^{2+} и Pt^{4+} как таковые не существуют. Истинный положительный заряд на атомах платины очень мал, и практически все соединения платины, а также других платиновых элементов могут быть отнесены к разряду ковалентных. Получение ионов Pt^{2+} и Pt^{4+} может быть реализовано только физическими методами, например под действием электронного удара в ионизационной камере масс-спектрометра.

Наиболее характерные для платиновых элементов величины степеней окисления закономерно изменяются в горизонтальных триадах и вертикальных диадах:

Ru	Rh	Pd
4	3	2
Os	Ir	Pt
6,8	3,4	2,4

Увеличение степени окисления

Уменьшение степени окисления

Уже было сказано о том, что понижение характерной степени окисления в триаде слева направо связано с повышением стабильности *d*-электронного уровня по мере его заполнения: число стабильных химических связей, в которые вступает атом платинового элемента, тем меньше, чем ближе к завершению *d*-электронная оболочка. Напротив, при перемещении сверху вниз по диадам характерная степень окисления возрастает, что связано с увеличением ковалентного

характера химической связи из-за роста деформируемости почти сформированного *d*-электронного уровня по мере увеличения числа электронов в атоме (разница в числе электронов для атомов элементов-аналогов легкой и тяжелой диад составляет большую величину — 32 электрона).

Таким образом, в VIII группе периодической системы изменение устойчивости соединений с характерными степенями окисления элемента-металла подчиняется тем же закономерностям, которые свойственны элементам-металлам других групп переходного ряда: при переходе по группе сверху вниз степень окисления наиболее стабильных соединений растет. Мы уже много раз обращали внимание читателя, что это связано с двояким характером изменения поляризующего действия в группах переходных металлов и сопровождающим это изменение переходом от соединений с преобладающей ионной связью (низкая степень окисления, например $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$) к соединениям с преобладающей ковалентной связью (высокая степень окисления, например, $Os^{VIII}O_4$).

Рассчитанные величины ионных и атомных радиусов элементов триад палладия и платины мало различаются как внутри триад (заполнение внутреннего *d*-электронного уровня), так и между триадами (влияние лантанидного сжатия все еще сказывается). Например, для четырехвалентного состояния (формальная степень окисления +4) получены очень близкие друг к другу значения ионных радиусов (для родия степень окисления +4 мало характерна, и поэтому приведено значение радиуса иона Rh^{3+}):

	Ru^{4+}	Rh^{3+}	Pd^{4+}
r, Å	0,62	0,665	0,62
	Os^{4+}	Ir^{4+}	Pt^{4+}
	0,63	0,63	0,63

Рассчитанный радиус Os^{8+} составляет очень малую величину 0,54 Å. Такого размера частица зарядом +8 создавала бы сильное поляризующее действие, что делало бы невозможным существование ионной связи. Действительно, все соединения осмия имеют «ковалентные» свойства: металл осмий известен как один из самых тугоплавких и плотных (прочная связь металл—металл, большое число связей), а соединения его, как правило, имеют молекулярную структуру и обладают высокой летучестью, что характерно, как мы знаем, главным образом для ковалентных соединений. (Склонность осмия давать летучие соединения нашла свое отражение в названии этого элемента: «осмий» по-гречески означает «пахнущий».)

Важнейшим проявлением специфики электронного строения и вытекающих отсюда химических свойств платиновых элементов является их склонность к образованию комплексных соединений. Элементы-металлы других групп периодической системы, особенно поливалентные элементы переходных рядов, также дают комплексные соединения той или иной устойчивости практически со всеми известными лигандами. Спецификой комплексных соединений платиновых элементов, и прежде всего наиболее изученных комплексов платины и палладия, является высокая прочность ковалентной связи, обусловливающая кинетическую инертность этих соединений. Последнее даже делает невозможным определение обычными методами такой важной характеристики комплекса, как его $K_{уст}$. Обмен лигандами внутри комплекса и с лигандами из окружающей среды также затруднен. Это позволяет конструировать,

например, октаэдрические комплексы платины(IV), в которых все шесть лигандов различны. Такие системы могут существовать без изменения во времени состава как в растворах, так и в твердом состоянии. Мы уже отмечали, что, напротив, осуществить синтез «столь разнолигандных» комплексов для элементов-металлов, образующих преимущественно ионные связи, практически невозможно: быстро устанавливается равновесие между всеми возможными формами соединений в соответствии с их константами устойчивости. Для платиновых элементов благодаря их уникальной способности давать кинетически инертные («мертвые») соединения возможно «замораживание» равновесия и выделение разнолигандных комплексов практически любого состава, если найден соответствующий способ последовательного введения лигандов в координационную сферу атома платинового элемента (см. эффект трансвлияния, с. 284).

Платиновые элементы относятся к числу малораспространенных:

Элемент	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Кларк в земной коре, мас. %	$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$
Место по распространенности	73	75	71	74	76	72

Как видно из приведенных данных, по распространенности элементы триад палладия и платины различаются мало. Интересно, что палладия в земной коре несколько больше, чем платины. В связи с этим в ряде технических областей, потребляющих более дорогую платину, стоит вопрос о ее замене на палладий. Впрочем, оценка запасов платиновых элементов при их очень низком общем содержании чрезвычайно сложна и неизбежно дается с большой ошибкой. Поэтому в разных руководствах можно найти несогласующиеся сведения об относительной распространенности тех или иных элементов группы платиновых элементов. Например, в [4] наиболее распространенной считается платина, а не палладий. Впрочем, название «платиновые» было дано элементам триад палладия и платины не потому, что платина наиболее распространена, а потому, что она была открыта первой и ее соединения лучше изучены. Палладий был открыт позднее, в отходах медно-никелевого производства.

Из-за общей малой распространенности и отсутствия сколько-нибудь значительных собственных месторождений минералов или самородных металлов платиновые элементы добываются в малых количествах — всего несколько тонн в год, тогда как, например, железо, добывается и перерабатывается в количествах, исчисляемых миллионами тонн в год.

Обычно платиновые элементы содержатся все вместе (наряду с золотом и серебром) и извлекаются из отходов переработки арсенидно-сульфидных руд. Наиболее известны такого рода месторождения в Канаде, Южной Африке и России [4].

Технология переработки платиновых элементов — одна из самых сложных и несовершенных. Процент извлечения соединений драгоценных элементов из руд очень низок, что делает необходимыми дальнейшие научные разработки и их внедрение в практику.

Изотопный состав четных элементов, входящих в число триад Pd и Pt, сложен: естественная смесь изотопов, например, платины, а так-

же палладия состоит из шести стабильных изотопов. Нечетные элементы имеют меньшее число стабильных изотопов, так, у иридия их два. Один из изотопов платины, считавшийся долгое время стабильным, сейчас отнесен к естественно-радиоактивным с очень большим ($\sim 10^9$ лет) периодом полураспада.

Чрезвычайно важно изучение радиоактивных изотопов платиновых элементов, поскольку они образуются в ядерных реакторах в результате деления ядер урана. Число радиоизотопов обычно очень велико, и свойства их сильно различаются. Например, нечетный родий, относящийся к числу элементов-одиночек (стабильный изотоп $^{103}_{45}Rh$, тип ядра по массе $4n+3$), имеет 13 радиоактивных изотопов, а четный рутений, плеяда стабильных изотопов которого состоит из 7 изотопов, имеет 9 радиоизотопов. Среди последних — изотоп $^{106}_{44}Ru$, дающий при радиоактивном распаде опасное жесткое излучение и имеющий большой период полураспада ($T_{1/2} \approx 1$ год). Сложность дезактивации местности и помещений, зараженных радиоактивными изотопами платиновых металлов, связана с тем, что они склонны образовывать очень прочные, низкой реакционной способности комплексные соединения, часто нейтральные, не сорбирующиеся поглотителями и не вступающие в химические реакции. Все это делает дальнейшее изучение химии платиновых элементов актуальной задачей.

Металлическое состояние. Платиновые металлы тугоплавки:

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Т. пл., °С	2310	1960	1552	3050	2443	1796

Таким образом, т. пл. металлов триады палладия меняется в интервале ~2300—1600 °С, а триады платины — в интервале 3000—1800 °С, т. е. в обеих триадах слева направо наблюдается понижение температуры плавления металла. Самым тугоплавким является осмий. Он же имеет самую высокую удельную массу (22,7 г/см^3) не только среди платиновых металлов, но и среди всех известных на Земле веществ. Даже металлы группы трансурановых элементов менее плотные. Очевидно, максимально возможная для металлов плотность у осмия определяется зависящей от электронного строения возможностью образования большого числа связей металл—металл (характер их близок к ковалентному) и возникающей в результате очень плотной упаковкой атомов в металлическом осмии.

Остальные металлы, образованные элементами триады платины, менее плотны, чем осмий, но их плотность также очень велика (тоже около 22 г/см^3). Металлы триады палладия менее плотны, их удельная масса 12 г/см^3.

Все платиновые металлы (кроме осмия) серебристо-белые, блестящие. Самым красивым металлом считают платину. Внешний вид платиновых металлов связан с химической инертностью («благородством»). Малая склонность к вступлению в химическое взаимодействие платиновых элементов (ПЭ) в металлическом состоянии иллюстрируется величинами стандартных электродных потенциалов:

ПЭ	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$E^0_{ПЭ^{2+}/ПЭ^0}$, В	+0,68	+0,44	+1,0	+0,85	+1,15	+1,2

Таким образом, для всех металлов триад палладия и платины равновесие $ПЭ^{2+} \rightleftharpoons ПЭ^0$ сдвинуто в сторону металла. Это соответствует их названию «благородные» и отвечает положению в ряду напряжения (правее водорода).

Нельзя сказать, однако, что ПЭ в металлическом состоянии вообще не реакционноспособны. Они термодинамически стабильны в нормальных земных условиях, и с этим связано их присутствие в земной коре в самородном состоянии — в виде металла. Но при нагревании платиновые металлы взаимодействуют с большим числом простых (металлы и неметаллы) и сложных веществ.

Так, металлические Ru и Os при нагревании на воздухе окисляются с образованием окислов состава RuO_2 и OsO_4. Уже упоминалось, что OsO_4 летуч. Так как он образуется при пирометаллургической обработке арсенидно-сульфидного медно-никелевого сырья, содержащего примеси ПЭ, при таком переделе происходит потеря основной массы осмия (в форме OsO_4). Rh и Ir в тех же условиях окисляются до Rh_2O_3 и IrO_2. Pd под действием O_2 дает окисел PdO. Платина при нагревании в атмосфере O_2 окисляется только с поверхности, и можно считать, что лишь этот металл группы ПЭ фактически стабилен в кислородной атмосфере.

Надо отметить, однако, что окислы, образуемые элементами платиновой группы, при нагревании в присутствии кислорода термически неустойчивы. Например, для палладия образование окисла протекает при $t > 550$ °С, а при $t > 900$ °С он разлагается, т. е. температурный интервал существования PdO достаточно узок:

$$Pd + 0{,}5O_2 \underset{900\ °C}{\overset{550\ °C}{\rightleftharpoons}} PdO.$$

То же характерно для иридия. Наиболее реакционноспособен из ПЭ в металлическом состоянии осмий, он окисляется кислородом уже при комнатной температуре. Вероятно, этому способствует удаление продукта окисления с поверхности осмия (в форме летучего OsO_4).

По отношению к кислотам, напротив, наиболее реакционноспособны металлические платина и палладий. Металлические Ru, Os, Rh и Ir, если они находятся в компактном (слиток), а не в мелкораздробленном состоянии, не растворяются даже в царской водке. Палладий растворяется в HNO_3, платина — в царской водке. Кроме того, Pt и Pd реагируют со щелочами и перекисями, а также со фтором и хлором (~600 °С) и при нагревании до различных температур практически со всеми неметаллами (P, Si, As, S, Se и т. д.).

Очень интересен процесс взаимодействия Pt и Pd с молекулярным водородом. При 80 °С и атмосферном давлении Pt поглощает 100, а Pd — 900 объемов H_2. Для палладия это отвечает формуле $PdH_{0,7}$. Изучению взаимодействия металлического палладия с H_2 посвящено большое число исследований однако до сих пор нет полной ясности в вопросе о том, образуется ли в ходе такого процесса гидрид палладия или имеет место «физическое» растворение водорода [2, с. 43]. Так или иначе это явление — реальность, и его используют в практических целях — для очистки H_2: растворяясь в палладии, водород диффундирует через палладиевые мембраны, а примеси, загрязняющие водород, остаются по ту сторону мембраны. Это один из важнейших способов получения высокочистого водорода, столь нажного для современного неорганического и органического синтеза.

Сложные соединения платиновых элементов. Наиболее устойчивые

и лучше всего изученные кислородные соединения различных ПЭ имеют неодинаковый состав: RuO_2, RuO_4, OsO_2, OsO_4, Rh_2O_3, Ir_2O_3, IrO_2, $IrO_{2,7}$, PdO [5]. Только OsO_4 бесцветен, а RuO_4 окрашен в оранжевый цвет, остальные окислы черные или черно-коричневые, что указывает на дефектность образуемой ими кристаллической структуры и вытекающую отсюда нестехиометричность соединения.

Как уже было показано выше на примере PdO, окислы ПЭ термически неустойчивы и при нагревании диссоциируют. Например, $PtO_2 \rightleftharpoons Pt + O_2$. Под действием молекулярного водорода окислы ПЭ восстанавливаются до металла.

Гидратированные окислы крайне неустойчивы, равновесие резко смещено влево:

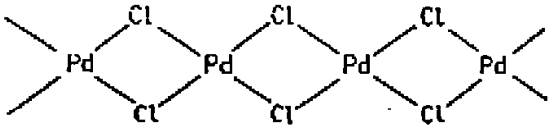
$$ПЭО_x + aq \rightleftarrows ПЭО_x \cdot aq.$$

В связи с этим окислы ПЭ с водой практически не взаимодействуют и в ней не растворяются. Неустойчивость гидратов окислов ПЭ, несомненно, связана с высоким поляризующим действием атомов ПЭ и со смещением электронной плотности атомов кислорода в окислах на атом металла, приводящим к нестабильности связи О—Н в гидроокиси и распаду:

$$ПЭ(OH)_{2y} \rightleftarrows ПЭО_y + y\,H_2O.$$

Все ПЭ, кроме Pd, образуют гексафториды. Например, нагревание платины электрическим током в атмосфере F_2 приводит к синтезу PtF_6 (красные пары), сопровождающемуся экзоэффектом. Кроме гексафторидов существуют пента-, тетра-, три- и дифториды. Описаны также оксофториды, например $RuOF_4$, $OsOF_5$ и т. д. Интересно, что оксофторид рутения образуется при обработке металлического рутения таким сильным фторирующим агентом, как BrF_3. Кислород при этом поступает в оксофторид рутения из стенок стеклянного или кварцевого сосуда, в котором проводилось фторирование (обмен атомов О и F).

Хлориды, бромиды и йодиды ПЭ также существуют, но, как правило, содержание галогена в них меньше, чем во фторидах тех же ПМ, и они менее термически устойчивы. Для платины получены ди- и тетрахлориды и бромиды (но трийодид). Рутений образует $RuCl_2$, $RuCl_3$, $RuBr_3$, RuI_3. Низшие галогениды ПЭ, как правило, имеют мостиковое строение. Например, для дихлорида палладия (красные гигроскопичные кристаллы), получаемого действием Cl_2 на металлический палладий, установлена структура [5]



Безводный $PdCl_2$ хорошо растворим в воде и выделяется из водного раствора в форме мономерного кристаллогидрата $PdCl_2 \cdot 2H_2O$. То же относится к тетрахлориду $PtCl_4$, который, гидратируясь, растворяется в воде, ацетоне и др.

Платиновые элементы образуют также большое число соединений с другими неметаллами (системы эти, как правило, очень сложны), а с металлами — сплавы и интерметаллиды, среди которых есть очень ценные по свойствам.

Платина — важнейший представитель ПЭ. Уже упоминалось, что платина наиболее важна среди ПЭ не потому, что ее содержание от-

носительно больше, и не потому, что она была открыта первой. Главная причина — максимальная среди ПЭ химическая инертность металлической платины, а также ценнейшие свойства платины как мощного катализатора многих химических процессов.

Химия платины очень сложна. Пожалуй, наиболее общим свойством ее соединений является узкий температурный интервал их стабильности, связанный с высоким поляризующим действием платины и развивающимся при нагревании ее соединений дополнительным эффектом поляризации, приводящим к разрушению химических связей и восстановлению металлического состояния платины.

Все изученные окислы платины термически неустойчивы, но очевидно, что чем выше проявляемая платиной в окислах степень окисления, тем сильнее выражен кислотный характер окисла. Так, при электролизе щелочных растворов с использованием Pt-электродов на аноде получается трехокись PtO_3, которая с KOH дает платинат состава $K_2O \cdot 3PtO_3$, что доказывает способность платины(VI) проявлять кислотные свойства.

Шестивалентная платина существует и в форме фторида. PtF_6 может быть получен следующим способом:

$$Pt^{4+} + 4F^- = PtF_4\downarrow,$$

$$PtF_4 + F_2 = PtF_6\uparrow.$$

Изучение свойств гексафторида платины — летучего вещества, образующего красно-коричневые пары, — привело к важным последствиям в развитии неорганической химии. В 1960 г. Бартлетту, работавшему в Ванкувере (Канада), удалось показать, что PtF_6 может отщеплять фтор с образованием пентафторида, который затем диспропорционирует:

$$PtF_6 \rightarrow PtF_5 + 0{,}5F_2,$$

$$2PtF_5 \rightarrow PtF_6 + PtF_4.$$

Побочным результатом этих опытов было обнаружение на стенках реакционного сосуда коричневого налета, оказавшегося оксигенильным производным шестифтористой платины [3]:

$$PtF_6 + O_2 = [O_2]^+[PtF_6]^-.$$

Образование этого соединения доказывало, что PtF_6 является сильнейшим окислителем, способным оторвать электрон от молекулярного кислорода. Это наблюдение затем привело Бартлетта к мысли о возможности окислить шестифтористой платиной атомарный ксенон, что положило начало химии фторидных и кислородных соединений инертных газов [2, 3].

Важно отметить, что PtF_6 — сильнейший окислитель, по-видимому превосходящий по окислительному действию молекулярный фтор. Это можно объяснить тем, что связь Pt—F в PtF_6 менее прочна, чем связь F—F в F_2. Это делает PtF_6 источником атомарного фтора — вероятно, самого сильного из существующих химических окислителей, действующих при более мягких условиях (при более низкой температуре), чем F_2 и многие другие фторокислители.

Хлориды платины могут быть получены прямым синтезом:

$$Pt + Cl_2 \xrightarrow{500^\circ C} PtCl_2,$$

$$Pt + 2Cl_2 \xrightarrow{250^\circ C} PtCl_4.$$

Дихлорид $PtCl_2$ можно получить и диссоциацией $PtCl_4$, а также нагреванием платинохлористоводородной кислоты:

$$(H_3O)_2PtCl_6 \cdot nH_2O \xrightarrow{\geq 300^\circ C} PtCl_2 + HCl + (n+2)H_2O + Cl_2\uparrow.$$

Генетическую связь безводных хлоридов платины передает следующая схема:

$$PtCl_4 \xrightarrow{370^\circ C} PtCl_3 \xrightarrow{475^\circ C} PtCl_2 \xrightarrow{581^\circ C} PtCl \xrightarrow{588^\circ C} Pt.$$

Обращает на себя внимание очень малая величина температурного интервала, разделяющего области существования хлоридов платины различного состава. Это одно из специфических свойств соединений Pt, имеющих в своей основе высококовалентную кинетически инертную химическую связь.

Из соединений платины наиболее важным для практики является платинохлористоводородная кислота — распространенный реактив, обычно используемый для приготовления других соединений платины. Твердая H_2PtCl_6 представляет собой красно-коричневые кристаллы. Растворы ее окрашены в желтый цвет. Хотя соли этой кислоты с многозарядными катионами растворимы, ионы K^+, Rb^+, Cs^+ и NH_4^+ образуют с анионом $PtCl_6^{2-}$ малорастворимые соединения, поэтому платинохлористоводородная кислота используется как реактив на тяжелые щелочные элементы:

$$H_2PtCl_6 + 2KCl = K_2PtCl_6\downarrow + 2HCl.$$

Аммонийную соль $(NH_4)_2PtCl_6$ используют для выделения платины из растворов при ее переработке, поскольку дальнейший термолиз этой соли приводит к получению металлической платины (в виде мелкодисперсного черного порошка с сильно развитой поверхностью — так называемой платиновой черни):

$$(NH_4)_2PtCl_6 \xrightarrow{t,^\circ C} Pt + 2Cl_2\uparrow + 2NH_4Cl\uparrow.$$

Платинохлористоводородную кислоту получают при действии на металлическую пластину царской водки. Считают, что окислительным началом смеси концентрированных HCl и HNO_3 служит Cl_2, HNO_3 и, возможно, хлористый нитрозил NOCl:

$$2HNO_3 + 6HCl = 3Cl_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$NO + 0{,}5Cl_2 = NOCl.$$

(Царская водка содержит $[HCl_{конц}] : [HNO_{3,конц}] = 3:1$, название свое она получила, поскольку растворяет даже золото — «царя металлов».)

Доказательством важности присутствия Cl_2 в царской водке является то, что не только Pt, но и Au, по химической инертности превосходящее платину, растворяется «просто-напросто» в хлорной воде: присутствие HNO_3 и особенно хлористого нитрозила не обязательно для растворения. В то же время важное значение имеет высокая концентрация Cl^--ионов в царской водке: окисленная хлором металлическая платина, превратившись в тетрахлорид, взаимодействует с избытком HCl, давая гексахлороплатиновую (или платинохлористоводородную) кислоту:

$$PtCl_4 + 2HCl \rightleftarrows H_2[PtCl_6],$$

которая может быть выделена из раствора в виде кристаллов, а затем нагреванием до ≈600 °С снова преобразована в металл.

При получении платины прокаливанием $H_2[PtCl_6]$ и ее солей, например $(NH_4)_2[PtCl_6]$, необходимо принимать меры предосторожности, чтобы не загрязнить платину материалом, из которого изготовлены тигли для прокаливания. В лабораторных условиях в тигли укладывают малозольную фильтровальную бумагу и только на нее — соединение платины. Тончайший слой бумаги и продуктов ее обугливания защищает Pt от примесей Si, Al и других элементов, содержащихся в материале тигля.

Исходя из $H_2[PtCl_6]$ можно перейти практически к любому другому соединению платины. Уже приведены реакции получения из $H_2[PtCl_6]$ таких веществ, как $PtCl_4$, $PtCl_2$, металлическая платина и др. Интересный процесс протекает при кипячении раствора $H_2[PtCl_6]$ со щелочью. При этом образуется гексагидроксоплатинат щелочного металла:

$$H_2[PtCl_6] + 8KOH = \underset{\text{гексагидроксоплатинат калия}}{K_2[Pt(OH)_6]} + 6KCl + 2H_2O.$$

Затем подкислением раствора $K_2[Pt(OH)_6]$ минеральной кислотой можно получить белый осадок гексагидроксоплатиновой кислоты:

$$[Pt(OH)_6]^{2-} + 2H^+ = H_2[Pt(OH)_6]\downarrow.$$

В этом соединении сосуществуют протоны и ионы гидроксила, но реакции нейтрализации не происходит — настолько прочно связывает Pt(IV) лиганды — ионы OH^-, находящиеся во внутренней координационной сфере. Здесь важнее всего не термодинамическая, а кинетическая устойчивость соединений платины. Даже термодинамически устойчивый, но кинетически лабильный комплекс состава $H_2[M^{IV}(OH)_6]$ обмена ионов OH^- на молекулы воды из маточного раствора и сдвига не мог бы существовать сколько-нибудь продолжительное время из-за равновесия диссоциации комплекса вследствие нейтрализации протонов внешнесферными ионами H^+ из раствора.

Принципы переработки сырья, содержащего платиновые металлы. Выделение, разделение и очистка платиновых металлов — сложнейшая задача технологии неорганических веществ. Рассмотрим один из возможных путей переработки самородной, так называемой шлиховой, платины. В состав шлиховой платины входят следующие компоненты:

Элемент	Pt	Ir	Pd	Rh	Ru	Os	Au	Сумма
мас. %	81,73	3,23	0,27	0,74	0,05	0,22	0,41	86,65

Кроме перечисленных компонентов, находящихся в металлическом (самородном) состоянии, шлиховая платина содержит также примеси металлических меди, никеля, железа, свинца, а также окисленные металлы и неметаллы: Fe_2O_3, CuO, NiO, Mn_3O_4, $Fe(CrO_2)_2$, SiO_2 и др. Для переработки чаще всего такую «сырую» платину помещают на полочки фарфоровой стойки и на много часов погружают в царскую водку («разваривают»). В раствор при этом переходят $H_2[PtCl_6]$, $H_2[IrCl_6]$, $H_2[PdCl_6]$ и $H_3[RhCl_6]$. Os и Ru с царской водкой не реагируют даже при кипячении и остаются в твердой фазе. Затем полученный

раствор нагревают. Наиболее термически устойчивые $H_2[PtCl_6]$ и $H_3[RhCl_6]$ не изменяют своего состава, а производные Pd и Ir претерпевают восстановление до более низких степеней окисления. Продукты восстановления не дают, в отличие от $H_2[PtCl_6]$, осадка с ионом NH_4^+ и после осаждения $(NH_4)_2[PtCl_6]$ остаются в растворе. Прокаливая аммонийную соль гексахлороплатиновой кислоты (о необходимых предосторожностях см. выше), получают платину, свободную от основного количества примесей и пригодную для использования в качестве катализатора, материала для химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах, лекарства и др.

Оставшиеся в нерастворившемся остатке и в растворе ПЭ подвергают дальнейшей переработке.

Не растворившиеся в царской водке Os и Ru подвергают щелочной окислительной плавке (с Na_2O_2 или со смесью $NaOH+NaClO_3$). Растворяя плав в воде, получают раствор осматов и рутенатов. Добавлением спирта восстанавливают рутенаты до $Ru^{IV}O_2 \cdot nH_2O$ (черный нерастворимый осадок). Осмий остается в растворе, его выделяют в форме аммонийной соли осмиевой кислоты и затем очищают перегонкой OsO_4. Заключительная стадия получения металлических Os и Ru — восстановление OsO_4 и RuO_2 водородом.

Раствор соединений ПЭ, в царской водке Pt, Os и Ru подвергают действию $Fe^{II}SO_4$. При этом в осадок переходит металлическое золото, а Rh, Ir и Pd остаются в растворе. Rh и Ir отделяют окислением хлоритом или бромитом в бикарбонатном буфере. При этом осаждаются соответствующие гидратированные окислы. Они, как и другие соединения ПЭ, термически неустойчивы (практически все соединения при $t>200\,^{\circ}C$ разлагаются), поэтому простым прокаливанием окислов получают металл.

Иногда при очистке (аффинаже) ПЭ для восстановления применяют электрохимические методы, а также химическое восстановление металлами (Mg, Zn), газообразным H_2, щавелевой и уксусной кислотами и др. Следует иметь в виду также способность Pd растворяться в HNO_3, тогда как для переведения в раствор других ПЭ в металлическом состоянии нужны более жестко действующие химические средства.

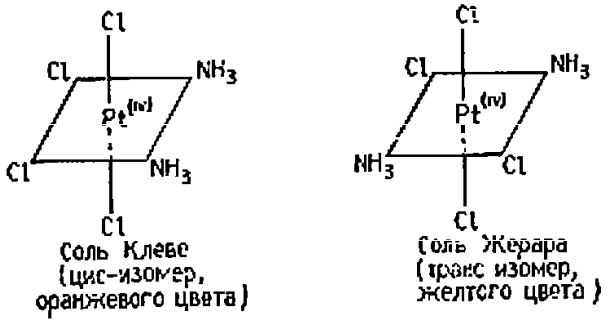
В лабораторной практике пользуются для выделения и очистки платины экстракцией $H_2[PtCl_6]$ этилацетатом или эфиром (после добавления к водному раствору $SnCl_2$ в среде HCl как восстановителя, переводящего примеси в неэкстрагирующиеся соединения с более низкой, чем +4, степенью окисления). При получении родия пользуются тем, что гексахлородат(III)натрия (Na_3RhCl_6) не растворяется в этаноле, в отличие от легкорастворимых гексахлоросоединений Pd, Pt и Ir(IV).

В настоящее время разрабатываются новые технологические приемы, повышающие эффективность переработки платинового сырья. В частности, изучают возможность применения летучих карбонильных соединений платины для отделения от суммы ПЭ, а также возможности ионообменных и экстракционных методов очистки.

Комплексные соединения ПЭ. В периодической системе нет других элементов, для которых было бы получено так много комплексных соединений, как для ПЭ. Конкуренцию могут составить только элементы триады железа.

Изучение комплексообразования ПЭ началось давно, и это наложило свой отпечаток на состояние и пути развития химии комплексов платиновых элементов. Одна из особенностей состоит в том, что многие синтезированные в прошлом веке соединения получили названия

(и до сих пор их носят) по имени исследователя, их синтезировавшего. Например, $[Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2]$ — соль Пейроне, $[Os(NH_3)_4O_2]Cl_2$ — соль Фреми.



Соль Клеве (цис-изомер, оранжевого цвета)

Соль Жерара (транс изомер, желтого цвета)

Мы уже говорили о кинетической инертности большинства соединений ПЭ. Это относится и к их комплексам. Именно кинетическая инертность позволяет закреплять лиганды в определенных и различных положениях координационной сферы ПЭ. Изображенные выше цис- и трансизомеры $[Pt^{IV}Cl_4(NH_3)_2]$ различаются тем, что в первом координата, соединяющая два одноименных лиганда, не проходит через центральный атом. Цис- и транс-изомеры всегда имеют несколько (а иногда и сильно) различающуюся растворимость в воде, кислотах, а также кинетические и термодинамические характеристики.

Одним из хорошо изученных комплексов платины, носящих имя его открывателя, является соль Цейзе $K[Pt^{II}Cl_3(C_2H_4)]$. Это окрашенное в желтый цвет соединение было синтезировано датским фармацевтом Цейзе еще в 1827 г. Соль Цейзе — одно из первых синтетически полученных металлоорганических соединений; одним из лигандов в координационной сфере платины(II) здесь является этилен (донорные свойства проявляет двойная связь $H_2C{=}CH_2$, с. 594).

Любопытным строением обладает также комплекс палладия — соль Вокелена (окрашена в красный цвет), где имеются два сорта четырехкоординационных атомов палладия: координирующие четыре молекулы NH_3 и координирующие четыре иона Cl^-: $[Pd(NH_3)_4]\times$ $\times[PdCl_4]$. Соль Вокелена стабильна, усреднения лигандов с переходом в $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ не происходит.

Представляет интерес способ синтеза соли Вокелена (дозированное добавление аммиака к тетрахлоропалладиевой кислоте):

$$H_2[PdCl_4] + 6NH_3 = [Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2NH_4Cl,$$

$$H_2[PdCl_4] + [Pd(NH_3)_4]Cl_2 = [Pd(NH_3)_4][PdCl_4]\downarrow + 2HCl.$$

Однако, если к $H_2[PdCl_4]$ сразу добавить избыток аммиака, образуется желтый осадок «усредненного» состава: $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$.

Таким образом, при синтезе соединения ПЭ играет важную роль не только природа реагентов, но и порядок их смешения, временные и концентрационные соотношения: в зависимости от условий синтеза могут быть получены, как было показано на примере соли Вокелена, *изомеры положения* (желтая и красная соли дихлородиаминопалладия(II) одинаковы по составу, но различны по строению и, конечно, по свойствам).

Способность ПЭ давать вследствие высокой степени ковалентности образуемых химических связей, кинетически заторможенные метастабильные соединения нашла свое отражение в *правиле трансвлияния*. Это правило было сформулировано в 1926 г. И. И. Черняевым, бывшим долгое время профессором МГУ. Правило читается следую-

щим образом: «Поведение комплексов зависит от трансзаместителей». Напомним, что трансзаместители находятся на линии (координате), проходящей через центральный атом, цисзаместители находятся как бы сбоку от центрального атома — на линии (координате), не проходящей через центральный атом.

Черняевым был установлен ряд трансвлияния:

$$CN^- > NO > R_2S > R_3P > NO_2^- > I^- > SCN^- > Br^- >$$

$$> Cl^- > F^- > OH^- > RNH_2 > NH_3 > Py > H_2O.$$

Этот ряд убывания слева направо трансвлияния был установлен для комплексов Pt(II). Для Pt(IV) последовательность изменения трансвлияния несколько иная:

$$I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > NH_3 > NO_2 \quad \text{(дана часть ряда).}$$

Ряд трансвлияния справедлив (с некоторыми изменениями) и для комплексов Co(III), Rh(III), Ir(III).

В чем выражается эффект трансвлияния и что является физико-химической основой этого эффекта? В соответствии с правилом и рядом трансвлияния заместители (лиганды, как мы теперь говорим), находящиеся в трансположении к сильно трансвлияющим заместителям, лабилизируются (связь центрального иона с лигандом становится более подвижной) и легче, чем другие заместители, подвергаются обмену на другой лиганд.

Правило Черняева имеет важное значение для выбора условий синтеза кинетически инертных комплексных соединений ПЭ (и некоторых других элементов-металлов). Рассмотрим с точки зрения правила трансвлияния синтез некоторых комплексных соединений Pt(II).

Пусть имеется нитрит нитритотриаммин платины(II) состава $[Pt^{II}(NH_3)_3NO_2]NO_2$. Возникает вопрос: можно ли внешнесферный ион NO_2^- ввести во внутреннюю координационную сферу комплекса и если да, то в цис- или трансположении к уже имеющемуся NO_2^--иону он будет находиться? Согласно ряду трансвлияния для Pt(II), ион NO_2^- сильнее лабилизует трансзаместитель, чем другой лиганд — аммиак. Значит, ион из внешней сферы должен встать в трансположение к внутрисферному иону NO_2^-, вытеснив одну молекулу NH_3.

Действительно, исследования подтвердили справедливость такого прогноза. При нагревании раствора $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$, ускоряющем обмен лигандов, один моль NH_3 был замещен на внешнесферный NO_2^-:

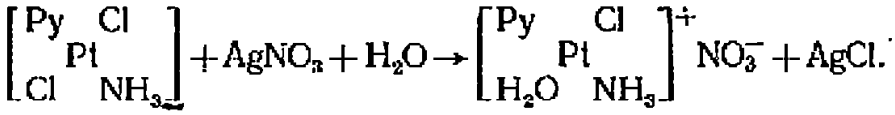
$$\left[\begin{matrix} NH_3 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NO_2 \end{matrix}\right]NO_2 \xrightarrow{t} \left[\begin{matrix} NO_2 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & NO_2 \end{matrix}\right] + NH_3.$$

Еще один пример: что будет, если хлорид хлоротриаммин Pt(II) обработать HCl? Можно прогнозировать, что будет получен трансизомер: обмену подвергнется лиганд (аммиак), находящийся во внутренней сфере комплекса в трансположении к иону Cl^-, сильнее трансвлияющему, чем NH_3. Действительно, экспериментально установлено:

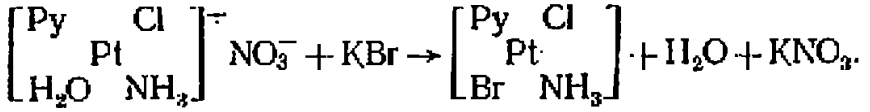
$$\left[\begin{matrix} NH_3 & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{matrix}\right]Cl + HCl \rightarrow \left[\begin{matrix} Cl & NH_3 \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{matrix}\right] + NH_4Cl.$$

транс-дихлородиаммиплатина(II)

Важно отметить, что сильно трансвлияющий ион при обмене лигандов ставит в трансположение «к себе» более слабо влияющий заместитель. Примером может быть реакция



На этой стадии обмена наиболее сильно влияющий в данной системе ион Cl^- «поставил против себя» слабо трансвлияющую воду. Оставшаяся связь Pt—Cl кинетически упрочилась, так как лиганд — H_2O слабо трансвлияет. Полученное соединение можно использовать для дальнейшего обмена, например заместить внутрисферную H_2O на ион Br^-:

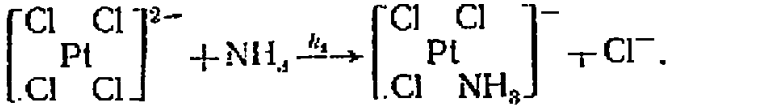


Такой синтез, осуществленный впервые А. Д. Гельман [9], привел к получению комплекса Pt(II), в котором все четыре заместителя разные.

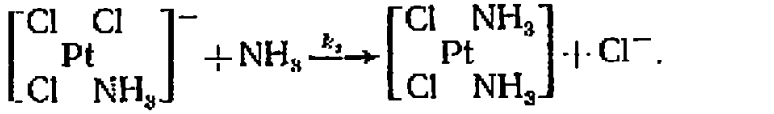
Используя принцип трансвлияния, можно конструировать и комплексы Pt(IV), а также других ПЭ, помня, однако, что для каждого центрального атома последовательность трансвлияния может быть иной, — уже, в частности, упоминалось, что NO_2^--ион в комплексах Pt(IV), в отличие от комплексов Pt(II), трансвлияет даже слабее, чем OH .

Природа эффекта трансвлияния широко обсуждается в научной литературе. Единого взгляда пока не выработано, однако несомненно [5, 9], что индукционный эффект трансзаместителей связан с поляризационным, возможно, π-взаимодействием лигандов и центрального иона.

В действительности природа эффекта трансвлияния очень сложна и, конечно, сам эффект является суммарным, включая все аспекты взаимного влияния лигандов и трансляционной способности центрального иона. Сложная и не до конца раскрытая природа закономерности трансвлияния проявляется не только в том, что для каждого центрального иона (из числа ПЭ) имеется своя последовательность изменения «силы» трансвлияния, но и в существовании «цисвлияния». Этот эффект был открыт известными советскими исследователями комплексов платины А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным [9] при изучении скорости обмена ионов хлора в тетрахлоропластинате(II) на аммиак. Удалось вычленить две стадии обмена. На первой стадии (с константой скорости k_1) происходило замещение на NH_3 одного иона (атома) хлора:



На следующей стадии можно было ожидать образования диамминаката за счет обмена второго Cl^- на NH_3 с примерно такой же константой скорости:



Оказалось, однако, что скорость обмена по второй стадии, приводящая к образованию цис-диаммиаката хлорида платины(II), в три раза выше, чем по первой стадии: $k_2/k_1 \approx 3$.

Таким образом, NH_3 в моноаммиакате лабилизирует связь Pt с атомом Cl, находящимся по отношению к NH_3 в цисположении. Это проявляется в увеличении константы скорости второй стадии обмена и указывает на сложный характер взаимного влияния всех лигандов, координированных центральным атомом (ионом).

Несмотря на установленный экспериментально обмен лигандами и взаимную лабилизацию заместителей в комплексах ПЭ (вследствие не только транс-, но и цисвлияния), основным отличительным свойством комплексных соединений ПЭ все же является их кинетическая инертность. Инертность комплексов платины настолько велика, что, как уже упоминалось, для них нельзя определить столь важную характеристику, как константа устойчивости. Для такого определения необходимо знать степень диссоциации комплекса в равновесных условиях ($K_{уст}$ — это характеристика термодинамическая, т. е. равновесная). Например, для тетрахлороплатината(II) расчет последовательных и общих констант устойчивости требует изучения следующих равновесий:

$$[PtCl_4]^{2-} \rightleftarrows [PtCl_3]^- + Cl^- \rightleftarrows [PtCl_2] + 2Cl^- \rightleftarrows [PtCl]^+ + 3Cl^- \rightleftarrows Pt^{2+} + 4Cl^-.$$

Тогда возможно было бы определение последовательных констант устойчивости

$$K_1 = \frac{[PtCl_4^{2-}]}{[PtCl_3^-]\,[Cl^-]}, \quad K_2 = \frac{[PtCl_3^-]}{[PtCl_2]\,[Cl^-]}, \quad K_3 = \frac{[PtCl_2]}{[PtCl^+]\,[Cl^-]}, \quad K_4 = \frac{[PtCl^+]}{[Pt^{2+}]\,[Cl^-]}$$

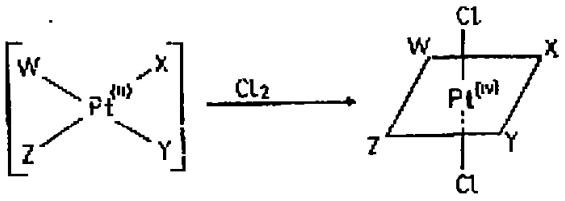
и общей константы устойчивости $\beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = \dfrac{[PtCl_4^{2-}]}{[Pt^{2+}]\,[Cl^-]^4}$.

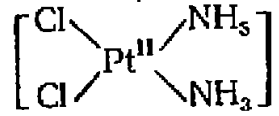
Однако вследствие инертности комплексов ПЭ равновесие в указанной и аналогичных системах не достигается и система практически всегда остается в метастабильном состоянии. Уже говорилось о том, что эта особенность комплексов ПЭ предоставляет синтетикам уникальные возможности конструировать из одних и тех же «кирпичей» комплексы разного строения. Примерно та же ситуация характерна для органического синтеза, когда из нескольких сортов атомов (C, H, O, N, P, S), сочетаемых синтетиками в различном порядке, вследствие несклонности ковалентных связей к обменным взаимодействиям удастся «заморозить» равновесие и получить многие сотни тысяч соединений различного строения, состава и свойств.

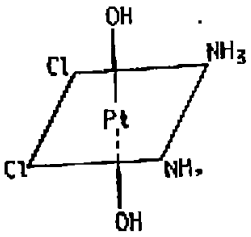
Здесь уместно отметить, что при движении сверху вниз по VIII группе наблюдается резкий рост кинетической заторможенности комплексов. Например, при прочих равных условиях скорость обмена лигандами и центральными ионами резко падает в ряду Ni(II)—Pd(II)—Pt(II). Предполагают, что рост в этом ряду кинетической инертности может быть следствием увеличения в том же ряду расщепления в поле лигандов [2].

Разница в кинетических свойствах комплексов элементов триады железа и ПЭ часто усугубляется еще и тем, что различается симметрия комплекса одного и того же состава. Так, например, комплексы $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$ имеют квадратную симметрию, а $[NiCl_4]^{2-}$ — тетраэдрическую. Тетраэдр не превращается в квадрат в случае Ni(II), так как расщепление относительно мало, а Cl^- — лиганд слабого поля (см. об эффекте Яна—Теллера, например, в [2]).

Инертность комплексов платины(II) столь велика, что их можно подвергнуть окислительному воздействию с превращением Pt(II)→ →Pt(IV), не нарушая состава и симметрии первоначальной координационной сферы:



Аналогичный процесс был осуществлен Н. Н. Желиговской с соавторами [9] при окислении соли Пейроне  в «диоксосоль» состава

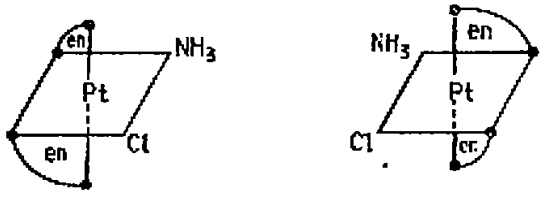


Это соединение интересно еще и тем, что, обладая биологической активностью, сходной с таковой у соли Пейроне (с. 621) оно менее токсично и поэтому лучше переносится больными при лечении с его помощью раковых заболеваний (отсутствие изомеризации в условиях медикаментозного лечения). Несомненно, именно инертность комплексов платины является причиной того, что зачастую только один из возможных изомеров проявляет биологическую активность. Например, замена соли Пейроне или построенной на ее основе «диоксосоли», представляющих собой цисдиаммины, на трансизомеры приводит к полной потере противораковой активности. Значит, изомеризация трансизомеров в условиях организма практически не происходит и ее не усиливает даже смещение равновесия «цис-трансизомер» за счет связывания первого в результате «сшивания» ДНК и РНК, реплицирующих клетки злокачественных опухолей.

Именно кинетическая инертность комплексов платины сделала их особенно удобными для изучения и экспериментальной реализации *различных видов изомерии.*

Мы уже приводили примеры цистрансизомерии, которая носит также название *геометрической или пространственной изомерии.*

Важное научное и теоретическое значение имеет оптическая изомерия. Например, оптическими антиподами являются октаэдрические комплексы:



где «en» — бидентатный азот-донорный лиганд этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$.

Изображенные здесь оптические изомеры (их внутренняя координационная сфера) представляют собой зеркальное отображение друг друга. Они не могут быть совмещены в пространстве, как левая рука человека не может быть совмещена с правой.

Пример *координационной изомерии (или изомерии положения)* уже был приведен, когда мы говорили о соли Вокелена. Интересным примером этого вида изомеров могут быть достаточно кинетически инертные комплексы Co(III) и Cr(III):

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}[Cr(CN)_6]^{3-}$$ (коричневого цвета),

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+}[Co(CN)_6]^{3-}$$ (зеленого цвета).

В этих двух соединениях одинакового суммарного состава, как мы видим, меняются ролями катионообразователя и анионообразователя трехвалентные кобальт и хром.

Наконец, выделяют как одну из разновидностей изомерии инертных комплексов так называемую *ионизационную изомерию*; например, к числу ионизационных изомеров можно отнести следующие комплексы Co(III):

$$[Co(NH_3)_5Br]SO_4,$$ (красно-фиолетового цвета)

$$[Co(NH_3)_5SO_4]Br.$$ (красного цвета)

Здесь вследствие кинетической инертности комплексов удалось, применив различные условия синтеза, закрепить конкурирующие лиганды — ионы Br^- и SO_4^{2-} — в одном случае на внешней, в другом — на внутренней координационной сфере.

Классификация различных видов изомерии, конечно, условна. Однако она полезна при рассмотрении комплексных соединений ПЭ и комплексов других элементов VIII группы периодической системы, поскольку подчеркивает их важнейшее свойство — кинетическую инертность, наиболее ярко выраженную именно в химии элементов этой группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Роль Д. И. Менделеева в решении проблемы РЗЭ//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 8. С. 1907—1914.
2. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. 1.
3. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии. Вып. 1. М., 1986.
4. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М., 1979.
6. Лунев В. П. Модифицирование стали//Труды ВНИИЧермет. М., 1983.
7. Брауэр Г.//Руководство по неорганическому синтезу. М., 1985. Т. 5. С. 1756.
8. Киселев Ю. М., Киселев Н. С., Спицын В. И., Мартыненко Л. И. и др. Восьмивалентное железо//ДАН СССР. 1987. Т. 292, № 3. С. 628—631.
9. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., 1983.

Глава 1.9

ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ПОДГРУППА МЕДИ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подгруппа меди, или побочная подгруппа I группы периодической системы, включает медь ($_{29}Cu$), серебро ($_{47}Ag$) и золото

($_{79}$Au). Особенностью этих элементов является завершенность (у изолированных атомов) электронного d-подуровня с главным квантовым числом, равным номеру предыдущего периода. Как мы видим из табл. I.9.1, такая завершенность электронного подуровня $3d^{10}$ у меди, $4d^{10}$ у серебра и $5d^{10}$ у золота достигается за счет «перескока» на $(n-1)d$-подуровень одного из двух электронов ns-подуровня, заполненного еще у элементов подгруппы кальция. Аналогичное перераспределение мы наблюдали и у переходных элементов других подгрупп, например в подгруппе хрома, т. е. в тех случаях, когда было близко к завершению заполнение $(n-1)d$-подуровня: наполовину.

Завершенность «предвнешнего» электронного подуровня обусловливает специфические физические и химические свойства элементов подгруппы меди, прежде всего химическую инертность отвечающих им простых веществ — металлов. Действительно, из-за присутствия в атомах Cu, Ag и Au «замкнутой» d^{10}-электронной оболочки эти элементы, как следует из правил Фаянса [1, с. 293], обладают большим поляризующим действием — притягивают внешние электроны и склонны их сохранять при себе. Это свойство хорошо иллюстрируют значения первых потенциалов ионизации:

	Cu	Ag	Au
$ПИ_1$, эВ	7,7	7,5	9,3

Мы видим, что в целом с увеличением атомного номера в этом ряду $ПИ_1$ растет, что обусловлено проявлением эффекта дополнительной поляризации, который обычно тем ярче выражен, чем больше (при прочих равных условиях) радиус атома.

Интересно сравнить величины $ПИ_1$ элементов подгруппы меди и элементов главной подгруппы I группы периодической системы — щелочных элементов:

	Li	Na	K	Rb	Cs
$ПИ_1$, эВ	5,57	5,12	4,32	4,16	3,58

В этой подгруппе происходит уменьшение $ПИ_1$ с ростом радиуса, т. е. тенденция противоположна той, которая характерна для подгруппы меди. Это обстоятельство, а также принципиально более низкие величины $ПИ_1$ у щелочных элементов, нежели у Cu, Ag, Au, объясняются жесткостью восьмиэлектронного предвнешнего слоя, предшествующего слою с валентными электронами, и отсутствием дополнительного эффекта поляризации, обусловленным такой жесткостью и малой деформируемостью. Таким образом, различие электронного строения является главной причиной резко контрастирующих свойств элементов главной и побочной подгрупп I группы[1] периодической системы: в ней встречаются элементы-металлы наиболее химически активные (ЩЭ) и наименее активные (Cu, Ag, Au).

Подчеркивая химическую инертность элементов подгруппы меди, их «благородство», Менделеев в некоторых формах короткой периодической таблицы писал рядом с символами элементов подгруппы меди символы элементов предыдущей, VIII группы, также принадлежащих к числу благородных элементов-металлов, например Au(Pt).

Действительно, о соседстве элементов подгруппы меди с платиновыми элементами нелишне напомнить, поскольку разрыв последова-

[1] Речь идет о короткой форме периодической системы, которая, как мы не раз убеждались, представляет наибольшую ценность для химиков-неоргаников [1, с. 344].

тельности в заполнении клеток короткой формы периодической таблицы делает это соседство мало наглядным. В этом смысле длинная форма периодической таблицы предпочтительнее, но и у нее наряду с достоинствами есть недостатки [1, с. 344].

Хотя элементы подгруппы меди и ЩЭ находятся в одной группе периодической системы (короткая форма таблицы), их объединяет, пожалуй, лишь совпадение характерной для них (в той или иной мере) степени окисления +I. В остальном свойства элементов этих подгрупп глубоко различны. Однако сам по себе анализ причин этих различий полезен для понимания закономерностей неорганической химии, что в полной мере оправдывает размещение элементов этих подгрупп в одной группе периодической системы.

Валентные характеристики элементов подгруппы меди (см. табл. I.9.1, I.9.2) в общем отличаются сложностью и, как ни странно, пло-

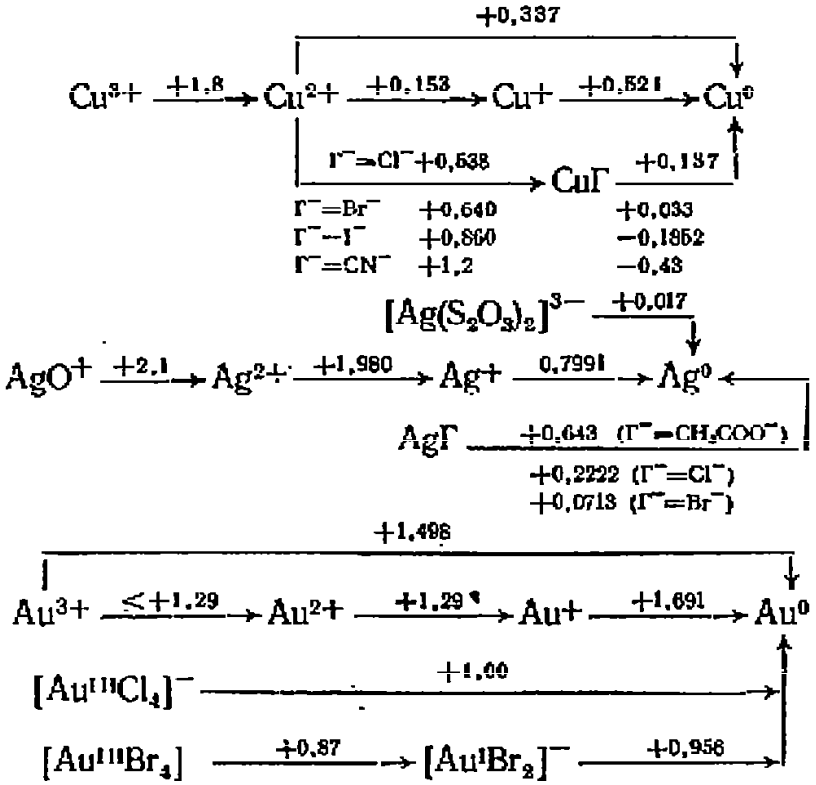
Таблица I.9.2

Наиболее важные типы химических гетероатомных соединений элементов подгруппы меди

Элемент	Степень окисления		
	+1	+2	+3
Cu	Cu^{I}_2O $Cu^{I}(OH)$ $Cu^{I}Cl$ $H[Cu^{I}Cl_2]$ $[Cu^{I}(NH_3)_2]Cl$	$Cu^{II}O$ $Cu^{II}(OH)_2$ $Cu^{II}Cl_2$, $Cu^{II}SO_4 \cdot 5H_2O$ $[Cu^{II}(OH)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{III}(IO_3)_3$
Ag	Ag^{I}_2O $Ag^{I}_2SO_4$, $Ag^{I}Cl$ $[Ag^{I}(NH_3)_2]^{+}$ $Ag^{I}(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^{II}F_2$	$AgO = Ag^{I}_{0,5}Ag^{III}_{0,5}O$
Au	$K[Au^{I}(CN)_2]$	—	$Au^{III}_2O_3$ $H[Au^{III}Cl_4]$

хой изученностью. Только в самое последнее время были синтезированы высшие фториды меди(IV), серебра(V), золота(V) и, возможно, золота(VII). Рассматривая в дальнейшем химические свойства элементов подгруппы меди, мы приведем имеющиеся в литературе объяснения нерегулярного изменения устойчивости в ряду Cu—Ag—Au соединений, содержащих атомы этих элементов в степени окисления +1, +2, +3 и т. д. Сейчас только заметим, что сложность и плохая предсказуемость вероятности таких состояний определяются близкими энергетическими характеристиками подуровней, на которых размещаются *ns*- и $(n-1)d$-электроны, а также в значительной мере ковалентным характером химических гетероатомных связей, что делает параметр «степень окисления» в таких соединениях формальным, не несущим реальной смысловой нагрузки.

Сложность валентных отношений у элементов подгруппы меди характеризуют диаграммы Латимера, которые имеют вид [2, с. 399]:



Из диаграмм видно, что наиболее стабильным для всех элементов подгруппы меди является нуль-валентное состояние: все другие валентные формы термодинамически неустойчивы, равновесие смещено в сторону Э(0). Стабильность трех-, двух- и одновалентного состояния для Cu, Ag и Au неодинакова. Трехвалентное состояние наиболее устойчиво для Au, двухвалентное — для меди, одновалентное — также для меди, но Cu(I) диспропорционирует на Cu(II) и Cu(0). На диаграммах показано, что комплексообразование и осаждение плохо растворимых соединений позволяют повысить стабильность неустойчивых валентных состояний. Например, переход Au(III)→Au(0) в отсутствие лиганда (иона Cl^-) характеризуется величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала +1,5 В, а в присутствии Cl^- эта величина уменьшается до +1 В. Закомплексовывание Ag(I) в тиосульфатный комплекс понижает $E^0_{Ag(I)/Ag(0)}$ от величины +0,8 В до +0,02 В. Аналогичные примеры приведены и для других систем; на конкретных примерах стабилизации элементов подгруппы меди в неустойчивых валентных состояниях мы остановимся ниже.

Принадлежность серебра и золота к драгоценным (или благородным) металлам обусловлена инертностью этих элементов в металлическом состоянии, что в свою очередь объясняется неустойчивостью их химических гетероатомных соединений.

Рост нестабильности гетероатомных соединений в ряду Cu—Ag—Au иллюстрируют, в частности, величины теплот образования кислородных соединений, наиболее характерных для этих элементов (термохимическая система знаков):

Оксид	Cu^{I}_2O	$Cu^{II}O$	Ag^{I}_2O	$Ag^{II}O$	$Au^{III}_2O_3$	K^{I}_2O (для сравнения)
Тепловой эффект реакции образования, ккал/моль	+42,5	+38,5	+7,0	+2,7	−11,0	+86,2

Из приведенных данных видно, что термодинамическая стабильность окислов понижается в ряду Cu—Ag—Au. Хотя только полуторный окисел золота является соединением эндотермическим, остальные окислы, особенно серебра, также чрезвычайно малостабильны. Даже окислы меди существенно менее термодинамически устойчивы, чем окисел соседнего по группе ЩЭ — калия.

Термодинамическая неустойчивость соединений элементов подгруппы меди, в частности окислов, является главной причиной их распада при повышенной температуре, что приводит в условиях земной коры к возникновению «самородных» металлов. Благородство Ag и Au, а отчасти и Cu, так же как и их соседей по VIII группе периодической системы (Pd и Pt), проявляется и в способности сохранять металлическое (самородное) состояние. Хотя эта способность в какой-то мере присуща и меди, все же бо́льшая часть природной меди находится в форме гетероатомных соединений, а самородная медь — редкость, тогда как для Ag и особенно для золота ситуация противоположная.

Как видно из табл. I.9.1, наиболее практически важные минералы меди относятся к классу сульфидов. То же в известной мере верно для серебра, а золото тяготеет к теллуру: по-видимому, играет роль структурное соответствие «большого» атома золота и «большого» атома теллура, а также сходство их поляризационных характеристик («мягкое — мягкое», по Пирсону [2, с. 213]).

В соответствии с правилом Менделеева [1, с. 388] медь как легкий элемент более распространена, чем тяжелые серебро и золото. Хотя распространенность Cu, Ag и Au существенно различается (табл. I.9.1), важно отметить, что даже в случае меди промышленной переработке подвергаются очень бедные руды, а это осложняет и удорожает производственный процесс. Еще в большей мере осложнена добыча Ag и Au (с. 299, 304).

Изотопный состав Cu, Ag, Au отвечает закономерностям, характерным для элементов периодической системы в целом. Так, будучи «нечетными» элементами, медь и серебро в природной плеяде содержат только два стабильных изотопа, а золото вообще является элементом-одиночкой. При этом легкие изотопы Cu и Ag имеют тип ядра по массе $4n+3$, а тяжелые стабильные изотопы Cu и Ag, а также единственный стабильный изотоп Au — $4n+1$ [1, с. 360].

Кроме стабильных изотопов Cu, Ag и Au имеют и радиоактивные изотопы; наиболее удобные для использования в качестве меченых атомов (по периоду полураспада и характеристикам излучения) радиоизотопы указаны в табл. I.9.1.

Отметим, что радиоизотоп ^{198}Au используют в медицине для диагностики и лечения некоторых заболеваний. Например, коллоидные растворы золота, содержащие этот изотоп в той или иной химической форме, вводят в злокачественные опухоли (радиотерапия). Считается, что это не приносит вреда больному, так как изотоп является короткоживущим и быстро прекращает свое существование.

Практическое применение металлических меди, серебра и золота общеизвестно: в электротехнике (в качестве проводников и материала для припоя); в приборостроении; в химическом машиностроении; для покрытия менее благородных металлов в целях предотвращения коррозии и для эстетики. Многие гетероатомные соединения этих элементов также находят важнейшее применение, в частности светочувствительные соединения серебра представляют собой основу фотографических материалов. На этом и других примерах мы остановимся ниже, при обсуждении химии каждого из элементов подгруппы меди.

2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО

Медь, серебро и золото в металлическом состоянии характеризуются положительной величиной электродного потенциала и находятся в ряду напряжений правее водорода:

	3*d*-переходный ряд				
	Fe	Ni	Cu	Ag	Au
			подгруппа меди		
E^0, В	−0,44	−0,23	+0,52	+0,80	+1,68

Из приведенных данных видно, что предшественники меди по 3*d*-переходному ряду имеют еще отрицательную, но уменьшающуюся от Fe к Cu величину E^0. У меди она становится положительной и резко возрастает по подгруппе меди сверху вниз (от меди к золоту). Таким образом, равновесие $Э^+ + 1e \rightleftarrows Э^0$ смещено в сторону нуль-валентного состояния тем в большей степени, чем ближе к завершению d^{10}-электронный подуровень и чем больше металлический радиус атома. Золото является самым «благородным» из всех известных металлов. Так, например, для платины — конкурента золота по химической инертности, в кислых средах величина E^0 составляет только +1,2 В, что существенно ниже, чем для золота (+1,68 В).

Химическая инертность элементов подгруппы меди в металлическом состоянии осложняет переведение металлов в другие химические формы. В частности, неокисляющие кислоты не растворяют эти металлы, если в систему не вводят какой-либо дополнительный окислитель (см. ниже) или если в системе отсутствует комплексообразование.

Рассмотрим свойства металлов подгруппы меди и способы их получения.

а. Свойства меди

Металлическая медь, как и ее аналоги, кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке. Медь представляет собой ковкий мягкий, вязкий металл красноватого цвета, т. пл.=1083 °С. Медь находится на втором месте после серебра по электро- и теплопроводности, что обусловливает стратегическое значение этого металла для развития науки и техники.

Медь, в отличие от золота и (в какой-то мере) серебра, реагирует с поверхности с кислородом воздуха при комнатной температуре, а в присутствии CO_2, SO_2 и паров воды покрывается зеленоватой пленкой основных карбонатов или сульфатов. При температуре красного каления медь на воздухе образует окись CuO, которая при более высокой температуре теряет часть кислорода, превращаясь в закись меди Cu_2O. Непосредственное взаимодействие меди с серой дает сульфид Cu_2S или нестехиометрические формы этой фазы.

Присутствие O_2 необходимо и для взаимодействия металлической меди (также при обычной температуре) с аммиаком в водном растворе:

$$Cu^0 \xrightarrow[-0,12В]{+2NH_3} [Cu^{I}(NH_3)_2]^+ \xrightarrow[-0,01В]{+2NH_3} [Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}.$$

Аналогичный процесс (окисление O_2 + комплексообразование) происходит при действии на медь раствора KCN в присутствии воздуха: образуется комплекс $K_2[Cu^{II}(CN)_4]$.

Окисляющие кислоты растворяют медь с переходом ее в двухвалентное состояние:

$$Cu^0 + 2H_2SO_4 = Cu^{II}SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Неокисляющие кислоты, например HBr, на медь не действуют, однако, если при этом образуется достаточно прочное комплексное соединение, реакция выделения H_2 все же идет, но металлическая медь окисляется только до одновалентного состояния:

$$Cu^0 + 2HBr = H[Cu^{I}Br_2] + 0{,}5H_2\uparrow.$$

Бромоводородная кислота более эффективна в реакции растворения меди, чем хлороводородная, именно потому, что более «мягкие» ионы Br^- образуют с «мягкой» медью(I) более прочное комплексное соединение, чем «жесткие» ионы Cl^-.

Медь образует с другими металлами большое число интерметаллических соединений. Многие из них подчиняются правилу Юма-Розери. Так, отношение суммы числа внешних электронов реагирующих атомов к числу этих атомов в стехиометрической формуле интерметаллида близко к 3/2 или равно 3/2:

CuZn	Cu_3Al	Cu_5Sn	Cu_5Zn_8	Cu_9Al_4
$1e + 2e = 3e$	$3e + 3e = 6e$	$5e + 4e = 9e$	$5e + 16e = 21e$	$9e + 12e = 21e$
3/2	6/4=3/2	9/6=3/2	21/13≈3/2	21/13≈3/2

Наибольшую известность и ценность имеют следующие сплавы меди:

Латунь: Cu, Zn (18—40% Zn)
Бронза: Cu, Sn (колокольная — 20% Sn)
Cu, Zn, Sn (инструментальная — 11% Zn, 3—8% Sn)
Томпак: Cu, Zn (12—15% Zn)
Мельхиор: 68% Cu, 30% Ni, 1% Mn, 1% Fe
Нейзильбер: 65% Cu, 15% Ni, 20% Zn
Никелин: 67,5% Cu, 30% Ni, 2,5% (Mn, Zn, Fe).

Монетные сплавы также в основе содержат медь. В нашей стране разменные монеты состоят из сплава 95% Cu и 5% Al, а также из сплава 80% Cu и 20% Ni.

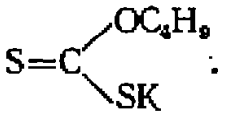
6. Промышленное получение металлической меди

Технология производства важнейшего цветного металла — меди — типична для получения металлов из бедных руд, поэтому мы рассмотрим ее достаточно подробно.

Даже самые богатые штуфные образцы важнейшей медной руды — халькопирита $CuFeS_2$ содержат лишь 1—2% меди. Железные руды с таким же содержанием железа не перерабатывают, но для меди — это высокий процент полезного продукта. Первой стадией переработки медных руд является их обогащение. Обычно применяют метод флотации (от латинского *fluer* — течь). Обогащение флотацией основано на неодинаковом смачивании поверхностно-активными веществами халькопирита и пустой породы.

Проделаем простой эксперимент, который даст наглядное представление о принципе обогащения флотацией. Поместим мелко раздробленную медную руду в стеклянный цилиндр, нальем в него воды и встряхнем содержимое цилиндра. Очень быстро вся руда оседает на

дно. Теперь добавим в цилиндр «флотреагент», избирательно сорбирующийся на халькопирите, но не взаимодействующий с пустой породой (например, с кварцем). В качестве такого реагента используем бутилксантогенат калия — эфир серосодержащего аналога поташа:



Кроме ксантогената калия введем в цилиндр пенообразователь — сосновое масло. Теперь встряхнем содержимое цилиндра. Хорошо видно, что частицы сульфида меди, сорбировавшие ксантогенат калия, прилипают к пене, а пустая порода — кварц — осаждается на дно.

В реальных промышленных условиях процедура флотации осуществляется в обширных помещениях. Флотационная машина, грубо говоря, представляет собой громадный ящик размером с аудиторию на 500 человек, в который заливают пульпу, содержащую необогащенный халькопирит, а также «флотреагент». Через пульпу барботируют воздух, происходит вспенивание, и пена, содержащая сульфид меди, переливается через борта флотационной машины. По коробам пена попадает в фильтр-приемник, откуда и отбирают концентрат медной руды. Пустую породу извлекают из короба. Обогащение повышает содержание меди в концентрате примерно в 10 раз — до 12% Cu.

После обогащения руды из концентрата $CuFeS_2$ выжигают часть серы. Эта процедура называется *окислительным обжигом*, она осуществляется в многоподовой печи. В результате горения сульфидов поддерживается температура 800—850 °С:

$$2CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + 2FeS + SO_2,$$

$$FeS_2 + 2^1/_2O_2 = FeO + 2SO_2,$$

$$FeS + 1^1/_2O_2 = FeO + SO_2.$$

Первые две из приведенных реакций протекают полностью, последняя лишь частично. Таким образом, на этой стадии процесса халькопирит превращается в сумму Cu_2S, FeS и FeO (так называемый *купферштейн*). Содержание меди в результате окислительного обжига изменяется мало.

Следующая стадия — *«плавка на штейн»* — проводится в отражательных печах. К предварительно полученному купферштейну для удаления окисла железа добавляют кремнезем:

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3 \ (\textit{шлак}).$$

Образующийся относительно легкий силикат железа — шлак — всплывает наверх, его удаляют из печи непрерывно. Тяжелая фракция, собственно *штейн* — полезный продукт, представляет собой сплав сульфидов Cu_2S и FeS, его из отражательной печи извлекают периодически.

Затем следует так называемое *бессемерование штейна* — оно осуществляется в конвертере, куда переливают расплавленный штейн. Кислородное дутье подают с боков конвертера, чтобы не заморозить штейн. При этом окончательно выжигают серу из FeS:

$$FeS + 1^1/_2O_2 = \underset{\substack{\text{(полное выжигание}\\ \text{серы из Fe}}}{FeO} + SO_2,$$

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2 .$$
(частичное выжигание серы из Cu_2S)

Добавляют в конвертер кварц и «сплескивают» железо в виде силиката:

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3.$$
(шлак)

Следующая стадия — «томление» — также протекает в конвертере, но в отсутствие дутья. При томлении меди происходит взаимодействие Cu_2O и Cu_2S, оставшихся в расплаве:

$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2.$$

В результате медь(I) из Cu_2O и Cu_2S восстанавливается до металла за счет сульфидной серы, превращающейся в сернистый газ.

Интересно, что реакция, протекающая при томлении меди, в такой же системе с железом не идет. Об этом говорят сильно различающиеся величины давления SO_2 в системах с Cu и Fe:

t, °C		530	615	730	1330
pSO_2, атм	Cu	0,053	0,230	1,007	не опр.
	Fe	10^{-13}	не опр.	10^{-14}	$2 \cdot 10^{-4}$

Приведенные данные указывают на существенно большую склонность к переходу в металлическое состояние у меди.

Получаемая на этой стадии «черновая медь» имеет содержание основного компонента 90—95% и подлежит дальнейшей очистке. Черновая медь имеет красную окраску, но чистота ее невелика.

Дальнейшую очистку проводят методом «огневой рафинировки». Для этого черновую медь переводят снова в отражательную подовую печь, где создаются условия для окисления примесей различных металлов с переведением их в легко отделяемый шлак; железные трубы опускают в расплав меди и продувают воздух:

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3. \qquad 2Pb + O_2 = 2PbO,$$
$$2Zn + O_2 = 2ZnO, \qquad 2Fe + O_2 = 2FeO.$$

Процесс окисления при «огневой рафинировке» частично захватывает и медь:

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O.$$

Чтобы возвратить медь из окисленного в металлическое состояние, проводят операцию «дразнения». Для этого расплавленную медь перемешивают березовым бревном (или просто засыпают древесным углем). Из-за разности температур и выделения газов медь разбрызгивается — «плюется», поэтому эта стадия так называется. Суть «дразнения» сводится к восстановлению окисленной меди углеродом — древесным (березовым) углем:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO.$$

Получающуюся при этом *«красную» медь* (95—98% меди) выливают в разливочную машину. Болванки красной меди затем используют как анод при *электрорафинировке*. Катодом служат тонкие листы из чистой меди.

На аноде: $Cu^0 - 2e = Cu^{2+}$.

На катоде: $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$.

В качестве переносчика меди с анода на катод используют водный раствор $CuSO_4$. При этом на электродах поддерживают достаточно низкий потенциал, чтобы в растворе концентрировались сульфаты Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(II), не подвергаясь электролизу. В анодном шламе (осадке) оказываются сульфаты Pb(II), Sn(II), а также ценнейшие примеси — металлические Au, Ag, Pt. Значительная часть шлама — сульфиды, селениды и теллуриды меди (Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te); они также представляют практическую ценность и подлежат промышленной переработке.

Образующаяся на катоде *«электролитическая» медь* имеет высокую чистоту (99,99%) и используется для изготовления проводов, электротехнического оборудования, деталей машин, а также различных медьсодержащих сплавов, практическое значение которых очень велико.

в. Получение металлического серебра

Собственные минералы серебра известны, но довольно редки: аргентит (или серебряный блеск) Ag_2S, кераргирит (или роговое серебро) AgCl, прустит $Ag_3[AsS_3]$.

Промышленное значение для получения серебра имеют концентраты, получающиеся как отходы переработки полиметаллических сульфидных руд, например медных или свинцово-цинковых. Содержание серебра в них довольно велико. Часто свинцовый блеск (галенит) PbS содержит до 1% аргентита Ag_2S.

Основным источником промышленного получения серебра служат шламы электрохимического рафинирования меди (см. выше). Другим важным источником Ag является «серебристая пленка» — шлак, получаемый при переработке свинцовых руд (с. 408). Для образования этой пленки, содержащей Ag, к расплавленному Pb добавляют Zn. При этом образуются устойчивые интерметаллиды: Ag_2Zn_3, Ag_2Zn_5 и другие, нерастворимые в свинце и всплывающие в виде пленки на его поверхность. Снятую с поверхности свинцового расплава серебристую пленку затем нагревают, чтобы отогнать цинк (т. кип.=906 °C) и окислить примесный свинец. Окончательную очистку серебра осуществляют электрохимическим методом.

г. Свойства металлического серебра

Металлическое серебро кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке, т. пл.=961 °C. Замечательное свойство серебра — максимальная среди других известных металлов тепло- и электропроводность.

Так, удельная электропроводность металлических Cu, Ag, Au составляет соответственно 64, 67, 47 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ (0 °C), т. е. даже медь и золото в этом отношении уступают серебру. Еще более низкие значения удельной электропроводности (в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) имеют такие «настоящие»

металлы, как Fe (11,5), Ni (14,4), Cr (6,5), Mo (17), W (20), Pt (9,9), Zn (17,5), Hg (4,5). Даже щелочные металлы, K (15,0), Cs (5,2), несмотря на низкие потенциалы ионизации (с. 9) обладают существенно более низкой электропроводностью, чем элементы подгруппы меди и особенно серебро. Только Al (37) и Mg (24) в какой-то мере приближаются в этом отношении к Cu, Ag, Au.

Однако очевидно, что простого соотношения между электропроводностью металла, потенциалами ионизации и строением электронных оболочек изолированных нейтральных атомов химических элементов не существует.

Высокая электро- и теплопроводность серебра в сочетании с химической инертностью делают его незаменимым материалом в электротехнике, микроэлектронике, химическом машиностроении, приборостроении. В химическом эксперименте, например, только тигли, чашки из металлического серебра (иногда из еще более дорогого иридия) могут использоваться для операций щелочного плавления; даже платиновая посуда, в отличие от серебряной, не выдерживает корродирующего действия щелочных расплавов.

Серебро инертнее, чем медь, и по отношению к кислороду, однако на воздухе, обычно содержащем примесь H_2S, серебро чернеет. Это происходит вследствие образования пленки Ag_2S. Полагают, что протекает реакция

$$2Ag + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2\uparrow,$$

вопреки положению Ag в ряду напряжений идущая вправо из-за крайне низкой растворимости сульфида Ag(I) ($-\lg ПР \approx 50$). Возможно, однако, что стадии образования Ag_2S предшествует окисление серебра:

$$2Ag + 1/2O_2 = Ag_2O,\ Ag_2O + H_2S = Ag_2S + H_2O.$$

С другими неокисляющими кислотами (кроме H_2S) серебро не реагирует, а в окисляющих кислотах оно растворяется, переходя в одновалентное состояние:

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O,$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Насколько велика химическая инертность металлического серебра, настолько же для него характерна легкость, с которой происходит превращение различных соединений серебра в металлическое серебро. Рассмотрим в связи с этим принципы серебряной фотографии и реакции серебрения: оба эти процесса связаны с нестабильностью окисленного состояния серебра.

д. Реакция серебряного зеркала

Проделаем следующий опыт. Нальем в химический стакан водный раствор нитрата серебра — самого обычного соединения Ag(I). Переведем его в состояние аммиачного комплекса:

$$AgNO_3 + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]NO_3.$$

Это необходимо, чтобы удержать серебро в щелочном растворе, который создают при серебрении. Затем добавим в качестве восстановителя какое-либо органическое вещество, например формальдегид. Сразу наблюдается потемнение раствора вследствие выделения мелкодисперсного серебра:

$$2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2H_2O + HCOH = 2Ag + HCOONH_4 + 2NH_4NO_3 + NH_4OH^1.$$

Для ускорения кристаллизации серебра поместим колбу с раствором в водяную баню. Очень скоро начинает появляться серебряное зеркало на внутренней поверхности стеклянной колбы. К сожалению, на стенках колбы в виде зеркала оседает всего лишь 1—2% восстановленного серебра, остальное остается в растворе во взвешенном состоянии и подлежит регенерации. Реакция серебряного зеркала используется для приготовления зеркал, для серебрения стеклянных елочных украшений.

е. Принципы серебряной фотографии

Химической основой серебряной фотографии (в отличие от бессеребряной) является светочувствительность галогенидов серебра(I), разлагающихся на свету с образованием металлического серебра. В зависимости от яркости попадающего на фотоматериал, содержащий AgГ, отраженного какими-либо предметами света разложение галогенида происходит в той или иной степени, благодаря чему и возникает изображение предмета.

Обычно для изготовления светочувствительных материалов используют бромид серебра, так как чувствительность к свету AgCl слишком мала, а AgI — слишком велика. Но для определенных целей могут использоваться все упомянутые галогениды. Надо отметить, что светочувствительностью обладают только мелкодисперсные образцы галогенидов серебра. Компактные образцы, например сплавленный AgCl — аналог природного минерала «роговое серебро», может длительное время находиться на свету, не претерпевая никаких видимых изменений, не превращаясь в металлическое серебро.

Мелкодисперсные галогениды серебра на свету разлагаются, особенно в присутствии специальных добавок, катализирующих этот процесс:

$$AgBr \xrightarrow{h\nu} Ag + 1/2Br_2.$$

Однако этот процесс происходит только на поверхности частиц, и доля разложившегося AgBr не превышает обычно 1/10 его части.

Фотографический процесс состоит из следующих стадий.

1. Экспозиция — это стадия освещения помещенного в фотоаппарат светочувствительного материала светом, отраженным от фотографируемых предметов и сфокусированным с помощью той или иной оптической системы на фотопленке или фотопластинке, покрытой фоточувствительной эмульсией. Для изготовления светочувствительного слоя в водный раствор, содержащий $AgNO_3$ и NH_4Br, вливают нагретую желатину. Процедура получения эмульсии такова, что гарантируется получение мелкодисперсных частиц (микроны) — фотоэмульсия.

Свет, освещая фотоэмульсию, вызывает частичное разложение имеющихся в ней частиц AgBr. Молекулярный бром, образующийся по реакции $AgBr \xrightarrow{h\nu} Ag + 1/2Br_2$, взаимодействует с желатиной и, таким образом, в сфере реакции в форме Br_2 не остается.

---

[1] Возможен и такой ход восстановления:

$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3;$$

$$4[Ag(NH_3)_2]OH + HCOH + 4H_2O = 4Ag + 6NH_4OH + (NH_4)_2CO_3.$$

Если извлечь экспонированную пленку или пластинку из кассеты фотоаппарата, то окажется, что светоэмульсия не почернела — видимых изменений в фотоматериале в результате кратковременной экспозиции не произошло, столь малая доля AgBr в фотоэмульсии подверглась распаду под действием света.

2. Проявление — это стадия, которая состоит в обработке экспонированного фотоматериала каким-либо, чаще всего органическим восстановителем, например метолом $[C_6H_4(OH)NH_2CH_3]_2SO_4$ или гидрохиноном $[C_6H_4(OH)_2]$; однако обязательной добавкой к органическим восстановителям обычно является неорганический восстановитель — бисульфит натрия $NaHSO_3$. Цель проявления — усилить переход $AgBr \rightarrow Ag$ под действием восстановителей. Восстановление AgBr происходит с наибольшей скоростью в тех «микрорайонах» фотоэмульсии, которые сильнее подверглись действию света и содержат больше микровкраплений металлического серебра. Поэтому при проявлении фотоэмульсия на пленке или пластинке чернеет неравномерно — на ней появляется рисунок, на котором наиболее освещенным частям фотографируемого предмета отвечают самые темные места и, напротив, наименее освещенным частям предмета — самые светлые части фотоэмульсии. Поскольку светопередача на такой пленке является обратной по сравнению с оригиналом, такой снимок называют негативом.

3. Закрепление (или *фиксирование*) — стадия, состоящая в обработке полученного негатива специальным раствором — «фиксажем» (закрепителем), который удаляет из фотоэмульсии AgBr, не разложившийся на первых двух стадиях. Если этого не сделать, под действием проявителя постепенно вся фотоэмульсия почернеет и рисунок исчезнет. Надо вовремя приостановить процесс превращения AgBr в Ag, что и делает фиксаж. Чаще всего при черно-белой фотографии в качестве закрепителя используют раствор тиосульфата натрия. Тиосульфат-ионы вступают в реакцию комплексообразования с Ag^+ из AgBr, что и приводит к растворению последнего (с. 329):

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-.$$

После обработки фиксажем фотопленка или фотопластинка «не боится» света, так как эмульсионный слой теперь содержит серебро только в виде частиц металла (а не светочувствительного AgBr).

4. Изготовление отпечатков — это последняя стадия. Из негативов получают отпечатки (позитивы), на которых светопередача соответствует оригиналу. Процесс печатания содержит те же стадии, что и получение негатива. Однако освещение фотоматериала (фотобумаги, на которую нанесен слой фотоэмульсии, содержащей AgBr) теперь проводится через негатив. Благодаря этому светопередача обращается — темным местам негатива на фотобумаге соответствуют слабоосвещенные, т. е. светлые места, напротив, светлым местам на негативе отвечает сильное освещение, т. е. почернение позитива. Таким образом, при печатании достигается распределение света и тени, отвечающее оригиналу.

После экспозиции отпечаток подвергают проявлению, а затем фиксированию. В результате получают черно-белое изображение фотографируемого предмета, способное храниться неограниченно долго.

Пока не стала доступной собственно цветная фотография, для изменения цвета черно-белых фотографий пользовались «вирированием». Например, обработка черно-белого серебросодержащего фотоснимка раствором хлорного золота ($AuCl_3$) придавала изображению приятный красно-фиолетовый оттенок: $3Ag^0 + Au^{3+} = Au^0 + 3Ag^+$.

Цветная фотография так же, как и черно-белая, использует серебросодержащие светочувствительные материалы. В фотоматериалах для цветной светопередачи содержатся три слоя, каждый из которых состоит из галогенида серебра и добавок-сенсибилизаторов, обусловливающих чувствительность каждого слоя к длинам волн той или иной части спектра. Непосредственно с материалом пленки или пластинки соприкасается слой эмульсии, чувствительный к красным лучам, затем следует слой, поглощающий средние (зеленые) лучи видимого света, и, наконец, на поверхности эмульсии находится галогеносеребряный слой, поглощающий синюю часть спектра. Этот слой не сенсибилизирован и выполняет роль желтого фильтра, не пропускающего синие лучи в слой эмульсии, чувствительный к зеленым и красным лучам. Функцию сенсибилизаторов и фильтра выполняют красители, образующиеся в ходе цветного проявления [1].

ж. Свойства металлического золота

Металлическое золото (т. пл.=1063 °С) окрашено в желтый цвет, что необычно для металлов и само по себе говорит об особом строении электронной системы золота. Уникальная тягучесть и ковкость в сочетании с его химической инертностью и красивым внешним видом делают металлическое золото главным объектом ювелирного промысла и идеальным материалом для изготовления монет, а также ответственных деталей (или покрытий ответственных деталей) в сложных современных машинах и приборах. Уникальная ковкость и химическая инертность металлического золота — тоже следствие особой электронной структуры. По-видимому, легкость «перескока» электронов с одной орбитали на другую, подвижность электронной системы в силу близости электронных состояний $5d^{10}6s^1$ и $5d^96s^2$, является причиной хорошей «электронной смазки», обусловливающей ковкость металла. Стремление же золота остаться в металлическом состоянии, проявляющееся в его «самородности», низкой реакционной способности металлического золота и нестабильности большинства его химических соединений, также можно рассматривать как следствие стремления золота сохранить оба электронных состояния — и $5d^{10}6s^1$ и $5d^96s^2$.

По-видимому, происходит некая гибридизация этих состояний, их усреднение. В результате остов атомов металлического золота удерживает $6s^2$-инертную электронную пару, существующую в металлическом золоте, как некоторое промежуточное состояние, а сохранение инертной $6s^2$-электронной пары является первопричиной устойчивости низкой степени окисления элемента.

Вполне возможно, что электронная конфигурация $5d^{10}6s^1$, которая, как это обычно делают, была установлена в спектроскопическом эксперименте для разреженного «золотого газа», наиболее характерна как раз для изолированных атомов золота. Конденсированное же состояние металла неизбежно приобретает иную электронную (коллективную) конфигурацию, и вполне понятно, почему это $5d^96s^2$-конфигурация. Тогда наличием инертной $6s^2$-электронной пары можно объяснить и химическую инертность металлического золота, и существенно более высокий ионизационный потенциал золота (9,3 эВ вместо 7,7 и 7,5 эВ у Cu^0 и Ag^0 соответственно), чем у его легких аналогов по подгруппе.

---

[1] Краткая химическая энциклопедия. 1967. Т. 5. С. 768.

Несмотря на инертность металлического золота по отношению к кислороду и сере, оно реагирует с галогенами, правда, предпочтительно в растворах, где реализуется сдвиг равновесия в сторону окисленного состояния золота, стабилизированного комплексообразованием (см. ниже цианидную переработку самородного золота). В реакции взаимодействия золота с царской водкой определяющую роль играет именно комплексообразование:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightleftarrows H[AuCl_4] + NO + 2H_2O.$$

Действительно, в отсутствие HCl азотная кислота не растворяет золото. Роль HNO_3 в царской водке, таким образом, состоит в окислении золота, а HCl предоставляет лиганды — ионы Cl^-, которые связывают окисленное золото в комплексное соединение и смещают равновесие вправо.

Однако золото все же может растворяться в HCl, если в системе в качестве окислителя присутствует хлор:

$$Au + 3/2Cl_2 + HCl = H[AuCl_4].$$

Хлор здесь играет роль и окислителя, и (вместе с HCl) поставщика лигандов. Собственно с Cl_2 золото (в отличие от Cu) реагирует только при нагревании. С типичным неметаллом — водородом Au, как и его аналоги по подгруппе, не взаимодействуют. Однако с металлами, прежде всего с Ag и Cu, золото легко сплавляется.

3. Получение металлического золота

Золото в природе находится не только в самородном состоянии, но также в виде селенидов и теллуридов, например известны минералы калаверит $AuTe_2$ и сильванит $AgAuTe_4$.

Однако основное количество природного золота все же находится в самородном состоянии, главный способ его получения — механическая отмывка водой от более легкой пустой породы. На этом принципе основана работа и одиночек-старателей, и промышленных предприятий, эксплуатирующих золотомоющие драги. Чаще всего примесной породой является кварцевый песок, удельная масса которого существенно меньше, чем у металлического золота, поэтому примесь кварца смывается водой, а тяжелое золото остается в остатке.

Иногда для извлечения из золотоносного песка мелко раздробленного золота проводят операцию амальгамирования. Для этого промываемую породу с током воды пропускают над амальгамированными медными пластинами. Золото растворяется в ртути, которую затем удаляют отгонкой, выделяя таким образом чистое золото.

Широко используется также цианидный метод получения золота. Для этого золотоносную породу обрабатывают раствором цианида натрия в присутствии кислорода воздуха:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH.$$

Хотя в обычных условиях золото с кислородом не реагирует, в данной реакции происходит окисление $Au^0 \rightarrow Au^I$ кислородом, поскольку оно стимулировано образованием прочного цианидного комплекса Au(I). Выделяют металлическое золото из цианидного раствора действием цинка:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn^0 = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au^0.$$

Для оценки чистоты драгоценных металлов, в первую очередь золота, используются особые единицы — это так называемая «проба». Цифровое значение пробы указывает, сколько граммов драгоценного металла (золота, серебра) находится в 1000 граммах того или иного сплава. Таким образом проба 1000 отвечает химически чистому металлу.

Золото с пробой 958 — это так называемый «высокопробный» сплав золота для уникальных ювелирных изделий. Обычные (бытовые) ювелирные изделия изготовляют из золота и серебра 875-й пробы. Международный стандарт для изготовления золотых и серебряных монет — 900-я проба.

3. ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ

При обсуждении строения и свойств гетероатомных соединений элементов подгруппы меди, как и в других случаях, мы будем прежде всего рассматривать соединения, отвечающие наиболее стабильному для данного элемента валентному состоянию. Для меди это валентное состояние, формально характеризуемое степенью окисления +2, для серебра — степенью окисления +1, для золота — степенью окисления +3. «Отталкиваясь» от основного валентного состояния, мы будем переходить к другим, менее устойчивым, но зачастую не менее важным для характеристики элемента состояниям.

а. Гетероатомные (сложные) соединения меди

Двухвалентная медь — ряд окиси. Двухвалентное состояние, иными словами, состояние, характеризуемое степенью окисления +2, является для меди наиболее стабильной валентной формой (диаграмма Латимера, (с. 293)). Именно в двухвалентном состоянии находится медь во вторичных природных минералах (см. табл. I.9.1), а это, как известно, надежный критерий термодинамической стабильности того или иного распределения электронов в атомах химических элементов в земных условиях.

Однако, несмотря на стабильность, двухвалентное состояние меди является очень подвижным; при достаточно мягких воздействиях электронная система меди легко видоизменяется, причем Cu(II) может переходить и в Cu(I) (или Cu(0)), и в Cu(III), и даже в Cu(IV). Несомненно, что обилие валентных форм и простота их реализации связаны с легкой деформируемостью электронной валентной оболочки меди, с многовариантностью (аналогично Ag и Au, с. 293) распределения валентных электронов по подуровням энергии. В этом отношении чрезвычайно интересен тот факт, что именно медь(II) является определяющим компонентом смешанооксидных перовскитоподобных керамик со свойствами высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [3]. Свойства ВТСП в таких сложных соединениях, например в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, связывают, в частности, с присутствием в нем некоторого количества Cu(III), что делает возможным электронный переход Cu(III)→Cu(II), обусловливающий сверхпроводящие свойства этого материала.

Большую подвижность электронной оболочки меди, в том числе в двухвалентном состоянии, доказывает окрашенность большинства самих соединений, а также окраска пламени, если в него внести какое-либо соединение меди.

Проделаем простой опыт — внесем в пламя газовой горелки асбест, пропитанный раствором какой-либо соли меди, или накалим в пламени кусочек медной фольги. В обоих случаях пламя ярко окрашивается в зелено-голубой цвет благодаря легкому возбуждению электронов меди.

Следствием большой подвижности электронной оболочки меди, в том числе в состоянии Cu(II), является неустойчивость многих ее соединений. Так, например, практически не могут существовать йодид CuI_2, цианид $Cu(CN)_2$ и роданид $Cu(SCN)_2$. Они подвергаются диспропорционированию благодаря эффекту дополнительной поляризации [1, с. 295]. Например: $[CuI_2] \rightarrow CuI + 1/2I_2$. Разложение красно-коричневого цианида $Cu(CN)_2$ происходит при незначительном нагревании: $2Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN + (CN)_2\uparrow$.

Только в контакте с атомами сильно электроотрицательных элементов катион Cu^{2+} достаточно стабилен. Поэтому химия двухвалентной меди в основном сводится к химии соединений, в которых Cu(II) соседствует с атомами фтора, кислорода и азота. Важно отметить [5, т. 3, с. 249], что возникающие при этом связи носят «существенно ионный характер» (это, впрочем, не исключает вклада ковалентного взаимодействия, тоже существенного) [3, с. 16].

Многообразие электронных состояний меди согласуется и с многообразием структурных построений, в которых участвует медь, в том числе медь(II) может образовывать различные координационные полиэдры — быть геометрическим центром квадрата, тетраэдра, октаэдра, тетрагональной пирамиды, тригональной бипирамиды.

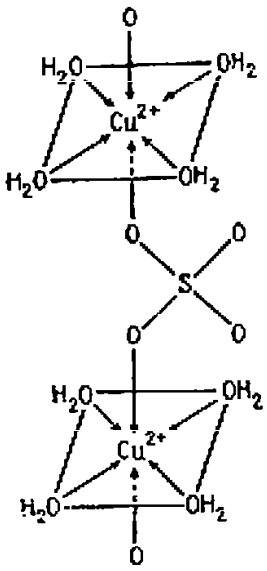
Рассмотрение химии меди(II) целесообразно начать с самых обычных ее соединений, к числу которых относятся соли, растворимые в воде, — это нитрат, хлорид, ацетат и, конечно, сульфат, легко кристаллизующийся из водных растворов в виде пентагидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (*«медный купорос»*). Это название возвращает нас к далеким временам, когда серную кислоту изготовляли путем термолиза сульфата меди (или сульфата железа) с улавливанием летучего продукта термолиза — серного ангидрида — для получения «купоросного масла».

Медь(II) в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ имеет координационное число 6; координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Экваториальную плоскость занимают атомы кислорода четырех молекул H_2O. На оси, перпендикулярной этой плоскости, располагаются бидентатные мостиковые сульфогруппы [6, т. 3, с. 323].

Структуру медного купороса можно представить в виде цепочек, состоящих из чередующихся квадратов $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ и анионов SO_4^{2-} (см. с. 307).

Пятая молекула H_2O не входит в координационную сферу Cu(II), но играет важную структурную роль, связывая за счет водородных связей ион SO_4^{2-} и одну из внутрисферных молекул воды. Таким образом происходит объединение цепочек $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ в единое целое. Схематически роль пятой молекулы гидратной воды показана на рис. I.9.1 [5, т. 2, с. 413]. Пятая молекула H_2O (в центре схемы) образует две водородные связи с кислородом ионов SO_4^{2-} из соседних цепочек. Кроме того, она соединена водородной связью с одной из экваториальных молекул H_2O. Следовательно, пятая молекула H_2O объединяет соседние цепочки $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ в единое целое.

Отметим, что при нагревании $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в первую очередь отщепляются четыре молекулы внутрисферной воды и только при более высокой температуре — пятая молекула H_2O, связанная с сульфат-анионами, т. е. не всегда (и совершенно не обязательно) внутрисфер-



ная вода удерживается неорганическими соединениями более прочно, чем внешнесферная [7, с. 102 и далее]. То, что в гидратированном сульфате меди(II) связь гидратной воды с SO_4^{2-} прочнее, чем с Cu^{2+}, неудивительно, если учесть сродство серной кислоты и сульфат-ионов к воде.

В соответствии с эффектом Яна-Теллера (с. 566) расстояние Cu—O в экваториальной плоскости $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ более короткое, чем по оси, перпендикулярной к этой плоскости. Это связано и с тем, что ионы SO_4^{2-} выполняют мостиковую функцию, соединяя два атома меди(II) в аксиальном направлении. Мостиковая роль SO_4^{2-} также ослабляет аксиальную связь Cu—O.

Поэтому, видимо, связь Cu^{2+}—SO_4^{2-} не является слишком прочной, и в водных растворах сульфат меди(II), как и подобает солям, можно

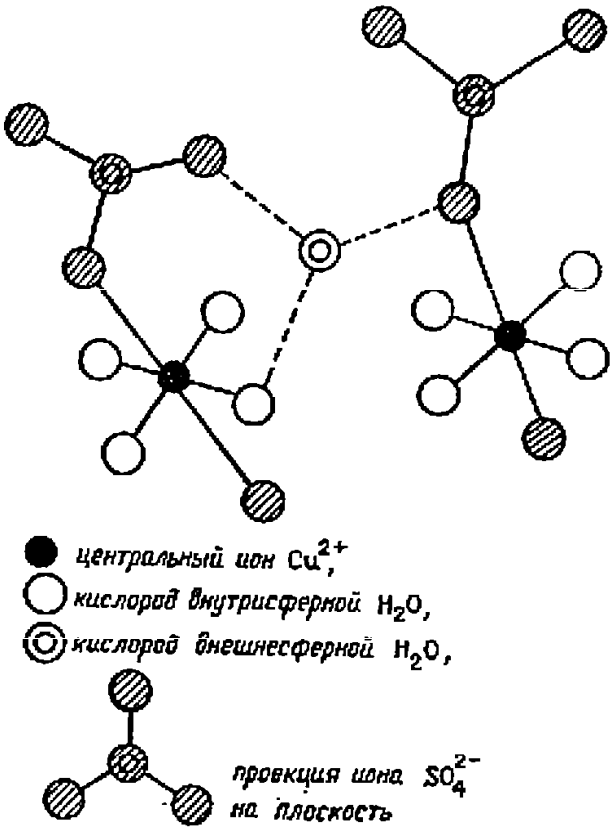


Рис. 1.9.1. Внешнесферная молекула воды в структуре $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

представить свободными друг от друга ионами $Cu^{2+} \cdot aq$ и $SO_4^{2-} \cdot aq$. Вместе с тем изучение водных растворов $CuSO_4$ показало [4], что в них присутствуют сульфатные комплексы, диссоциация которых ($[CuSO_4] \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) регулируется константой равновесия, имеющей значительную величину ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ для 25 °C). Таким образом, сульфат меди(II) можно квалифицировать как комплексное соединение «средней» устойчивости.

Интересно, что дегидратация окрашенного в синий цвет $CuSO_4 \times$

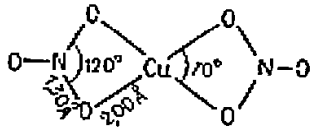
$\times 5H_2O$ приводит к получению практически бесцветного безводного $CuSO_4$. Разницу в окраске гидратированного и безводного $CuSO_4$ можно объяснить большей жесткостью системы Cu^{2+}—SO_4^{2-}, нежели Cu^{2+}—OH_2. Действительно, жесткий, мало поляризующийся анион SO_4^{2-}, формируя внутреннюю координационную сферу иона Cu^{2+} в безводном $CuSO_4$, испытывает лишь незначительную деформацию под действием Cu^{2+}, в отличие от более «мягкой» воды. Еще легче деформируются под действием Cu^{2+} ион гидроксила (в $Cu(OH)_2 \cdot aq$) и молекула NH_3 (в комплексе $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \cdot aq$). На самом деле, оба эти соединения окрашены в синий цвет, интенсивность которого существенно больше, чем у $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в таких же условиях.

Влияние на интенсивность окраски поляризуемости лигандов, входящих в координационную сферу Cu^{2+}, можно объяснить переносом заряда (с лиганда на центральный ион), сопровождающимся возникновением ковалентной связи медь(II)—лиганд (с. 583) и снятием по этой причине запрета на *d-d*-электронные переходы.

«Отзывчивость» окраски соединений меди(II) на поляризуемость контактирующих с Cu^{2+} атомов хорошо иллюстрируется на примере галогенидов $CuГ_2$. Фторид CuF_2 бесцветен, хлорид $CuCl_2$ окрашен в желтый цвет, а бромид $CuBr_2$ практически черный. Таким образом, чем «мягче» галоген, тем более глубокой является окраска. Это следствие *рπ-dπ*-взаимодействия, которое может также квалифицироваться как перенос электронов с атомов галогенов на атом меди. В отличие от CuF_2 (структура рутила) атомы галогенов выполняют в $CuCl_2$ и $CuBr_2$ мостиковую функцию. Напомним, что CuI_2 не существует. Очевидно, перенос электронов с галогена на Cu(II) здесь уже так «силен», что последствия его оказываются для CuI_2 катастрофическими.

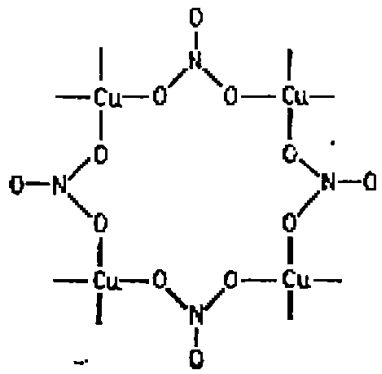
$CuCl_2$ и $CuBr_2$ хорошо растворяются в H_2O и образуют кристаллогидраты, окрашенные в коричневый и черно-коричневый цвета. Разведение концентрированных растворов этих солей (также коричневых) приводит к восстановлению голубой окраски, характерной для октаэдрического аквакатиона $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$.

Хорошо известной растворимой солью меди(II) является ее нитрат. Строение нитрата меди(II) существенно зависит от того, гидратирована ли эта соль. *Безводный* $Cu(NO_3)_2$ не может быть получен из гидрата $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ обезвоживанием последнего, так как при этом протекает гидролиз и образуется гидроксонитрат $Cu(OH)_{1,5}(NO_3)_{0,5}$. Синтез безводного $Cu(NO_3)_2$ осуществляют действием жидкого N_2O_4 или смеси N_2O_4 и этилацетата на металлическую медь или какое-либо ее соединение [5, т. 2, с. 584]. При реакции $Cu + N_2O_4$ (в сухом этилацетате) осаждается кристаллический сольват $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$. Он разлагается при нагревании с образованием безводного нитрата меди(II), который может быть очищен сублимацией. Строение молекулы $Cu(NO_3)_2$ в парáх можно изобразить следующим образом:



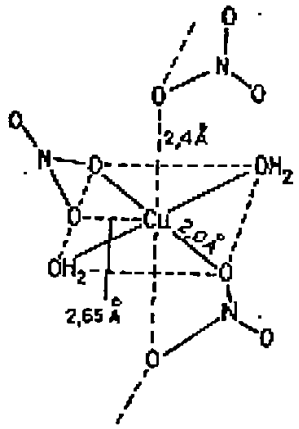
Как видно из схемы, ионы NO_3^- в $Cu(NO_3)_2$ проявляют бидентатность, однако взаимное расположение групп NO_3 в молекуле $Cu(NO_3)_2$ пока определить не удалось.

Конденсация паров $Cu(NO_3)_2$ изменяет структуру безводного нитрата меди. Как показано на схеме, характерная для паров молекулярная структура в твердом $Cu(NO_3)_2$ не сохраняется:



Каждая NO_3-группа здесь связывает два атома меди [5, т. 3, с. 261], т. е. является бидентатной мостиковой, тогда как в парообразных молекулах NO_3-группы были бидентатно циклическими.

Гидратированный нитрат меди(II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ имеет октаэдрическое строение. Квадратную экваториальную плоскость составляют атомы кислорода двух молекул H_2O и двух ионов NO_3^-:



Ионы NO_3^- выполняют роль «псевдохелатных» лигандов [5, т. 3, с. 261]. Помимо этого атом кислорода одного из NO_3^--ионов образует две связи: одна с «собственным» атомом меди, другая — с соседним. Таким образом, ион NO_3^-, как это показано на схеме, проявляет тридентатность, причем позиции в вершине октаэдра занимают как раз те атомы кислорода NO_3^--ионов, которые осуществляют связь Cu—O—Cu и «сшивают» плоские квадраты в каркас. «Полмолекулы» H_2O в $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ не входят в координационную сферу Cu(II). Эта вода является внешнесферной, она связывает цепочки $[Cu(OH_2)_2(NO_3)_2]$ в единое целое, образуя водородные связи между ионами NO_3^- и внутрисферной гидратной водой:

$$[Cu(OH_2)_2(NO_3)_2](H—O—H)[Cu(OH_2)_2(NO_3)_2].$$

Среди других водорастворимых солей меди(II) большой интерес представляют так называемые *карбоксилаты* — соли карбоновых кислот. Так, одноосновные кислоты жирного ряда образуют с медью(II) формиат, ацетат, пропионат, бутират и т. д., состав которых можно отобразить формулой CuL_2, где L^- — кислотный остаток одноосновной карбоновой кислоты.

Схема строения моногидрата ацетата меди(II) $[Cu(CH_3COO)_2 \times \times H_2O]_2$ не отличается от таковой для ацетата хрома(II) (см. рис. I.6.1). Каждый атом Cu(II) находится в центре квадрата, образованного четырьмя атомами кислорода четырех мостиковых карбоксильных групп

ацетат-ионов, входящих в состав этого димера, так называемый «фонарик». Пятое место в координационной сфере каждого атома Cu(II) занято молекулой H_2O, а шестое место занимает кластерная связь Cu—Cu. Так возникает искаженный координационный октаэдр вокруг Cu(II).

Заключение о кластерном взаимодействии в ацетате меди(II) делается на том основании [6, т. 3, с. 324], что расстояние Cu—Cu в димере $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$ аномально короткое — всего 2,64 Å. Однако оно больше, чем расстояние Cu—Cu в металле (2,56 Å). Действительно, связь Cu—Cu в ацетате меди(II) является одинарной и слабой: энергия связи металл—металл даже меньше, чем в таком же соединении Cr(II), где она тоже составляет небольшую величину 45 кДж/моль [2, с. 508]. С этим хорошо согласуется тот факт, что в растворах димерные карбоксилаты практически полностью диссоциируют (исключение составляет монохлорацетат меди(II), сохраняющий димерную структуру и в водном растворе [6, т. 3, с. 323]). Однако, поскольку магнитный момент кристаллического ацетата меди(II) существенно меньше (1,44 μ_B), чем чисто спиновое значение для мономерных соединений двухвалентной меди (1,9—2,1 μ_B), все же ацетат меди(II) и другие димерные карбоксилаты Cu(II) следует относить к кластерным соединениям. Диамагнитные свойства димерных карбоксилатов меди(II) могут быть объяснены только спариванием электронов двух атомов Cu(II), имеющих электронную конфигурацию d^9.

Связь Cu—Cu возникает потому, что два атома Cu(II) как бы «стягиваются» друг к другу мостиковыми карбоксильными группами. Происходит боковое перекрывание орбиталей $3d_{xy}$. В результате возникает так называемая δ-связь Cu—Cu.

В отличие от димерных ацетатов и других карбоксилатов меди(II) — производных карбоновых кислот с более длинным углеводородным радикалом, чем метильный, гидратированный и безводный формиат меди(II) имеет полимерное (а не олигомерное) строение и представляет собой бесконечные образования, в которых бидентатные карбоксильные группы связывают каждый атом Cu(II) не с одним соседним атомом Cu(II), как в димерном ацетате, а с несколькими. В такой структуре не происходит «придавливания» друг к другу атомов меди(II), они располагаются свободно, не образуют кластерной δ-связи и проявляют магнитные свойства, в полной мере соответствующие $3d^9$-электронной конфигурации спин-свободных атомов меди(II).

Среди нерастворимых (или малорастворимых) солей меди(II) наиболее известен основной карбонат, образующийся при взаимодействии акваиона $Cu^{2+} \cdot aq$ с содой в водных растворах:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = \underset{\text{малахит}}{Cu_2(OH)_2CO_3} + 2Na_2SO_4 + CO_2.$$

Получить в водном растворе средний карбонат $CuCO_3$ не удается из-за интенсивно протекающего гидролиза (аналогия с карбонатами Al(III), Be(II), с. 65, 42). Но все же негидролизованный $CuCO_3$ может быть синтезирован. Для этого действуют на CuO, малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$ или азурит $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ углекислым газом под давлением (20 кбар) при 500 °С [5, т. 3, с. 248]. Например:

$$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + CO_2 = 3CuCO_3 + H_2O.$$

Структура $CuCO_3$ является трехмерной (каркасной). Она состоит из квадратно-пирамидальных фрагментов $[CuO_5]$, в которых атомы Cu(II) окружены атомами кислорода из пяти различных групп CO_3.

Не только основные карбонаты, но и продукты гидролиза других

солей меди(II) малорастворимы. Они выпадают в виде осадков бирюзового или синего цвета, когда к водному раствору соли меди(II) (сульфату, нитрату, хлориду, ацетату и др.) постепенно добавляют щелочь или раствор $NH_3 \cdot aq$. Иногда считают, что добавление щелочи к растворам солей многозарядных катионов всегда приводит к образованию гидроокисей (гидроксидов). В действительности это не так; нужно создавать особые условия, чтобы получить, например, взаимодействием $CuSO_4$ и NaOH гидроксид меди(II):

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

С этим процессом конкурирует реакция образования основной соли:

$$CuSO_4 + 1{,}5NaOH = Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25} + 0{,}75Na_2SO_4.$$

Чтобы процесс образования $Cu(OH)_2$ преобладал, нужно обеспечить в реакционной среде избыток ионов OH^- по отношению к конкурирующим за связь с катионом Cu^{2+} анионам SO_4^{2-}. Наиболее просто такие условия реализуются, когда раствор $CuSO_4$ постепенно приливают к раствору щелочи, а не наоборот. Обратный порядок сливания реагентов приводит к преобладанию в реакционной среде анионов SO_4^{2-}, и они входят в состав образующегося осадка основной соли.

Состав *основных солей* существенно зависит от концентрации реагентов. На рис. I.9.2 показаны графики зависимости отношения числа молей OH^-, вошедших в состав нескольких основных солей меди(II), к числу молей Cu^{2+} (так называемое гидроксильное число) от концентрации раствора соли меди(II), к которому постепенно добавляли щелочь. Из рисунка видно, что существует концентрационная область, характеризующаяся постоянным составом основных солей (гидроксильное число 1,5) [8]. Протяженность концентрационных областей зависит от состава исходной соли. Интересно, что гидроксильное число OH^-/Cu^{2+}, равное 2, на графике не отмечено особой точкой: в области малых концентраций Cu (II) вместо основных солей образуются гидроксокомплексы постепенно изменяющегося состава.

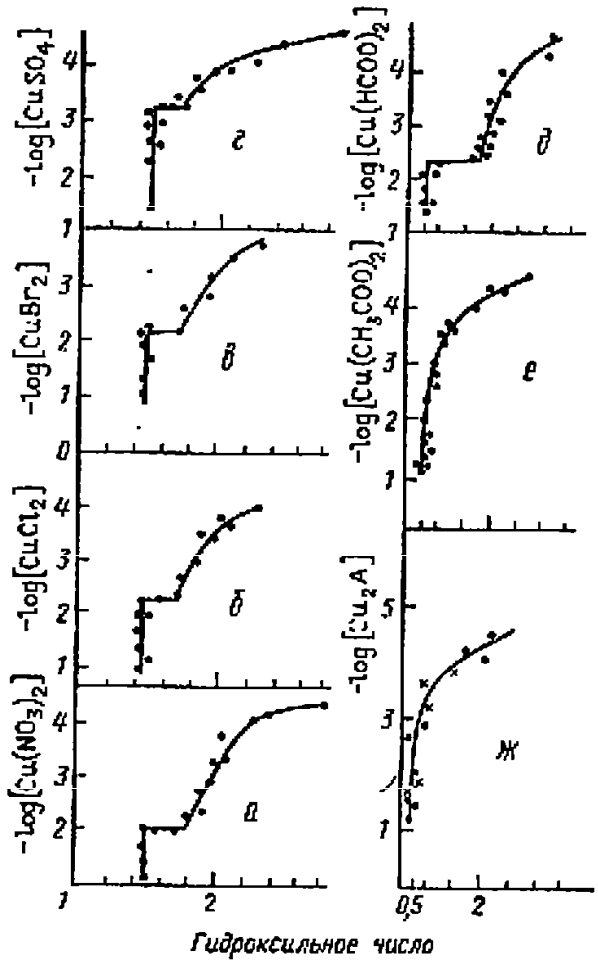


Рис. I.9.2. Зависимость гидроксильного числа (OH^-/Cu^{2+}) от концентрации соли меди (II): *а* — $Cu(NO_3)_2$; *б* — $CuCl_2$; *в* — $CuBr_2$; *г* — $CuSO_4$; *д* — $Cu(HCOO)_2$; *е* — $Cu(CH_3COO)_2$; *ж* — $Cu_2(EDTA)$

Внешний вид основных солей меди(II) зависит от природы аниона исходной соли. Это бирюзового цвета осадки, принципиально отличающиеся по консистенции и цвету от желеобразного темно-синего

осадка $Cu(OH)_2$, если анион исходной соли мал по размеру (сульфат, бромид и т. д.). Если же анион исходной соли меди(II) имеет большие размеры и относительно маленький заряд (ацетаты, этилендиаминтетраацетаты, см. рис. I.9.2), выпадает синий осадок гидроокисного типа, хотя гидроксильное число здесь тоже равно 1,5. Видимо, большие малозарядные анионы исходной соли меди(II), входя в состав основной соли, способствуют созданию более рыхлой и сильнее гидратируемой структуры по сравнению с маленькими анионами типа сульфата и формиата. Зависимость строения основных солей от природы аниона исходной соли подчеркивает важность структурной роли анионов, входящих в состав гидроксосульфатов, нитратов, хлоридов, карбонатов и других основных солей меди. Анион исходной соли в гидроксосоединении типа $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$ — не примесь, не загрязнение гидроокиси анионами, адсорбировавшимися на поверхности ее частиц, а равноправная структурная составляющая, от которой зависят строение, свойства, реакционная способность соединения. Иногда можно встретить работы, авторы которых пытаются «отмыть» осадок той или иной основной соли от содержащегося в ней аниона. Это относится не только к солям меди(II), но и к солям любых элементов-металлов.

Такая постановка задачи неправомерна. Удалить анион исходной соли из основного сульфата, карбоната и т. д. можно, только разрушив эту основную соль. «Отмыть» же, пропуская через осадок основной соли ток воды в течение нескольких часов, можно лишь ничтожно малые примеси различных катионов и анионов, действительно адсорбированных развитой поверхностью гидроксосоединения.

Индивидуальность основных солей как химических соединений подтверждается еще и тем, что многие из них существуют в природе в форме «вторичных» минералов, образовавшихся под действием воды и воздуха из минералов «первичных», возникших при застывании лавы или магмы. Примером медьсодержащих минералов, имеющих состав основных солей, кроме известных малахита[1] и азурита, могут быть брошантит $Cu_4(OH)_6SO_4$, т. е. основной сульфат состава $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$ и атакамит $Cu_2(OH)_3Cl$, т. е. основной хлорид $Cu(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$. Основные соли с такой величиной гидроксильного числа, как мы уже упоминали [8], образуются при постепенном подщелачивании водных растворов соответствующих солей.

Получение индивидуальных гидроокисей металлов является трудной экспериментальной задачей. Особенно сложной она является в случае меди(II), поскольку $Cu(OH)_2$ — соединение неустойчивое, быстро теряющее воду и превращающееся в окись меди CuO (вещество черного цвета):

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Но все же методы получения кристаллического индивидуального гидроксида меди(II) разработаны. Один из них [5, т. 2, с. 248] состоит в медленном испарении комплексного аммиаката в вакууме над H_2SO_4:

$$[Cu(NH_3)_6](OH)_2 \rightarrow 4NH_3\uparrow + Cu(OH)_2.$$

Установлено, что координация Cu(II) в гидроксиде $Cu(OH)_2$ является октаэдрической (искаженной). Четыре иона OH^- находятся в плоскости квадрата на расстоянии 1,94 Å, а два расположены на оси z на расстоянии 2,63 Å от иона Cu^{2+}. Так что и здесь эффект Яна-Тел-

[1] Состоит из бесконечного трехмерного массива ионов Cu^{2+}, CO_3^{2-}, OH^- [5, т. 2, с. 374].

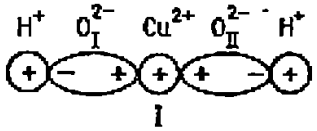
лера действует в полной мере. Очевидно, что октаэдрическое окружение иона Cu^{2+} в $Cu(OH)_2$ может быть достигнуто только при условии, что ионы OH^- будут выполнять мостиковую функцию: «собственных» ионов гидроксила у каждого атома Cu(II) для этого не хватает — их только два.

Неустойчивость $Cu(OH)_2$ в обычных условиях проявляется в том, что первоначально образовавшийся синий осадок гидроокиси при стоянии под маточным раствором (и особенно быстро на фильтре) чернеет из-за превращения в окись меди(II) вследствие дегидратации: $Cu(OH)_2=CuO+H_2O$.

Еще быстрее этот процесс идет при повышенной температуре, например если нагреть $Cu(OH)_2$ под маточным раствором, то осадок чернеет практически мгновенно.

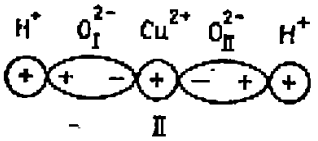
Термическая неустойчивость $Cu(OH)_2$ может быть объяснена с позиции теории поляризации. Представим схематически один из фрагментов структуры гидроокиси меди(II), который содержит два способных поляризоваться аниона O^{2-} и три сильно поляризующих катиона: Cu^{2+} и $2H^+$.

Первоначальное идеализированное состояние (I) на схеме отвечает отсутствию поляризационного взаимодействия Cu^{2+} с анионами гидроксила, в которых электронная плотность O^{2-} смещена к сильному поляризатору — протону, а положительный полюс обращен к катиону меди(II):



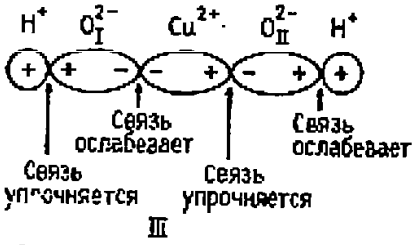
I

Состояние (II) на схеме отвечает эффекту контраполяризации, вызванному катионом Cu^{2+} на атомах кислорода иона гидроксила. Происходит смещение электронной плотности из области связи O—H в сторону Cu^{2+}. Теперь к меди(II) обращен отрицательный полюс атомов кислорода гидроксила:



II

Такое перераспределение электронной плотности ослабляет ковалентную связь O—H, но усиливает связь O—Cu—O. Однако на этом дело не кончается. Так как ион Cu^{2+} способен не только поляризовать, но и поляризоваться, благодаря своей подвижной электронной оболочке, возникает дополнительный эффект поляризации — превращается в диполь сам ион Cu^{2+}. Состояние (III), как видно из схемы, характеризуется тем, что связь Cu^{2+} с одним из атомов кислорода гидроксила упрочняется, а другая — ослабевает:



III

Поскольку теперь прочность связи Cu^{2+} с O_I^{2-} и O_{II}^{2-} неодинакова, различна и прочность связи двух ионов кислорода с протонами в ионах гидроксила: связь $O_I^{2-}—H^+$ должна стать более прочной, так как электронная плотность на O_I^{2-} должна сместиться в сторону H^+ из-за отталкивания от отрицательного полюса на Cu^{2+}, а связь $O_{II}^{2-}—H^+$ должна разрыхлиться, поскольку электронная плотность на атоме O_{II}^{2-} оттянута в сторону положительного полюса на Cu^{2+}.

Такое распределение электронной плотности, как изображено на схеме для состояния (III), приводит к распаду $Cu(OH)_2$ по связи $Cu^{2+}—O_I^{2-}$ с сохранением связи $Cu^{2+}—O_{II}^{2-}$ и высвобождению протона из-за разрыхления связи $O_{II}^{2-}—H^+$ при сохранении связи $O_I^{2-}—H^+$. В результате образуются CuO и H_2O, дегидратация $Cu(OH)_2$ завершается.

Разумеется, приведенная здесь схема распада $Cu(OH)_2$ является сильно упрощенной, хотя бы уже потому, что гидроокись меди(II), как было показано выше, не имеет молекулярной структуры и, следовательно, все взаимодействия в $[Cu(OH)_2]_x$ носят более сложный коллективный характер. Однако основные моменты происходящих при дегидратации $Cu(OH)_2$ изменений предложенная здесь качественная схема, на наш взгляд, передает правильно и ею можно пользоваться для объяснения специфических свойств $Cu(OH)_2$. В частности, нет сомнений в том, что первопричиной неустойчивости гидроокиси меди(II) являются легкая деформируемость электронной оболочки иона Cu^{2+} и достаточная поляризационная «податливость» гидроксильных ионов.

Возникает вопрос: проявляет ли $Cu(OH)_2$ амфотерные свойства? Для ответа на него вспомним, как ведут себя соли Cu(II) в водных растворах, в какой мере они гидролизуются. Поскольку pH растворов обычных солей меди(II), таких, как сульфат, нитрат и т. д., составляет 4—6 (в зависимости от концентрации раствора), очевидно, что гидролизуются соли меди(II) намного слабее, чем такие же соли Al (III), Cr (III), растворы которых имеют $pH \approx 1 — 3$.

Гидролизуемость солей Cu^{2+}(II) характеризует их взаимодействие с Na_2CO_3 (см. выше), при котором образуется не гидроокись (как у Al (III), Cr (III), а основной карбонат.

Как мы не раз отмечали, гидролизуемость и амфотерность — это свойства, хорошо коррелирующие друг с другом. Действительно, Cu(II) и слабее гидролизуется, и в значительно меньшей степени проявляет амфотерность, чем Al(III) и Cr(III). Проделаем простой опыт: получим $Cu(OH)_2$, вливая раствор какой-либо соли Cu(II) в раствор NaOH. Образовавшийся синий студенистый осадок (пока он не успел почернеть из-за дегидратации) разделим на две части и подействуем на одну из них минеральной кислотой, на другую — щелочью (1 н. NaOH).

Как и следовало ожидать, осадок $Cu(OH)_2$ мгновенно растворяется в HCl (HNO_3, H_2SO_4 и т. д.) и не претерпевает видимых изменений под действием раствора щелочи «средней» концентрации. Только в концентрированном (например, 40%-ном) растворе NaOH гидроокись меди(II) растворяется, образуя ярко-синий раствор. Полагают, что при этом образуется тетрагидроксокомплекс:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4].$$

Очевидно, координируя четыре «собственных» гидроксильных иона, соединение меди(II) приобретает островную структуру (с. 62) и пе-

реходит в раствор. Соединения типа $Na_2[Cu(OH)_4]$ называют купритами (натрия, калия и т. д.), или, что то же, купратами(II) натрия.

Закончим рассмотрение соединений меди(II) обсуждением строения и свойств *окиси меди* CuO. Окись меди удобнее всего получать прокаливанием основного карбоната:

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \xrightarrow{t,°C} 2CuO + CO_2 + H_2O.$$

Температура прокаливания не должна быть слишком высокой (достаточно 500—600 °С), так как выше 1100 °С CuO теряет кислород, превращаясь в Cu_2O. CuO не взаимодействует с H_2O, но в кислотах и $NH_3 \cdot aq$ легко растворяется:

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O,$$
$$CuO + 4NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Строение CuO нетривиально [5, т. 3, с. 252]. Центральный атом Cu (II) образует четыре копланарные (лежащие в одной плоскости) связи с кислородом. Валентные углы O—Cu—O составляют 84,5 (два) и 95,5° (два), так что обычный для меди(II) экваториальный квадрат сильно искажен. Более длинные связи Cu—O (2,90 Å), соединяющие Cu(II) с атомами кислорода над и под экваториальной плоскостью, намного отличаются от коротких связей (1,96 Å) в плоском четырехугольнике. Так что об октаэдрической координации атома меди(II) в CuO можно говорить лишь с большой натяжкой (к тому же аксиальное направление O—Cu—O наклонено к плоскости четырехугольника, отклонение от нормали составляет 17°) [5, т. 3, с. 252].

Большой интерес для решения вопроса об амфотерности CuO представляет строение купритов $M^I_2CuO_2$, а также $M^{II}_2CuO_3$, $M^{II}CuO_2$, образующихся при сплавлении CuO со щелочами. Структура купритов стала объектом пристального внимания исследователей в связи с обнаружением (Беднорц и Мюллер, 1986) высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [3] у перовскитоподобных нестехиометрических сложных оксидов, прежде всего состава $La(Y)Ba_2Cu_3O_{7-x}$.

Изображенная на рис. I.9.3 идеализированная структура перовскита $A^{II}B^{IV}O_3$ [5, т. 2, с. 301] характеризуется кубической симметрией, причем атомы A^{II} имеют КЧ по кислороду, равное 12, а атомы B^{IV} — КЧ, равное 6. Даже в собственно минерале перовскит $CaTiO_3$ такая структура претерпевает искажение. Понятно, что переход к более сложной оксидной системе невозможен без внесения в структуру перовскита существенных коррективов, вплоть до изменения КЧ атомов некоторых элементов-металлов, составляющих оксидную систему. Сложность строения

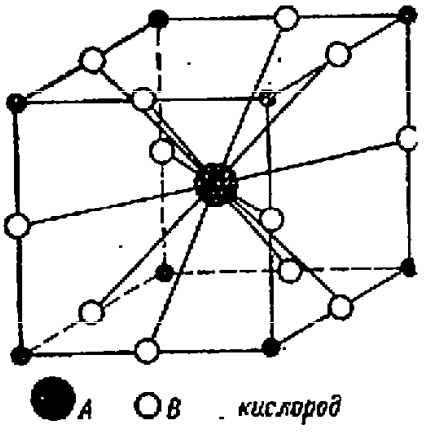


Рис. I.9.3. Идеализированная структура перовскита

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ состоит не только в присутствии в этом соединении трех разных типов катионов, но и в существенном кислородном дефиците: стехиометрия этого сложного оксида соответствует формуле $ABO_{2,3}$ вместо ABO_3 в перовските (Y^{3+} и Ba^{2+} занимают позиции

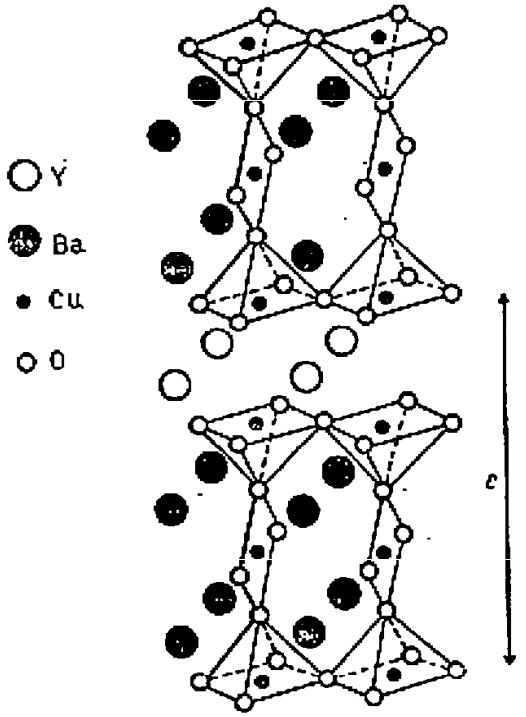
A, Cu^{2+} — позиции B). Кислородные вакансии упорядочены, что также вносит изменения в структуру перовскита. Наличие кислородных вакансий понижает КЧ катионов РЗЭ(III) от 12 до 8, КЧ катионов Ba^{2+} — от 12 до 10, КЧ катионов Cu^{2+} — от 6 до 4.

Теория высокотемпературной сверхпроводимости керамических материалов еще не создана. Однако полагают, что диспропорционирование Cu(II) → Cu(I) + Cu(III) (для «безмедных» ВТСП это Bi(IV) → → Bi(III) + Bi(V)) — обязательное условие возникновения сверхпроводимости [3, с. 16]. По-видимому, диспропорционирование имеет место, когда связь Cu—O (соответственно, Bi—O) приобретает существенно ковалентный характер. Установлено, что этому способствует усиление электроположительного характера иона A в соединении ABO_3. Обсуждаемые нами куприты типа $La_2Cu^{II}O_4$ не являются ВТСП. Они проявляют металлическую проводимость при обычных условиях, а при низких температурах становятся полупроводниками. Так как среди A^{3+} нет более электроположительного катиона, чем La^{3+}, положение исправляют, вводя в куприт катионы Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}. Такое замещение приводит к сокращению расстояний Cu—O, что является проявлением усиления ковалентности этой связи. Легирование стронцием дает в случае $(La^{3+}, M^{2+})_2CuO_4$ самое высокое значение T_c (критического тока) до 91 К [3, с. 17], поскольку в этом смешанном оксиде расстояния Cu—O самые короткие.

Предполагается также, что включение больших малозаряженных катионов в куприты РЗЭ полезно для получения эффекта ВТСП благодаря стабилизации такими катионами высоких степеней окисления элементов-металлов в оксидных материалах (с. 541).

Отметим здесь, что рост в купритах ковалентности связи Cu—O в присутствии Ba^{2+} и других больших электроположительных катионов может рассматриваться как следствие дополнительного эффекта поляризации; здесь эта модель работает очень хорошо.

Структура $YBa_2Cu_3O_7$ может быть схематически изображена следующим образом [3, с. 150]:



Важное свойство высокотемпературных сверхпроводников — анизотропия — на этой схеме хорошо иллюстрируется: видны слои, составленные из медь-кислородных квадратов $[CuO_4]$ и пирамид $[CuO_5]$. Хотя на первый взгляд структуры $YBa_2Cu_3O_7$ и перовскита (с. 315) имеют мало общего, в действительности первая выводится из второй путем упорядоченного удаления части атомов кислорода и замещением катионов A на смесь Y^{3+} и Ba^{2+}.

Для нашего обсуждения амфотерности меди(II) в твердофазных оксидных системах структура различного состава купритов, решенная в связи с потребностями ВТСП, имеет большое значение. Признание [3, с. 15] факта повышения ковалентности связи Cu—O при введении в сложнооксидную систему электроположительных катионов, фиксация рентгеноструктурным и нейтронографическим методами локальных структурных фрагментов $[CuO_6]$, $[CuO_5]$, $[CuO_4]$ — все это можно интерпретировать как доказательство проявления медью(II) амфотерных свойств. Действительно, преимущественное стяжение кислорода в таких оксидах именно к Cu(II) сомнений не вызывает, а это и есть образование оксоанионов, которое является признаком амфотерности.

Таким образом, и в растворах, и в твердых оксидных системах для меди(II) характерна «умеренная» амфотерность, проявляющаяся в образовании соответственно гидроксокомплексов $[Cu(OH)_4]^{2-}$ и полианионов, содержащих фрагменты $[CuO_4]$, $[CuO_5]$ и т. д.

Комплексные соединения меди(II). Медь(II) является сильным комплексообразователем, известны ее комплексные соединения со многими сотнями различных лигандов. Обладая подвижной электронной оболочкой, медь(II) в своих комплексных соединениях реализует разнообразные типы координации; в зависимости от природы лиганда связь Cu(II)—лиганд бывает в той или иной мере ионной или ковалентной.

Самый обычный по своему строению и всем знакомый комплекс Cu(II) — гексааквакатион $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, в виде которого медь(II) присутствует в водных растворах. Комплекс $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ придает растворам голубое окрашивание (широкая полоса поглощения при 800 нм); он имеет строение искаженного октаэдра — в соответствии с эффектом Яна-Теллера связи Cu^{2+} с H_2O в аксиальном направлении существенно ослаблены (с. 569). Ян-Теллеровское искажение октаэдрической координации в комплексах меди(II) естественно усиливается, когда сила лиганда возрастает — больше становится энергетический выигрыш от понижения симметрии координационного полиэдра в результате снятия вырождения с e_g- и t_{2g}-орбиталей Cu(II). Поэтому чем сильнее лиганд, тем больше склонность комплексов Cu(II) к превращению в тетраэдрические и даже квадратные комплексы. Примером могут быть [6, т. 3, с. 325] комплексные аммиакаты меди(II), образующиеся в водных растворах в результате постепенного замещения H_2O в гексааквакатионе $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ на молекулы NH_3. Оказалось, что замещение H_2O на NH_3 происходит легко только до тех пор, пока не образуется тетрааммиакат (тетраммин) меди(II) $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$. Дальнейшее присоединение NH_3 к Cu^{2+} энергетически невыгодно, потому что энергия системы в целом будет ниже, если на невыгодной аксиальной координате будет располагаться лиганд более слабого поля или если его там вовсе не будет. В аммиачных комплексах меди(II) $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$ связь двух не замещенных аммиаком молекул H_2O с ионом Cu^{2+} настолько слаба (слабее, чем в гексааквакатионе $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$), что можно считать, что ее нет. Поэтому состав тетрааммина меди(II) обычно изображают формулой $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Усиление интенсивности окраски медь(II)содержащих растворов при замене H_2O в координационной сфере Cu^{2+} часто объясняют коротковолновым смещением в электронном спектре при замене лиганда слабого поля на более сильный лиганд [6, т. 3, с. 325; 9, с. 605]. Однако «усиление» окраски обычно больше связано не с изменением области спектра, в которой вещество поглощает, а с увеличением коэффициента поглощения. Рост последнего происходит (с. 573), если изменение состава и строения комплекса приводит к снятию запрета с электронных переходов. В октаэдрических комплексах, к которым принадлежит и акваион $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, действует запрет по симметрии, а в тетрагональном тетрааммиакате $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, не обладающем центральной симметрией, этот запрет снят. Кроме того, в аммиакате меди(II) благодаря «мягкости» аммиачного азота связь Cu(II)—лиганд значительно более ковалентная, чем в аквакомплексе. Значит, в аммиакате реализуется перенос заряда с лиганда на катион, а это тоже снимает запрет на перенос электронов и резко увеличивает интенсивность окраски (с. 583).

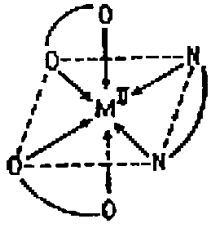
В комплексных соединениях с преимущественно ионным типом связи, к которым относятся и комплексы меди, взаимное влияние лигандов обычно является очень сильным, если при этом не возникают осложнения, связанные с возникновением π-дативных связей. Если же их вклад относительно мал, то можно, основываясь на законе взаимодействия кулоновских сил, прогнозировать, что включение в координационную сферу меди(II) наряду с другими сильных лигандов ослабит связь меди(II) с остальными лигандами, включенными в ту же координационную сферу (речь идет о так называемых разнолигандных комплексах). В этом смысле связь Cu^{2+} с пятой и шестой молекулами лигандов в $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]$ должна быть существенно слабее, чем с «последними» H_2O в гексааквaионе $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ (и это действительно так). Поэтому связью с H_2O можно пренебречь и формулу тетрааммина меди(II) представлять как $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Доказательств того, что комплексообразование меди(II) подчиняется закономерности Яна-Теллера, великое множество. Резкое ослабление связи Cu^{2+} с 5-м и 6-м монодентатными лигандами доказано, в частности, и для аммиакатов Cu(II). Так, метод спектрофотометрии фиксирует поглощение в водном растворе комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ при 600 нм. Смещение полосы поглощения в сторону коротких волн по сравнению с электронным спектром акваиона (на 200 нм) свидетельствует об увеличении энергии связи Cu^{2+}—лиганд в аммиачном комплексе по сравнению с акваионом. Однако попытка ввести в комплекс 5-ю и 6-ю молекулы NH_3 опять вызывает длинноволновый сдвиг полосы поглощения, что свидетельствует об ослаблении связи металл—лиганд и подтверждает наличие эффекта Яна-Теллера.

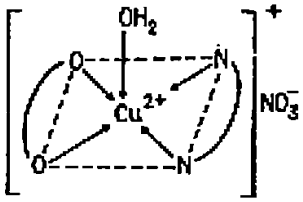
Для *хелатных комплексов* Cu(II), так же как для нехелатных, характерно стремление ограничиться координацией четырех, максимум пяти донорных атомов ([$Cuen_3$], с. 569).

Как правило, понижение КЧ меди(II) по сравнению с соседними по периоду элементами-металлами в той же степени окисления не связано со стерическими затруднениями. Так, если радиус иона Cu^{2+} в октаэдрическом окружении составляет 0,73 Å, то для Co^{2+} и Ni^{2+} эта величина равна соответственно 0,74 и 0,70 Å [10, с. 219], т. е. это близкие величины. Вместе с тем различия в составе и строении комплексов Cu(II), Co(II) и Ni(II) очень существенны. Примером могут быть разнолигандные комплексы Cu(II), Co(II), Ni(II), содержащие хелатные ацетилацетонатные и *о*-фенантролиновые циклы [11]. Изученные

в работе [11] октаэдрические комплексы [(Co, Ni)A_2·phen] имеют следующее строение[1]:



В аналогичных экспериментальных условиях медь(II) образует комплекс состава $[CuA\cdot phen\cdot OH_2]^+NO_3^-$ [12]. Координируя фенантролин и только один ацетилацетонатный лиганд, медь(II) конструирует в своем окружении плоский квадрат. Координационную сферу Cu^{2+} дополняет молекула H_2O:

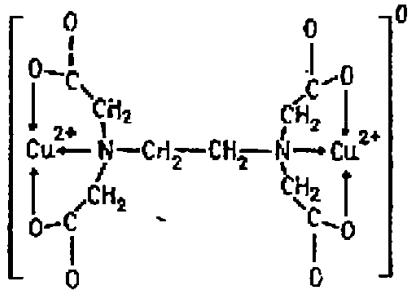


Таким образом, координационным полиэдром Cu(II) в этом соединении является тетрагональная пирамида.

Собственно бис-ацетилацетонат меди $[CuA_2]$ также существует. Он имеет мономерное квадратное строение, в отличие от $[CoA_2]_4$ и $[NiA_2]_3$, где координационная сфера M^{II} достраивается до октаэдра путем олигомеризации [6; т. 3, с. 306].

Однако октаэдрические комплексы Cu(II) все же иногда образуются, и это не только упомянутый выше гексааквaион $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, но и большое число других комплексов меди(II) с лигандами слабого поля. Октаэдрическое строение имеет, например, этилендиаминтетраацетат состава $Na_2[Cu(EDTA)]\cdot 3H_2O$ [13], в котором комплексон замыкает пять пятичленных хелатных циклов — один этилендиаминовый и четыре «глициновых», образуя вокруг иона Cu^{2+} координационный полиэдр, состоящий из двух атомов азота и четырех атомов кислорода карбоксильных групп.

Интересно, что 1 моль комплексона $H_4(EDTA)$ может связать в комплексонат 2 моль Cu(II). В этом случае этилендиаминовый хелатный цикл размыкается, и возникает «гантельная» структура, в которой оба атома Cu(II) занимают одинаковое (равноценное) положение [14]:

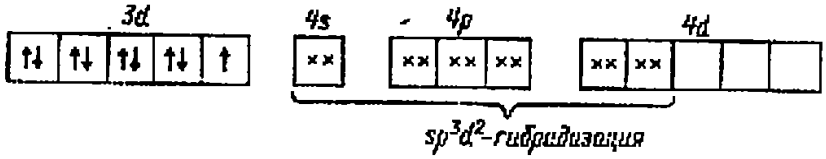


Изображенная на схеме координационная сфера двух атомов меди(II) не является насыщенной; в действительности она дополняется за счет координации H_2O и кислорода карбоксильной группы соседней моле-

[1] На схеме показаны только донорные атомы лиганда, а дугами обозначены хелатные циклы — шестичленные для ацетилацетонат-иона (A^-), пятичленные — для о-фенантролина (phen).

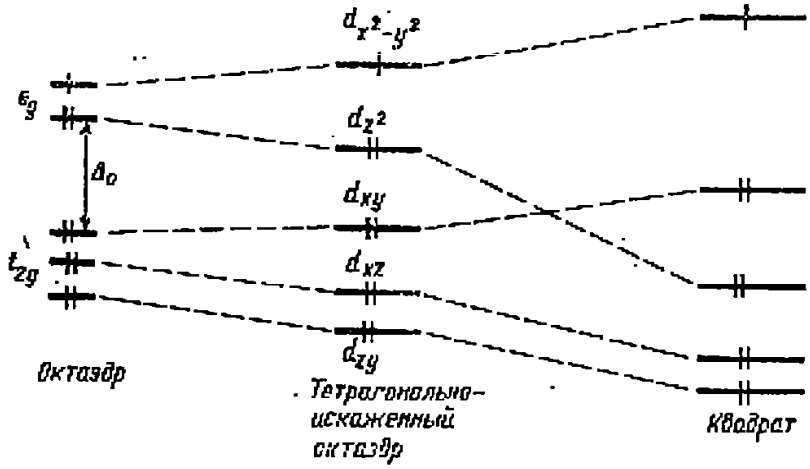
кулы $[Cu_2EDTA \cdot 4H_2O]$; таким образом, КЧ каждого атома Cu(II) в этом комплексонате становится равным 5 (координационный полиэдр — тетрагональная пирамида [14]).

Ответить на вопрос о природе химической связи в комплексных соединениях меди(II) очень непросто. Действительно, ковалентный вклад в связь металл—лиганд здесь не должен быть большим, так как 3*d*-подуровень почти сформирован и не может принять электронные пары лиганда по механизму донорно-акцепторной связи (ДАС). Пользуясь принятым в методе МВС способом изображения, можно следующим образом представить строение, например, гексааквакатиона $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$:



Из схемы видно, что неподеленные электронные пары лиганда ($6H_2O$) здесь могут быть размещены только на внешних орбиталях. Такой октаэдрический комплекс с позиций МВС должен быть отнесен к «ионным», не очень прочным, поскольку ДАС затрагивает орбитали, далеко лежащие от положительно заряженного ядра Cu(II).

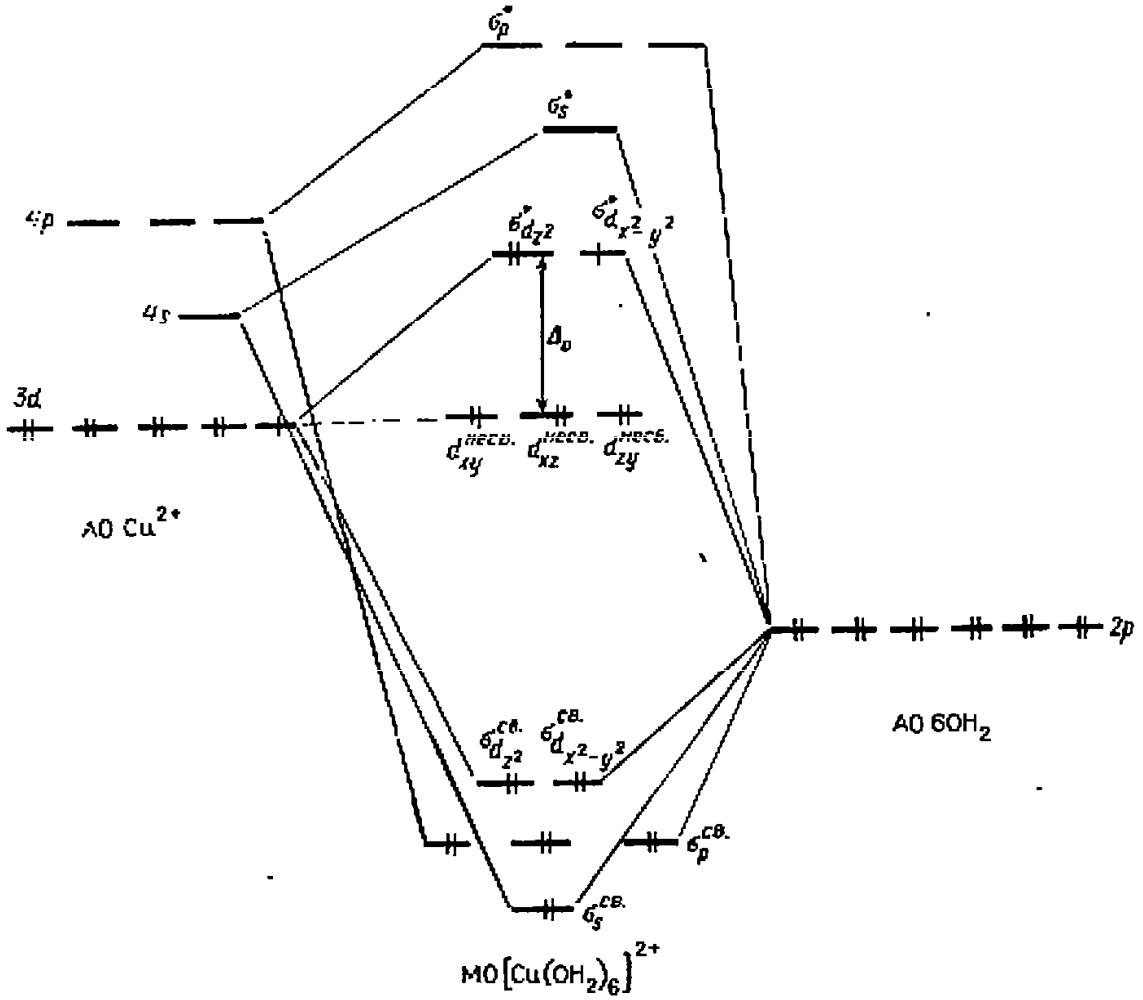
С позиции ТКП комплекс $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ можно представить в виде диаграммы, иллюстрирующей расщепление *d*-орбиталей в октаэдрическом комплексе:



Поскольку H_2O — лиганд слабого поля, то тетрагональное искажение здесь слабое. Однако замена H_2O на лиганды сильного поля, например CN^-, резко увеличивает величину расщепления, и энергетически выгодным становится переход к квадратной координации. Система в целом теряет теперь возможность координировать два из шести лигандов, но это «выгодная потеря», так как оставшиеся четыре лиганда сильно понижают энергию системы благодаря большой энергии расщепления и образуют прочную связь с Cu^{2+}.

ТКП, как известно, прямо не обсуждает образования ковалентных связей металл—лиганд. Однако классификация лигандов на сильные и слабые косвенно этот фактор учитывает, поскольку именно благодаря способности к π-дативному взаимодействию с центральным атомом лиганды типа CN^-, CO образуют комплексы высокой устойчивости.

Метод ТПЛ позволяет изобразить электронную систему аквакомплекса меди(II) следующим образом:



Как видно из схемы, связывающие орбитали комплекса $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ формируются на базе орбиталей лиганда — воды. Электроны Cu^{2+}, расположенные на d-орбиталях π-симметрии, своей энергии не изменяют, а d-электроны, находившиеся в невозмущенном ионе Cu^{2+} на орбиталях σ-симметрии, повышают свою энергию, поскольку на их базе формируются разрыхляющие МО $\sigma^*_{d_{z^2}}$ и $\sigma^*_{d_{x^2-y^2}}$. В целом энергия системы понижается, поскольку основная часть электронов, обслуживающих химическую связь в системе, оказывается на связывающих орбиталях (12 электронов), расположенных достаточно низко, и только 3e повышают свою энергию, размещаясь на энергетически невыгодных разрыхляющих орбиталях.

ТПЛ в этом упрощенном варианте, в котором она здесь представлена [1, с. 329], не отвечает на вопрос о величине ковалентного и ионного вклада в химическую связь Cu^{2+}—$6H_2O$. Однако, судя по разнице в энергиях перекрывающихся АО Cu^{2+} и кислорода H_2O, ионный вклад в эту связь должен быть значительным. Ковалентный вклад в химическую связь металл—лиганд в акваионе и других комплексах меди(II) также должен быть существенным. Подтверждением этого может быть тот факт, что термодинамическая стабильность комплексов Cu(II) всегда намного выше, чем у комплексов, образованных такими же по заряду катионами металлов с 8-электронной оболочкой. Так, например, этилендиаминтетраацетаты Cu^{2+} и Mg^{2+} имеют константы устойчивости, различающиеся на 10 порядков: $\lg K^{[Cu(EDTA)]^{2-}} = 18{,}8$; $\lg K^{[Mg(EDTA)]^{2-}} = 8{,}8$ [15], хотя радиусы ионов Cu^{2+} и Mg^{2+} очень

близки по величине: для октаэдрической координации они равны 0,73 и 0,72 Å соответственно. Если ионная составляющая, определяющаяся зарядом и радиусом ионов в комплексах $[Cu(EDTA)]^{2-}$ и $[Mg(EDTA)]^{2-}$, т. е. в комплексах одинакового состава и близкого строения, в системах с Cu^{2+} и Mg^{2+} примерно одинакова, то ковалентная составляющая резко различна. Очевидно, что поляризационная «податливость» иона Cu^{2+}, объясняющаяся наличием почти сформированной 18-электронной оболочки, приводит к существенному искажению электронной системы по сравнению с таковой у Mg^{2+} в его комплексах. По-видимому, подвижность электронов меди(II) способствует более сильному перекрыванию орбиталей центрального иона и лиганда, чем в магниевой системе, а это способствует образованию и прочных ДАС, и π-дативных связей.

Отметим, что соединения меди(II), в том числе комплексы, играют важную роль в биосфере: хотя медь(II) в больших дозировках ядовита, ее присутствие в живом организме обязательно. Хорошо известны комплексы меди с белками различного состава. В частности, ферменты феналаза и гемоцианин, подобно гемоглобину, являются переносчиками кислорода в живых организмах. Так как присутствие меди(II) в организме человека, животных и растений обязательно, медь относят к «металлам жизни» (с. 602); медь(II) вводят в удобрения в качестве микроэлемента. Многие заболевания связаны с нарушением нормальной дозировки меди в живом организме. Например, вымывание меди из соединительных тканей вследствие приема некоторых лекарственных препаратов приводит к возникновению «лекарственной волчанки» — происходит разрушение соединительных тканей. Интересно, что введение в организм больного препаратов Fe(III) подавляет вымывание Cu(II) лекарствами: так как железо(III) более сильный комплексообразователь, чем Cu(II), оно вытесняет Cu(II) из комплексов с лекарствами и возвращает медь(II) на ее законное место в соединительных тканях. Это приводит к улучшению состояния больных, страдающих лекарственной волчанкой [16].

Одновалентная медь — ряд закиси. Стабильность Cu(I). Хотя одновалентное состояние меди характеризуется замкнутой $3d$-электронной оболочкой ($3d^{10}$), оно не является вполне устойчивым (с. 293); в обычных условиях протекает реакция диспропорционирования: $2Cu^{+} = Cu^{0} + Cu^{2+}$, которой соответствует потенциал $E^{0} = +0{,}37$ В и константа равновесия $K = [Cu^{2+}]/[Cu^{+}]^2 = 10^6$ [6, т. 3, с. 33]. Однако если ввести атомы Cu(I) в состав какого-либо плохо растворимого соединения или достаточно устойчивого комплекса, то это валентное состояние стабилизируется (с. 545).

Примером плохо растворимых и поэтому достаточно устойчивых солей меди(I) являются галогениды CuГ и цианид CuCN. Получить осадки этих солей можно путем взаимодействия металлической меди с раствором соответствующей соли меди(II), например

$$Cu + CuCl_2 = 2CuCl\downarrow .$$

Эту реакцию довести до конца не просто, так как осадок CuCl мешает взаимодействию реагентов. Поэтому вводят $HCl_{конц}$, переводящую CuCl в раствор в виде комплекса $H[CuCl_2]$.

В водном растворе соединения Cu(I) сами по себе нестабильны, поскольку ион Cu^{+} водой окисляется. Поэтому сульфат меди(I), обладающий в отличие от CuГ, хорошей растворимостью, можно синтезировать только в неводных средах.

Под действием H_2O соль $Cu_2^{I}SO_4$, полученная в неводных растворах, претерпевает мгновенный распад:

$$Cu_2^{I}SO_4 = Cu^{II}SO_4 + Cu^0.$$

Комплексообразование для стабилизации Cu(I) и Cu(II). Дестабилизация состояния Cu(I) и, напротив, стабилизация Cu(II) в водных растворах объясняются большей устойчивостью (больше энергия гидратации) аквакомплексов $[Cu^{II} \cdot aq]^{2+}$ по сравнению с аквакомплексами $[Cu^{I} \cdot aq]^{+}$. Таким образом, здесь действует правило Нернста (с. 545) стабилизации высших степеней окисления комплексообразованием. Само по себе выполнение предсказаний правила Нернста для системы Cu (I) — Cu (II) свидетельствует (с. 547) о преобладающем ионном типе связи металл—лиганд в комплексных соединениях Cu(I, II).

Отклонение от предсказаний правила Нернста — дестабилизация Cu(II) — наблюдается только в тех случаях, когда лиганд обладает свойствами восстановителя или в систему Cu(I)—Cu(II) вводится внешний восстановитель (например, металлическая медь). Тогда комплексообразование стабилизирует медь(I), образующуюся в системе в результате восстановления, например

$$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+} + Cu^0 = 2[Cu^{I}(NH_3)_2]^{+}.$$

В растворенном состоянии медь(I) может быть «удержана» только за счет комплексообразования, например галогениды Cu(I) можно перевести в раствор и одновременно стабилизировать Cu(I) комплексообразованием действием соответствующей галогеноводородной кислоты:

$$CuCl_{тв} + HCl \rightleftarrows H[CuCl_2]_{р\text{-}р}.$$

При этом белый осадок $CuCl_{тв}$ растворяется, образуя бесцветный раствор комплекса Cu(I). Интересно отметить, что разведение раствора $H[CuCl_2]$ водой вновь приводит к выпадению осадка CuCl. Этот факт можно объяснить тем, что разведение водой раствора комплекса $[CuCl_2]^-$ вызывает увеличение степени его диссоциации (но $K_{уст}^{[CuCl_2]^-}$ сохраняет свое постоянство при данной температуре и ионной силе).

Вторая (ступенчатая) $K_{уст}$ комплекса $[CuCl_2]^-$ имеет вид

$$K''_{уст} = \frac{[CuCl_2]^-}{[CuCl]\,[Cl^-]}.$$

Очевидно, что при разведении раствора, как результат диссоциации $[CuCl_2]^-$, возрастает концентрация [CuCl], это и приводит к образованию осадка $CuCl_{тв}$, способного опять раствориться при добавлении в систему $HCl_{конц}$.

Комплексы (и соли) Cu(I). Соли и комплексы Cu(I) бесцветны и диамагнитны, так как ион Cu^+ имеет электронную конфигурацию $3d^{10}$. Отсутствие незаполненных 3*d*-орбиталей делает Cu(I) неспособной к образованию внутриорбитальных ДАС. Возможно заполнение электронными парами донора лишь внешних (4*s*-, 4*p*- и 4*d*-) орбиталей. Если рассматривать комплексы Cu(I) как «ионные» (МВС), то очевидно, что они не должны быть высокоустойчивыми, потому что кулоновское взаимодействие Cu^+—лиганд, учитывая большой ионный радиус Cu^+ (0,96 Å) и малый положительный заряд, может быть только слабым.

Однако все же Cu^+ как комплексообразователь существенно сильнее, чем такие же по величине ионного радиуса однозарядные ионы щелочных элементов. Например, Na^+ имеет близкую величину ионного радиуса (0,98 Å), но ни аммиачных, ни хлоридных комплексов в водных растворах не образует. Это свидетельствует о том, что взаимодействие Cu(I)—лиганд не является «чисто ионным». По-видимому, имеется существенный ковалентный вклад в эту связь, что может быть объяснено либо поляризационными эффектами легко деформируемой 18-электронной оболочки иона Cu^+ (аналогично Cu^{2+}, с. 305), либо слабым экранированием положительно заряженного ядра Cu^+ атома меди рыхлой 18-электронной оболочкой.

Будучи относительно мало стабильными, комплексы меди(I) при стоянии их растворов на воздухе постепенно окисляются, что заметно по появлению голубого окрашивания, принадлежащего меди(II). Например, аммиачные комплексы Cu(I) под действием O_2 превращаются в аммиакаты Cu(II):

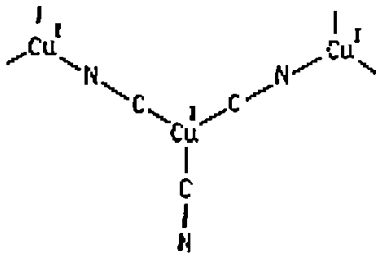
$$2[Cu(NH_3)_2]OH + 1/2\,O_2 + 4NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

$$\left.\begin{array}{l|l} & 1/2\,O_2 + H_2O + 2e = 2OH^- \\ 2 & [Cu(NH_3)_2]^+ + 2NH_3 - e = [Cu(NH_3)_4]^{2+} \end{array}\right.$$

$$2[Cu(NH_3)_2]^+ + 1/2\,O_2 + H_2O + 2NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Легкую окисляемость соединений Cu(I), в частности растворов ее аммиачных комплексов, используют для освобождения инертных газов от примеси кислорода — их барботируют через раствор $[Cu(NH_3)_2]^+$, залитый в промывалки той или иной конструкции, а затем перед подачей в реактор осушают.

Строение комплексных соединений, где медь(I) проявляет КЧ=2, является линейным и с точки зрения МВС может рассматриваться как результат *sp*-гибридизации 4*s*- и 4*p*-орбиталей меди(I), на которые поступают электронные пары лиганда (например, NH_3). Однако некоторые комплексы аналогичного состава построены более сложно. Так, упомянутый комплекс $[Cu(CN)_2]^-$ представляет собой [6, т. 3, с. 316] полимер со спиральной структурой, где КЧ меди(I) равно 3 за счет бидентатности части ионов CN^-:



Медь(I) способна образовывать комплексы с ацетиленом и олефинами. Ацетилениды меди обычно полимерны и поэтому плохо растворимы (красные осадки, например, $Cu_2C_2 \cdot H_2O$). Существование таких соединений объясняют способностью кратных связей C≡C и C=C образовывать с Cu(I) π-связи.

Для неорганического синтеза представляют интерес карбонильные комплексы Cu(I). Так, водные растворы $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[CuCl_2]$ и другие способны поглощать окись углерода. По-видимому, КЧ в таких комплексах равно 3; например, выделен твердый комплекс состава $[CuCOCl_2]^-$ [6, т. 3, с. 316].

Нагревание или подкисление раствора $[Cu(NH_3)_2]^+$ поглотившего CO, приводит к количественной регенерации CO, что может быть использовано для очистки и выделения окиси углерода.

Таким образом, хотя Cu(I) является относительно слабым комплексообразователем, комплексы, ею образуемые, многочисленны, разнообразны и в ряде случаев полезны для практики.

Гидроокись меди(I) может быть получена действием щелочи на раствор $H[CuCl_2]$:

$$H[Cu^ICl_2]+2NaOH=Cu^IOH\downarrow+2NaCl+H_2O.$$

Желтый осадок Cu^IOH при кипячении с маточным раствором краснеет, превращаясь в закись меди Cu^I_2O красного цвета:

$$2CuOH=Cu_2O+H_2O.$$

Таким образом, гидроокись Cu(I), как и гидроокись Cu(II), термически неустойчива. Причиной легкости дегидратации являются поляризационные эффекты (аналогично $Cu^{II}(OH)_2$, с. 313), а также большая термическая стабильность образующейся при этом закиси меди, которая плавится без разложения при 1200 °C.

Гидроокись Cu^IOH обладает слабо выраженными основными свойствами, однако при действии концентрированных растворов щелочи происходит ее растворение, что может быть квалифицировано как проявление амфотерности.

Бóльшая, чем у такого же класса соединений меди(II), термическая устойчивость соединений меди(I) подтверждается следующими реакциями:

$$2CuS \xrightarrow{t,\,^\circ C} Cu_2S+S,$$

$$2CuO \xrightarrow{t,\,^\circ C} Cu_2O+1/2\,O_2.$$

При нагревании уже до 800 °C происходит частичное разложение $Cu^{II}O$ с образованием твердого раствора Cu^I_2O в CuO.

Термическая устойчивость галогенидов Cu(I), так же как оксида, довольно высока: т. пл. CuCl, CuBr, CuI составляет соответственно 430, 483, 580 °C. Известен и нитрид Cu(I), который получают взаимодействием CuF_2 с аммиаком при 280 °C, его состав Cu^I_3N; соединение распадается на азот и медь выше 300 °C. Хотя переходные элементы чаще всего не образуют устойчивых гидридов, для формально одновалентной меди такой гидрид получен:

$$4CuSO_4+3H_3PO_2+6H_2O \xrightarrow{40-50\,^\circ C} 4CuH\downarrow+3H_3PO_4+4H_2SO_4$$

$$\begin{array}{l|l} 4 & Cu^{2+}+H^++3e=CuH \\ 3 & H_3PO_2+2H_2O-4e=H_3PO_4+4H^+ \end{array}$$

$$4Cu^{2+}+3H_3PO_2+6H_2O+4H^+=4CuH+3H_3PO_4+12H^+$$

Гидрид меди(I) имеет красно-желтую окраску, обладает, как большинство гидридов металлов, восстановительными свойствами.

В целом химия одновалентной меди довольно обширна. Ее обзор показывает, что при высоких температурах и в восстановительной среде однотипные соединения меди(I) даже более устойчивы, чем соединения меди(II). Впрочем, последние более устойчивы в окислительной среде и при обычных температурах.

Трехвалентная и четырехвалентная медь. Соединения *трехвалент-*

ной меди стали известны сравнительно недавно. Первыми были получены купраты(III) состава $[Cu^{III}(OH)_4]$ действием гипохлорита натрия на щелочной раствор куприта (или, что то же, купрата(II)) $[Cu^{II}(OH)_4]^{2-}$. Твердофазным способом — например, спеканием соответствующих окислов или карбонатов в окислительной среде — могут быть получены купраты(III) типа $KCu^{III}O_2$, $CaCu_2^{III}O_4$, $LaCu_3^{III}O_6$ и др. Как уже было сказано (с. 315), купратные фрагменты являются обособленными в перовскитоподобных структурах, поэтому их образование может рассматриваться как доказательство амфотерности Cu(III) в оксидных системах. Напомним, что переход Cu(III)⇌Cu(II)⇌Cu(I) считают ответственным за эффект ВТСП в медьсодержащих оксидных системах (с. 316).

Трехвалентная медь является сильным комплексообразователем, что понятно, если учесть высокий эффективный заряд на катионе Cu^{3+} и удобную для образования квадратных низкоспиновых комплексов электронную конфигурацию $3d^8$ (ион Cu^{3-} изоэлектронен с Ni^{2+}). Однако стабилизация комплексообразованием (с. 346) неустойчивого валентного состояния Cu(III) происходит только тогда, когда лиганд способен противостоять сильному окислительному действию Cu(III). Как всегда в таких случаях, преимущество имеют кислород и фтор, а иногда и азот-донорные лиганды. Например, выделены диамагнитный комплекс состава $K_7[Cu(IO_6)_2]\cdot 7H_2O$ и парамагнитный фторид K_3CuF_6.

Окислительно-восстановительный потенциал системы Cu(III)—Cu(II) очень высок. Как видно из диаграммы Латимера (с. 293), он составляет 1,8 В, т. е. вода должна окисляться незакомплексованной медью(III), и только образование комплексов может стабилизировать это валентное состояние меди в водных растворах. Наиболее стабильны в окислительно-восстановительном отношении низкоспиновые кинетически инертные периодаты и теллураты меди(III) [17]. Кислая среда дестабилизирует состояние Cu(III) в водных средах, по-видимому, из-за ослабления связи медь(III)—лиганд при протонировании таких лигандов, как OH^-, $H_3IO_6^{2-}$, $H_3TeO_6^{3-}$ и др. При подкислении растворов комплексов меди(III) образуется производное Cu(II) и выделяется O_2.

Однако в слабокислых и слабощелочных (не говоря уже о сильнощелочных) средах медь(III) — вполне реальное состояние. Доказано, что комплексы Cu(III) участвуют в качестве интермедиата (промежуточного соединения) в важных биологических процессах, а также в каталитических промышленных процессах, например при анодном окислении меди в щелочных средах. Кроме упомянутых периодатов, теллуратов и купратов интерес представляют комплексы Cu(III) с макроциклическими лигандами, полипептидами и другими биолигандами. Комплексообразование в таких системах сильно понижает $E^0_{Cu(III)/Cu(II)}$. Так, например, в системах, содержащих комплексные соединения меди(III) с белками, величина E^0 понижается до 0,45—1,05 В, т. е. медь(III) перестает быть очень сильным окислителем [2, с. 399].

Четырехвалентная медь [2, с. 398] зафиксирована только в комплексных фторидах, например в $Cs_2Cu^{IV}F_6$. Это соединение образуется при действии сильных фторокислителей на комплексные фториды меди в более низких степенях окисления:

$$Cs_3Cu^{III}F_6 + 1/4\ XeF_4 = Cs_2Cu^{IV}F_6 + CsF + 1/4\ Xe.$$

Интересно, что строение октаэдрического фрагмента $[CuF_6]$ в комплексах Cu(III) и Cu(IV) неодинаково. В первом случае часть атомов

фтора в $[CuF_6]$ выполняет мостиковую функцию, тогда как в комплексе Cu(IV) фрагмент $[CuF_6]$ представляет собой изолированный октаэдр.

В водных растворах соединения Cu(IV) не были получены; по-видимому, величина E^0 системы Cu(IV)—Cu(II) столь велика, что даже комплексообразование не может ее стабилизировать (с. 546).

6. Гетероатомные соединения серебра

Одновалентное серебро. Состояние со степенью окисления +1 для серебра в его гетероатомных соединениях наиболее стабильно. Самым обычным соединением является нитрат серебра(I) — хорошо растворимая в воде соль, которая, как и другие растворимые ($AgClO_4$) и нерастворимые (Ag_2SO_4, $AgCH_3COO$) соли, кристаллизуется в негидратированном состоянии. Исключение — $AgF \cdot 2H_2O$. Аналогичные по стехиометрическому составу соли ЩЭ, например нитрат и сульфат натрия, обычно образуют кристаллогидраты ($NaNO_3 \cdot 3H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и др.). Различие не может быть объяснено разницей в величинах ионных радиусов: для координационного числа 6 у Na^+ это 1,02 Å [1], у Ag^+ — 1,15 Å. По-видимому, тип и прочность химической связи Na^+—OH_2 и Ag^+—OH_2 несколько различаются. Естественно, что при замене воды (как партнера Ag(I) и Na(I) по химической связи) на другие, более «мягкие» молекулы или ионы разница в типе и прочности химической связи возрастает.

Примером, подтверждающим справедливость этого предположения, могут быть галогениды натрия и серебра. Хотя AgCl и AgBr имеют кристаллическую структуру типа NaCl, связь Ag^+—галогенид-ион в них в значительной мере отклоняется от ионной в пользу ковалентности. Так, в структуре AgCl отклонение длины диполя от суммы ионных радиусов составляет 0,17 Å, в структуре AgBr — 0,21 Å. Йодид серебра(I) кристаллизуется уже в структурном типе ZnS, а не NaCl, и отклонение длины диполя от суммы ионных радиусов здесь особенно велико — центры положительного и отрицательного зарядов сближаются на 0,34 Å [1, с. 298].

Возможно, что анионы SO_4^{2-}, CH_3COO^- и другие сильнее поддаются деформирующему действию Ag^+, чем H_2O, поэтому при кристаллизации соли серебра(I) происходит «выжимание» кристаллизационной воды из координационной сферы с заменой связей Ag^+—OH_2 на более энергетически выгодные связи с соответствующими анионами. В случае $AgF \cdot 2H_2O$, напротив, ввиду бо́льшей жесткости F^- по сравнению с кислородом воды, Ag^+ предпочитает «водяное» окружение.

Хотя по обыкновению галогениды серебра(I) квалифицируют как соли, в действительности это *комплексные соединения*. Их термодинамическую стабильность характеризуют величины констант устойчивости ($K_{уст}$) или нестойкости ($K_{нест} = 1/K_{уст}$). Иногда используют также так называемые константы образования ($K_{обр}$), представляющие собой константы равновесия реакции комплексообразования. Разница в величинах $K_{обр}$ и $K_{уст}$ состоит в том, что в первом случае учитывается гидратация (сольватация). Например, для AgCl [2]:

$$Ag^+ \cdot x H_2O + Cl^- \cdot y H_2O = AgCl + (x+y) H_2O$$

[1] По другим данным 0,98 Å.

[2] В настоящем рассмотрении образование $AgCl_{тв}$ не учитывается.

$$K_{обр} = \frac{[AgCl]\,[H_2O]^{x+y}}{[Ag^+ \cdot x\,H_2O]\,[Cl^- \cdot y\,H_2O]},$$

$$K_{уст} = \frac{[AgCl]}{[Ag^+]\,[Cl^-]}.$$

Таким образом, $K_{обр} = K_{уст} \cdot [H_2O]^{x+y}$. Так как концентрация воды в водных растворах в процессе комплексообразования изменяется несущественно, обычно концентрацию воды $[H_2O]^{x+y}$ принимают постоянной и вводят в величину константы равновесия, превращая тем самым $K_{обр}$ в $K_{уст}$. Таким образом, это пропорциональные величины, и $K_{обр}$ можно использовать для характеристики устойчивости комплексных соединений так же, как $K_{уст}$. Согласно [6, т. 3, с. 482], константы образования хлорида, бромида и йодида Ag(I) имеют величины $7{,}0 \cdot 10^2$; $1{,}4 \cdot 10^4$; $1{,}3 \cdot 10^6$, т. е. в ряду лигандов $Cl^- — Br^- — I^-$ происходит увеличение устойчивости комплексных соединений, несмотря на рост ионного радиуса галогенид-иона.

Такой ход $K_{обр}$ по ряду AgГ показывает, что определяющим устойчивость комплекса является ковалентное, а не ионное взаимодействие Ag^- с $Г^-$. При ионном характере связи устойчивость комплекса обратно пропорциональна радиусу лиганда, и закономерность была бы обратной. В действительности главную роль играет поляризуемость лиганда, а не его размеры. С этим обстоятельством хорошо согласуется и окраска галогенидов серебра: белые (бесцветные) фторид и хлорид, желтоватый бромид и желтый йодид — окраска в этом ряду углубляется из-за усиления поляризационных эффектов, приводящих в свою очередь к переносу электрона с $Г^-$ на Ag^+.

Один ион Ag^+ может образовывать не только моногалогенидный комплекс — он в состоянии связать в комплекс и больше и меньше, чем один галогенид-ион. Так, растворимые дигалогенидные комплексы $[AgГ_2]^-$ образуются при действии на осадки AgГ соответствующей галогеноводородной кислоты. С другой стороны, растворение осадков AgCl при добавлении $AgNO_3$, как полагают [6, т. 3, с. 481], связано с образованием катионных комплексов $[Ag_2Cl]^+$ и $[Ag_3Cl]^{2+}$. Однако очевидно, что наиболее прочным в такого рода системах является моногалогенидный комплекс $[AgГ]^0$ — действуют законы последовательного комплексообразования [1, с. 335].

Та же закономерность в изменении устойчивости комплексов при постепенном увеличении числа координируемых лигандов характерна и для комплексообразования Ag(I) с другими лигандами. Так, последовательное присоединение к Ag^+ двух молекул NH_3 приводит к образованию моно- и диаммина серебра(I), устойчивость которых закономерно уменьшается [1] [4]:

$$K'_{неет} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]} = 6{,}3 \cdot 10^{-4};\quad K''_{неет} = \frac{[Ag(NH_3)^+]\,[NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 1{,}48 \cdot 10^{-3}.$$

Аналогичная последовательность реализуется и для более прочных тиосульфатных комплексов:

$$K'_{неет} = \frac{[Ag^+]\,[S_2O_3^{2-}]}{[Ag(S_2O_3)^-]} = 1{,}5 \cdot 10^{-9};$$

---

[1] Мы намеренно используем в этом разделе разные способы представления данных об устойчивости комплексов, чтобы напомнить читателю о $K_{неет}$, $K_{уст}$ (последовательных и общих), $K_{обр}$.

$$K''_{\text{нест}} = \frac{[Ag(S_2O_3)^-][S_2O_3^{2-}]}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}.$$

Особенно сильно уменьшается устойчивость комплексов серебра(I), когда предпринимается попытка ввести в координационную сферу третий лиганд. Примером могут служить цианидные комплексы серебра. Общая константа нестойкости для дицианида очень мала, что свидетельствует о большой прочности дицианида:

$$K^{\text{общ}}_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 10^{-22}$$

Присоединение третьего лиганда характеризуется последовательной константой нестойкости очень большой величины (~ 1):

$$K'''_{\text{нест}} = \frac{[Ag(CN)_2^-][CN^-]}{[Ag(CN)_3^{2-}]} = 0{,}95.$$

Резкий спад прочности связи металл—лиганд при переходе к трикомплексу можно объяснить особой склонностью Ag(I) (а также Cu(I), Au(I)) к линейной координации двух лигандов [6, т. 3, с. 479], обусловленной малой разницей в энергии заполненных 4*d*- и незаполненных 5*s*-орбиталей Ag(I), приводящей к *ds*-гибридизации. Координация третьего лиганда энергетически невыгодна, так как нарушает линейную структуру дикомплекса. Для описания комплексов Ag(I) используют также представления о гибридизации внешних 5*s*- и 5*p*-орбиталей.

Положение меняется, когда лигандом становится вещество, способное к образованию *dπ*-связей. Например, известны комплексы состава $[AgL_4]$, где L — производные фосфина. Очевидно, в этом случае электронная система возникающего комплекса принципиально отлична от таковой у комплексов типа аммиакатов $[Ag(NH_3)_2]^+$, где *dπ*-взаимодействие невозможно.

Некоторые комплексные соединения серебра(I) имеют практическое значение. Так, уже отмечалось использование тиосульфатных комплексов при фиксировании изображения на фотопленках и фотобумаге, покрытых эмульсией, содержащей галогениды серебра(I).

Хотя AgCl в NH_3 хорошо растворяется, аммиачные комплексы не могут служить для целей фиксирования в фотографии, поскольку растворимость галогенидов серебра уменьшается в ряду AgCl>AgBr>AgI. Действительно, AgBr в NH_3 растворяется не полностью, а AgI практически не растворяется совсем. Это можно объяснить тем, что в условиях равновесия ПР=$[Ag^+][I^-]$ йодид серебра посылает в раствор так мало ионов Ag^+, что константа нестойкости аммиачного комплекса

$$K^{\text{общ}}_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \approx 10^{-7}$$

не удовлетворяется, поэтому сдвига равновесия между AgI в растворе и в твердой фазе не происходит.

Общая константа нестойкости тиосульфатного комплекса серебра меньше, чем аммиачного, на семь порядков:

$$K^{\text{общ}}_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]} \approx 3 \cdot 10^{-14}.$$

Поэтому даже той ничтожной концентрации ионов Ag^+, которая имеется в равновесном растворе над $AgI_{тв}$, достаточно для удовлетворе-

ния этой константы — равновесие сдвигается, AgI (не говоря уже о других галогенидах) растворяется, изображение на фотопленке фиксируется (с. 301).

Для характеристики каждого химического элемента, в том числе серебра, необходим анализ свойств и строения окислов и гидроокисей, отвечающих той или иной степени окисления.

Гидроокись AgOH еще менее термически устойчива, нежели гидроокись $Cu^{I}OH$. Если для дегидратации $Cu^{I}OH$ необходимо было нагревание (под маточным раствором), то в случае Ag(I) процесс обезвоживания AgOH осуществляется в момент получения — при сливании реагентов выпадает темно-коричневый осадок закиси серебра Ag_2O:

$$AgNO_3 + NaOH \rightarrow [AgOH] + NaNO_3 \rightarrow 1/2\,Ag_2O\downarrow + 1/2\,H_2O + NaNO_3.$$

Механизм поляризационных взаимодействий при дегидратации AgOH аналогичен рассмотренному для $Cu(OH)_2$ (с. 313).

Если бы гидроокись AgOH не распадалась на Ag_2O и воду вследствие поляризационных эффектов, это соединение было бы сильным основанием, сходным в этом отношении с NaOH и KOH. Действительно, размер иона Ag^+ (1,15 Å) и эффективный заряд на нем (близок к +1) близки к таковым у катионов ЩЭ, поэтому при исключении поляризационных возмущений например в растворах, свойства гидроокисей Ag(I), Na(I) и K(I) должны быть одинаковыми. Именно потому, что AgOH — сильное основание, соли Ag(I), например $AgNO_3$, не гидролизуются. Однако, если создается местное пересыщение, приводящее к выделению твердого вещества или даже только к возникновению зародышей кристаллизации, сразу начинают действовать поляризационные механизмы (с. 313), приводящие к распаду AgOH и выделению твердой закиси серебра(I).

В некоторой степени гидратация Ag_2O с переходом в раствор ионов Ag^+ и OH^- все же происходит, что доказывает щелочная среда, возникающая при суспензировании Ag_2O в воде. Это используют в препаративной химии для получения растворимых гидроокисей малозарядных катионов из их галогенидов. Например, чтобы получить RbOH из RbCl, готовят суспензию Ag_2O и смешивают ее с водным раствором RbCl. Происходит осаждение AgCl, а в растворе остается практически чистая гидроокись рубидия [6, т. 3, с. 480]:

$$2RbCl + Ag_2O + H_2O = 2RbOH + 2AgCl\downarrow.$$

Увеличить концентрацию AgOH в водном растворе можно с помощью комплексообразования. Так, под действием концентрированных растворов щелочей Ag_2O превращается в $[Ag(OH)_2]^-$ и переходит в раствор:

$$Ag_2O + 2NaOH + H_2O = 2Na[Ag(OH)_2].$$

По-видимому, в гидроксокомплексе $[Ag(OH)_2]^-$ поляризационное воздействие иона Ag^+ на гидроксил ослаблено, по сравнению с AgOH, поскольку оно направлено не на один, а на два гидроксильных иона. Этим объясняется бо́льшая стабильность $[Ag(OH)_2]^-$ к дегидратации, чем у гидроокиси серебра.

Закись серебра Ag^{I}_2O термически неустойчива, разлагается при $t > 160\,^{\circ}C$, тогда как окисел такого же состава у меди(I) стабилен до 1200 °C (с. 325). Это еще раз иллюстрирует рост в подгруппе меди сверху вниз термической нестабильности соединений одного и того же состава.

Двух-, трех- и пятивалентное серебро. Одним из способов полу-

чения двухвалентного серебра в кислых водных (HNO_3 или $HClO_4$) растворах является двухстадийный процесс окисления Ag(I) озоном:

$$Ag^+_{р\text{-}р} + O_3 = AgO^+ + O_2,$$

$$AgO^+ + Ag^+ + 2H^+ = 2Ag^{2+} + H_2O.$$

Двухвалентное серебро, в отличие от Cu(II), является сильным окислителем [2, с. 633, 637]:

$$E^0_{Ag\,(II)/Ag(I)} = 1{,}98\ В,\ E^0_{Cu\,(II)/Cu\,(I)} = 0{,}153\ В.$$

Поэтому в водных растворах соединения Ag(II) неустойчивы. Они подвергаются диспропорционированию и восстанавливаются водой:

$2Ag^{2+} = Ag^+ + Ag^{3+}$ (диспропорционирование, протекает быстро)

$Ag^{3+} + H_2O = AgO^+ + 2H^+$ (гидролиз, быстрая реакция)

$AgO^+ = Ag^+ + 1/2\,O_2$ (восстановление, медленная стадия, лимитирующая скорость всего процесса).

Приведенные здесь реакции объясняют, почему концентрации Ag(II) и Ag(III) в водных растворах не могут быть значительными.

Только комплексообразование (с. 546) или введение ионов Ag^{2+} и Ag^{3+} в состав малорастворимых веществ (с. 545) может стабилизировать серебро в степени окисления +2 и +3.

Наиболее известным соединением, которое формально можно отнести к *производным серебра*(II), является окись серебра AgO. Оксид Ag(II) образуется в виде черного осадка при кипячении Ag^I_2O с персульфатом калия (щелочная среда). Степень окисления +2 для серебра в AgO носит сугубо формальный характер, в действительности в этом кислородном соединении атомы серебра находятся в состоянии Ag(I) и Ag(III). Доказательство получено методом магнетохимии: поскольку окисел AgO диамагнитен, серебро в нем может присутствовать только в форме Ag(I) — конфигурации d^{10} — и Ag(III) — низкоспиновый вариант d^8-электронной конфигурации. Методом дифракции нейтронов подтверждено [6, т. 3, с. 484] присутствие в AgO двух типов атомов серебра: линейные цепочки $O—Ag^I—O—Ag^I$ и квадратные фрагменты $[Ag^{III}O_4]$. Химическими методами доказано, кроме того, что AgO нельзя представить как перекисное соединение одновалентного серебра $[Ag^I—O—O—Ag^I]$. Таким образом, окисел AgO не содержит собственно двухвалентного серебра.

Единственным твердым соединением, содержащим действительно двухвалентное серебро, является дифторид $Ag^{II}F_2$. Его получают действием на Ag^IF молекулярного фтора и других фторокислителей. $Ag^{II}F_2$ представляет собой темно-коричневое кристаллическое вещество со свойствами антиферромагнетика (с. 577) и само по себе является сильным фторокислителем, может рассматриваться как источник атомарного фтора:

$$AgF_2 \xrightarrow{t^\circ} AgF + [F^\circ].$$

Ag(II) в растворе позволяет удержать только комплексообразование. Например, получены комплексы Ag(II) с дипиридилом и фенантролином, содержащие персульфатный анион на внешней сфере:

$$[Ag^{II}(dipy)]^{2+}S_2O_8^{2-};\ [Ag^{II}(phen)]^{2+}S_2O_8^{2-}.$$

Магнитные измерения для этих и других известных комплексов Ag(II) фиксируют магнитный момент, близкий к рассчитанному для d^9-электронной конфигурации ($\sim 2\,\mu_B$).

Трехвалентное серебро, так же как Ag(II), стабилизируется (с. 541) в твердых фторидах и оксидах, а в растворах — в комплексных соединениях с лигандами, способными противостоять сильному окислительному действию Ag(III).

Известен окисел Ag_2O_3, получаемый анодным окислением серебра(I) в щелочных растворах (с. 331). Трифторид AgF_3 можно получить низкотемпературным фторированием AgF с использованием сильнейшего фторокислителя — дифторида криптона KrF_2 [I, с. 233]:

$$AgF + KrF_2 \xrightarrow{t\sim 0\,^\circ C} AgF_3 + Kr.$$

Выход AgF_3 сравнительно невысок из-за неблагоприятных кинетических факторов. Более успешным оказался метод, использующий дифторид дикислорода как фторокислитель [18]:

$$Ag + O_2F_2 \xrightarrow{-90\,^\circ C} [O_2^+][AgF_4^-] \xrightarrow{+60\,^\circ C} AgF_3 \xrightarrow{+150\,^\circ C} Ag + AgF_2.$$

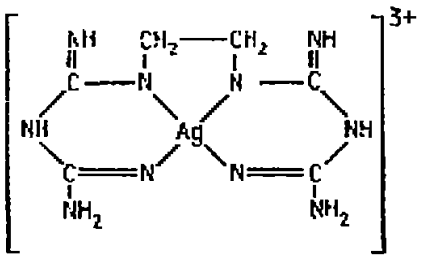
Температурный интервал стабильности AgF_3 составляет в этом процессе около 100 °С, однако с использованием молекулярного фтора в качестве фторокислителя можно получить лишь фторид Ag(II), но не Ag(III), поскольку фторирование молекулярным фтором требует более высоких температур для атомизации фтора, чем это может выдержать AgF_3. При этих температурах AgF_3 нестабилен и переходит в AgF_2. В отличие от F_2 такие фторокислители, как KrF_2 и O_2F_2, являются источниками атомарного фтора при относительно низкой температуре, когда AgF_3 еще устойчив, поэтому синтез AgF_3 с их помощью является успешным.

Так же как в химии высших фторидов других химических элементов, дополнительная стабилизация высшей степени окисления серебра достигается, когда от бинарных фторидов переходят к комплексным. Так, значительно более термически устойчивы, чем AgF_3, комплексы $K[Ag^{III}F_4]$ и $Cs[Ag^{III}F_4]$ [6, т. 3, с. 485]. Причиной дополнительной стабилизации в комплексных фторидах неустойчивого валентного состояния серебра, по-видимому, так же, как в случае высших фторидов РЗЭ (с. 542), является переход от цепочечной структуры в AgF_3 к островной структуре комплексного аниона $[AgF_4]^-$. Интересно, что высшие фториды золота этой закономерности не подчиняются (с. 337).

Из других комплексных соединений Ag(III) несомненный интерес представляют (аналогия с Cu(III), с. 326) перйодаты и теллураты, например:

$$K_6H[Ag(IO_6)_2] \cdot 10H_2O,\quad Na_6H_3[Ag(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O.$$

Известны и комплексные соединения Ag(III) с N-донорными лигандами, например образующийся в водных растворах в присутствии персульфата калия комплекс с этилендибигуанидином [6, т. 3, с. 486]:



Таким образом, соединения трехвалентного серебра довольно многочисленны; для всех них характерен диамагнетизм (d^8-конфигурация, низкоспиновое состояние).

Возникает вопрос: возможно ли еще более глубокое окисление серебра, например получение производных Ag(IV)?

Оказалось, [18], что действием молекулярного фтора на фторокомплекс Ag(III) в присутствии избытка фторида щелочного металла, лучше всего цезия, можно получить соединение Cs_2AgF_6, которое формально трактуется как фторокомплекс четырехвалентного серебра:

$$CsAg^{III}F_4 \xrightarrow[CsF]{F_2} Cs_2Ag^{IV}F_6.$$

Исследование Cs_2AgF_6 показало, однако, что это соединение диамагнитно, и поэтому правильнее трактовать его как смешанновалентный фторокомплекс Ag(III) и Ag(V):

$$Cs_2Ag^{III}_{0,5}Ag^{V}_{0,5}F_6.$$

Для доказательства присутствия в этом комплексе пятивалентного серебра удалось синтезировать фторокомплекс, где серебро(III) было замещено на диамагнитный Ga(III). Соединение $Cs_2Ga^{III}_{0,5}Ag^{V}_{0,5}F_6$, как и ожидали, также оказалось диамагнитным, что послужило подтверждением присутствия в нем пятивалентного серебра [18].

Склонность серебра образовывать соединения, где оно проявляет высокие степени окисления, несомненно, объясняется подвижностью электронной оболочки серебра, приводящей к возникновению системы π-связей, позволяющей атому серебра удерживать в своей окрестности большое число электроотрицательных атомов, прежде всего атомов фтора. Несомненно, величина эффективного положительного заряда на атоме серебра(V) принципиально более низкая, чем +5, и речь идет фактически о возникновении ковалентного фторокомплекса.

Сведения о высших фторидах серебра и других элементов подгруппы меди получены недавно и позволяют по-новому оценить их валентные возможности.

в. Гетероатомные соединения золота

В предыдущих параграфах было показано, что стабильность (термическая, окислительно-восстановительная) соединений, содержащих медь и серебро в степенях окисления +1 и +2, стремительно падает при переходе от Cu к Ag. При переходе к золоту стабильность аналогичных по стехиометрии соединений со степенью окисления +1 и особенно +2 еще больше уменьшается. В то же время возрастает тенденция в ряду Cu—Ag—Au к диспропорционированию «четных» валентных состояний:

$$2Э(II) \rightleftharpoons Э(I) + Э(III),$$
$$2Э(IV) \rightleftharpoons Э(III) + Э(V).$$

В качестве иллюстрации этих закономерностей можно привести теплоты образования (ккал/моль) окислов одновалентных и двухвалентных Cu и Ag (а также трехвалентного золота):

Cu_2O	CuO	Au_2O_3 [1]	Ag_2O	AgO
+42,5	+38,5	—11	+7,0	+2,7

Приведенные данные доказывают закономерное понижение в подгруппе меди от Cu к Ag устойчивости валентного состояния со сте-

[1] Для окислов Cu(III) и Ag(III) величины теплот образования не определены из-за экспериментальных сложностей, связанных с их нестабильностью.

пенью окисления +1 и +2 (+3 у Au). В этом же ряду Cu—Ag—Au растет склонность к диспропорционированию. Так, соединения двухвалентного золота из-за протекания реакции диспропорционирования вообще не могут быть получены, хотя для Cu это наиболее характерное валентное состояние. Для серебра(II) известен только фторид AgF_2, но, правда, считается вероятным получение в условиях комплексообразования производных Ag(II) в водных растворах (с. 331). Причиной нестабильности Au(II) является резко усиливающаяся в ряду Cu—Ag—Au тенденция к перераспределению электронной плотности как следствие эффекта Яна-Теллера при росте размера атома с электронной конфигурацией d^9 (с. 566). От меди к золоту растут подвижность электронных оболочек и связанная с последним фактором склонность к образованию ковалентных связей (за счет π-взаимодействия). Все это может рассматриваться в сумме как причина проявления дополнительного эффекта поляризации [1, с. 295].

Потеря золотом третьего электрона, конечно, более вероятна, чем у Cu и Ag, так как второй и третий потенциалы ионизации в ряду Cu—Ag—Au уменьшаются. Кроме того, у золота возрастает ковалентный вклад в химическую связь, что, несомненно, стабилизирует валентное состояние с высшей степенью окисления. Таким образом, устойчивость соединений элементов подгруппы меди со степенью окисления +3 (и, по-видимому, +5) — возрастает. Такая тенденция является нормальной для элементов побочных подгрупп, хотя эффекты, связанные с дополнительной поляризацией, типичные для постпереходных элементов, здесь проявляются уже вполне определенно.

С этой точки зрения подгруппа меди является промежуточной между постпереходными и «настоящими» переходными элементами. Здесь, видимо, следует искать причину некоторых нерегулярностей в изменении свойств соединений того или иного состава в ряду Cu—Ag—Au, которые послужили основанием для вывода, что «между Ag, Au и Cu можно найти сравнительно мало общего, а большинство различий не имеет простого объяснения» [6, т. 3, с. 476].

Трехвалентное золото. Наиболее стабильное валентное состояние золота отвечает степени окисления +3. Самым доступным соединением золота(III) является *золотохлористоводородная кислота* $H[AuCl_4]$, которая проще всего получается при действии царской водки на металлическое золото. В твердом состоянии выделен гидрат «золотой» кислоты $H_3O^+[AuCl_4]^- \cdot 3H_2O$ — желтые игольчатые кристаллы. Хорошо известны соответствующие соли, например, $K[AuCl_4]$, носящие название тетрахлороауратов(III) щелочных металлов, в данном случае — калия. Газофазным хлорированием металлического золота можно получить трихлорид $AuCl_3$, который при растворении в воде гидролизуется с образованием моногидроксотрихлорозолотой кислоты:

$$AuCl_3 + H_2O = H[Au(OH)Cl_3].$$

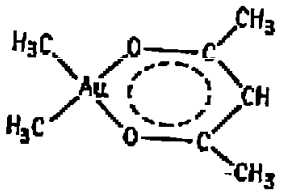
По-видимому, из-за сильного гидролиза водные растворы солей золота(III), таких, как сульфат, нитрат (и упомянутый выше хлорид), обычно не используются. Вместо них на практике предпочитают иметь дело с соответствующими комплексными нитратами $[Au(NO_3)_4]^-$, сульфатами $[Au(SO_4)_2]^-$, хлоридами $[AuCl_4]^-$.

В щелочной среде раствор $AuCl_3$ или $H[AuCl_4]$, а также других комплексов Au(III) выделяет осадок бурого цвета, который считают *гидроокисью трехвалентного золота* — $Au(OH)_3$. Осадок уже при комнатной температуре постепенно теряет воду, переходит в $AuO(OH)$,

а при нагревании — в Au_2O_3. Выше 160 °С окись золота разлагается, превращаясь в металл (с примесью Au_2O) и кислород.

Можно априори предположить, что гидроокись $Au(OH)_3$ амфотерна, поскольку трехзарядный катион Au^{3+} должен в силу не очень больших размеров (0,70 Å) обладать высоким поляризующим и комплексообразующим действием. В самом деле, доказательства амфотерности гидроокиси золота(III) получены — синтезированы гидроксокомплексы $K[Au(OH)_4]\cdot H_2O$ (желтого цвета) и $Ba[Au(OH)_4]_2\cdot 5H_2O$ (зеленого цвета). Как мы видим, в комплексных соединениях золото(III) чаще всего имеет КЧ=4, координационный полиэдр — плоский квадрат, что характерно для Ni(II), Pd(II), Pt(II) — ионов-комплексообразователей с электронной конфигурацией d^8. Хотя ионы Cl^- и OH^- не относятся к «сильным» лигандам, все же расщепление d^8-орбиталей золота в кристаллическом поле оказывается достаточно большим для того, чтобы перестройка октаэдрического или тетраэдрического полиэдра в квадрат (в соответствии с теоремой Яна-Теллера, с. 566) была энергетически целесообразной.

Известно большое число комплексов Au(III) с органическими кислород- и азот-донорными лигандами; описан, например, фенантролиновый комплекс $[Au(phen)Cl_2]Cl$, комплекс с пиридином $[AuCl_2(py)_2]Cl$ и др. Для золота, кроме того, характерно образование «настоящих» МОС (с. 587), т. е. соединений со связью Au—C. Примером таких соединений могут быть производные диметилзолота и β-дикетонов. В частности, ацетилацетонат диметилзолота



интересен тем, что переходит в газовую фазу при сравнительно низкой температуре. Температура начала разложения равна 140 °С [19]. Это позволяет получать из газовой фазы тонкие пленки металлического золота, важные для приборостроения и микроэлектроники.

Одновалентное золото. Соединения золота(I) получаются при термолизе соответствующих соединений трехвалентного золота, например:

$$[Au^{III}Cl_3]_2 \xrightarrow{\geq 185\,^\circ C} 2Au^{I}Cl + 2Cl_2,$$

светло-желтый порошок

$$Au_2O_3 \xrightarrow{\geq 160\,^\circ C} Au_2O + O_2.$$

Производные Au(I) являются также результатом восстановления:

$$H[AuCl_4] + 3KI = AuI\downarrow + I_2 + HCl + 3KCl$$

$$\left|\begin{array}{l}[AuCl_4]^- + I^- + 2e = AuI + 4Cl^- \\ 2I^- - 2e = I_2\end{array}\right.$$

$$[AuCl_4]^- + 3I^- = AuI + I_2 + 4Cl^-$$

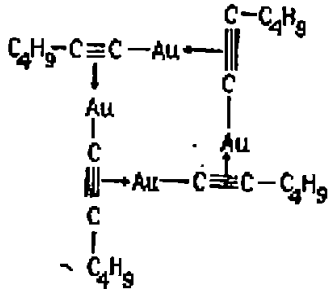
Соединения одновалентного золота так же как Cu(I) (с. 322) в присутствии H_2O могут существовать либо в виде малорастворимых веществ (AuCl, AuI, AuCN и т. д.), либо в виде комплексных соеди-

нений ($[Au(CN)_2]^-$, $[AuCl_2]^-$, $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ и т. д.). Если происходит переход катионов Au^+ в водный раствор, вследствие диспропорционирования $3Au(I)=2Au(0)+Au(III)$ мгновенно выделяется осадок металлического золота, а в растворе остается золото(III) в форме комплексного соединения, например:

$$3Au^{I}Cl + H_2O = 2Au^0 + H[Au^{III}Cl_3(OH)].$$

Среди комплексных соединений одновалентного золота практически наиболее важен цианид $[Au(CN)_2]^-$, в виде которого золото извлекают из золотоносных песков (с. 304). Устойчивость этого комплекса очень велика ($K_{уст} \sim 10^{28}$) [6, т. 3, с. 486].

Склонность золота, в том числе и одновалентного, к образованию ковалентных связей, обусловливает существование ацетиленидов Au(I). Строение тетрамерного бутилацетиленида описывает следующая схема [6, т. 3, с. 487]:



Сходным образом, за счет акцептирования золотом π-электронной пары тройной связи в окиси углерода с одновременным образованием π-дативной связи [1, с. 332], построены карбонилы золота (формально одновалентного). Особый интерес представляет изокарбонил золота CO—Au—OC [1, с. 168], где осуществляется связь Au—O, а не Au—C, как в обычных карбонилах.

Пятивалентное золото представлено в химической литературе прежде всего пентафторидом AuF_5. Его получают фторированием Au(0) тем или иным фторокислителем, способным создать высокое давление фтора при относительно низкой температуре. AuF_5 может быть получен [20], например, действием на золотую фольгу раствора KrF_2 в безводном HF при 0—20 °C с последующим осторожным разложением образующегося на первой стадии $[KrF^+][AuF_6^-]$ в динамическом вакууме при 40—60 °C:

$$Au + 3{,}5\,KrF_2 \xrightarrow[HF]{0-20\,^\circ C} [KrF^+][AuF_6^-] + 2{,}5Kr,$$

$$[KrF^+][AuF_6^-] \xrightarrow[\text{вакуум}]{40-60\,^\circ C} AuF_5 + Kr + F_2.$$

Пентафторид золота представляет собой желто-коричневое вещество, чрезвычайно легко гидролизующееся на влажном воздухе и обладающее свойствами сильнейшего окислителя. Органические вещества воспламеняются под действием AuF_5. Попадая в воду, AuF_5 ее разлагает подобно молекулярному фтору. Высокая химическая активность AuF_5 делает необходимым при работе с ним [20] применение фторопласта для изготовления аппаратуры.

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии и колебательных спектров, AuF_5 построен из искаженных октаэдров $[AuF_6]$, соединенных друг с другом в бесконечные цепи за счет мостиковых атомов фтора, находящихся друг к другу в цисположении. (Аналогичное строение имеют пентафториды сурьмы и ванадия.) В результате возникают бесконечные цепи $—F—AuF_4—F—AuF_4—$ закрученных в спираль искаженных октаэдров $[AuF_6]$. В газовой фазе над AuF_5, согласно масс-спектрам, при 70—110 °С присутствуют тримеры Au_3F_{15}, Au_3F_{13} и димеры AuF_{10}. Присутствие в паре полимерных осколков подтверждает полимерное строение твердого AuF_5.

Кроме AuF_5 известно большое число фтороауратов (V), имеющих состав $R^+AuF_6^-$, где $R^+ = O_2^+$, NO^+ и катионы, содержащие фториды криптона и ксенона, например упомянутый выше $[KrF^+][AuF_6^-]$. Получены также фтороаураты (V) M^IAuF_6, где M^I=Li—Cs, и $M^{II}(AuF_6)_2$, где M^{II} = =Mg—Ba. Интересно, что, в отличие от комплексных фторидов с ионным типом связи (например, фторидов РЗЭ(IV), с. 585), фтороаураты(V) менее термически устойчивы, чем бинарный фторид AuF_5 (соответственно у РЗЭ — бинарный тетрафторид). Так, найдено [21], что фтороаураты M^IAuF_6 и $M^{II}(AuF_6)_2$ начинают разлагаться при 110 °С независимо от природы внешнесферного катиона:

$$2M^IAuF_6 = M^IF + M^IAuF_4 + F_2 + 1/2\,Au_2F_{10}\uparrow,$$

$$2M^{II}(AuF_6)_2 = M^{II}F_2 + M^{II}(AuF_4)_2 + 2F_2 + Au_2F_{10}\uparrow.$$

В то же время $[AuF_5]_x$ стабилен до 200 °С. Было обнаружено также, что летучий фторид золота, образующийся при термолизе фтороауратов ЩЭ и ЩЗЭ, обладает значительно большей реакционной способностью, чем перешедший в пар предварительно выделенный $[AuF_5]_x$. В отличие от $[AuF_5]_x$ летучий продукт термолиза фтороауратов, разлагаясь, покрывает пленкой металлического золота сапфир, стекло, кварц, никель. Термолиз M^IAuF_6, кроме того, согласно данным термического анализа, носит многоступенчатый характер. Все это дает основание предполагать [21] диспропорционирование соединений Au(V) на Au(III) или Au(0) и получение золота в более высокой степени окисления, чем +5. Возможно, например, что при термолизе фтороауратов(V) на промежуточной стадии образуется фторид Au(VII). Вероятно, дальнейшие исследования внесут поправки в данные [20, 21]. Однако склонность золота в различных степенях окисления (а также Ag и Cu) к реакциям диспропорционирования не подлежит сомнению. Очевидно, что реакции диспропорционирования — это одно из проявлений ковалентной связи, обусловливающей в свою очередь дополнительный эффект поляризации, который у золота реализуется в большей степени, чем у какого-либо другого элемента периодической системы Менделеева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М., 1987. 696 с.
3. Высокотемпературные сверхпроводники/Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттхема, Т. Джорджа. М., 1988.
4. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости. М., 1961.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. I—III. М., 1988.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. I—III. М., 1969.

7. Координационная химия РЗЭ/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., 1985. С. 102 и далее.
8. Мартыненко Л. И.//Ж. неорган. химии. 1970. Т. 15, № 6. С. 1533—1538.
9. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., 1975. 670 с.
10. Полторак О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. М., 1984. 287 с.
11. Григорьев А. Н., Хандаль Вега Э., Мартыненко Л. И. и др.// //Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1982. № 4. С. 792.
12. Дроздов А. А., Григорьев А. Н., Мартыненко Л. И.//Журн. неорган. химии. 1992. Т. 36, № 8. С. 2000.
13. Порай-Кошиц М. А., Новожилова Н. В., Полынова Т. Н. и др.// //Кристаллография. 1973. Т. 17, № 1. С. 89—98.
14. Полынова Т. Н., Филиппова Т. В., Порай-Кошиц М. А. и др.// //Журн. структурной химии. 1979. Т. 11, № 3. С. 558.
15. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М., 1988.
16. Агранович А. М., Исаева Е. В., Добрынина Н. А. и др.//Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 1. С. 129—132.
17. Розовский Г. И., Мисявичус А. К., Прокопчик А. Ю.//Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 2702—2704.
18. Попов А. И., Киселев Ю. М., Суховерхов В. Ф. и др.//ДАН СССР. Сер. Химия. 1987. Т. 296, № 3. С. 615—618.
19. Уварова Н. И., Поликарпов В. Б., Дружков О. Н., Постникова Т. К.//β-Дикетонаты металлов. М., 1978. С. 14.
20. Киселев Ю. М., Попов А. И., Горюнов А. В. и др.//Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35, № 3. С. 611—618.
21. Киселев Ю. М., Попов А. И., Коробов М. В. и др.//Журн. неорган. химии. 1993. Т. 34, № 9. С. 2240—2243.

Глава I.10

ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ПОДГРУППА ЦИНКА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подгруппа цинка является побочной подгруппой II группы периодической системы Менделеева. Ее составляют элементы цинк ($_{30}$Zn), кадмий ($_{48}$Cd) и ртуть ($_{80}$Hg). Особенностью электронного строения атомов этих элементов является полностью сформированная предвнешняя d^{10}-оболочка (табл. I.10.1). Наличие замкнутой и поэтому очень стабильной d^{10}-электронной оболочки обусловливает несклонность цинка и его аналогов проявлять в своих гетероатомных соединениях более высокую степень окисления, чем +2. Вместе с тем валентные возможности элементов подгруппы цинка очень обширны, благодаря легкой деформируемости все той же d^{10}-электронной оболочки, что особенно ярко выражено у ртути. Возникающий в результате такой деформации дополнительный эффект поляризации делает возможным образование ковалентных связей, что резко расширяет круг реализуемых реакций и соединений. В частности, спецификой элементов подгруппы цинка является образование ковалентных (по типу химической связи) и молекулярных (по типу структуры) металлоорганических соединений (МОС), прежде всего цинк- и ртутьорганических. Сходное строение имеют и азот-ртутные соединения, например основания Миллона (с. 360). Именно ковалентный характер связи с атомами элементов-неметаллов является основной особенностью гетероатомных соединений элементов подгруппы цинка.

Естественно, что сверху вниз по подгруппе деформируемость электронной d^{10}-оболочки увеличивается, что приводит к особенно сильной

наклонности к образованию ковалентных связей у самого тяжелого элемента подгруппы — ртути. Важно отметить, однако, что цинк также охотно образует ковалентные соединения, например МОС со связью Zn—C, а кадмий в этом отношении уступает цинку и тем более ртути. «Провал» ковалентности у кадмия мы в дальнейшем будем наблюдать на большом числе примеров. Это объясняется тем, что поляризующее действие атомов в ряду Zn—Cd—Hg изменяется нерегулярно по той причине, что у цинка и ртути оно имеет разную природу. Действительно, поскольку в ряду Zn—Cd—Hg радиус атомов растет, максимальным поляризующим действием (при условии постоянной жесткости валентных электронных оболочек) должен был бы обладать «маленький» цинк. На самом же деле условие одинаковой жесткости не соблюдается, и в ряду Zn—Cd—Hg резко возрастает эффект дополнительной поляризации. Таким образом, у кадмия поляризующее действие минимально вследствие пересечения двух закономерностей:

$$\xrightarrow[\text{Рост поляризующего действия из-за увеличения деформируемости электронной оболочки}]{\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}}$$

$$\xleftarrow[\text{Рост поляризующего действия из-за уменьшения радиуса атома}]{\text{Zn} \leftarrow \text{Cd} \leftarrow \text{Hg}}$$

Немонотонный рост поляризующего действия в подгруппе цинка проявляется в своеобразном ходе изменения строения и свойств гетероатомных соединений — окислов, гидроокисей, галогенидов, комплексных соединений, МОС, которые будут подробно рассмотрены ниже.

Приведем для примера только величины первых констант диссоциации гидроокисей элементов подгруппы цинка, рассчитанных по константам равновесия реакций гидролиза:

$K'_{\text{дис}} = \frac{[Э^{2+}][OH^-]}{[Э(OH)^+]}$	Э = Zn	Э = Cd	Э = Hg
	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-12}$

Представленная зависимость хорошо объясняется нерегулярным изменением поляризационных характеристик атомов в ряду Zn—Cd—Hg.

Благодаря тому что элементы подгруппы цинка имеют замкнутую d^{10}-электронную оболочку, их валентные возможности существенно уже, чем у их предшественников по периоду (подгруппы Cu, Fe, Mn и т. д.), и сводятся к образованию соединений, где эти элементы двухвалентны. Однако ртуть все же проявляет поливалентность в своих гетероатомных соединениях — известны производные не только двух-, но и одновалентной ртути. Как будет показано ниже, в соединениях Hg(I) одна из двух валентностей ртути(II) «гасится» за счет связи Hg—Hg. Как видно из диаграммы Латимера [2, с. 500], термодинамическая вероятность реализации в соединениях ртути степени окисления +2 и +1 примерно одинакова:

$$\overset{0,854}{\Big|\!\!\longrightarrow\!\!\Big|} \qquad \text{Hg}^{2+} \xrightarrow{+0,920} \text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{+0,788} \text{Hg}^0$$

Для кадмия одновалентное состояние маловероятно:

$$Cd^{2+} \xrightarrow{<-0,6} Cd_2^{2+} \xrightarrow{>-0,2} Cd^0,$$

а для цинка кроме металлического состояния характерна только одна степень окисления, равная +2:

$$Zn^{2+} \xrightarrow{-0,7628} Zn^0,$$

Таким образом, действительно, диаграммы Латимера для элементов подгруппы цинка несравненно более просты, чем для элементов других групп периодической системы. Это не значит, однако, что химия элементов этой группы проста (или даже примитивна). О некоторых сложностях было уже упомянуто, с другими, обусловленными отклонениями от ионной модели, мы встретимся ниже.

Одно из проявлений тенденции к образованию преимущественно ковалентных связей в соединениях элементов подгруппы цинка, в отличие от аналогичных по стехиометрии соединений в подгруппе кальция, состоит в существенной разнице реализуемых величин КЧ: для элементов подгруппы цинка это преимущественно КЧ=4 и 6, тогда как для элементов подгруппы кальция это высокие и переменные КЧ: чаще всего 6, 8, 12 и выше.

Очевидно, что низкие величины КЧ элементов подгруппы цинка определяются характерной для ковалентного взаимодействия строго ограниченной возможностью образования направленных и насыщаемых связей, тогда как у элементов подгруппы кальция величина КЧ от электронной структуры центрального иона не зависит и определяется размерами атомов элементов-партнеров по ионной (ненаправленной и ненасыщаемой) химической связи. Важно отметить, что в целом радиусы ионов $Э^{2+}$ в рядах Zn—Cd—Hg и Ca—Sr—Ba существенно различаются [7, с. 219]:

Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
0,60 (КЧ=4) 0,795 (КЧ=6)	0,95 (КЧ=6)	1,02 (КЧ=6)
Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
1,00 (КЧ=6) 1,12 (КЧ=8) 1,35 (КЧ=12)	1,16 (КЧ=6) 1,25 (КЧ=8) 1,44 (КЧ=12)	1,36 (КЧ=6) 1,42 (КЧ=8) 1,60 (КЧ=12)

Однако в случаях, когда имеется сходство величин радиусов $Э^{2+}$ у элементов этих подгрупп, например для КЧ=6 у кальция (1,00) и ртути (1,02), все же для ртути не достигаются высокие КЧ=8, 12, характерные для кальция.

Таким образом, мы будем рассматривать химию элементов подгруппы цинка (сходных по свойствам с постпереходными элементами) через «призму ковалентной связи», поскольку именно в этом состоит специфика интересующих нас сейчас цинка, кадмия, ртути.

Еще один пример, убеждающий нас в принципиальном различии химии элементов подгруппы цинка и кальция — термодинамическая характеристика окислов стехиометрического состава ЭО:

Окисел	ZnO	CdO	HgO	CaO
Теплота образования, ккал/моль (термохимическая размерность)	+83	+65	+21,5	+152 (для сравнения)

Как мы видим, разница в теплотах образования ЭО очень существенная, особенно если сравнивать ЭО кальция и ртути, у которых

сходны радиусы ионов $Э^{2+}$: окись ртути, согласно этим данным, в 7 раз менее прочное соединение, чем окись кальция. Объясняется это, в частности, и тем, что соединение ртути имеет структуру, отличную от CaO. Можно предположить, что низкая энергия кристалла HgO, в отличие от ионной структуры CaO, обусловлена молекулярной структурой окиси ртути(II).

Аналогичная закономерность проявляется и в свойствах галогенидов элементов подгруппы Zn. Если Zn(II) и Cd(II) образуют «ионные» хлориды, имеющие бесконечную слоистую структуру, то хлорид ртути(II) — сулема — имеет молекулярную структуру. Это согласуется со способностью $HgCl_2$ легко возгоняться и растворяться в неполярных растворителях.

Резкое уменьшение прочности гетероатомных соединений ртути по сравнению с таковыми у Zn и Cd, а также усиление у ртути способности образовывать ковалентные связи можно связать со своеобразным ходом по ряду Zn—Cd—Hg величин потенциалов ионизации (эВ):

	Zn		Cd		Hg
$ПИ_1$	9,39	$<$	8,99	$<$	10,43
$ПИ_2$	17,89	$<$	16,84	$<$	18,65
$ПИ_3$	40,0	$>$	38,0	$>$	34,3

Рост $ПИ_1$ и $ПИ_2$ у ртути (тогда как ее $ПИ_3$ уменьшается в этом ряду), следуя нормальной зависимости от размера атома, объясняют свойствами $6s^2$-электронной пары [3, т. 2, с. 465]. Говорят о «заглублении» $6s^2$-электронов в атомах ртути, связанном с относительно плохой экранировкой атомного ядра ртути многочисленными электронными оболочками. Надо отметить, однако, что величины ПИ относятся к изолированным атомам и получены в физическом эксперименте в условиях вакуума. В реальных химических гомо- и гетероатомных системах атомы взаимодействуют друг с другом, что неизбежно приводит к изменению их электронной структуры по сравнению со структурой изолированного атома. В частности, поляризационные эффекты приводят к созданию связей металл—металл, особенно прочных у ртути. Таким образом, простой корреляции между величинами ПИ и реальной электронной структурой атомов в простых и сложных соединениях ожидать нельзя.

Вместе с тем вытекающий из величин ПИ вывод о большом стремлении ртути сохранить «при себе» $6s^2$-электроны хорошо согласуется с ее способностью находиться в природе в самородном состоянии вследствие неустойчивости гетероатомных соединений. Однако этот факт так же хорошо объясняется наличием $6s^2$-электронной пары, как и дополнительным эффектом поляризации [1, с. 287—303].

С типом химической связи, реализуемым данным элементом и зависящим от поляризационных характеристик, тесно сопряжено предпочтение определенных атомов-партнеров при образовании гетероатомных соединений. «Мягкие» атомы элементов подгруппы цинка, естественно, предпочитают мягкие атомы-партнеры, например сульфидную серу. В противоположность им «жесткие» малодеформируемые атомы элементов подгруппы кальция предпочитают другим атомам-партнерам «жесткий» кислород. В соответствии с этим эмпирическим правилом элементы подгруппы цинка тяготеют к халькогенам (образуются соединения — халькогениды), а элементы подгруппы кальция — к кислороду и по этой причине относятся к литофильным элементам [1, с. 382].

Действительно, в земной коре Zn, Cd и Hg находятся главным образом в виде сульфидов (см. табл. I.10.1); особенно это относится к

глубоко залегающим породам. Лишь на самой поверхности земной коры цинк и кадмий встречаются в форме карбоната и силиката, причем кадмий (доли %) — как примесь к цинку.

Известно, что сернистая ртуть (киноварь), сопутствующая сульфиду сурьмы(III), представляет собой легкоплавкую породу — в процессе остывания Земли кристаллизация наступила только при 100 °С (на глубине ~3 км от поверхности к центру Земли). Сфалерит ZnS более тугоплавок — он закристаллизовался на глубине около 10 км от поверхности Земли. Недавно образовавшиеся горные массивы (так называемые «молодые горы»), как правило, содержат в верхних слоях скального грунта породу, содержащую сульфиды тяжелых металлов, а именно HgS. Сульфиды же Zn и Cd, напротив, находят в старых, сильно разрушенных горных массивах, где минералы (Zn, Cd)S подошли к самой поверхности разлома земной коры.

Хотя распространенность ртути (см. табл. I.10.1) существенно меньше, чем у цинка, ртуть стала известна человечеству намного раньше, чем другие элементы этой подгруппы, что связано прежде всего с легкостью переведения ртути в металлическое состояние (благодаря термической неустойчивости ее гетероатомных соединений). Действительно, еще в прошлом веке находили месторождения металлической ртути («лужицы» ртути на скальном грунте в пещерах, например в Испании — Аль Мадена). Напротив, выплавка металлических цинка и кадмия требует значительно более высоких температур, чем это возможно в условиях верхних слоев земной коры, поэтому самородных цинка и кадмия не найдено. Большая известность ртути по сравнению с цинком и кадмием связана также с наличием концентрированных месторождений HgS, тогда как Zn и Cd входят в состав полиметаллических руд и распылены, например на фоне PbS.

Изотопный состав элементов подгруппы цинка сложен, как и подобает элементам с четным атомным номером: в природной плеяде изотопов у Zn, Cd, Hg представлены соответственно 5, 8 и 7 стабильных изотопов и, кроме того, имеется значительное число радиоактивных изотопов, которые могут быть получены искусственно — в различного рода ускорителях и ядерных реакторах. Среди стабильных изотопов наибольший интерес представляет ^{113}Cd, обладающий колоссальным сечением захвата нейтронов, равным 25 000 барнов (барн равен 10^{-24} см^2/атом). Насколько велико это значение, показывает сравнение с сечением захвата нейтронов других элементов: природная смесь стабильных изотопов цинка имеет сечение захвата всего 1,02 барна; углерод поглощает еще меньше нейтронов — только $0{,}8 \cdot 10^{-24}$ см^2/атом; в то же время природная смесь изотопов кадмия благодаря присутствию в ней ^{113}Cd имеет сечение захвата нейтронов 4500 барн. Поэтому кадмий используется в ядерной энергетике в виде стержней, опускаемых в атомный реактор для регулирования потока нейтронов.

Хотя у кадмия имеется 8 стабильных изотопов, а у ртути на один меньше (см. табл. I.10.1), именно ртуть знаменита тем, что это один из первых элементов (после неона), у которых масс-спектрометрическим методом (Астон) было доказано большое число изотопов, составляющих природную плеяду: интервал атомных масс от 196 до 204.

Отметим, что тип ядра по массе у наиболее распространенных изотопов Zn, Cd, Hg соответствует, как это обычно бывает у четных элементов, четным массовым числам $4n$ и $4n+2$ [1, с. 360].

Название ртути — «гидраргирум» — происходит от греческого «гидро» (жидкость) и «аргерос» (серебро), т. е. в переводе ртуть — это «жидкое серебро». В литературе принято называть соединения

ртути меркуро- и меркури-соединениями (с. 361). Название «цинк» произошло от *zinn* — олово, на которое металлический цинк несколько похож.

Цинк относится к числу металлов жизни (с. 602), он входит в состав ферментов, управляющих протеканием важнейших реакций в организме животных и растений (карбоксилаза, карбоангидраза и др.). Однако передозировка цинка вредна (с. 604). Кроме того, к цинку обычно примесен кадмий, который обладает примерно такой же токсичностью, как ртуть. Поэтому введение цинка в живой организм должно строго контролироваться. Токсичность ртути общеизвестна. Опасность представляет летучесть металлической ртути и ее способность аккумулироваться в живом организме. Таким образом, особое внимание следует уделять выполнению правил техники безопасности при работе с цинком, кадмием и ртутью в лаборатории, на производстве и особенно на химических предприятиях, производящих простые и сложные соединения этих элементов.

2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ

В металлическом состоянии Zn, Cd, Hg — серебристо-белые вещества, причем ртуть при обычных условиях находится в жидком состоянии; цинк и кадмий также принадлежит к числу мягких, легкоплавких металлов. В табл. I.10.2 приведены некоторые их характеристики.

Таблица I.10.2

Характеристики металлических цинка, кадмия, ртути

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$E^0_{Э^{2+}/Э^0}$, В	Плотность, г/см³	Перенапряжение водорода, В
Цинк	419,4	907	—0,763	7,13	0,70
Кадмий	321	770	—0,403	8,65	0,48
Ртуть	—38,8	357	+0,850	13,55	0,78

Легкоплавкость и высокая летучесть металлов ряда Zn—Cd—Hg отличает элементы подгруппы цинка от типичных переходных элементов, которые в металлическом состоянии, как правило, тугоплавки. Очевидно, что причиной слабых межатомных взаимодействий в металлических Zn, Cd и особенно в Hg является завершенность предвнешнего *d*-электронного подуровня, что препятствует участию *d*-электронов в образовании связей металл—металл. В то же время для ртути характерно состояние окисления +1, которое сводится к образованию группировки $[Hg_2]^{2+}$, содержащей связь металл—металл. Поэтому предположение о существовании в жидкой ртути псевдомолекул HgI_2 хорошо объясняет легкоплавкость и летучесть ртути. Впрочем, состав пара над металлической ртутью отвечает «одноатомным молекулам».

Ртуть растворяет в себе многие металлы, образуя сплавы — амальгамы (по-арабски «сплав»). Некоторые амальгамы имеют важное техническое значение, например амальгама Au и Cu (с. 304). Амальгамы, как правило, содержат интерметаллиды; состав их изменяется в зависимости от мольного соотношения Hg и растворяемого в ртути металла. Например, металлический натрий образует с ртутью семь интерметаллидов, калий — пять (из них наиболее устойчив Hg_2K). Однако некоторые металлы, в том числе железо, с металлической ртутью не реагируют, благодаря чему могут использоваться для изготовления тары для ртути.

Одна из самых интересных амальгам — амальгама псевдощелочного металла аммония (NH_4^0). Ее получают путем взаимодействия амальгамы натрия с концентрированным раствором соли аммония:

$$Na/Hg + NH_4^+ = NH_4^0/Hg + Na^+.$$

Амальгама аммония устойчива только при низких температурах. Нагревание приводит ее к разложению:

$$NH_4^0/Hg \xrightarrow{t,\ ^\circ C} NH_3 + 1/2\,H_2 + Hg.$$

В практике неорганического синтеза используются в качестве восстановителей амальгамы цинка (редуктор Джонса) и натрия.

Получают амальгамы различными способами, наиболее простой способ — непосредственное взаимодействие ртути и соответствующего металла. Часто используют также электрохимический синтез. Например, при электролизе раствора NaOH на ртутном катоде образуется тестообразная амальгама натрия:

$$2NaOH + Hg \xrightarrow{+e} Na^0/Hg + H_2O + 1/2O_2.$$

Согласно табл. I.10.2 цинк и кадмий принадлежат к числу активных металлов (отрицательные величины стандартного электродного потенциала), тогда как ртуть является инертным (благородным) металлом (положительный $E^0_{Hg^{2+}/Hg^0}$) и стоит в ряду напряжений правее водорода. В соответствии с этим их положением цинк вытесняет H_2 из паров воды, Zn и Cd растворяются в неокисляющих кислотах, выделяя водород, Hg — только в окисляющих кислотах.

Величины E^0 (см. табл. I.10.2) таковы, что цинк вытесняет кадмий из раствора: $Cd^{2+} + Zn = Cd^0 + Zn^{2+}$. Действительно, если в раствор соли кадмия опустить цинковую пластину или фольгу, она быстро покрывается черным осадком мелкодисперсного металлического кадмия. В заводской практике для выделения металлического кадмия из растворов в них насыпают порошок цинка, и когда он покрывается кадмием, его собирают с поверхности раствора и отправляют на переплавку. Эта процедура осложнена способностью Cd(0) окисляться с поверхности. Поэтому порошок Cd(0) прессуют и полученные цилиндрики переплавляют под слоем парафина, чтобы уберечь металл от дальнейшего окисления кислородом воздуха.

Благодаря амфотерности гидроокиси цинка металлический цинк способен растворяться в щелочах:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Кадмий и ртуть такой способностью не обладают: кадмий — из-за слабо выраженной склонности к комплексообразованию, ртуть — из-за нестабильности гидроокиси $Hg(OH)_2$, быстро превращающейся в HgO.

Ртуть вытесняет большинство металлов в раствор, например:

$$Zn^0 + Hg^{2+} = Zn^{2+} + Hg^0,$$

На этой реакции основан способ очистки ртути от примесей других металлов. В лабораторной практике поступают следующим образом. В мерный цилиндр помещают водный раствор азотной кислоты, а над верхней частью цилиндра укрепляют воронку с гладким фильтром, в котором иголкой прокалывают маленькое отверстие. Металлическая ртуть, залитая в воронку, через отверстие медленно вытекает в цилиндр с раствором HNO_3. Часть ртути при этом переходит в раствор

в виде $Hg(NO_3)_2$. Это делает возможным упомянутую выше обменную реакцию. В результате металлы-загрязнители переходят в раствор в виде нитратов, а ртуть из раствора нитрата возвращается в фазу металла. Если ртуть была загрязнена металлом, образующим окрашенные катионы, то раствор приобретает цвет примеси. Например, он становится голубым, если ртуть была загрязнена медью.

Из электрохимических свойств металлов подгруппы цинка для неорганической химии большую важность представляет так называемое перенапряжение водорода [3, т. 2, с. 467], возникающее при электролизе водных растворов солей Zn, Cd, Hg. Как видно из табл. I.10.2, особенно велико перенапряжение водорода на ртутном и цинковом электродах. Это означает, что, в отличие от платинового электрода, перенапряжение на котором считают близким к нулю, на электроды из цинка и ртути нужно подать существенно большее напряжение, чтобы водород стал выделяться. Наличие перенапряжения водорода делает возможным электролитическое получение многих металлов, в том числе цинка. На катоде (из алюминия) и аноде (из свинца) при электролизе водного раствора сульфата цинка протекают следующие реакции:

Катод (—):

$Zn^{2+} + 2e = Zn^0$ (водород из H_2O не выделяется из-за перенапряжения)

Анод (+):

$2OH^- - 2e = 2OH^0$

$2OH^0 = H_2O + 1/2O_2$

(реакция среды становится кислой, так как ионы OH^- нейтральной воды уходят из системы, что приводит к накоплению H^+)

При электролизе $ZnSO_4$ в растворе накапливается серная кислота:

$$ZnSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Zn + 1/2O_2 + H_2SO_4.$$

Если анод изготовлен из металлического цинка, происходит его растворение с переходом в раствор катионов Zn^{2+}. Этот процесс является основой электрохимической очистки цинка, полученного по гидрометаллургической или пирометаллургической технологии (с. 348).

Важно учитывать, что напряжение, при котором металлический цинк или H_2 выделяются на катоде, сильно зависит от присутствия примесей и в металле и в электролите. В истории гидрометаллургического производства цинка известен очень поучительный пример, когда выделения на катоде цинка из раствора $ZnSO_4$, полученного путем передела (см. 339) очень богатых (по цинку) и чистых руд (США), не происходило, тогда как анодный цинк при этом растворялся, переходил в электролит. Оказалось, что в растворе присутствует примесь соединений германия, которая снимает перенапряжение водорода, и поэтому на катоде выделяется не Zn, а H_2. Причиной загрязнения электролита соединениями германия явилось низкое содержание железа в богатой цинковой руде. При переработке бедных цинковых руд, содержащих много железа, последнее удаляют чаще всего в форме осадка $Fe(OH)_3$, который сорбирует на себе многие примеси, в том числе «вредный» германий. Как только стала известна причина, ее сразу устранили — к богатой цинковой руде стали примешивать бедную, и завод заработал.

Практика показывает, что растворение очень чистого «электролитического цинка» в какой-либо неокисляющей кислоте идет с такой низкой скоростью, что можно говорить о практическом отсутствии ре-

акции. Если же прикоснуться платиновой проволокой к цинку в растворе кислоты, то на платине начинается бурное выделение водорода, поскольку перенапряжение H_2 на Pt существенно ниже, чем на Zn: электроны с Zn «перетекают» на Pt, восстанавливают на ней ионы H^+, благодаря чему равновесие $H^+ + e \rightleftarrows 1/2H_2$ смещается вправо и растворение цинка ($Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$) интенсивно продолжается.

К этой же проблеме имеет отношение хорошо известный в лабораторной практике факт: когда аппарат Киппа для получения H_2 «заряжают» новой порцией цинка и новым раствором H_2SO_4, реакция долгое время идет очень медленно, но резко ускоряется, если к H_2SO_4 добавить немного раствора медного купороса. Объяснение простое: на цинке выделяется металлическая медь, возникают два металлических электрода — гальваническая пара, что ускоряет растворение более активного из металлов, составляющих пару: в данном случае — цинка.

С водородом и азотом металлы подгруппы цинка не реагируют, хотя косвенным путем соответствующие гидриды получить можно:

$$ЭI_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} 2ЭH_2 + LiI + AlI_3.$$

Гидриды элементов подгруппы цинка представляют собой твердые неустойчивые вещества. Например, температура разложения HgH_2 является отрицательной и составляет —125 °С.

На влажном воздухе цинк и кадмий устойчивы только потому, что уже при обычной температуре покрываются плотной пленкой окисла ЭО, предотвращающего дальнейшее окисление (аналогия с алюминием). При повышенной температуре мелкодисперсный цинк быстро сгорает. Это его свойство легко продемонстрировать. Поместим в пробирку цинковую «пудру» и через систему стеклянных трубок (вход—выход) будем с помощью резиновой груши вдувать порошок цинка в пламя газовой горелки. Цинк горит ослепительным пламенем, превращаясь в белый «дым» — ZnO. Ртуть при обычной температуре с кислородом воздуха не реагирует, окисление начинается только выше 300 °С.

Металлы подгруппы цинка (и их гетероатомные соединения тоже) очень ядовиты. Особенно это относится к металлической ртути, ядовитость которой усугубляется высоким давлением пара даже при обычной температуре (~0,1 Па): происходит заражение ртутью всего помещения, если, например, металлическую ртуть разлили или хранят в открытом сосуде. Токсичность ртути требует большой осторожности при работе с ней. Разлитую ртуть необходимо собрать медной фольгой — на поверхности фольги образуется амальгама меди — или перевести в какое-либо нелетучее соединение. Для этого засыпают разлитую ртуть порошком серы или заливают раствором хлорного железа. Металлическая ртуть переходит при этом соответственно в малорастворимые сульфид HgS и каломель Hg_2Cl_2, что уменьшает давление пара Hg(0), локализует загрязнение ртутью и облегчает его устранение.

Экологическая опасность заражения почв, водоемов ртутью, кадмием и цинком чрезвычайно велика, даже если они «сбрасываются» в отстойники и хранилища для токсичных отходов в виде малорастворимых соединений — в процессе хранения отходов возможны переход цинка, кадмия и ртути в растворимые соединения (например, под влиянием различного рода биолигандов) и распространение токсичных веществ на большие территории.

Следует отметить, что выносливость по отношению к ртути неоди-

накова у разных людей. В частности, на электроламповых предприятиях, где широко эксплуатируются ртутные насосы (благодаря чему пары ртути попадают в атмосферу), некоторые работники трудятся десятилетия без заметного вреда для здоровья, тогда как другие, несмотря на малые дозы паров ртути в атмосфере цеха, уже через месяц-два испытывают недомогание, у них ничнают выпадать волосы, крошиться ногти. Таким работникам необходимо срочно менять место приложения своего труда.

Практическое использование металлических цинка, ртути и кадмия обширно, разнообразно и, как правило, весьма специфично. Особенно это относится к ртути, жидкое состояние которой и высокое давление паров при обычной температуре, а также уникально высокая удельная масса, способность образовывать жидкие и полужидкие сплавы — амальгамы обусловливают ее незаменимость в ряде областей науки и техники.

Например, этот металл незаменим в электрохимии (в частности, метод полярографии), в электролизной и электровакуумной промышленности и приборостроении.

Металлический цинк используют в виде жести, а также в громадных количествах для защиты железа и сталей от коррозии. Следует отметить, что повреждение целостности слоя цинка на оцинкованном железе резко ускоряет скорость ржавления по сравнению со скоростью этого процесса для чистого цинка и для неоцинкованного железа. Причиной является возникновение гальванической пары Zn—Fe, в которой более активным, чем железо (E^0=—0,4402 В) является Zn (E^0=—0,7628 В). По этой причине в раствор переходит цинк, а основа оцинкованного железа (собственно железо) остается незатронутой процессом коррозии. Противоположное соотношение активностей имеет место, когда железо защищают от коррозии, покрывая его оловом (лужение железа) (E^0=—0,136 В). В этом случае более активным является Fe, оно растворяется (анод), а «полуда» (Sn) выполняет роль катода.

Общеизвестны *сплавы цинка*, обладающие ценными свойствами, такие, как латуни (сплав с Cu) различного состава.

Сплавы кадмия замечательны своей легкоплавкостью. Например, сплав Вуда (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Cd и 12,5% Sn) имеет т. пл.= =75 °С. (Известен рассказ о создателе сплава — американском физике Вуде, который, чтобы подшутить над своими домашними, изготовил из названного сплава чайные ложечки. Каков был ужас его тетушки, когда ложечка при чаепитии расплавилась!)

Кадмийсодержащие сплавы благодаря их мягкости незаменимы в технологии изготовления подшипников. Кроме того, часто ответственные детали машин с поверхности кадмируют для придания им коррозионной устойчивости.

Гетероатомные соединения цинка, кадмия, ртути так же, как гомоатомные вещества — металлы, находят широкое применение (см. ниже).

3. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА, КАДМИЯ, РТУТИ

Металлический цинк можно получать гидро- и пирометаллургическим способом, но первенствующее значение имеет *гидрометаллургический передел*, состоящий из следующих стадий.

I. Обжиг обогащенного флотацией сфалерита (многоподовая печь):

$$ZnS + 1{,}5O_2 = ZnO + SO_2.$$

Получающийся при этом SO_2 используют для синтеза H_2SO_4, например, башенным способом.

II. Выщелачивание серной кислотой полученной окиси цинка:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

III. Очистка раствора $ZnSO_4$ от примеси соединений Fe, Cu, Cd.

— Железо(II) из пирита FeS_2, примесного к ZnS, окисляют, добавляя пиролюзит MnO_2:

$$Fe^{II}SO_4 + Mn^{IV}O_2 + 2H_2O = Fe^{III}(OH)SO_4 + Mn^{III}(OH)_3.$$

Для доведения гидролиза Fe(III) до конца, чтобы отделить его в виде осадка $Fe(OH)_3$, в раствор добавляют мел:

$$Fe(OH)SO_4 + CaCO_3 + H_2O = Fe(OH)_3 + CaSO_4 + CO_2.$$

— Для отделения Cu и Cd в раствор $ZnSO_4$ всыпают порошок металлического цинка. Медь и кадмий оседают в виде металла на Zn-порошке (получается так называемый медно-кадмиевый «кэк» — пирог). Затем проводят электролиз очищенного таким способом от примеси раствора $ZnSO_4$ (с. 346), в результате которого на катоде получают чистый металлический цинк, а в анодном пространстве — H_2SO_4, направляемую в «голову» процесса — на выщелачивание обожженного концентрата.

Пирометаллургическому переделу подвергают обычно руды, богатые по содержанию ZnS. В качестве первой стадии проводят операцию спекания концентрата руды (ZnS) с коксом (углеродом): их смесь поджигают на движущейся ленте. Получающиеся брикеты помещают в реторты, которые вводят в печь. Восстановление цинка идет по реакции

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Часть испаряющегося металлического цинка собирается в виде расплава в углублении канала реторты, часть проходит в расширенную часть канала, где конденсируется в виде цинковой пыли — тончайшего порошка.

Недостатком пирометаллургического метода получения цинка являются большой расход реторт и более низкая чистота цинка по сравнению с электролитическим. Но для многих целей цинк такого качества вполне пригоден. Цинк металлический выпускают в виде жести, болванок, гранул и порошка.

Металлический кадмий, как уже было сказано (с. 345) получают в результате комплексной переработки цинковых руд. Глубокую очистку кадмия проводят электролизом или вакуумной дистилляцией.

Металлическую ртуть получают при обжиге киновари:

$$HgS + O_2 = Hg\uparrow + SO_2\uparrow.$$

В отличие от такой же реакции обжига сульфидов цинка и кадмия ртуть (если температуру поднимают выше 500 °С) получается не в виде окисла, термическая стабильность которого является очень низкой (с. 356), а в виде металла. Для ускорения реакции в реактор вводят металлическое железо и известь, связывающие сульфидную серу в соединения, более термически устойчивые, чем HgS:

$$HgS + Fe = Hg\uparrow + FeS,$$

$$4HgS + 4CaO = 3Hg\uparrow + 3CaS + CaSO_4.$$

Улегающую при этом ртуть собирают в холодильниках.

Очистку ртути проводят, обрабатывая ее HNO_3 (с. 345), и путем вакуумной перегонки.

4. ГЕТЕРОАТОМНЫЕ (СЛОЖНЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА

А. Соединения цинка

Гетероатомные соединения цинка всегда характеризуются степенью окисления +2. Поскольку $3d^{10}$-электронная оболочка Zn(II) завершена, электронные *d-d*-переходы невозможны, и поэтому соединения Zn(II) бесцветны.

Окись цинка ZnO представляет собой белое тугоплавкое вещество (т. пл.:=1975 °С), темнеющее при нагревании. Уже при температуре красного каления (~600 °С) окись цинка обладает заметной летучестью. С этим связана способность цинка и его соединений давать при нагревании на воздухе стабильные аэрозоли на основе ZnO. Такие «дымы» чрезвычайно вредны для человека — вызывают заболевание дыхательных путей, распространяющееся затем на весь организм. Это так называемая литейная лихорадка. В современных технологических схемах предусмотрены фильтры, сильная тяга, что снижает возможность заболевания литейной лихорадкой.

Окись цинка получают сжиганием цинка или при прокаливании $Zn(OH)_2$. ZnO кристаллизуется в структуре вюртцита (модификация сульфида цинка). КЧ цинка по кислороду равно 4, но тетраэдрическая структура является искаженной [4, т. 2, с. 243]: три расстояния Zn—O равны 1,974 Å, одно — 1,992 Å. Таким образом, строение ZnO существенно отличается от такового у окислов ЩЗЭ, например CaO, имеющих структуру NaCl и характеризующихся КЧ=6. Уменьшение КЧ с 6 до 4, а также вюртцитоподобность структуры ZnO, несомненно, указывают на менее ионный характер химической связи в ZnO по сравнению с аналогичными по стехиометрии окислами ЩЗЭ. Для нашего рассмотрения важно также отметить, что окисел CdO кристаллизуется в структуре NaCl, т. е. от Zn к Cd ионный характер связи Э—О усиливается.

ZnO обладает свойствами полупроводника. В зависимости от условий синтеза ZnO тип проводимости изменяется. Так, если ZnO выдержать при повышенной температуре в парáх цинка или при пониженном давлении O_2, возникает проводимость *n*-типа: в системе создается избыток электронов [1, с. 24], сменяющий электронный дефицит в обычной ZnO, для которой характерна дырочная проводимость (полупроводник *p*-типа).

Интересно, что при выдерживании в парáх цинка белая ZnO приобретает окрашивание — разные оттенки от красного до фиолетового. Это свидетельствует о кардинальном изменении электронной структуры системы — становятся возможными *d-d*-переходы или перенос заряда, запрещенные в обычных соединениях двухвалентного цинка.

Гидроокись цинка $Zn(OH)_2$ можно получить осторожным (чтобы не «перещелочить») добавлением щелочи к растворам солей цинка:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Гидроокись[1] цинка представляет собой белый студенистый осадок, весьма сильно гидратированный и быстро «стареющий» вследствие процессов оляции и оксоляции [1, с. 184].

Разделим осадок $Zn(OH)_2$ на две части и к одной добавим раствор HCl, к другой — 5 н. раствор NaOH. В обоих случаях произошло растворение. При действии кислоты получается раствор $ZnCl_2$:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O.$$

Под действием щелочи образовался раствор цинката натрия, представляющего собой комплексное соединение:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4].$$

Таким образом, получено доказательство амфотерных свойств гидроокиси цинка.

Надо отметить, что нет простого соотношения между составом и строением гидроксокомплексов $Na_2[Zn(OH)_4]$, полученных в растворе, и цинкатов, синтезированных по твердофазной методике, например по реакции

$$ZnO + Na_2CO_3 = Na_2ZnO_2 + CO_2,$$

или цинкатов того же состава, полученных прокаливанием выделенных в твердом состоянии комплексов $M_2^I[Zn(OH)_4]$.

Структурные исследования показали, что цинкаты типа Na_2ZnO_2 относятся к смешанным окислам, поскольку в них отсутствуют локализованные фрагменты ZnO_2^{2-} которые позволили бы рассматривать цинкаты как соли гипотетической кислоты H_2ZnO_2. В частности, известно большое число цинксодержащих шпинелей, как нормальных, так и обращенных, — $ZnAl_2O_4$, $Zn(ZnSn)O_4$, $Zn(ZnTi)O_4$ и др. Шпинели характеризуются почти не искаженной плотной упаковкой кислородных атомов [4, т. 2, с. 312]. Уже это одно исключает образование локализованных оксоанионов типа цинката ZnO_2^{2-}. Таким образом, анионообразующие свойства цинка(II) в твердофазных оксидных системах выражены слабо, и наиболее существенным признаком проявления амфотерности цинка(II) остается способность к комплексообразованию, в том числе к образованию растворимых гидроксокомплексов в щелочных средах.

Отметим здесь, что в прежние времена известностью пользовалась так называемая ринманова зелень — соединение зеленого цвета, содержащее Co(II) и Zn(II), которому приписывали состав $CoZnO_2$ и использовали для обнаружения Co и Zn по методу капельных реакций. Впоследствии, однако, оказалось, что строение цинката кобальта этому соединению приписать нельзя, оно относится к классу смешанных окислов. (Впрочем, если эта реакция проводилась в растворе — как большинство капельных реакций — ринманову зелень правильнее, на наш взгляд, трактовать как полиядерный гидроксокомплекс Co(II) и Zn(II).)

К числу *растворимых в воде солей цинка* принадлежат сульфат, нитрат, хлорид, ацетат и многие другие. Наиболее известны $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$. В зависимости от концентрации соли и природы аниона состав координационной сферы Zn^{2+} в растворе изменяется, но величина КЧ всегда равна 6 — так, в разбавленном

[1] Действительны все замечания относительно условий получения основных солей и «чистых» гидроокисей, приведенные в разделе о соединениях меди(II) (с. 310).

растворе $ZnCl_2$ зафиксирован [3, т. 2, с. 471] акваион $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$, а в концентрированном — $[ZnCl_4(OH_2)_2]^{2-}$.

Растворимость $ZnCl_2$ в H_2O столь велика, что может быть достигнуто мольное соотношение $[H_2O]:[ZnCl_2]<2:1$. Еще более интересно, что при $t>25\,^{\circ}C$ из водного раствора выделяются кристаллы безводного $ZnCl_2$. Таким образом, несмотря на амфотерность соединений Zn(II) (свойство, как правило, симбатное гидролизуемости), может быть получен безводный $ZnCl_2$ простым нагреванием его гидрата. Напомним, что даже для Mg(II), Ca(II), Mn(II), не проявляющих амфотерности, такой способ обезвоживания гидратов хлоридов был неприемлем (с. 41).

Объяснение этому факту, на наш взгляд, можно найти, если учесть склонность цинка к образованию ковалентных связей. По-видимому, благодаря $3d^{10}$-электронной подкладке Zn^{2+} предпочитает связь с более мягким ионом Cl^- связи с более жестким кислородом воды. Поэтому при концентрировании водных растворов $ZnCl_2$ происходит конкурентное «выжимание» молекул H_2O из координационной сферы Zn^{2+} с заменой их на Cl^-. Этот процесс можно рассматривать и как комплексообразование Zn^{2+} с Cl . Таким образом, только в разбавленных растворах соли цинка(II), в том числе хлорид, гидролизуются, создавая кислую среду:

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)^+ + H^+.$$

В 0,01 М растворе $ZnCl_2$ гидролиз идет на 0,1%, т. е. в малой степени. В более концентрированных растворах преобладает комплексообразование (в нашем случае с Cl^-), исключающее гидролиз и соответственно образование основных солей, например Zn(OH)Cl.

В твердой фазе $ZnCl_2$ имеет тетраэдрическое строение (мостиковые атомы хлора), а в газовой фазе молекулы $ZnCl_2$ линейны (*sp*-гибридизация).

Оксигалогениды, несмотря на сказанное выше, существуют и находят применение, в частности оксихлорид цинка как зубной цемент. Синтез ведут по реакции

$$ZnO + ZnCl_2 = Zn_2OCl_2$$

или, получая основную соль $Zn(OH)_xCl_{2-x}$ добавлением к водному раствору $ZnCl_2$ необходимого количества щелочи с последующей термической обработкой основной соли, например:

$$2Zn(OH)Cl \rightarrow Zn_2OCl_2 + H_2O.$$

Среди растворимых солей цинка(II), имеющих практическое использование, надо отметить прекрасный антисептик — $ZnSO_4$. Сульфатом цинка пропитывают шпалы (против гниения), $ZnSO_4$ — составная часть глазных капель (+ H_3BO_3). Наконец, $ZnCl_2$ используется для очистки поверхности металлов перед паянием.

Можно проделать такой опыт — концы медной проволоки попытаться соединить с помощью расплавленного олова. Однако олово «не пристает» к меди. Если же предварительно окунуть концы медной проволоки в раствор $ZnCl_2$, спаивание их происходит быстро и надежно. Полагают, что расплав $ZnCl_2$ очищает поверхность спаиваемых металлов, растворяя по тому или иному механизму покрывающие их окислы.

Завершая рассмотрение растворимых солей Zn(II), надо упомянуть оксиацетат Zn(II) — структурный аналог оксиацетата бериллия,

который получается при упаривании водного раствора нормального ацетата Zn(II):

$$4Zn(CH_3COO)_2 + H_2O \rightarrow Zn_4O(CH_3COO)_6 + 2CH_3COOH\uparrow.$$

Оксиацетат Zn(II) так же, как аналогичное соединение бериллия, обладает летучестью. Сходство соединений Zn(II) и Be(II) проявляется довольно часто (например, только их окислы — ZnO и BeO — имеют вюртцитоподобную структуру), что важно учитывать при обсуждении свойств и условий направленного синтеза соединений этих элементов.

Среди *плохо растворимых солей цинка(II)* наибольший интерес представляют *сульфид и карбонат*. Как и растворимые соли, эти соединения бесцветны («окрашены» в белый цвет). В природе ZnS *представлен минералами: сфалерит и вюртцит*. В обоих сульфидах Zn^{2+} тетраэдрически окружен сульфидной серой, но тетраэдры $[ZnS_4]$ соединены в кристалле по-разному.

ZnS интересен тем, что является основой для получения люминофоров. Синтезировать ZnS можно, например, по реакции

$$ZnCl_2 + Na_2S = ZnS\downarrow + 2NaCl.$$

Если попытаться осадить ZnS из раствора какой-либо соли цинка(II), пропуская через него ток сероводорода, то только часть Zn(II) переходит в осадок, поскольку в растворе развивается кислая среда:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2H^+.$$

Накопление в растворе H^+ подавляет диссоциацию H_2S и резко снижает концентрацию S^{2-}, что приводит к прекращению осаждения ZnS. Для связывания высвобождающихся протонов в раствор вводят ацетат натрия, создающий среду, благоприятную осаждению ZnS:

$$NaCH_3COO + H^+ \rightarrow CH_3COOH + Na^+.$$

Сульфид цинка обладает свойствами люминофора, поскольку под действием света способен изменять свою кристаллическую структуру, а потом во времени «возвращаться к первоначальному состоянию», «высвечивая» поглощенную энергию. Технология люминофоров — большая область современной технической химии. В основу люминофоров — ZnS (иногда селенид ZnSe) — вводят добавки-активаторы на уровне 10^{-8} весовых частей от основы. Среди активаторов — соединения Cu, Ag, Co и др. Синее свечение дает люминофор на основе ZnS с добавкой Ag, зеленое свечение — ZnSe с добавкой Cu, Ag и т. д.

Красный люминофор изготовляют на основе фосфата $Zn_3(PO_4)_2$, активированного марганцем. Люминофоры широко используются в приборостроении, в частности при изготовлении кинескопов для телевизоров.

Карбонат цинка может быть получен в зависимости от условий синтеза в виде основной и средней соли:

$$ZnSO_4 + 2NaHCO_3 = ZnCO_3\downarrow + H_2O + CO_2 + Na_2SO_4,$$

$$5ZnSO_4 + 5Na_2CO_3 + 4H_2O = 2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O\downarrow + 5Na_2SO_4 + 3CO_2.$$

Следует обратить внимание на то, что средний, негидролизованный карбонат Zn(II) получить существенно проще, чем такое же соединение соседней с цинком по периоду меди (с. 310). Это еще раз указывает на относительно слабую гидролизуемость солей Zn(II).

Карбонат цинка при прокаливании превращается в ZnO, что является основой технологии получения цинковых белил, широко используемых в хозяйстве, хотя и уступающих по кроющей способности более дорогим свинцовым белилам (с. 406).

Комплексные соединения Zn(II) уже многократно упоминались. Значительно более выраженная способность к комплексообразованию, по сравнению с элементами подгруппы кальция, у цинка проявляется, как было показано, в амфотерности $Zn(OH)_2$, в способности давать безводный хлорид при упаривании водных растворов $ZnCl_2$. Одним из специфических свойств цинка(II) следует назвать его способность образовывать комплексные аммиакаты:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2.$$

Приведенная реакция сопровождается растворением осадка $Zn(OH)_2$. Суть происходящего сводится к предпочтению цинком связи с кислородом гидроксила связи с более мягким атомом азота в аммиаке. Таким образом, мы все время убеждаемся в ковалентной природе химических связей в соединениях цинка. Несомненно, это объясняется большей рыхлостью 18-электронной подоболочки, у цинка, по сравнению с жесткой, мало деформируемой 8-электронной оболочкой у ЩЗЭ, позволяющей этим элементам участвовать только в кулоновском, но не ковалентном взаимодействии.

Число изученных комплексных соединений цинка(II) очень велико — практически со всеми лигандами — моно- и полидентатными, неорганическими и органическими — цинк(II) образует координационные соединения. Из-за существенного ковалентного вклада эти соединения намного более устойчивы, чем такие же комплексы ЩЗЭ (с. 49). В этом смысле характерно образование хлоридных комплексов Zn(II):

$$ZnCl_2 + 2KCl \rightarrow K_2[ZnCl_4],$$

в отличие от ЩЗЭ(II), для которых хлоридные комплексы настолько неустойчивы, что с трудом поддаются обнаружению.

Металлоорганические соединения цинка(II) были первыми из «настоящих» МОС (с. 586) (соединений со связью металл—углерод), ставших известными человечеству. Так, Франкланд в 1849 г. получил диэтилцинк по реакции

$$Zn\,(\text{сплав с Cu}) + C_2H_5I \rightleftarrows C_2H_5ZnI \xrightarrow{t,\,^\circ C} 1/2\,(C_2H_5)_2Zn + 1/2\,ZnI_2.$$

Хотя существование у цинка устойчивых МОС с алкильными углеводородными радикалами доказывает его способность, как и элементов-неметаллов, образовывать ковалентную связь Э—С, цинк, в подтверждение правила 18-электронов [1, с. 160], не имеет карбонилов $Zn(CO)_x$. По-видимому, π-акцептирование, вносящее основной вклад в энергию связи металл—карбонил, при заполненной $3d^{10}$-электронной оболочке для цинка невозможно. Заметим, что по той же причине цинк, в отличие от «настоящих» переходных элементов, не образует соединений с олефинами.

б. Соединения кадмия(II)

У кадмия так же, как у цинка, в его гетероатомных соединениях стабильна только степень окисления +2. Упоминания о Cd(I)

и Zn(I), существующих, якобы, в виде характерных для ртути (I) фрагментов Cd_2^{2+} (Zn_2^{2+}) не получили подтверждения [3, т. 2, с. 465].

При переходе от Zn(II) и Cd(II) обнаруживаются две тенденции. Во-первых, благодаря существенному росту радиуса $Э^{2+}$ усиливаются основные свойства кадмия. Это проявляется в уменьшении гидролиза солей кадмия(II), в ослаблении комплексообразования. В частности, не образуются гидроксокомплексы $[Cd(OH)_x]^{2-x}$, которые обусловливают растворение гидроокиси в избытке щелочи; таким образом, кадмий(II) не проявляет амфотерности и дает один ряд солей, где проявляет только катионную, но не анионную функцию. Следствием роста радиуса $Э^{2+}$ является также увеличение КЧ кадмия(II) по сравнению с цинком(II). Например, в CdO координационное число Cd(II) равно 6 — структура типа NaCl (в ZnO КЧ=4, с. 350). Рост КЧ, как известно, признак усиления ионного характера связи.

Во-вторых, действует противоположная тенденция — усиление ковалентного взаимодействия Cd(II) с элементами-партнерами в гетероатомных соединениях, особенно если атом-партнер по химической связи является достаточно «мягким». Это следствие нарастающего эффекта дополнительной поляризации — результат роста деформируемости $4d^{10}$-электронной подкладки у кадмия по сравнению с таковой $3d^{10}$-слоем у цинка. Рост поляризационных взаимодействий проявляется в специфике эффектов комплексообразования у кадмия (см. ниже), а также в усилении по сравнению с цинком окраски многих его соединений. Примером могут быть сульфиды, окраска которых в ряду ZnS—CdS—HgS закономерно углубляется, переходя от белого ZnS к ярко-желтому CdS и черному HgS.

В дальнейшем мы, отталкиваясь от сведений, только что изложенных в разделе, посвященном цинку, рассмотрим специфику конкретных соединений кадмия(II), в общем довольно близких по свойствам к аналогичным соединениям цинка.

Окись кадмия CdO, в отличие от бесцветного ZnO, имеет окраску от желтой до почти черной в зависимости от характера дефектов кристалла, определяемого условиями термической обработки. CdO получают прокаливанием карбоната $CdCO_3$ и нитрата $Cd(NO_3)_2$. Аэрозоль CdO чрезвычайно токсичен. Сублимация CdO происходит без разложения [3, т. 2, с. 469] при $t > 700$ °C.

Гидроокись $Cd(OH)_2$ внешне похожа на $Zn(OH)_2$, но несколько менее растворима в H_2O. Способностью растворяться в избытке щелочи $Cd(OH)_2$ не обладает, что свидетельствует о более слабом комплексообразовании в системе Cd^{2+}—OH^- по сравнению с системой Zn^{2+}—OH^-. Это хорошо согласуется со слабой гидролизуемостью растворимых солей кадмия(II).

Среди *растворимых солей кадмия(II)* наиболее обычными являются $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $CdCl_2 \cdot (1—4)H_2O$. Самые известные плохо растворимые соли (так же, как в случае Zn) — сульфид CdS и карбонат $CdCO_3$.

Комплексные соединения кадмия в целом менее устойчивы, чем такие же комплексы цинка. Например, общая $K_{уст}$ аммиаката $[Э(NH_3)_4]^{2+}$ в случае Zn(II) составляет 10^9, а в случае кадмия(II) — на 2 порядка меньше (10^7).

Впрочем, положение резко изменяется, если лиганд способен сильно поляризоваться. Так, в ряду Cl^-—Br^-—I^- комплексы цинка(II), преимущественно ионной природы, уменьшают свою устойчивость, а комплексы кадмия(II) и ртути(II) благодаря росту ковалентного вклада становятся более прочными [3, т. 2, с. 466]:

Комплекс	Общая $K_{уст}$ $\frac{[ЭГ_4^{2-}]}{[Э^{2+}]\,[Г^-]^4}$		
	Zn	Cd	Hg
$[ЭCl_4]^{2-}$	1	10^{2}	10^{5}
$[ЭBr_4]^{2-}$	10^{-1}	10^{4}	10^{23}
$[ЭI_4]^{2-}$	10^{-2}	10^{6}	10^{30}

Для кадмия очень характерно явление аутокомплексообразования: такое перераспределение центральных ионов между внешней и внутренней сферами, при котором центральный ион выполняет и катионную и анионную функции, например: $2CdI_2 \rightleftharpoons Cd[CdI_4]$. По-видимому, такое перераспределение является энергетически оправданным только в том случае, если устойчивость высших комплексов $[CdI_3]^-$ и $[CdI_4]^{2-}$ выше, чем низших комплексов $[CdI]^+$ и $[CdI_2]^0$. Такой ход констант устойчивости, вообще говоря, противоречит принципу последовательного комплексообразования, согласно которому каждый последующий лиганд присоединяется менее прочно, чем предыдущий (законы кулоновского взаимодействия и статистики). Однако бывают и исключения, когда возрастание числа лигандов, окружающих центральный ион, приводит к изменению КЧ или типа химической связи. Именно такой эффект наблюдается в системе с бромидными комплексами кадмия [1, с. 335]. По-видимому, эта закономерность в йодид-кадмиевой системе выражена еще более ярко, что и объясняет энергетическую целесообразность существования автокомплексных солей у галогенидов кадмия(II).

Металлоорганические соединения кадмия подобны производным цинка (с. 354), но еще более реакционноспособны [3, т. 2, с. 466].

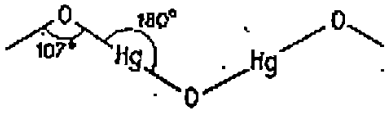
в. Соединения ртути

В отличие от цинка и кадмия ртуть образует два ряда соединений, где она проявляет степень окисления +2 и +1. Хотя, согласно диаграмме Латимера, состояния со степенью окисления +1 и +2 термодинамически близки по вероятности, все же состояние Hg(II) более обычно и стабильно. Поэтому вначале будут рассмотрены соединения двухвалентной ртути, а потом, уже на этом фоне, ртути, формально одновалентной.

Двухвалентная ртуть. *Окись ртути* HgO красного цвета (ромбическая и гексагональная модификации) образуется при термолизе нитрата Hg(II) и при медленном добавлении NaOH к раствору $K_2[HgI_4]$. При щелочном гидролизе растворимых солей ртути(II) выпадает осадок желтой формы HgO. Разница в окраске обусловлена только размером частиц HgO: при растирании в ступке красной HgO легко получается желтая форма.

Окись ртути термодинамически мало устойчива $\Delta H_{обр}$, составляет лишь —21 ккал/моль, что обусловливает разложение HgO по реакции $HgO \xrightarrow{t,\,^\circ C} Hg + 1/2O_2$ уже при нагревании выше 350 °С.

HgO построена из бесконечных плоских зигзагообразных цепочек, слабо сочлененных друг с другом:



По данным структурного (рентгено- и нейтронографического) анализа [4, т. 3, с. 307] четыре других расстояния между ртутью и кислородом существенно длиннее, чем расстояния в цепочке, так что только с большой натяжкой можно говорить об октаэдрическом кислородном окружении ртути в HgO. По-видимому, все же более реально считать, что КЧ ртути в HgO равно 2, и это согласуется с характерной для молекулярных соединений способностью HgO возгоняться при относительно низких температурах ($t \geqslant 350$ °C).

Гидроокись ртути(II) не существует, при попытке ее осаждения обычным методом выпадает осадок желтой формы HgO:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO + H_2O + 2NaNO_3.$$

Нестабильность $Hg(OH)_2$ можно объяснить очень сильно выраженным эффектом контраполяризации, усугубляющимся дополнительным поляризационным эффектом (аналогия с $Cu(OH)_2$, с. 313).

Несмотря на отсутствие в твердой фазе гидратированной окиси ртути (т. е. $Hg(OH)_2$), в растворе она, по-видимому, присутствует. На это указывает заметная растворимость HgO в H_2O (10^{-3}—10^{-4} моль/л), вероятно, в растворе происходит стабилизация $Hg(OH)_2$ за счет образования водородных связей с внешнесферной водой.

Так как соли ртути(II) сильно гидролизуются, обычно делают вывод о чрезвычайно слабых основных свойствах $Hg(OH)_2$. Так, согласно [3, т. 2, с. 479],

$$K_{\text{дисс}}^{Hg(OH)_2} = \frac{[Hg^{2+}][OH^-]^2}{[Hg(OH)_2]} = 1{,}8 \cdot 10^{-22}.$$

Однако возможна и другая трактовка такой низкой величины $K_{\text{дисс}}$: низкая величина концентраций продуктов диссоциации $Hg(OH)_2$ может быть обусловлена резким смещением влево равновесия диссоциации $Hg(OH)_2$:

$$H_2O + HgO \rightleftarrows Hg(OH)_2 \rightleftarrows Hg^{2+} + 2OH^-$$

из-за крайне низкой растворимости HgO.

Аналогичный случай был рассмотрен в [1] на примере диссоциации сильного основания NH_4OH и довольно сильной угольной кислоты, которые экспериментально являются слабыми из-за смещения равновесия диссоциации вследствие удаления из сферы реакции продуктов дегидратации (соответственно, NH_3 и CO_2).

Такая позиция в отношении $Hg(OH)_2$ кажется нам правомерной, поскольку увеличение ионного радиуса в ряду Zn^{2+}—Cd^{2+}—Hg^{12} (см. табл. I.10.1) дает основание предполагать увеличение основных свойств гидроокисей в этом ряду, и только поляризационная нестабильность $Hg(OH)_2$, резкий рост ковалентности связи Hg—O делают концентрацию $Hg(OH)_2$ в растворе и соответственно концентрации продуктов ее диссоциации очень низкими.

В пользу предположения, что гидроокись $Hg(OH)_2$, если бы она существовала, была бы сильным основанием, говорит тот факт, что не существуют гидроксокомплексы ртути(II). Таким образом, несмотря на ярко выраженную способность к комплексообразованию с мягкими лигандами (Cl^- и др.), ртуть(II) не проявляет амфотерности (из-за жесткости лиганда OH^-).

Из растворимых солей ртути(II) наибольшее практическое значение имеют нитрат $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$, кристаллизующийся из раствора, полученного при окислении металлической ртути избытком HNO_3, а также сулема $HgCl_2$, которую получают взаимодействием Hg с Cl_2 и последующей сублимацией продукта хлорирования («сулема» — искаженное слово «сублимат» — возгон).

Нитрат ртути(II), растворяясь в воде, гидролизуется (лакмус мгновенно краснеет, когда в воду вносят щепотку $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$). При этом появляется муть — твердые продукты гидролиза, по-видимому, прежде всего оксинитраты Hg(II).

Сулема замечательна тем, что в водных растворах, даже разбавленных, практически не диссоциирует, что указывает на ковалентный характер связи Hg—Cl. С этим хорошо согласуется молекулярная структура твердой сулемы. Последний вывод сделан не только потому, что температуры плавления и кипения (250 и 303 °С, соответственно) имеют низкую величину, но и на том основании, что два расстояния Hg—Cl в твердой $HgCl_2$ (2,25 Å) мало отличаются от таковых в газообразной $HgCl_2$ (2,28 Å) [3, т. 2, с. 480], где сулема находится в виде неассоциированных молекул. О ковалентном характере связи Hg—Cl и о молекулярном строении сулемы свидетельствует также способность $HgCl_2$ растворяться в малополярных растворителях.

Структурные исследования показали [4, т. 3, с. 298], что «настоящим» ионным соединением ртути(II) является только HgF_2, имеющий структуру флюорита: ион Hg^{2+} окружен большим числом (8) равноудаленных ионов фтора. Именно это характерно для ионных кристаллов. Другие галогены и даже кислород не могут, в отличие от наиболее электроотрицательного фтора, «сопротивляться» поляризующему действию Hg^{2+} и в той или иной степени смещают свою электронную плотность в сторону атома ртути(II), что приводит к ковалентным искажениям ионных структур. Даже в HgO (с. 357) такие искажения имеют место, не говоря уже о $HgCl_2$.

Тип связи Hg^{2+}-анион в нитрате, сульфате, перхлорате ртути(II) все же близок к ионному, и это приводит к практически полной диссоциации указанных солей в водных растворах. Причиной отличий в типе химической связи ртути(II) с анионами кислородных кислот, с одной стороны, и хлор-ионами — с другой, несомненно, является разница в «жесткости» этих анионов, которая определяет долю ионности и ковалентности связи металл—лиганд.

К **плохо растворимым солям ртути(II)** можно отнести прежде всего сульфид HgS ($ПР = 10^{-54}$). Осаждаемый из водных растворов солей ртути(II) действием H_2S или моносульфидов ЩЭ, сульфид HgS окрашен в черный цвет. Однако при нагревании он переходит в красную форму HgS, аналогичную природному минералу — киновари. Строение HgS подобно HgO.

Ввиду крайне низкой растворимости HgS в H_2O перевести ртуть(II) из твердого HgS в раствор действием неокисляющих кислот (типа HCl) невозможно. Для «растворения» HgS необходимо использовать $HNO_{3,\,конц}$ или лучше царскую водку, которые окисляют S^{2-} до SO_4^{2-} и тем самым «прекращают существование» HgS. При этом окислению подвергаются ионы S^{2-} на поверхности HgS, а не перешедшие в раствор сульфид-ионы, поскольку последних ввиду малой величины ПР в системе $HgS—H_2O$ практически нет.

Карбонат Hg(II), обычно плохо растворимый для Э(II), не может быть получен из-за гидролиза солей Hg(II) в щелочных средах.

Комплексные соединения ртути(II) уже упоминались выше. Проч-

ными являются те комплексы Hg(II), которые образованы «мягкими» лигандами (Cl^-, NH_3, I^- и др.). Примером может быть комплексообразование с йодид-ионом: при постепенном добавлении к раствору $Hg(NO_3)_2$ йодида калия вначале образуется ярко-красный осадок HgI_2:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2\downarrow + 2KNO_3.$$

При дальнейшем добавлении KI происходит растворение осадка HgI_2, причем в раствор переходит неокрашенный тетрайодидный комплекс:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

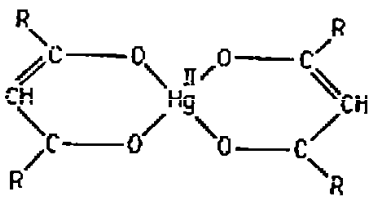
Устойчивость этого комплекса очень велика — общая $K_{уст}^{[HgI_4]^{2-}} = 10^{30}$. Упрощенное объяснение неокрашенности $[HgI_4]^{2-}$ (в отличие от ярко-красного HgI_2) состоит в том, что в $[HgI_4]^{2-}$ реализуется более слабое поляризационное возмущение ионов I^-, поскольку действие Hg^{2+} здесь распространяется на 4 иона I^-, а не на 2, как в HgI_2 [1, с. 299]. Это объяснение, однако, не вполне правомерно, поскольку в действительности структура HgI_2 «не во всех отношениях молекулярна» [3, т. 2, с. 481] — структурной единицей является правильный тетраэдр $[HgI_4]$, где имеются 4 одинаковые связи Hg—I, длина которых равна 2,78 Å, что существенно больше такого же расстояния в молекуле HgI_2, зафиксированной в парáх (2,57 Å). Судя по яркости окраски HgI_2 (интенсивное окрашивание обычно реализуется, если сняты запреты с *d-d*-электронных переходов, с. 583), здесь имеет место перенос заряда с I^- на Hg(II). По-видимому, электронная система, обеспечивающая перенос заряда по сочлененным друг с другом тетраэдрическим фрагментам $[HgI_4]$ в бесконечном кристалле HgI_2, существенно отличается от таковой в $M_2^I[HgI_4]$, где формально такие же тетраэдры не только содержат 2 «лишних» электрона, но и являются изолированными друг от друга.

Ртуть образует многочисленные комплексы с другими галогенид-ионами и сульфидной серой ($K_2[HgS_2]\cdot 3H_2O$), а также комплексные цианиды $[Hg(CN)_4]^{2-}$, роданиды $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, нитраты $[Hg(NO_3)_4]^{2-}$, оксалаты $[Hg(C_2O_4)_2]^{2-}$ и др.

Очень интересно, что ртуть(II) не имеет хелатных комплексов с β-дикетонами (с. 66, 164). Вместо них получаются соединения открытого строения, содержащие ковалентную связь Hg—O и по свойствам подобные энолятам [3, т. 2, с. 486]:

$$Hg(OCR{=}CH{-}COR)_2.$$

По-видимому, хелатный эффект, который возник бы при образовании шестичленных циклов:



не конкурентоспособен по сравнению с энергетическим вкладом ковалентной связи Hg—O в энолятной форме β-дикетоната ртути(II).

Весьма своеобразно реагирует ртуть(II) с азотсодержащими лигандами. Здесь с еще большей вероятностью, чем в системах с кислород-донорными лигандами, благодаря сильнейшему поляризующему

действию Hg(II) возникает прочная ковалентная связь Hg—N, подобная такой же связи C—N в «настоящих» органических соединениях, например аминах. Это является причиной возникновения оригинальных соединений, не имеющих аналогов у других элементов-металлов.

Так, в зависимости от условий эксперимента [4, т. 3, с. 308] в растворах солей в результате действия аммиака (в тех или иных пропорциях) образуются несколько соединений: диамминхлорид ртути (II) $Hg(NH_3)_2Cl_2$, амидохлорид ртути(II) $Hg(NH_2)Cl$, иминогалогенид ртути(II) $Hg_2(NH)Cl$, хлорид Hg_2NCl, соответствующий так называемому основанию Миллона.

Диаммин $Hg(NH_3)_2Cl_2$ — соединение, известное с давних времен под названием *плавкий белый преципитат*[1]. Это соединение образуется при избытке аммиака (или солей аммония, например NH_4Cl) и представляет собой обычный аммиачный комплекс [1, с. 336], в нем статистически распределены изолированные катионы $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$, и можно предполагать, что здесь реализуется донорно-акцепторная связь $H_3N \rightarrow Hg^{2+} \leftarrow NH_3$.

Амидохлорид образуется, когда содержание Hg(II) в системе оказывается сравнимым с содержанием аммиака (разбавленные растворы, не содержащие избытка NH_4Cl и NH_3):

$$HgCl_2 + 2NH_3 = Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl.$$

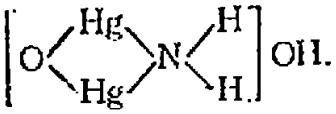
Амид $Hg(NH_2)Cl$ носит со старых времен название *белый неплавкий преципитат*, разлагается он при нагревании прежде, чем достигается его плавление. Структурное исследование показало, что амид содержит бесконечные цепи —Hg—NH_2—Hg—NH_2—, между которыми располагаются галогенид-ионы. Таким образом, это действительно амид ртути(II).

Еще большее увеличение доли Hg(II) по сравнению с долей аммиака (или NH_4^+), введенного в синтез, приводит к получению солей основания Миллона. Например:

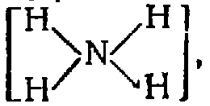
$$2HgCl_2 + 4NH_3 + H_2O = Hg_2NCl \cdot H_2O + 3NH_4^+ + 3Cl^-.$$

(В этой реакции мольное соотношение [Hg] : [NH_3] то же, что и в предыдущих реакциях, но играют роль концентрация реагентов при синтезе и избыток реагента, вводимый в синтез.)

Само основание Миллона получают действием аммиака на водную суспензию HgO [3, т. 2, с. 483]: $2HgO + NH_3 + H_2O = Hg_2NOH \cdot 2H_2O$. Еще недавно считалось, что строение основания Миллона (желтое малорастворимое вещество) отвечает формуле



Сейчас установлено, что это соединение имеет структуру трехмерной сетки, образованной Hg_2N—OH и молекулами H_2O. Последние являются цеолитоподобными (с. 11), поскольку занимают полости и каналы структуры, образованной Hg_2NOH.

Можно также рассматривать основание Миллона как катионы $[Hg_2N^+]$ в сочетании с анионами OH^- [5, с. 597], где катион $[Hg_2N]^+$ является производным иона аммония  , в котором две связи N—H эквивалентны связи Hg_2=N.

[1] «Преципитат» — в переводе означает «осадок».

Отметим, что с точки зрения химического анализа (брутто-состав) старая формула $\left[\begin{matrix} HO-Hg \\ \diagdown \\ HO-Hg \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} II \\ \diagup \\ H \end{matrix}\right]OH$ и более современная $Hg_2NOH\times$ $\times 2H_2O$ одинаковы (2 группы OH и 2 протона в сумме составляют $2H_2O$), хотя в структурном отношении они существенно различны: в старой формуле у азота КЧ=4, а у ртути КЧ=2, тогда как в современной формуле у азота КЧ=3, а у ртути КЧ=1. Однако самое главное — наличие ковалентной связи $Hg_2{=}N$ — подтверждается обеими формулами.

Йодид, сооответствующий основанию Миллона — $Hg_2N{-}I$, представляет собой очень плохо растворимый осадок бурого цвета, образующийся при действии аммиака или солей аммония на сильно щелочной раствор комплексного йодида Hg(II). Это так называемая реакция Несслера, которая используется для обнаружения очень малых (доли миллиграмма) количеств NH_4^+ в воде при оценке ее пригодности для питья.

Завершим раздел о комплексных соединениях ртути(II) упоминанием о так называемой гремучей ртути — роданиде (изотиоцианате) $Hg(CNS)_2$, известном со времен алхимиков своей термической неустойчивостью. Это вещество синтезируют по обменной реакции растворимых солей Hg(II) с какой-либо солью родановой кислоты:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KCNS = Hg(CNS)_2\downarrow + 2KNO_3.$$

Высушенный осадок $Hg(CNS)_2$ можно использовать для постановки эксперимента, демонстрирующего термическую неустойчивость соединений ртути. Для этого на асбестовую сетку кладут кусочек высушенного $Hg(CNS)_2$ и с помощью горящей лучины поджигают. При горении $Hg(CNS)_2$ на воздухе выделяется большое количество газообразных веществ:

$$2Hg(CNS)_2 + 9O_2 = 4SO_2 + 2N_2 + 4CO_2 + 2HgO.$$

Поэтому подожженный роданид ртути(II) как бы разбухает и двигается по асбестовой сетке, напоминая ползущую змею. Эксперимент называется «фараоновы змеи», он очень эффектен [6].

Одновалентная ртуть. Особенностью ртути является ее способность наряду с соединениями, где она двухвалентна, образовывать соединения, где она проявляет степень окисления +1. Традиционно вещества, где ртуть одновалентна, называют *меркуро-соединениями*, а производные двухвалентной ртути — *меркури-соединениями*, хотя по номенклатуре, предложенной Вернером, названия должны были быть противоположными (например, *ферри* означает железо(II), *ферро* означает железо(III), с. 241, 247). Отметим, что название соединений ртути «меркураты» (и т. д.) произошло от имени Меркурия — бога торговли (в древнем Риме): быстро бегущая капелька металлической ртути напоминала об этом боге, который по определению все должен делать очень быстро, чтобы избежать краха.

Если для цинка и кадмия одновалентное состояние нехарактерно (с. 354), то для ртути это состояние достигается легко, и соединения Hg(II) и Hg(I) часто сосуществуют. Например, в зависимости от мольного соотношения $[Hg] : [HNO_{3,\,конц}]$ в раствор переходят переменные количества $Hg^{II}(NO_3)_2$ и $Hg_2^{I}(NO_3)_2$. То же относится к системе $Hg{-}H_2SO_4$. Легкость взаимного перехода $Hg(II) \rightleftharpoons Hg(I)$ обусловлена близостью величин окислительно-восстановительных потенциалов, ха-

рактеризующих это состояние (с. 340). В связи с этим существует большое число окислителей и восстановителей, пригодных для смещения указанного равновесия и вправо и влево. В качестве примера можно привести реакцию сулемы с хлористым оловом, протекающую в соляно-кислой среде (для устранения гидролиза, реагентов и продуктов реакции):

$$2HgCl_2 + H_2[Sn^{II}Cl_4] = Hg_2Cl_2\downarrow + H_2[SnCl_6].$$

Выпадающий при этом белый осадок хлорида Hg_2Cl_2 носит название *каломель*, широко известное в наши дни, поскольку Hg_2Cl_2 присутствует в «каломельном» электроде, используемом в потенциометрии (электрохимический метод исследования) в качестве электрода сравнения.

Каломель имеет белый цвет, но в переводе означает[1] «хороший черный». Это несоответствие объясняется тем, что при действии аммиака и щелочи осадок Hg_2Cl_2 быстро чернеет (и это черное вещество в прежние времена использовали для крашения):

$$Hg_2Cl_2 + 2OH^- = [Hg_2(OH)_2] + 2Cl^-$$

$$\swarrow \quad \searrow$$

$$Hg_2O + H_2O$$

$$\swarrow \quad \searrow$$

$$Hg + HgO$$

Приведенная здесь упрощенная схема показывает, что гидроокись Hg(I) не существует (так же как гидроокись Hg(II)). Почернение каломели в щелочной среде, как видно из схемы, связано с выделением Hg^0 (в мелкодисперсном состоянии). То, что металлическая ртуть при этом действительно выделяется, легко доказать, если поместить черный осадок на медную пластину или фольгу — образуется блестящий слой амальгамы меди.

Восстановление сулемы раствором хлорида олова(II) по приведенной выше реакции может быть доведено не только до стадии каломели $Hg_2^{I}Cl_2$, но и до стадии металлической ртути, если количество введенного в систему восстановителя достаточно велико:

$$HgCl_2 + H_2[SnCl_4] = H_2[SnCl_6] + Hg.$$

В этом случае образовавшийся на первой стадии восстановления белый осадок каломели чернеет (или сереет) из-за примеси мелкодисперсной металлической ртути. Чтобы избежать сложностей, связанных с необходимостью разделения соединений Hg(II), Hg(I), обычно действием окислителя (например, $HNO_{3,\,конц}$) переводят ртуть в состояние Hg(II), а затем вводят в систему избыток металлической ртути. Происходит восстановление ртутью(0) нитрата ртути(II):

$$Hg^{II}(NO_3)_2 + Hg^0 = Hg_2^{I}(NO_3)_2.$$

Таким же способом могут быть получены индивидуальные препараты $Hg_2^{I}SO_4$.

Соли ртути(I) гидролизуются практически так же сильно, как аналогичные соли ртути(II) (с. 357). Причиной сильного гидролиза в обоих случаях можно считать неустойчивость гидроокисей (соответственно Hg(II) и Hg(I)). Если бы причина была иной, основные свойства солей и гидроокисей ртути(II) и особенно ртути(I) были бы вы-

[1] «Калос» — хороший, «мелос» — черный.

ражены сильнее, чем у Zn(II) и Cd(II), вследствие увеличения ионного радиуса ртути. Только изменение типа химической связи Э—О из-за резкого усиления поляризующего действия ртути обращает нормальную зависимость кислотно-основных свойств в ряду Zn—Cd—Hg от размера атомов (и ионов).

Возникает вопрос: за счет чего ртуть может реализовать в своих соединениях одновалентное состояние? Установлено, что во всех производных ртути(I) имеется группировка $[Hg_2^{2+}]$, т. е. все эти соединения димеризованы.

Доказательства двухядерной природы соединений ртути(I) получены различными физико-химическими методами [3, т. 2, с. 477].

— Магнетохимические исследования показывают, что соединения, содержащие Hg_2^{2+}, как в твердом состоянии, так и в растворах диамагнитны. Ясно, что если бы они содержали мономерный ион Hg^+, то вследствие присутствия в нем неспаренного электрона эти соединения проявляли бы парамагнетизм.

— Структурные исследования указывают на очень короткое расстояние Hg—Hg в Hg_2^{2+} — оно составляет только 2,43—2,69 Å, что подтверждает наличие химической связи Hg—Hg.

— Колебательные спектры водных растворов солей ртути(I) обнаруживают полосу поглощения, отвечающую колебаниям связи Hg—Hg.

— Изучение равновесий между Hg(0), Hg(II), Hg(I) показывает, что постоянство величины константы равновесия соблюдается, только если допустить, что $Hg^0 + Hg^{II} \rightleftarrows Hg_2^I$.

— Электропроводность растворов нитрата Hg(I) хорошо теоретически описывается, только если допустить, что в растворе имеется $Hg_2(NO_3)_2$, а не мономер $HgNO_3$.

Соединений одновалентной ртути известно очень мало, что связано со смещением вправо равновесия реакции диспропорционирования:

$$2Hg(I) \rightleftarrows Hg(0) + Hg(II)$$

из-за малой растворимости или малой степени диссоциации производных ртути(II) [3, т. 2, с. 478]:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg^0\downarrow + Hg^{II}O\downarrow + H_2O,$$

$$Hg_2^{2+} + S^{2-} = Hg^0\downarrow + Hg^{II}S\downarrow,$$

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- = Hg^0\downarrow + [Hg^{II}(CN)_2].$$

Последняя из приведенных реакций показывает, что для ртути(I) не характерно комплексообразование — вместо комплексных цианидов ртути(I) образуются комплексы ртути(II) и высвобождается металлическая ртуть вместо образования аммиаката:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = Hg^0\downarrow + NH_4Cl + Hg^{II}NH_2Cl\downarrow.$$

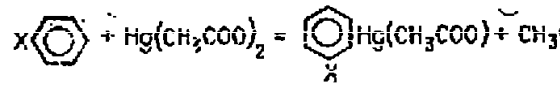
Вероятно, вовлечение двухядерного кластера Hg_2^{2+} в образование связи с достаточно мощными лигандами приводит к ослаблению связи Hg—Hg в Hg_2^{2+}, что сопровождается перераспределением электронной плотности в этом фрагменте с потерей равноценного положения двух атомов ртути в Hg_2^{2+} — один из них превращается в Hg^0, другой — в Hg_2^{2+}.

Металлоорганические соединения ртути. Возможность образования и реакционная способность МОС (с. 587) тем или иным элемен-

том-металлом находится в прямой зависимости от способности этого элемента вступать в ковалентное взаимодействие с углеродом в углеводородных радикалах того или иного строения. У ртути эта способность выражена ярче, чем у других элементов-металлов. Существует большое число ртутьорганических соединений, где атом ртути (формально двухвалентной) соединен с одним или двумя углеводородными радикалами — RHgX или R_2Hg (где R — углеводородный радикал, X — атом галогена). Если R — алкильный радикал, для синтеза МОС используют реактивы Гриньяра, например:

$$HgCl_2 + RMgI = RHgCl + 1/2MgCl_2 + 1/2MgI_2$$

«Меркурирование» ароматических углеводородов достигается следующим образом [3, т. 2, с. 483]:



Чаще всего R_2Hg и RHgX — ковалентные соединения, растворимые в неполярных растворителях лучше, чем в H_2O. Только для X= $=NO_3^-$, SO_4^{2-} получены соединения ионного типа, например $[RHg^+][NO_3^-]$.

Большинство ртутных МОС, в частности диалкилы и диарилы, — летучие, ядовитые, очень реакционноспособные жидкости (реже легкоплавкие твердые вещества). Их используют для получения других МОС, вводя в реакции обмена:

$$n/2R_2Hg + M = R_nM + n/2Hg$$

(M = Zn, Al, Ga, Sn, Sb, Pb, Bi, Se, Te).

Для Hg(I) МОС не получены, очевидно, как и в других случаях, возникновение новых связей, в данном случае с углеродом, приводит к разрушению кластера Hg_2^{2+} и вызывает реакцию диспропорционирования о которой говорилось выше (с. 363).

В целом химия МОС ртути (II) является важным подтверждением тенденции ртути к образованию ковалентных связей — ее химической доминанты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М., 1988.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. I—III. М., 1969.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. I—III. М., 1987.
5. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. 1991. Ч. I.
6. Спицын В. И., Субботина Н. А., Санталова Н. А. Руководство к лекционным демонстрациям по неорганической химии. М., 1977.
7. Полторак О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. М., 1984.

Глава I.11

ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ПОДГРУППА ГАЛЛИЯ[1]

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Галлий, индий, таллий расположены в III группе периодической системы элементов Менделеева и составляют побочную подгруппу [1, с. 350]. Электронная конфигурация атомов представлена в табл. I.11.1. В отличие от B и Al электронам валентности у Ga, In, Tl предшествует оболочка из 18*e*, что приводит к немонотонному изменению ряда свойств элементов в подгруппе с ростом порядкового номера (см. табл. I.11.1). В связи с электронной конфигурацией ns^2np^1 они проявляют степень окисления, равную +3 и +1. Устойчивость трехвалентного состояния уменьшается от Ga к Tl (а устойчивость одновалентного состояния растет), что связано с ростом поляризующего действия трехвалентных ионов по мере увеличения их радиуса и появлением у Tl эффекта дополнительной поляризации. Так, если для Ga наиболее характерна степень окисления, равная +3, то для Tl — равная +1.

Известны также соединения этих элементов, в которых они формально «двухвалентны», но фактически в них либо существует связь M—M, как, например, в монохалькогенидах, либо они представляют собой комплексные соединения, в состав которых входят одновременно одно- и трехвалентные ионы, как, например, в «дигалогенидах» $M^{I}[M^{III}Cl_4]$, где M=Ga, In, Tl.

Для элементов подгруппы галлия характерно координационное число, равное четырем (sp^3-гибридизация) и шести (sp^3d^3-гибридизация). Однако, в связи с тем, что с ростом порядкового номера элемента возрастает участие *d*- и *f*-орбиталей в образовании химических связей, у Tl встречаются соединения и с более высоким координационным числом (например, 7 и 8).

Элементы подгруппы Ga относятся к рассеянным элементам (содержание их в рудах не превышает десятых долей процента). Собственные минералы встречаются крайне редко и не имеют практического значения. Среднее содержание элементов в земной коре представлено в табл. I.11.1. Проявляя халькофильный характер, элементы подгруппы галлия встречаются в сульфидных минералах, например германите, сфалерите, галените, халькопирите и др.

Кроме того, вследствие близости ионных радиусов галлия и алюминия ($r_{Ga^{3+}}=0{,}62$ Å, $r_{Al^{3+}}=0{,}50$ Å) Ga часто сопутствует алюминию (бокситовые руды), а Tl ($r_{Tl^+}=1{,}49$ Å, $r_{K^+}=1{,}33$ Å) встречается в калийсодержащих слюдах и полевых шпатах. Основным промышленным источником для получения галлия в настоящее время служат бокситы, содержащие 0,002—0,006% Ga, а индия и таллия — колчеданные, полиметаллические и свинцово-цинковые руды. Из руд элементы подгруппы галлия выделяют в виде окислов или хлоридов, которые затем восстанавливают химически или электрохимически до металлов.

Природная изотопная смесь состоит из двух изотопов с массовыми числами 69 (61,2%) и 71 у галлия; 115 (95,7%) и 113 у индия; 205 (70,48%) и 203 у таллия.

---

[1] Глава написана доцентом МГУ Л. М. Михеевой.

При хранении на воздухе Ga и In, подобно алюминию, покрываются тончайшей пленкой окисла, которая предохраняет их от дальнейшего окисления; в противоположность им Tl на воздухе нестоек, быстро темнеет, покрываясь черной коркой, состоящей в основном из TlO_2. Поэтому слитки металлического Tl при хранении либо покрывают специальным лаком, либо хранят под слоем прокипяченой дистиллированной воды в плотно закрытых банках.

В ряду напряжения Ga, In, Tl располагаются до водорода. На холоду они медленно растворяются в разбавленных минеральных кислотах, а при нагревании — быстро, с образованием соответствующих солей. При этом Ga и In образуют производные M(III), а Tl — M(I). Лучшим растворителем для таллия является HNO_3. Несколько хуже он растворяется в H_2SO_4. С растворами галогеноводородных кислот (кроме HF) Tl практически не взаимодействует, так как галогениды Tl(I), за исключением фторида, мало растворимы в воде.

Подобно алюминию, галлий (в отличие от In и Tl) реагирует с водными растворами щелочей и образует при этом комплексные соединения — галлаты щелочных металлов:

$$Ga + M^{I}OH + 3H_2O = M^{I}[Ga(OH)_4] + {}^{3}/_{2}H_2.$$

Все элементы подгруппы галлия легко вступают в реакцию при комнатной температуре или при нагревании с галогенами, серой, кислородом, фосфором и другими неметаллами. При взаимодействии с металлами они образуют большое число интерметаллических соединений и сплавов: некоторые из них обладают ценными физическими свойствами (например, V_3Ga, Nb_3Ga проявляют свойства сверхпроводников).

3. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ТРЕХВАЛЕНТНОМ СОСТОЯНИИ

Как уже упоминалось, устойчивость элементов подгруппы галлия в степени окисления +3 падает в ряду Ga(III) → Tl(III). Трехвалентный галлий по своим химическим свойствам напоминает Al(III). В противоположность галлию(III), соединения Tl(III) неустойчивы, а некоторые из них вообще не удается получить (например, Tl_2S_3). Соединения Tl(III) — сильные окислители, E^0_{298}Tl(III)/Tl(I) = 1,25 В.

Окислы M_2O_3 (M=Ga, In, Tl) нелетучи, тугоплавки, практически нерастворимы в воде. Некоторые их характеристики представлены в табл. I.11.2.

Окислы галлия и индия могут быть получены при нагревании металлов на воздухе или при термическом разложении гидроокисей, сульфатов, нитратов и других солей. Tl_2O_3 получают обезвоживанием $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$ при 300 °C в атмосфере O_2, либо осторожным окислением Tl_2O. Устойчивость окислов M_2O_3 падает в ряду $Ga_2O_3 \rightarrow Tl_2O_3$, о чем свидетельствуют приведенные в табл. I.11.2 значения энтальпий их образования. Так, Tl_2O_3 начинает заметно диссоциировать уже при 500 °C (с образованием Tl_2O). В то же время заметная диссоциация In_2O_3 на In_2O и O_2 происходит лишь при 1200 °C.

Слабо прокаленные окислы M_2O_3 растворяются в минеральных кислотах. При этом вследствие усиления основных свойств в ряду $Ga_2O_3 \rightarrow Tl_2O_3$ их растворимость в кислотах возрастает (см. табл. I.11.2).

Благодаря амфотерному характеру оксид галлия(III) в отличие от In_2O_3 и Tl_2O_3 растворяется также и в щелочах (с образованием галлатов: сходство с Al_2O_3). Следует отметить, что амфотерные свойства у Ga_2O_3 выражены сильнее, чем у Al_2O_3.

Таблица I.11.2

Некоторые характеристики окислов элементов подгруппы галлия

Характеристика	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Цвет	белый	желтый	буро-черный
$-\Delta H^0_{обр}$ (тв), ккал/моль	260,3	221,2	94,3
Т. пл., °С	1725	2000 (разл.)	716 (1 атм O_2)
Плотность, г/см³	5,9	7,1	10,2
Кристаллическая решетка, тип	моноклинная Al_2O_3	кубическая Mn_2O_3	кубическая Mn_2O_3
$d_{Э-O}$, Å	1,83 и 2,00	2,18	2,26
ΔG^0_{298} (кДж), для реакции $Э_2O_{3,тв} + 6HCl_р = ЭCl_{3,р} + 3H_2O_р$*	+71	−25	−199

* Tl_2O_3 — сильный окислитель. Концентрированная HCl восстанавливает Tl_2O_3 с выделением хлора.

Подобно Al_2O_3, Ga_2O_3 образует полиморфные модификации, по структуре аналогичные соответствующим модификациям Al_2O_3. Так, например, α-модификация Ga_2O_3 (устойчивая в интервале температур 300—600 °С) имеет структуру типа корунда, а высокотемпературная β-модификация — структуру типа θ-Al_2O_3, в ней имеются атомы галлия, находящиеся как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении атомов кислорода; расстояния Ga—O равны 1,83 и 2,00 Å соответственно. Координационное число In и Tl в их окислах всегда равно шести.

Гидроокиси $M_2O_3 \cdot nH_2O$ — нерастворимые в воде студенистые осадки неопределенного состава, выпадают при добавлении к растворам солей M(III) водного раствора аммиака или щелочи:

$$M(H_2O)_6^{3+} + 3OH^- = \downarrow M(OH)_3 + 6H_2O.$$

Гидроокись галлия (индия) можно приготовить также путем нейтрализации растворов галлатов (индатов) кислотами:

$$[Ga(OH)_4]^- + H_3O^+ = \downarrow Ga(OH)_3 + 2H_2O.$$

Для получения $Tl(OH)_3$ часто используют реакцию

$$Tl_2SO_4 + 2NaOH + 2H_2O_2 = Tl_2O_3 \cdot 3H_2O + Na_2SO_4.$$

Основные характеристики $M_2O_3 \cdot nH_2O$ представлены в табл. I.11.3.

В ряду $Ga(OH)_3$—$In(OH)_3$—$Tl(OH)_3$ в соответствии с увеличением размера иона M(III) наблюдаются усиление основных и ослабление кислотных свойств. Так, $Ga(OH)_3$, подобно $Al(OH)_3$, проявляет амфотерные свойства: $K_1Ga(OH)_{3,кисл} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$, $K_1Ga(OH)_{3,осн} = 3{,}8 \cdot 10^{-8}$, причем $Ga(OH)_3$ обладает более сильными кислотными свойствами, чем $Al(OH)_3$ (K_1 $Al(OH)_{3,кисл} = 2 \cdot 10^{-11}$). У $In(OH)_3$ основные свойства преобладают над кислотными, а $Tl(OH)_3$ проявляет только основные свойства.

При растворении $M(OH)_3$ и M_2O_3 в кислотах образуются октаэдрические аквакомплексы состава $[M(H_2O)_6]^{3+}$:

$$M(OH)_3 + 3H^+3H_2O = [M(H_2O)_6]^{3+}.$$

Аквакомплексы галлия и индия бесцветны, а у таллия(III) окрашены в светло-желтый цвет.

При растворении $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$ в щелочах (см. табл. I.11.3)

Таблица I.11.3

Некоторые характеристики гидроокисей элементов подгруппы галлия

Характеристика	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	$Tl(OH)_3$
Цвет	белый	белый	бурый
pH начала осаждения	3,0	3,5	2,3
ПР (при 25°С)	$1,4\cdot10^{-34}$	$1,41\cdot10^{-33}$	$5,6\cdot10^{-39}$
Растворение в кислотах	+	+	+
Растворение в щелочах	+	только в конц. (>20%)	—
Температура полного обезвоживания, °С	550	350	300

«+» растворяется; «—» не растворяется.

образуются тетраэдрические или октаэдрические гидроксокомплексы (галлаты, индаты), например $[Ga(OH)_4]^-$, $[In(OH)_6]^{3-}$, возможно образование и смешанных гидроксоаквакомплексов, например $[Ga(OH)_4(H_2O)_2]^-$ и др.

По своим физико-химическим свойствам растворы галлатов напоминают растворы алюминатов, но отличаются большей стабильностью по отношению к гидролизу, что используют в технологии для их разделения. Вследствие того что кислотные, или, точнее, комплексообразующие свойства $In(OH)_3$, выражены слабее, чем у $Ga(OH)_3$, растворы индатов легче гидролизуются, чем растворы галлатов. В связи с ростом поляризующего действия трехвалентных ионов ($Ga^{3+}\rightarrow Tl^{3+}$) термическая устойчивость $M_2O_3\cdot nH_2O$ понижается в ряду $Ga_2O_3\cdot nH_2O\rightarrow Tl_2O_3\cdot nH_2O$.

Твердые безводные галлаты, индаты, таллаты обычно синтезируют взаимодействием $M_2^{III}O_3$ с окислами или карбоватами соответствующих элементов: $M_2^{III}O_3+M_2^{I}CO_3=2M^{I}M^{III}O_2+CO_2$. При получении таллатов реакцию проводят в токе кислорода, чтобы исключить превращение $Tl(III)\rightarrow Tl(I)$. Помимо указанного метода галлаты и индаты можно приготовить также обезвоживанием гидроксокомплексов, выделенных из щелочных растворов.

В системах, содержащих M_2O_3 и окислы других элементов, установлено образование различных по составу и структуре соединений. Наиболее распространенным типом галлатов (индатов, таллатов) являются мета- ($M^{I}M^{III}O_2$) и ортосоединения $(M^{III})'(M^{III})''O_3$. Некоторые из них кристаллизуются по типу шпинели, как, например, $M^{II}Ga_2O_4$, где M^{II}=Mg, Zn, Cu, Co, другие — по типу корунда или перовскита: $M'M''O_3$, где M'=РЗЭ, M''=Ga, In. Помимо ортогаллатов РЗЭ, начиная с празеодима, могут образовывать галлаты состава $M_3'M_5''O_{12}$, кристаллизующиеся по типу граната. В настоящее время шпинели, а также гранаты на основе окислов Ga и In находят широкое применение в технике. Их используют в лазерах, фосфорах и люминесцентных материалах. Некоторые из них, например $FeGaO_3$, обладают ценными пьезо- и магнетоэлектрическими свойствами.

Соли Ga(III) и In(III) получают, как правило, растворением металлов, окислов и гидроокисей в растворах соответствующих кислот. Для приготовления солей Tl(III) обычно используют реакцию растворения $Tl_2O_3\cdot nH_2O$ в разбавленных кислотах либо реакцию окисления

соответствующих соединений Tl(I) сильными окислителями. Из водных растворов кристаллизуются обычно кристаллогидраты солей, в которых ионы металла координируют шесть молекул воды. Соли бесцветны, большинство из них, образованные сильными кислотами, хорошо растворимы в воде, например хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты и др. Соли, плохо растворимые в воде, такие, как фосфаты ($MPO_4\times$ $\times 2H_2O$), пирофосфаты ($M_4(P_2O_7)_3\cdot nH_2O$), арсенаты ($MAsO_4\cdot 2H_2$), оксалаты ($M_2(C_2O_4)_3\cdot nH_2O$) и другие, осаждаются из раствора при определенном значении pH действием соответствующих кислот или солей на растворы солей M(III).

Водные растворы солей элементов подгруппы галлия имеют кислую реакцию вследствие сильного гидролиза. По характеру растворимости солей и склонности их к гидролизу элементы подгруппы галлия напоминают соответствующие соединения алюминия. Гидролиз солей (первая стадия) протекает по уравнению

$$[M(H_2O_6)]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+,$$

$$K_{Ga^{3+}} = 2{,}5\cdot 10^{-3},\ K_{In^{3+}} = 2\cdot 10^{-4},\ K_{Tl^{3+}} = 7\cdot 10^{-2}.$$

Следует отметить, что соли Ga(III) гидролизуются сильнее, чем соли алюминия, а из солей элементов подгруппы галлия легче всего гидролизуются соли Tl(III). (Аналогичная закономерность наблюдается и у элементов подгруппы цинка.) Осаждение $Tl_2O_3\cdot nH_2O$ начинается уже при pH=2 (см. табл. I.11.3).

Кристаллогидраты солей большинства кислородсодержащих сильных кислот для элементов подгруппы Ga хорошо изучены. В зависимости от температуры кристаллизации они содержат различное количество молекул воды. Так, при комнатной температуре из водного раствора кристаллизуются *перхлораты* состава $M(ClO_4)_3\cdot 6H_2O$; *сульфаты* — $Ga_2(SO_4)_3\cdot 2OH_2O$ и $In_2(SO_4)_3\cdot 5H_2O$. В отличие от солей Ga(III) и In(III) нормальный сульфат таллия(III) из водного раствора не кристаллизуется. При исследовании системы Tl_2O_3—H_2SO_4—H_2O было установлено, что из раствора с высокой концентрацией H_2SO_4 (выше 40%) выделяется $TlH(SO_4)_2\cdot 4H_2O$, а при более низкой концентрации H_2SO_4 — $Tl(OH)SO_4\cdot 2H_2O$. Нормальный сульфат таллия(III) $Tl_2(SO_4)_3$ можно получить нагреванием $TlH(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ при 140 °C.

Безводные $Ga_2(SO_4)_3$ и $In_2(SO_4)_3$ получают обезвоживанием их кристаллогидратов. Безводный сульфат галлия устойчив до 500 °C, индия — до 600 °C, а $Tl_2(SO_4)_3$ начинает разлагаться уже при температуре выше 140 °C с образованием $Tl^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$.

С сульфатами K, Rb, Cs, NH_4 и Tl(I) сульфаты галлия(III) и индия(III), подобно сульфату алюминия, образуют квасцы состава $M^{I}M^{III}(SO_4)_2\cdot 12H_2O$. Индиевые квасцы метастабильны при комнатной температуре. Двойные соли типа квасцов для таллия(III) неизвестны, для него получены двойные слуьфаты другого типа — $KTl(SO_4)_2\cdot 4H_2O$.

Нитраты Ga(III), In(III), Tl(III) кристаллизуются из азотнокислых растворов в виде $Ga(NO_3)_3\cdot 9H_2O$, $In(NO_3)_3\cdot 4{,}5(H_2O)$ и $Tl(NO_3)_3\times$ $\times 3H_2O$. Все они гигроскопичны, хорошо растворимы в воде и спирте.

Галогениды элементов подгруппы галлия по строению и свойствам сходны с галогенидами алюминия. Так же как у алюминия, фториды резко отличаются по своим свойствам от остальных галогенидов. Так, например, GaF_3 и InF_3 имеют кристаллическую решетку типа ReO_3. Они тугоплавки (табл. I.11.4), нерастворимы в воде, химически мало активны. Остальные галогениды галлия и индия легкоплавки, заметно летучи, гигроскопичны, хорошо растворимы в воде и органических ра

створителях. Трихлориды индия и таллия, а также, по-видимому, и $InBr_3$ имеют несколько искаженную слоистую решетку типа $AlCl_3$, в которой ионы металла занимают октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке ионов галогена. Галогениды галлия и InI_3 имеют молекулярную решетку типа $AlГ_3$ (Г=Br, I), в которой ионы металла занимают тетраэдрические пустоты в плотнейшей упаковке ионов галогена. В кристаллическом состоянии тригалогениды галлия и индия (подобно $AlГ_3$) состоят из димерных молекул $M_2Г_6$ (M=Ga, In; Г=Cl, Br, I). Молекулы $M_2Г_6$ (симметрия D_{2h}) имеют конфигурацию сдвоенных тетраэдров с общим ребром. Как видно из рис. I.11.1, атомы металла (Ga, In) расположены в центре тетраэдра, а атомы галогена (Cl, Br, I) — в их вершинах. Четыре концевых атома галогена и два атома M^{III} расположены в одной плоскости, при этом каждый атом M^{III} имеет тетраэдрическое

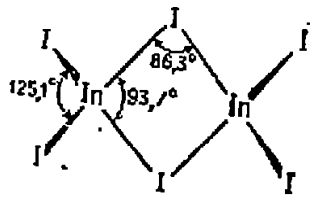


Рис. I.11.1. Схема структуры димерной молекулы M_2I_6

окружение. Способность к образованию молекулярных ассоциатов уменьшается от Al к In. Димерные молекулы $M_2Г_6$ группируются в слои, слабые межмолекулярные силы обусловливают низкие т. пл. и летучесть галогенидов галлия и индия (см. табл. I.11.4).

Электронографические исследования показали, что димерные молекулы $M_2Г_6$ существуют и в парообразной фазе, но при достаточно высокой температуре они начинают диссоциировать с образованием плоских треугольных мономеров: $M_2Г_6 \rightleftarrows 2MГ_3$. Степень диссоциации молекулярных ассоциатов зависит от природы галогенида и температуры. Так, например, степень диссоциации насыщенного пара Ga_2Cl_6 при температуре его кипения (201 °C) равна 2%, в то время как для Ga_2I_6 она составляет 87% (т. кип.=346 °C). Таким образом, в отличие от хлорида молекулы йодида галлия (подобно Ga_2F_3) в парообразной фазе в основном мономерны и представляют собой плоский треугольник с расстоянием Ga—I, равным 2,44±0,3 Å. Димерные молекулы Ga_2Cl_6 диссоциируют полностью на мономерные лишь при 440 °C.

Методом колебательной спектроскопии было установлено, что димерное строение молекул $M_2Г_6$ сохраняется в расплаве и при растворении в растворителях с низкой диэлектрической постоянной (например, в бензоле). При растворении же в растворителях с высокой диэлектрической постоянной (например, в воде) димерные молекулы разрушаются, а мономерные молекулы подвергаются симметризации с образованием гексааквакатионов $[M(H_2O)_6]^{3+}$ и тетрагалогенидных анионов $[MГ_4]^-$.

Устойчивость тригалогенидов падает при переходе от Ga(III) к Tl(III) (см. табл. I.11.1). Фторид и хлорид Tl(III) малоустойчивы, а безводный бромид и йодид не получены.

Безводные фториды MF_3 получают фторированием металлов, окислов, сульфидов и других соединений при нагревании. Трифториды галлия и индия могут быть получены также при термическом разложении (600 °C) $(NH_4)_3MF_6$ в инертной атмосфере:

$$(NH_4)_3MF_6 \xrightarrow{-3NH_4F} MF_3.$$

Кристаллическая структура GaF_3(InF_3) представляет собой плотнейшую упаковку ионов фтора, в октаэдрических пустотах которой распо-

ложены ионы галлия. GaF_3 изоструктурен с FeF_3 и CoF_3. Растворимость GaF_3 в воде составляет $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ г/л при 25 °С, а InF_3 — 0,04 г/100 мл при 22 °С.

В отличие от GaF_3 и InF_3 (см. табл. I.11.4) TlF_3 устойчив лишь до 500 °С, гигроскопичен и в присутствии паров воды легко переходит в TlOF. Водой TlF_3 разлагается по реакции

$$TlF_3 + 3H_2O = Tl(OH)_3 + 3HF + 8{,}4 \text{ ккал/моль.}$$

Из водных растворов фториды галлия и индия кристаллизуются с тремя молекулами воды — $MF_3 \cdot 3H_2O$, причем $GaF_3 \cdot 3H_2O$ изоструктурен α-$AlF_3 \cdot 3H_2O$ и образует непрерывный ряд твердых растворов.

Безводные хлориды галлия(III) и индия (III) обычно получают непосредственным синтезом из элементов, а $TlCl_3$ — осторожным обезвоживанием $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ в токе хлора.

В кристаллической структуре хлорида галлия атомы хлора образуют искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Атомы галлия занимают 1/2 имеющихся в структуре тетраэдрических пустот между двумя слоями атомов хлора. Устойчивость хлоридов падает при переходе от Ga(III) к Tl(III), о чем свидетельствует уменьшение в этом ряду величин энергии связи M—Cl: 57,8 ккал/моль ($GaCl_3$), 49,2 ккал/моль ($InCl_3$) и 36,5 ккал/моль ($TlCl_3$).

При нагревании хлорид таллия(III) начинает терять хлор уже при 40 °С с образованием $Tl^{I}[Tl^{III}Cl_4]$:

$$2TlCl_3 = Tl[TlCl_4] + Cl_2,$$

а при более высокой температуре образуется монохлорид таллия. Диссоциация мономерных молекул $GaCl_3$ с образованием низших хлоридов начинается лишь при 1000—1100 °С.

Из водных растворов выделены $GaCl_3 \cdot H_2O$ с тетраэдрической координацией атомов галлия, а также $InCl_3 \cdot 3(4)H_2O$ и $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ с октаэдрической координацией H_2O индием и таллием.

Безводные бромиды элементов подгруппы галлия по своим свойствам, строению и методам получения аналогичны хлоридам. Для очистки бромидов (хлоридов) галлия и индия от примесей используют вакуумную сублимацию. Безводный $TlBr_3$ нестабилен при комнатной температуре. Он легко теряет бром (30 °С) и образует $Tl^{I}Tl^{III}Br_4$. Из водных растворов выделены кристаллогидраты бромида галлия, содержащие 1, 2, 3, 4 и 15 молекул H_2O на 1 молекулу $GaBr_3$, $InBr_3 \cdot 5H_2O$ и $TlBr_4 \cdot 4H_2O$.

Безводные йодиды галлия и индия по своим свойствам напоминают хлориды и бромиды (см. табл. I.11.4). Их получают обычно из металлов при нагревании с йодом или проводят взаимодействие металла с йодом в растворе бензола или сероуглерода. От примесей йодиды очищают методом зонной плавки.

Рентгенографические исследования и данные колебательной спектроскопии показали, что GaI_3 и InI_3 (подобно их хлоридам и бромидам) в твердом и расплавленном состоянии — димеры, но в парах они присутствуют в виде мономерных молекул.

Безводный InI_3 существует в двух модификациях (см. табл. I.11.4): желтой (получающейся при взаимодействии индия с йодом) и красной (образующейся при длительном хранении желтой модификации).

Безводный йодид таллия(III) не получен ни в твердом состоянии, ни в растворах. По-видимому, при йодировании Tl(I) в органических растворах или при добавлении йодистого калия к водному раствору солей Tl(III) (в результате восстановления Tl(III) йодид-ионом) образуется полийодид таллия(I), который имеет строение $Tl[I \cdot I_2]$.

Халькогениды M_2X_3, где X=S, Se, Te, обычно получают из элементов по реакции $2M+3X=M_2X_3$[1]. Они кристаллизуются в дефектной структуре типа сфалерита, в которой 1/3 катионных узлов остается вакантной. Следствием этого является полиморфизм. Так, Ga_2S_3 имеет три модификации: низкотемпературная — α-Ga_2S_3 белого цвета кристаллизуется в решетке типа сфалерита; светло-желтая — β-Ga_2S_3 — в решетке типа вюртцита ($\alpha \xrightarrow{550-600^\circ C} \beta$) и высокотемпературная — оранжево-желтая γ-Ga_2S_3 — в решетке типа α-Al_2S_3 ($\beta \xrightarrow{1000-1150^\circ C} \gamma$).

Все халькогениды галлия, индия и таллия обладают полупроводниковыми свойствами. Их устойчивость падает в ряду Ga→Tl (табл. I.11.5). Из халькогенидов Tl(III) получен только Tl_2Te_3. Исследование системы Tl—Se показало, что Tl_2Se_3 может существовать лишь в узком температурном интервале (192—274 °C).

Все соединения типа M_2X_3 являются родоначальниками целой серии производных, так называемых тио-, селено- и теллурогаллатов (-индатов, -таллатов). Хотя Tl_2S_3 не получен, а Tl_2Se_3 не стабилен при комнатной температуре, их производные известны. «Сухим» путем синтезированы $M^IM^{III}X_2$, $M^{II}M^{III}{}_2X_4$, $(M^{III})'(M^{III})''O_3$ и др., где M^I — щелочной, M^{II} — щелочноземельный, а $(M^{III})'$ — редкоземельный металлы. Они кристаллизуются в решетках различного типа. Например, M^IGaS_2 кристаллизуется в решетке типа халькопирита, $M^{II}Ga_2S_4$ — либо в оригинальной структуре типа «тиогаллата» ($ZnGa_2S_4$), которая характеризуется наличием группы $Ga_2S_4^{2-}$, либо в структуре типа шпинели ($MgGa_2S_4$). В табл. I.11.5 представлены некоторые свойства халькогенидов элементов подгруппы галлия.

Следует отметить, что селениды и теллуриды отличаются меньшими температурами плавления (см. табл. I.11.5), но большей химической устойчивостью по сравнению с сульфидами. В частности, Ga_2S_3 устойчив только в отсутствие следов влаги. Он медленно разлагается водой и быстро — кислотами с выделением H_2S, легко окисляется при нагревании, растворяется в щелочах.

В противоположность ему Ga_2Te_3 устойчив по отношению к воде, растворам кислот и щелочей. Еще большей химической устойчивостью отличаются тио-, селено- и теллурогаллаты (-индаты, -таллаты).

Нитриды GaN, InN, TlN принадлежат к соединениям типа $A^{III}B^V$ (A^{III} — элемент III группы, а B^V — элемент V группы). Эти соединения изоэлектронны простым веществам, образованным элементами IV группы (например, Si, Ge), и обладают полупроводниковыми свойствами. В большинстве полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ атомы находятся в тетраэдрической координации относительно друг друга и кристаллизуются в решетке типа сфалерита или вюртцита. Так, GaN, InN и TlN кристаллизуются в решетке типа вюртцита, а MP, MAs, MSb, где M=Ga, In, — в решетке типа сфалерита. Нитриды элементов подгруппы галлия отличаются высокой химической устойчивостью и близки по структуре к алмазу и алмазоподобному BN. Наибольшей химической устойчивостью отличается GaN. Он не взаимодействует с водой, разбавленными и концентрированными кислотами, устойчив при нагревании на воздухе до 1000 °C. При комнатной температуре GaN является полупроводником, а при низких температурах обладает сверхпроводимостью. По своей химической устойчивости InN значительно уступает GaN, он легко реагирует с растворами кислот и щелочей, окисляется на воздухе выше 300 °C. Теплоты образования

[1] In_2S_3 можно получить также осаждением сероводородом из нейтральных или слабокислых растворов солей In(III).

$GaN_{тв}$ и $InN_{тв}$ при 25 °С соответственно равны 26,4 и 4,2 ккал/моль.

Порошкообразный GaN обычно получают нагреванием Ga или Ga_2O_3 с аммиаком при 1050—1200 °С:

$$Ga_2O_3 + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2O$$

или разложением $(NH_4)_3GaF_6$:

$$(NH_4)_3GaF_6 \xrightarrow{-2NH_4F} NH_4GaF_4 \xrightarrow{-4HF,} GaN.$$

По этой схеме реакция протекает в вакууме при 700 °С или в атмосфере NH_3 при 900 °С.

По схеме, приведенной выше, обычно получают и InN. Кристаллический GaN(InN) готовят термическим разложением аммиакатов галогенидов галлия (индия) — $Ga_3Г \cdot NH_3$ (Г=Cl, Br, I) при 900—1000 °С:

$$GaCl_3 \cdot NH_3 = GaN + 3HCl.$$

Фосфиды, арсениды и антимониды элементов подгруппы Ga, как правило, получают прямым синтезом. Они, так же как нитриды, обладают полупроводниковыми свойствами и находят широкое применение в технике. Так, например, лазеры на основе GaAs работают как в видимой, так и в ИК-области. Арсенид галлия используется также и в солнечных батареях, превращающих видимый свет в электрическую энергию.

Гидриды $(MH_3)_x$ неустойчивы, легко отщепляют водород, являются сильными восстановителями. $(GaH_3)_x$, синтезированный по реакции

$$3x\,LiGaH_4 + x\,GaCl_3 \xrightarrow[0°C]{эфир} 4\,(GaH_3)_x + \downarrow 3x\,LiCl,$$

представляет собой вещество белого цвета, которое выделяет водород при взаимодействии с водой, кислотами, а также при нагревании (140 °С) в вакууме.

Гидриды индия и таллия $(InH_3)_x$ и $(TlH_3)_x$ получают в виде белых осадков при —25 °С из эфирных растворов $LiMH_4$.

Они менее устойчивы, чем $(GaH_3)_x$, и начинают разлагаться уже при комнатной температуре с выделением водорода и образованием низших гидридов. Образующийся при этом коричневый $(TlH)_x$ устойчив при комнатной температуре в отсутствие влаги, а $(InH)_x$ легко окисляется кислородом воздуха до In_2O_3.

Подобно бору и алюминию, Ga, In и Tl образуют сложные гидриды, которые получают по реакции

$$4LiH + MCl_3 \xrightarrow{эфир} LiMH_4 + \downarrow 3LiCl.$$

$LiGaH_4$ — более мягкий восстановитель, чем $LiAlH_4$, представляет собой белое кристаллическое вещество, медленно разлагающееся при комнатной температуре:

$$LiGaH_4 = LiH + Ga + 3/2H_2.$$

$LiInH_4$ начинает разлагаться уже при 0 °С. С водой соли, содержащие анион MH_4^-, реагируют бурно (иногда со взрывом):

$$[GaH_4]^- + 4H_2O = [Ga(OH)_4]^- + 4H_2.$$

В литературе описан также склонный к полимеризации GaH_3, получающийся в виде бесцветной маслянистой жидкости по реакции

$$(CH_3)_3NGaH_3 + BF_3 = (CH_3)_3NBF_3 + GaH_3.$$

которую проводят при —15 °С. Выше этой температуры GaH_3 разлагается на галлий и водород.

4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Элементы подгруппы галлия в степени окисления +3 образуют разнообразные по составу комплексные соединения, в которых координационное число центрального атома может быть равно 4, 5 или 6. Однако все же наиболее характерно для них КЧ=4 и 6.

Так, например, с ионами фтора галлий образует устойчивые фторидные комплексы, содержащие октаэдрический анион $[GaF_6]^{3-}$ симметрии O_h, а с большими по размеру ионами хлора, брома и йода — комплексы, содержащие тетраэдрический анион $[GaГ_4]^-$ симметрии T_d. Для аналогов галлия — индия и таллия — октаэдрические комплексы $[MCl_6]^{3-}$ и $[MBr_6]^{3-}$ термодинамически более устойчивы, чем тетраэдрические.

Следует отметить, что если для галлия наиболее прочными являются фторидные комплексы, то для индия и таллия — хлоридные и бромидные.

Наряду с тетраэдрическими и октаэдрическими комплексами для индия и таллия получены также анионные комплексы с координационным числом 5, например $[R_4N]_2[MCl_5]$, где R — алкил. Комплексный ион $[InCl_5]^{2-}$ имеет симметрию C_{4v}, атом индия находится в центре четырехгранной пирамиды, а атомы хлора — в ее вершинах.

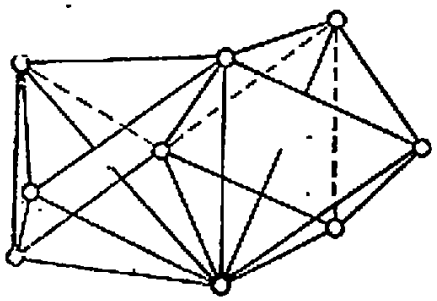


Рис. I.11.2. Структура иона $[Tl_2Cl_6]^{3-}$

Только для таллия характерно образование двухъядерных комплексных ионов, например $[Tl_2Cl_9]^{3-}$, построенных из двух октаэдров, соприкасающихся гранями (рис. I.11.2).

Наряду с анионными комплексами галогениды элементов подгруппы галлия, обладая свойствами кислот Льюиса, могут присоединять и нейтральные лиганды (L), содержащие O-, N-, S- и P-донорные атомы, образуя комплексы типа молекулярных аддуктов, например $GaГ_3 \cdot L$, имеющие псевдотетраэдрическое строение, $GaГ_3 \cdot 2L$ — тригональнобипирамидальное (с аксиальным расположением L и экваториальным расположением трех атомов Г) и $GaГ_3 \cdot 3L$ — псевдооктаэдрическое строение (Г=Cl, Br, I; L=NH_3, Py, M_3N, $(C_6H_5)_3$ и др.). По ряду Ga→Tl способность образовывать такого рода комплексы понижается. В водных растворах они неустойчивы и их получают, как правило, используя неводные растворители или взаимодействием безводных галогенидов с донорными лигандами в вакууме.

Помимо галогенидных комплексов элементы подгруппы галлия образуют устойчивые в водных растворах комплексные соединения с органическими кислотами: щавелевой, винной, лимонной, аскорбиновой, комплексонами и др.

В комплексах с хелатными лигандами, такими, как купферон, 8-оксихинолин и другие, координационное число центрального атома равно 6. Эти комплексы, как правило, плохо растворимы в воде и хорошо — в органических растворителях. Октаэдрические комплексы с ацетилацетоном и его производными имеют низкие температуры плавления (<200 °С) и сублимируются без разложения.

Комплексные соединения элементов подгруппы галлия широко используются для их количественного определения, разделения и очистки. Так, из растворов (6—8 М) галогеноводородных кислот элементы подгруппы галлия легко экстрагируются органическими растворителями в виде $H[M^{III}Г_4]$, чем пользуются при их отделении от сопутствующих элементов, например алюминия, который в этих условиях образует неэкстрагирующиеся анионные комплексы состава $[AlГ_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$. Комплексные соединения с купфероном, 8-оксихинолином, этилендиаминтетраацетатом используются для количественного определения элементов, а с ацетилацетоном и его производными — для получения окисных пленок, проведения транспортных реакций, а также для очистки и разделения смесей элементов подгруппы галлия.

Соединения низшей валентности

Как уже отмечалось для элементов подгруппы галлия, в связи с ns^2np^1-электронной конфигурацией возможно получение производных со степенью окисления, равной +1. Устойчивость этой степени окисления при переходе от Ga к Tl увеличивается. Если соединения Tl(I) в водных растворах более устойчивы, чем соединения Tl(III) (окислительный потенциал системы Tl(I)—Tl(III) =1,25 В), то соединения Ga(I) и In(I) в водных растворах неустойчивы и легко диспропорционируют на соединения M(III) и M(0).

Соединения Tl(I). По своим химическим свойствам соединения Tl(I) (r_{Tl^+} =1,49 Å) напоминают соединения щелочных металлов (r_{K^+} =1,33 Å, r_{Rb^+} =1,48 Å) и серебра (r_{Ag^+} = 1,26 Å)[1]. Так, черный окисел Tl_2O и желтый TlOH, подобно гидроокисям щелочных металлов, хорошо растворимы в воде и обладают сильнощелочными свойствами: поглощают CO_2 из воздуха, разъедают стекло, осаждают гидроокиси тяжелых металлов и т. д. Большинство солей Tl(I) хорошо растворимы в воде, например сульфат, нитрат, карбонат, и по своим свойствам напоминают соответствующие соли щелочных металлов.

Так, подобно сульфатам щелочных металлов, Tl_2SO_4 образует квасцы с сульфатами трехвалентных металлов (например, $TlAl(SO_4)_2 \times \times 12H_2O$), а с сульфатами двухвалентных металлов — двойные соли типа шенита (например, $Tl_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$).

Карбонат таллия(I), часто используемый для отделения таллия от других элементов, получается, как и карбонат щелочных металлов, пропусканием CO_2 через раствор TlOH. Он хорошо растворим в воде, а при избытке углекислого газа переходит в бикарбонат.

С другой стороны, **галогениды таллия(I)** по своим свойствам и характеру растворимости напоминают соответствующие галогениды серебра (табл. I.11.6).

Так, TlF, кристаллизующийся по типу NaCl, подобно AgF, хорошо растворим в воде. В отличие от фторида хлорид, бромид и йодид Tl(I), кристаллизующиеся по типу CsCl, плохо растворимы в воде. По ряду TlCl—TlI их растворимость убывает (см. табл. I.11.6). На свету галогениды таллия(I), подобно галогенидам серебра, разлагаются. В водных растворах TlГ при избытке галогенидов щелочных металлов образуются комплексные ионы типа $TlГ_2^-$ и $TlГ_3^{2-}$. Из раствора выде-

[1] Сходство производных Tl(I) одновременно с производными щелочных металлов и серебра или свинца(II) дало основание называть таллий «утконосом» среди химических элементов.

Таблица 1.11.6

Некоторые характеристики галогенидов Tl (I)

Характеристика	TlF	TlCl	TlBr	TlI*
Цвет	белый	белый	желто-зеленый	ярко-желтый
$-\Delta H^0_{298}$, ккал/моль	77,8	48,79	41,4	29,6
Т. пл., °С	322	430	460	441
Плотность, г/см³	8,23	7,00	7,22	7,29
Растворимость, г, в 100 г H_2O (20 С)	80	0,32	0,06	0,006
Тип решетки	NaCl	CsCl	CsCl	NaCl

* $TlI_{желт} \xrightarrow{175°C} TlI_{красн.}$ (решетка типа CsCl).

лены соли $CsTlBr_2$ и Cs_2TlBr_3. Однако в реакциях комплексообразования с галогенидами всех остальных металлов ион таллия(I) обычно занимает внешнюю сферу комплексного соединения, например $Tl_3^I[Tl^{III}Cl_6]$.

Некоторые из двойных галогенидов Tl(I), например кристаллизующийся в структуре типа перовскита $TlMnF_3$, обладают интересными электрическими и магнитными свойствами, а малорастворимые $Tl_2[PtCl_6]$ и $Tl_2[HgI_4]$ используются в аналитической химии для обнаружения таллия.

К числу малорастворимых соединений Tl(I) принадлежат: черный Tl_2S, количественно осаждающийся из растворов солей Tl(I) и Tl(III) при действии H_2S или $(NH_4)_2S$, белый $Tl_2S_2O_3$, растворяющийся в избытке $Na_2S_2O_3$ с образованием комплекса $Na[TlS_2O_3]$, белый Tl_3PO_4, выпадающий при действии H_3PO_4 или ее солей на растворы солей Tl(I), а также желтый Tl_2CrO_4 и оранжево-красный $Tl_2Cr_2O_7$, осаждающиеся действием хромата или бихромата калия и др.

Соединения Ga(I) и In(I). В отличие от соединений Tl(I) соединения Ga(I) и In(I) немногочисленны (синтезированы окислы, галогениды и халькогениды) и мало изучены. Обычно их получают в вакууме восстановлением при нагревании соединений Ga(III) и In(III) металлическим галлием или индием соответственно.

Так, при восстановлении M_2O_3 (M Ga, In) получены темно-коричневый Ga_2O и черный In_2O. В отсутствие влаги они устойчивы на воздухе при комнатной температуре, но легко окисляются при нагревании, обладают сильными восстановительными свойствами и сравнительно высокой летучестью. Так, Ga_2O сублимируется в вакууме выше 500 °С, а выше 700 °С диспропорционирует по реакции $3Ga_2O=4Ga+Ga_2O_3$ + +11 ккал/моль.

В твердом состоянии получен также Ga_2S черного цвета. Он малоустойчив на воздухе, вода и разбавленные кислоты разлагают его с выделением H_2S. Выше 960 °С Ga_2S диспропорционирует по реакции

$$2Ga_2S = Ga_2S_2 + 2Ga.$$

Из халькогенидов индия типа In_2S в кристаллическом состоянии устойчивы только селенид и теллурид. Получены также Ga_2Se и Ga_2Te, но и они исследованы мало.

При взаимодействии $MГ_3$ с металлическим Ga(In) синтезированы моногалогениды галлия и индия состава МГ. Их важнейшие характеристики представлены в табл. 1.11.7. Моногалогениды галлия и индия

Таблица I.11.7

Некоторые характеристики моногалогенидов галлия и индия

Характеристика	GaCl	GaBr	GaI	InCl*	InBr	InI
Цвет	коричневый	серо-зеленый	серо-зеленый	желтый	ярко-желтый	желтый
$-\Delta H^0_{298}$, ккал/моль	19,1	11,9	6,9	44,5	41,9	27,8
Т. пл., °С	—	158 (разл.)	269 (разл.)	225	287	365
Плотность, г/см³				4,18	4,96	5.32

* InCl известен в двух модификациях: желтой, устойчивой при комнатной температуре, и красной, устойчивой выше 120°С. Желтая модификация InCl светочувствительна и на свету постепенно приобретает зеленовато-черную окраску.

диамагниты, окрашены, гигроскопичны, легко диспропорционируют при растворении в воде и при нагревании по реакции $3MГ=MГ_3+2M$.

Исключение составляет InI, который не взаимодействует с водой при комнатной температуре. Вследствие этого его можно осадить из водных растворов, например анодным растворением индия. Растворимость InI в воде при комнатной температуре составляет $4{,}7\cdot10^{-4}$ моль/л.

В отличие от монохлоридов (-бромидов и -йодидов) монофториды Ga и In существуют только в газовой фазе, так как при конденсации они диспропорционируют.

Все соединения галлия и индия низшей степени окисления в отличие от соединений Tl(I) обладают сильными восстановительными свойствами. Например, при растворении Ga_2O в H_2SO_4 он восстанавливает серную кислоту до H_2S.

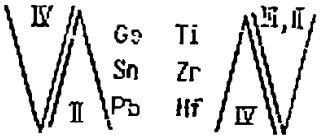
Моногалогениды индия более стабильны, чем соответствующие соединения галлия, и по своим свойствам аналогичны производным Tl(I).

Производные Ga(II), In(II) и Tl(II). Как уже отмечалось, элементы подгруппы галлия образуют соединения, в которых они формально двухвалентны. Так, при изучении систем M—галоген обнаружено существование «дигалогенидов» — $M_2Г_4$, имеющих строение $M^I[M^{III}Г_4]$, где M=Ga, In, Tl; Г=F, Cl, Br, I. Из них Ga_2F_4 существует только в газовой фазе. Устойчивость дигалогенидов возрастает в ряду Ga→Tl. Подобно моногалогенидам, дигалогениды диамагнитны, являются сильными восстановителями, гигроскопичны и легко диспропорционируют в воде и при нагревании на M(III) и металл. Например, Ga_2Cl_4 диспропорционирует на $GaCl_3$ и Ga уже при 300 °С. В табл. I.11.8 приведены некоторые характеристики дигалогенидов элементов подгруппы галлия.

В системах M—халькоген обнаружены монохалькогениды типа M_2X_2, где X=S, Se Te, а M=Ga, In, Tl. В монохалькогенидах формальная валентность элемента равна двум. Но фактически все они имеют слоистую структуру типа Ga_2S_2, в которой имеется связь M—M с координационным числом элемента подгруппы галлия, равным четырем (каждый атом M находится в тетраэдрическом окружении трех атомов серы и одного атома M). Исключение представляют In_2Te_2, Tl_2S_2 и Tl_2Se_2, в структуре которых имеются атомы In(Tl) с КЧ=4 и 6.

Их можно рассматривать как теллуроиндат индия (I) — $In^I[In^{III}Te_2]$ и как тиоталлат и селеноталлат таллия (I) — $Tl^I[TlS_2]$ и $Tl^I[TlSe_2]$. Из-за слоистости структуры для кристаллов характерна сильная анизотропность. В частности, вдоль оси кристалла $In[InTe_2]$ имеет метал-

группы титана (например, можно сравнить галогениды Ge и Ti, с. 99, 391). Следствием дополнительного эффекта поляризации, особенно сильно выраженного у соединений Pb, являются понижение стабильности высшей степени окисления +4 и, напротив, возрастание стабильности низшей степени окисления +2 по ряду Ge—Pb.



На приведенной схеме дана графическая иллюстрация важного факта: тенденция к проявлению высшей и низшей степени окисления в главной и побочной подгруппах IV группы периодической системы противоположна. Такая закономерность характерна для периодической системы в целом и обусловлена различным ходом изменения поляризующего действия в подгруппах с 8- и 18-электронной подкладкой. Наиболее сильным поляризующим действием в подгруппе Ti обладает сам титан благодаря наименьшему радиусу атома (и ионов) при жесткой 8-электронной подкладке. Наибольшим поляризующим действием в подгруппе Ge, напротив, обладает самый тяжелый из электронных аналогов — свинец, который проявляет максимальный дополнительный эффект поляризации, поскольку имеет самый большой в данной подгруппе радиус атома (и ионов) при легко деформируемой 18-электронной оболочке.

Следует отметить, что величина радиуса атомов или ионов (для того или иного валентного состояния) у элементов подгруппы Ti и Ge в целом не слишком различаются.

Элемент	Радиус атома, Å, в металле	Элемент	Радиус атома, Å, в металле
Ti	1,45	Ge	1,39
Zr	1,60	Sn	1,58
Hf	1,60	Pb	1,74

Это связано с тем, что при заполнении электронами *d*-подуровня в данном периоде с ростом общего числа электронов величина радиуса атома сначала несколько уменьшается, а потом лишь слабо растет:

	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Ge
r, Å	2,36	1,97	1,45	1,26	1,28	1,37	1,39

В приведенном здесь выборочном ряду элементов «металлический» радиус сильно уменьшается только при переходе от ЩЭ и ЩЗЭ к титану. От Ti до Ge, несмотря на существенное возрастание атомного номера ($_{22}$Ti, $_{32}$Ge), радиус убывает только на 0,06 Å. Это, как мы знаем, связано с увеличивающимся притяжением наружных электронов (для главного квантового числа) атомным ядром, заряд которого растет, в данном случае на 10 единиц.

Из приведенных значений следует вывод, что на стабильность валентных состояний в главной и побочной подгруппе IV группы, как это рассмотрено выше, влияет прежде всего не величина атомного (или ионного) радиуса, а строение электронной оболочки.

Переход из одного валентного состояния в другое сопровождается более существенным изменением размера частиц, чем перемещение по периоду и подгруппе при сохранении заданного валентного состояния.

Например, для свинца переход

$$Pb\,(0) \rightarrow Pb\,(II) \rightarrow Pb\,(IV)$$
$$1{,}74\,Å \quad 1{,}32\,Å \quad 0{,}84\,Å$$

от степени окисления 0 до +4 дает изменение радиуса частицы почти на 1 Å. Надо учесть, однако, что определение радиуса иона Pb^{4+} как такового не может быть точным из-за очень сильного поляризующего действия этой заряженной частицы, вызывающего обязательное наложение ковалентной связи на ионную в соединениях Pb(IV). Доказательств сильного поляризационного взаимодействия в такого рода системах много, они рассмотрены ниже. Здесь упомянем лишь, что дополнительный эффект поляризации, развивающийся под воздействием четырехвалентного свинца на бромид- и йодид-ионы, делает нестабильными $PbBr_4$ и PbI_4. Эти тетрагалогениды не существуют по причине, о которой уже шла речь при рассмотрении химии галогенидов меди(II). Так, CuI_2 неустойчив, в отличие от бромида, хлорида и фторида, поскольку именно йодид-ион в наибольшей степени подвержен поляризационным эффектам. Малая вероятность существования соединений с ионным типом связи, содержащим элемент в степени окисления +4, следует из величин ионизационных потенциалов Ge—Sn—Pb (см. табл. I.11.1). Хотя эти величины для элементов подгруппы Ge не сильно различаются, но значения $ПИ_3$ и $ПИ_4$ таковы, что очевидна невозможность реализации ионного состояния $Э^{4+}$ в обычных химических условиях.

Изменение устойчивости высшего валентного состояния в ряду окислов C—Si—Ge—Sn—Pb подтверждается термохимическими данными и величинами т. пл.:

Окисел $ЭO_2$	CO_2	SiO_2 (кристобалит)	GeO_2	SnO_2	PbO_2
Тепловой эффект образования, ккал/моль	94,5	203,3	230	138	65,0
Т. пл., °С	57 (давл.)	1470	1115	1127	290 (разл.)

Рост стабильности $ЭO_2$ при переходе от CO_2 к GeO_2 определяется возросшим в этом ряду вкладом электростатического взаимодействия (максимален у SiO_2), сопровождающегося переходом от молекулярной структуры (CO_2) к преимущественно ионной у окислов Ge и его более тяжелых аналогов. Дальнейшее понижение прочности $ЭO_2$ при переходе от Ge к свинцу связано с обсуждавшимся уже влиянием дополнительного эффекта поляризации.

Для общей характеристики подгруппы важно рассмотреть, как изменяются кислотно-основные свойства окислов и гидроокисей при переходе от углерода и кремния к германию, олову и свинцу:

CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
Кислотный характер	Слабокислотные свойства	Амфотерный окисел	Амфотерный окисел с преобладанием основных свойств	Амфотерный окисел с преобладанием основного характера

Понижение кислотного характера гидратов окислов в ряду C—Si—Ge иллюстрируют следующие цифры:

Кислота	$K^{I}_{дис}$	$K^{II}_{дис}$
H_2CO_3	$4{,}5\cdot10^{-7}$	$5{,}6\cdot10^{-11}$
H_2SiO_3	$2{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{-12}$
H_2GeO_3	$2{,}6\cdot10^{-9}$	$1{,}9\cdot10^{-13}$

Изменение в ряду C, Si, Ge, Sn, Pb склонности к образованию ионной и ковалентной связи хорошо согласуется с величинами т. пл. соответствующих тетрахлоридов:

	CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$PbCl_4$
Т. пл., °С	—23,8	—68,7	—50	—33	—15

Из приведенных данных видно, что в ряду Si—Pb прочность молекулярной структуры $ЭCl_4$ в общем уменьшается, что легко объяснить возрастанием ионного характера связи и соответственно ростом межмолекулярного взаимодействия благодаря увеличению разницы в электроотрицательности элементов-партнеров по связи. Из общей закономерности выпадает CCl_4, т. пл. которого выше, чем у $SiCl_4$, поскольку при переходе от CCl_4 к $SiCl_4$ меняются ролями Э и Cl: в молекуле CCl_4 наиболее электроотрицателен углерод, в молекуле $SiCl_4$ — хлор. Электроотрицательность в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb изменяется следующим образом: 2,5; 1,74; 2,02; 1,72; 1,55.

Тенденция к изменению величины т. пл. простого вещества в ряду Ge—Sn—Pb:

Элемент	Ge	Sn	Pb
Т. пл., °С	958	232	327
Удельная масса, г/см³	5,4	7,28	11,34

при одновременном увеличении удельной массы указывает на изменения строения: переход от структуры типа алмаза у германия (простые вещества — углерод и кремний имеют еще более высокую т. пл., чем Ge) к молекулярной и металлической у олова и свинца.

Влияние на стабильность соединений элементов подгруппы Ge в высшей степени окисления +4 эффекта дополнительной поляризации [1, с. 295] подтверждается еще и тем, что величины потенциалов ионизации ($ПИ_1$—$ПИ_4$, см. табл. I.12.1) в ряду Ge—Pb изменяются незначительно. Это говорит о том, что на устойчивость соединений типа $ЭO_2$, $ЭГ_4$ и т. д. оказывает влияние не особая трудность отрыва $6s^2$ электронов от атома Pb(0), а эффекты перераспределения электронной плотности в таких соединениях в процессе их синтеза и термической обработки.

Как видно из табл. I.12.1, распространенность элементов подгруппы Ge имеет «среднюю» величину. Надо отметить, однако, что меньшая распространенность Ge, нежели Sn, является отклонением от

обычной геохимической закономерности, в частности от предсказаний правила Менделеева [1, с. 388], согласно которому легкие элементы-аналоги обычно более распространены, чем тяжелые. В данном случае эта аномалия, по-видимому, связана с чрезвычайной трудностью учета запасов германия, отличающегося сильной рассеянностью. Германий сопутствует (в виде малых примесей) силикатам (например, он рассеян в гранитах), сульфидам, присутствует в ископаемых углях и т. д. (Известный геохимик Гольдшмидт, проводя исследования с германием, извлекал его соединения из сажи, скопившейся в отопительной системе института, где он работал.) Таким образом, есть объективная причина для определения запасов германия с большой ошибкой (в сторону занижения).

В табл. I.12.1 показано, что элементы подгруппы германия относятся к числу халькофильных. Исключение составляет олово, в основном промышленно важным источником извлечения которого является касситерит SnO_2. Однако есть предположение, что первичные минералы всех элементов подгруппы германия, как это и должно быть у элементов с 18-электронной подкладкой, относятся к классу сульфидов. Переход в кислородсодержащие соединения происходит позже, по мере разрушения первичных минералов. Так, для олова основным первичным минералом, содержащимся в магме, является сульфид сложного состава: станнин $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$.

Под влиянием кислых пород (преобладают кислотные окислы) и кислых сред в верхней оболочке земной коры такого рода сульфидные минералы разрушаются, превращаясь в кислородсодержащие. Именно так станнин превращается в касситерит. Свинцовые сульфидные руды сильнее противостоят такому процессу «окислороживания» — галенит PbS обнаруживается в самых верхних слоях земной коры, а кислородсодержащие минералы свинца (церуссит и др.) являются минералогической редкостью. Это свидетельствует о соблюдении правила Пирсона «жесткое—жесткое», «мягкое—мягкое» в подгруппе германия, проявляющегося в повышении стабильности сульфидных руд в ряду германий—олово—свинец.

2. ГЕРМАНИЙ

В наши дни германий добывают и используют десятками тонн. До второй мировой войны германий был редкостью, его получали в основном только для лабораторных коллекций (в килограммовых количествах), но потом его производство пошло в гору. Было установлено, что германий является детектором коротковолнового диапазона для радиолокаторов. «Практическая» проверка действия таких приборов была осуществлена английскими вооруженными силами при сражении английского флота с итальянским (1943). Пользуясь радиолокаторами, установленными на самолетах, англичане ночью, в темноте обнаружили итальянские корабли и потопили их, сами оставаясь вне поля зрения противника.

В связи с важным практическим значением германия быстро стала развиваться и его химия. Теперь о химических свойствах германия и его соединениях известно намного больше, чем об элементах, открытых столетиями раньше.

Германий был предсказан Д. И. Менделеевым в 1871 г. на основании периодического закона как экасилиций. Спустя 14 лет это предсказание блестяще подтвердилось открытием нового элемента, свойства которого хорошо совпадали со свойствами экасилиция.

Свойства экасилиция и германия

	Экасилиций	Германий
Атомный вес	72	72,6
Удельный вес	5,5	5,35
Формула окисла	EsO_2	GeO_2
Удельный вес окисла	4,70	4,70
Формула хлорида	$EsCl_4$	$GeCl_4$
Температура кипения хлорида, °С	100	83

Германий содержится во многих минералах, а также в золе каменных и бурых углей, но в очень небольших количествах, поскольку является рассеянным элементом. Наиболее богаты германием стоттит $FeGe(OH)_6$, итоит и флейшерит — сложные основные сульфаты германия и свинца; остальные минералы германия — сложные сульфиды. Важнейшие из них германит $Cu_2S \cdot CuS \cdot GeS_2$, аргиродит Ag_8GeS_6, реньерит $Cu_3(Fe, Ge)S_4$.

а. Германий — простое вещество

Германий — вещество серебристо-белого цвета, похожее на металл, очень твердое, хрупкое, что делает невозможной его механическую обработку, т. пл.=937 °С и т. кип.=2850 °С.

Германий — простое вещество — в твердом виде имеет структуру алмаза. В жидком состоянии осуществляется более плотная упаковка, поэтому при плавлении германия плотность его увеличивается.

Монокристаллические образцы германия имеют металлический блеск, и в этом состоянии его можно назвать «металлическим». В химическом отношении германий активен, реагирует с большинством окислителей.

Германий полупроводниковой чистоты получают термолизом летучего гидрида германия — моногермана GeH_4:

$$GeH_4 \xrightarrow{t°C} Ge + 2H_2\uparrow.$$

Моногерман в свою очередь синтезируют действием соляной кислоты на германиды (их можно рассматривать как соли моногермана). Например:

$$Mg_2Ge + 4HCl = GeH_4 + 2MgCl_2.$$

Здесь дана сильно упрощенная схема процесса. В действительности реакция идет намного сложнее: как в случае силанов и боранов [1, с. 46], получается смесь гидридов, затем подвергающихся фракционированию. По химическим свойствам простое вещество германий очень похоже на кремний, хотя полупроводниковые свойства германия и кремния существенно различаются: величина запрещенной зоны (ΔE) для германия (0,78 эВ) намного уже, чем у кремния (1,12 эВ) и особенно у углерода (5,78 эВ). Это свидетельствует о еще большем отклонении свойств германия от свойств изолятора, чем это было у кремния, и о существенном (по сравнению с кремнием) приближении свойств германия к свойствам металла (у олова ΔE=0,08 эВ).

Германий обладает очень высоким удельным сопротивлением (в противоположность типичным металлам), которое уменьшается с повышением температуры. Электропроводность германия может быть двоякой — электронной (n-тип) и дырочной (p-тип), причем тип проводимости определяется качеством присутствующих в германии примесей, а величина — их количеством.

Стандартный электродный потенциал германия равен нулю, поэтому металлический германий не взаимодействует с водой и разбавленными кислотами. Плавиковая и концентрированная серная кислоты действуют на германий при нагревании, концентрированная азотная кислота — при обычных температурах:

$$Ge + 4H_2SO_{4,конц} \xrightarrow{t,°C} Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O,$$

$$Ge + 6HF = H_2GeF_6 + 2H_2,$$

$$Ge + 4HNO_{3,конц} = GeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O.$$

Германий легко растворяется в царской водке:

$$3Ge + 4HNO_3 + 12HCl = 3GeCl_4 + 4NO + 8H_2O.$$

С растворами щелочей германий взаимодействует лишь в присутствии окислителей:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6].$$

При комнатной температуре германий на воздухе не окисляется, выше 700 °С начинает взаимодействовать с кислородом воздуха, а выше температуры плавления сгорает в кислороде с образованием GeO_2.

При нагревании германий легко соединяется с галогенами и серой, образуя тетрагалогениды общей формулы $GeГ_4$ и дисульфид GeS_2, с водородом, азотом и углеродом не взаимодействует. Инертность германия к углероду позволяет использовать для плавки германия графитовые тигли. Расплавленный германий поглощает водород (до 0,2 мл водорода на 1 г Ge). Соединения германия с водородом получают косвенным путем.

б. Сложные соединения германия

В своих важнейших соединениях германий проявляет степень окисления +4.

Окислы германия. Германий имеет два окисла — GeO_2 и GeO. GeO_2 (ΔH^0_{298}=—128,1 ккал/моль) образуется при сжигании в кислороде как металлического германия, так и его дисульфида GeS_2, при гидролизе галогенидов германия и германатов, а также при окислении германия концентрированной азотной кислотой.

GeO_2 — белое кристаллическое вещество, которое может существовать в двух модификациях: гексагональной и тетрагональной. Гексагональная модификация GeO_2 получается из водных растворов в результате гидролиза галогенида германия и германатов. При обычных условиях эта модификация метастабильна и переходит в тетрагональную. Переход ускоряется при повышении температуры и давления, а также в присутствии катализаторов, например NH_4F. При быстром охлаждении расплава двуокиси германия получается стекловидная GeO_2, которая, в отличие от SiO_2, легко расстекловывается. Метастабильная гексагональная модификация и стекловидная GeO_2 сходны между собой по свойствам. Они более химически активны, чем тетрагональная GeO_2, обладают более высокой растворимостью в воде, растворимы в плавиковой и соляной кислотах, легко растворимы в растворе NaOH, в то время как тетрагональная GeO_2 не взаимодействует с кислотами и лишь очень медленно растворяется в горячем концентрированном растворе едкого натра. Свойства GeO_2 представлены в табл. I.12.2.

Таблица I.12.2

Свойства GeO_2

Кристаллическая модификация	Гексагональная	Тетрагональная	Аморфная стекловидная
Плотность (25°С), г/см³	4,228	6,239	3,637
Температура перехода, °С	1033±10	1033±10	
Т. пл., °С	1116	1086	
Растворимость	469(20°С)	4(20°С)	518(30°С)
в воде, мг/100 г	0,4%	0,004%	0,5%
Отношение к соляной и плавиковой кислотам	растворяется	не растворяется	растворяется
Отношение к 5н. раствору NaOH	растворяется легко	растворяется очень медленно	растворяется легко

Более высокая химическая активность гексагональной и аморфной GeO_2 по сравнению с тетрагональной может быть объяснена следующим образом. В кристаллической решетке тетрагональной GeO_2 каждый атом германия окружен шестью атомами кислорода, а в гексагональной и аморфной — четырьмя, следовательно, в последних германий координационно ненасыщен. При контакте с водой координационное число германия может дополняться до 6 за счет присоединения ионов OH^- или диполей H_2O и образования как нейтральных $H_2[GeO_2(OH)_2]$, так и заряженных частиц $[GeO_2(OH)_2]^{2-}$, переходящих в раствор. Когда концентрация таких частиц в растворе становится достаточно большой (>0,01 моля Ge), начинаются процессы полимеризации. Следует заметить, что GeO_2 может образовывать как истинные растворы, так и коллоидные.

Полученная из водных растворов двуокись германия всегда содержит какое-то количество воды, как связанной, так и адсорбированной, поэтому ей приписывают формулу $GeO_2 \cdot nH_2O$, где $n \geqslant 2$. Достоверных данных о существовании $Ge(OH)_4$ нет. Водные растворы GeO_2 обладают кислой реакцией и заметной электропроводностью, следовательно, можно считать, что при растворении GeO_2 образуется слабая германиевая кислота. Константа диссоциации $GeO_2 \cdot nH_2O$ по кислотному типу по данным разных авторов составляет при 20 °С от $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-9}$.

Состав частиц, содержащих германий, зависит от концентрации германия в растворе и кислотности раствора. Так, в растворах при pH от 6,9 до 9,4 присутствуют в основном метагерманат-ионы GeO_3^{2-}; при pH>11 обнаружены $Ge(OH)_6^{2-}$; при pH от 1 до 7 наряду с германийсодержащими анионами присутствуют катионы, также включающие германий. В сильно солянокислых растворах обнаружены ионы $[Ge(OH)_xCl_{6-x}]^{2-}$. Соли германиевой кислоты — мета- и ортогерманаты (Na_2GeO_3, Mg_2GeO_4) можно получить в кристаллическом состоянии. Структура их аналогична структурам соответствующих мета- и ортосиликатов.

Метагерманаты щелочных металлов растворимы в воде, в растворе сильно гидролизованы (K_2GeO_3 гидролизован на 50%). Германаты других металлов в воде практически не растворимы, но, будучи свежеосажденными, растворяются в минеральных кислотах. Кроме метагерманатов известны тетрагерманаты щелочных металлов $M_2Ge_4O_9$, при гидролизе которых образуются гептагерманаты — $M_3HGe_7O_{16}$.

Можно сказать, что GeO_2 обладает амфотерными свойствами, так как она образует два ряда производных — германаты (могут рассматриваться как соли германиевой кислоты H_2GeO_3) типа Na_2GeO_3, где Ge(IV) проявляет анионную функцию, и соли типа $GeCl_4$, где формально Ge(IV) играет роль катиона.

Моноокись германия — GeO (ΔH^0_{298}=—61 ккал/моль) — весьма неустойчивое соединение; оно получается нагреванием германия в токе CO_2 при 800—900 °С, а также при умеренном нагревании германия с двуокисью германия по реакции $Ge+GeO_2=2GeO$. Выше 550 °С идет обратная реакция. Из растворов GeO может быть получена восстановлением соединений четырехвалентного германия металлическим цинком или фосфорноватистой кислотой. Свежеосажденная GeO может иметь различную окраску: от желтой до красной, очень мало растворима в воде, легко растворима в галогеноводородных кислотах и слабо растворима в щелочи.

При нагревании GeO изменяет цвет до коричневого, затем черного. Прокаленная GeO практически не взаимодействует с кислотами и щелочами. Раньше гидратированную GeO считали амфотерной гидроокисью, теперь эта точка зрения отвергнута. GeO является слабым основанием, кислотные же свойства обусловлены примесью GeO_2.

Галогениды германия. Тетрагалогениды германия — это неполярные соединения, легко гидролизующиеся водой и сходные с соответствующими соединениями кремния. Свойства тетрагалогенидов германия сведены в табл. I.12.3.

Таблица I.12.3

Свойства тетрагалогенидов германия

GeF_4	GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeI_4
Цвет	бесцветный	бесцветный	бесцветный	оранжевый
$-\Delta H^0_{298}$, ккал/моль	—	122	83,3	42
Плотность, г/см³	—	1,874	3,13	
Т. пл., °С	—15(давл.)	—50	26	144
Т. кип., °С	—37(давл.)	83	187	377(разл.)

По своим свойствам тетрагалогениды германия(IV) напоминают галогенгидриды. Так, $GeCl_4$ представляет собой жидкость при обычных условиях (т. кип.=83 °С), что свойственно галогенангидридам. Следует отметить, что тетрахлорид $GeCl_4$ значительно менее подвержен гидролизу, чем соединение кремния с такой же стехиометрией. Это обстоятельство в свое время привело к трудностям при обнаружении германия в его соединениях.

Впервые с устойчивостью $GeCl_4$ в водных средах столкнулся Винклер, ученый, которому принадлежит честь открытия германия. Винклер изучал состав минерала аргиродита (от греческого «аргерос» — серебро). Сейчас мы знаем, что состав этого минерала отвечает формуле Ag_8GeS_6. Но вначале Винклер предполагал, что это сульфид только серебра, хотя анализ минерала давал очень большую ошибку — до 10%. Позже ему удалось установить, что погери при анализе были связаны с улетучиванием тетрахлорида германия из исследуемого раствора. Оказалось, что, отделяя серебро от серы, Винклер проводил осаждение раствором AgCl в солянокислой среде, причем концентрация HCl превышала 20%. В этих условиях равновесие гидролиза смещено влево:

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows GeO_2 + 4HCl.$$

Поэтому в процессе осаждения тетрахлорид германия, не гидролизуясь, улетучивался. Чтобы потерь германия не было, необходимо понизить [HCl] до 10% и ниже. Тогда, гидролизуясь до GeO_2, германий(IV) уходит в осадок в форме сульфида GeS_2 (белого цвета). В опытах Винклера «улетавший» германий был найден в белом осадке (по-видимому, продукте гидролиза $GeCl_4$ — гидратированного окисла $GeO_2 \times x H_2O$, покрывающем посуду, используемую в эксперименте.

Рассмотрим подробнее тетрагалогениды $GeГ_4$ (см. табл. I.12.3).

GeF_4 получают фторированием германия или термическим разложением гексафторгерманатов:

$$Ge + 2F_2 = GeF_4,$$

$$BaGeF_6 \overset{t,°C}{=} GeF_4 + BaF_2.$$

GeF_4 — бесцветный газ с едким запахом чеснока, дымит на воздухе, в присутствии влаги разъедает стекло. В очень разбавленных водных растворах идет реакция

$$3GeF_4 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2GeF_6.$$

Кислота H_2GeF_6 может быть выделена из раствора в присутствии избытка плавиковой кислоты в виде $H_2GeF_6 \cdot 2H_2O$. По свойствам она похожа на H_2SiF_6. Соли ее — фторгерманаты — вполне устойчивы, и хорошо растворимы в воде.

$GeCl_4$ получают хлорированием германия $Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$ или растворением GeO_2 в концентрированной соляной кислоте:

$$GeO_2 + 4HCl \rightleftarrows GeCl_4 + 2H_2O.$$

При концентрации HCl менее 6 н. идет обратная реакция, т. е. гидролиз $GeCl_4$. Из солянокислых растворов $GeCl_4$ может быть отогнан в токе хлора или хлористого водорода.

В сухом воздухе $GeCl_4$ вполне устойчив, хорошо растворим в соляной кислоте, частично взаимодействуя с ней с образованием H_2GeCl_6. $GeCl_4$ растворим в эфире, спирте, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде. Неполярные органические растворители используют для экстракции $GeCl_4$ из солянокислых растворов.

$GeBr_4$ и GeI_4 получают также прямым синтезом или растворением двуокиси германия в галогеноводородных кислотах. GeI_4 более устойчив на воздухе и медленнее гидролизуется, чем $GeBr_4$.

Дигалогениды германия менее устойчивы, чем тетрагалогениды, и могут быть получены по реакции $GeГ_4 + Ge = 2GeГ_2$. Все дигалогениды представляют собой бесцветные, кроме желтого GeI_2, твердые вещества, легко гидролизующиеся: $GeГ_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 2HГ$ и весьма склонные к реакциям диспропорционирования:

$$2GeГ_2 \rightleftarrows GeF_4 + Ge.$$

Все $GeГ_2$ проявляют восстановительные свойства. При восстановлении $GeCl_4$ металлическим германием около 360 °С образуется субхлорид германия состава GeCl, существующий в виде полимера $(GeCl)_x$:

$$3xGe + xGeCl_4 \underset{520°C}{\overset{\sim 360°C}{\rightleftarrows}} 4(GeCl)_x.$$

При 520 °С эта реакция идет влево и может быть использована для получения германия высокой чистоты.

При действии газообразного HCl на дихлорид германия или на раскаленный германий образуется трихлоргерман:

$$GeCl_2 + HCl = HGeCl_3,$$

$$Ge + 3HCl = HGeCl_3 + H_2.$$

$HGeCl_3$ — тяжелая бесцветная жидкость с т. кип.=75 °С и плотн.=1,93; при 140 °С начинает разлагаться:

$$2HGeCl_3 \xrightarrow{t,°C} 2GeCl_2 + 2HCl \rightarrow GeCl_4 + Ge + 2HCl.$$

При хранении на воздухе $HGeCl_3$ мутнеет, вероятно, вследствие окисления и гидролиза, а при избытке воды разлагается:

$$HGeCl_3 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 3HCl.$$

Известны соединения типа $CsGeCl_3$, которые следует рассматривать как производные трихлоргермана.

Гидриды германия. Подобно углероду и кремнию, германий образует соединения с водородом. Моногерман GeH_4 — бесцветный газ, устойчив на воздухе (GeH_4 является более устойчивым соединением, чем силан SiH_4), с водой не взаимодействует. При длительном хранении и при нагревании разлагается на Ge и H_2.

Получают моногерман разложением германида магния соляной кислотой:

$$Mg_2Ge + 4HCl = GeH_4 + 2MgCl_2$$

или восстановлением двуокиси германия боргидридом натрия в водном растворе:

$$GeO_2 + NaBH_4 = GeH_4 + NaBO_2.$$

Подобно углероду и кремнию, германий в гидридах образует цепочки непосредственно соединенных атомов. Существует гомологическая группа германоводородов Ge_nH_{2n+2}, для которой описаны все члены до декагермана. По химическим свойствам все они подобны моногерману, но термически менее устойчивы.

Помимо насыщенных германоводородов известны ненасыщенные — полигермены $(GeH_2)_x$ и полигермины $(GeH)_x$. Те и другие являются полимерами.

Сульфиды германия. Известны сульфиды германия, соответствующие четырех- и двухвалентному его состоянию, — GeS_2 и GeS. GeS_2 может быть получен как нагреванием GeO_2 в парах серы, так и осаждением из раствора:

$$GeO_2 + 3S_{(пары)} \overset{t,°C}{=} GeS_2 + SO_2,$$

$$GeCl_4 + 2H_2S \overset{HCl}{=} GeS_2 + 4HCl.$$

GeS_2 — бесцветное вещество, полученное при нагревании, представляет собой жемчужно-белые чешуйки (т. пл.=850 °С), не растворяется в воде и соляной кислоте, легко растворяется в растворах щелочей, а также сульфидов щелочных металлов и аммония:

$$GeS_2 + 6NaOH = Na_2[Ge(OH)_6] + 2Na_2S,$$

$$GeS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2GeS_3.$$

Концентрированная азотная кислота окисляет GeS_2 до GeO_2.

Моносульфид германия GeS может быть получен различными способами:

$$Ge + S \xrightarrow{600-700^\circ C} GeS,$$

$$GeCl_2 + H_2S = GeS + 2HCl,$$

$$GeS_2 + Ge = 2GeS.$$

GeS может быть получен в кристаллическом и аморфном состоянии. Кристаллический GeS образует черные блестящие пластинки или иголки, слабо взаимодействует с кислотами, щелочами и сульфидами щелочных металлов, но легко растворяется в полисульфиде аммония:

$$GeS + (NH)_2S_2 = (NH_4)_2GeS_3.$$

Аморфный GeS легко растворяется в кислотах и щелочах.

Соединения германия с азотом. При нагревании германия или двуокиси его в токе аммиака при 650—750 °С образуется светло-серое твердое вещество состава Ge_3N_4, устойчивое по отношению к воздуху и воде.

Комплексные соединения германия. Помимо соединений типа $M_2GeГ_6$ и $M_2[Ge(OH)_6]$ известны многочисленные комплексные соединения германия с различными лигандами, содержащими азот, кислород, серу, фосфор.

GeO_2 растворяется в растворах щавелевой кислоты с образованием германощавелевой кислоты $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$, известны ее соли. Германий дает комплексные кислоты с оксикарбоновыми кислотами, многоатомными спиртами, моносахаридами.

Подобно галлию, германий может занимать центральное положение в структуре гетерополианионов, например германомолибденовой кислоты $[Ge(Mo_{12}O_{40})]^{4-}$. При действии восстановителей гетерополикислоты образуют «сини».

Органические производные германия. Известно большое количество органических соединений германия, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода на органические радикалы как в моногермане, так и в полигерманах — $(CH_3)_4Ge$, $Ge(C_6H_5)_4$, $(CH_3)_3GeBr$, $R_3Ge(OH)$, $(R_3Ge)_2O$, $(R_3Ge)_2SO_4$ и т. д.

Получение германия. Технологический процесс получения германия делится на два этапа: обогащение германиевого концентрата и получение германия высокой чистоты.

Обогащение может осуществляться различными методами, например хлорированием концентрата при 300—350 °С, или разложением концентрата смесью азотной и серной кислот, или концентрированным раствором едкого натра с последующей обработкой азотной кислотой. В первом случае сразу получают $GeCl_4$, в двух последних — сначала выделяют GeO_2, которую переводят затем в $GeCl_4$ растворением в соляной кислоте.

Чтобы получить германий высокой чистоты, $GeCl_4$ подвергают очистке, комбинируя методы дистилляции и экстракции. Очищенный $GeCl_4$ гидролизуют, полученную в результате гидролиза GeO_2 высушивают в вакууме и восстанавливают водородом при 600—675 °С. По окончании восстановления температуру повышают до 1000—1100 °С для сплавления порошка германия, водород при этом заменяют инертным газом, так как водород растворим в расплавленном германии.

Полученный таким образом германий оказывается недостаточно

чистым для использования его в качестве полупроводника, поэтому его подвергают кристаллофизической очистке, чаще всего методом зонной плавки. После зонной плавки германий обычно содержит примеси в количествах порядка 10^{-6}—10^{-7}%.

Применение германия. Наличие у германия двух типов проводимости обусловливает его применение в качестве полупроводника в электронике и радиотехнике (транзисторы).

Тонкие пленки германия, нанесенные на стекло, применяются в качестве сопротивлений в радарных установках. В виде монокристаллов германий используется в качестве линз для приборов ИК-оптики. Сплавы германия со многими металлами, обладающими полупроводниковыми свойствами, используются для изготовления кристаллических детекторов.

Двуокись германия применяется в изготовлении стекол. Стекла с добавкой GeO_2 обладают очень высоким коэффициентом преломления и большой плотностью. Добавка германия повышает способность пропускать свет в ИК-области.

Германаты находят применение в качестве активизаторов люминофоров. Некоторые органические соединения германия используются в составе теплоносителей и жидкостей для гидравлических систем, а также для получения смазочных веществ.

3. ОЛОВО

Олово — металл, с доисторических времен известный человечеству. На заре своей деятельности люди использовали сплав олова с медью (бронза) для изготовления орудий труда. В средние века олово широко использовалось для изготовления посуды и различной домашней утвари. Это объясняется, по-видимому, тем, что олово легко получается из природного своего соединения SnO_2 нагреванием последнего с углем.

Основным источником получения олова и в настоящее время является касситерит SnO_2. Редко касситериту сопутствует станнин, или «оловянный колчедан» $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$, еще реже встречается самородное олово.

Олово при обычных условиях — серебристо-белый блестящий металл, обладающий большой ковкостью, т. пл.=232 °С и т. кип.=2720 °С.

Известны три кристаллические модификации олова: α, β и γ.

α-Модификация, или серое олово, устойчива при температурах ниже 13,2 °С, имеет удельный вес 5,75 (18 °С) и кристаллическую структуру, подобную алмазу. β-Модификация устойчива в интервале температур от 13,2° до 161°С; имеет удельный вес 6,55 и тетрагональную структуру. Выше 161 °С устойчива ромбическая γ-модификация олова с удельным весом 7,28, которая отличается большой хрупкостью.

Взаимное превращение $\alpha\text{-Sn} \rightleftharpoons \beta\text{-Sn}$ протекает с очень малой скоростью; переход $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ ускоряется при низких температурах и особенно быстро протекает в присутствии некоторого количества α-Sn, частицы которого действуют как центры кристаллизации.

При обычных условиях олово устойчиво к действию воды и воздуха. При нагревании оно окисляется кислородом воздуха и при температуре выше точки плавления горит на воздухе с образованием SnO_2. С хлором и бромом олово взаимодействует при обычной температуре, при нагревании — с йодом, селеном, теллуром, фосфором; с азотом непосредственно не соединяется.

В ряду напряжений металлов олово располагается непосредствен-

но перед водородом, стандартный электродный потенциал его —0,136 В, поэтому олово вытесняет водород из кислот, но из разбавленных растворов очень медленно:

$$Sn + 2HCl_{конц} = SnCl_2 + H_2,$$

$$SnCl_2 + HCl = HSnCl_3.$$

Концентрированная серная кислота окисляет олово до четырехвалентного состояния:

$$Sn + 4H_2SO_{4,конц} \xrightarrow{t,^\circ C} Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O.$$

Разбавленная азотная кислота переводит олово в нитрат двухвалентного олова, концентрированная (>30%) — окисляет олово до β-оловянной кислоты, которую следует рассматривать как гидратированную двуокись олова $SnO_2 \cdot nH_2O$:

$$4Sn + 10HNO_{3,разб.\sim 3\%\text{-ная}} = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O,$$

$$3Sn + 4HNO_{3,\sim 30\%\text{-ная}} = 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O,$$

$$Sn + 4HNO_{3,>60\%\text{-ная}} = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O.$$

Так как олово — амфотерный металл и стоит левее водорода, оно взаимодействует (медленно) с растворами щелочей с выделением водорода:

$$Sn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_4] + H_2.$$

Олово легко образует сплавы со многими металлами. Наиболее широко используются сплавы с медью (бронзы), с медью и сурьмой (баббиты), со свинцом (припои).

Окислы олова. Олово образует два окисла: SnO_2 и SnO. SnO_2 ($\Delta H^0_{298} = -138{,}7$ ккал/моль) существует в трех модификациях. Тетрагональная SnO_2 встречается в природе (касситерит, или «оловянный камень») и имеет структуру рутила, а также получается сжиганием олова в кислороде. Кроме того, известны ромбическая и гексагональная модификации SnO_2.

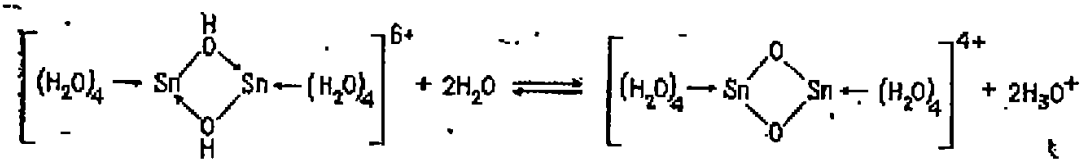
Чистая двуокись олова — вещество белого цвета, химически инертное, т. пл.=2000 °С. SnO_2 нерастворима в воде ($ПР = 1 \cdot 10^{-56}$) и практически не взаимодействует с растворами кислот и щелочей. В растворимое состояние ее можно перевести сплавлением с гидроокисями щелочных металлов или со смесью соды и серы:

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O,$$

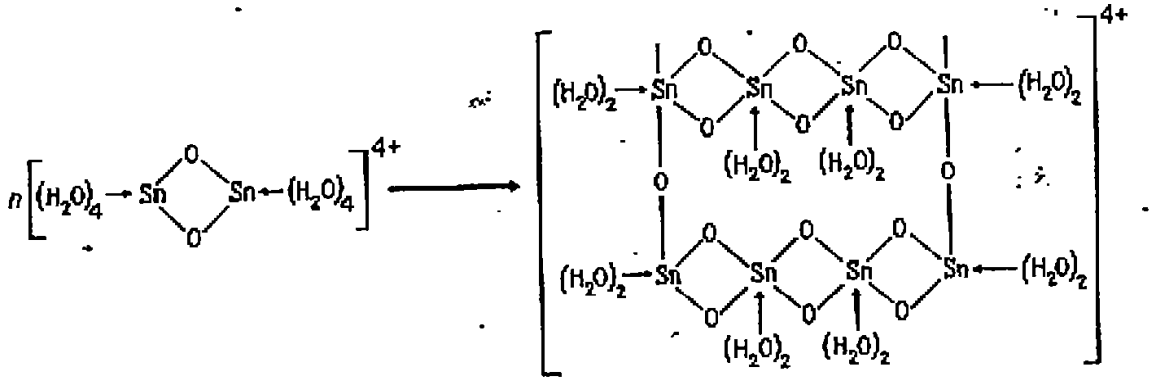
$$SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 4S = Na_2SnS_3 + Na_2SO_4 + 2CO_2.$$

Гидратированная двуокись олова, так называемая оловянная кислота, существует в виде двух форм, различающихся по химической активности.

α-Оловянная кислота $SnO_2 \cdot xH_2O$ ($x = 1—2$) получается гидролизом $SnCl_4$ при обычной температуре в виде объемистого белого осадка, легко растворимого в кислотах и растворах щелочей. При стоянии происходят «старение» α-оловянной кислоты и переход ее в β-оловянную кислоту $SnO_2 \cdot xH_2O$ ($x \ll 1$). Старение ускоряется при нагревании и добавлении OH^--ионов. β-Оловянная кислота не растворяется в кислотах и щелочах, но пептизуется ими. Процесс старения можно изобразить следующей схемой:



Химическая инертность β-оловянной кислоты объясняется тем, что оксоловые $\left(\diagup\!O\!\diagdown\right)$ мостиковые группы менее реакционноспособны, чем оловые $\left(\begin{matrix}H\\ \diagup O\diagdown\end{matrix}\right)$, и, кроме того, наряду с оксоляцией происходит как удлинение цепочек, так и соединение их друг с другом, что приводит к укрупнению частиц.



Рентгеновское исследование оловянных кислот показало, что обе формы (α и β) имеют структуру рутила с адсорбированной водой.

β-Оловянная кислота может быть получена окислением металлического олова концентрированной азотной кислотой. В растворимое состояние ее переводят сплавлением с твердыми щелочами.

Из щелочного раствора α-оловянной кислоты можно получить соль состава $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$, но, учитывая прочную связь воды в этом соединении, его следует рассматривать как комплексное соединение $Na_2[Sn(OH)_6]$ — гексагидроксостаннат натрия. Гексагидроксостаннат-ион имеет форму октаэдра с атомом Sn в центре и OH^--ионами в вершинах. Станнаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, станнаты щелочноземельных и тяжелых металлов мало растворимы.

Окись олова SnO получается лишь косвенным путем — дегидратацией $Sn(OH)_2$ или $Na[Sn(OH)_3]$ при нагревании; SnO (ΔH^0_{298}= =—68,4 ккал/моль) — черное кристаллическое вещество, т. пл.=1040 °С и т. кип.=1425 °С. Известна метастабильная модификация SnO красного цвета.

В воде SnO нерастворима, в кислотах растворяется с образованием солей двухвалентного олова:

$$SnO + 2HCl = SnCl_2 + H_2O.$$

Гидратированная окись олова $SnO \cdot xH_2O$ получается в виде белого осадка из солей двухвалентного олова при действии раствора соды или разбавленных щелочей. $SnO \cdot xH_2O$ практически не растворима в воде ($ПР=1{,}4 \cdot 10^{-28}$), но вследствие амфотерности легко растворяется в кислотах и щелочах:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O,$$

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4].$$

Так как $SnO \cdot xH_2O$ проявляет слабые кислотные и основные свойства, соли двухвалентного олова и станниты в растворе сильно гидролизованы. При нагревании растворов станнитов гидролиз усиливается и выделяется осадок SnO:

$$Na_2[Sn(OH)_4] = SnO + 2NaOH + H_2O.$$

При нагревании сухие гидростанниты теряют воду:

$$Na_2[Sn(OH)_4] \xrightarrow{t,°C} Na_2SnO_2 + 2H_2O.$$

Так как для олова более характерно четырехвалентное состояние, растворы станнитов являются сильными восстановителями:

$$3Na_2[Sn(OH)_4] + 2Bi(OH)_3 = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6].$$

Галогениды олова. Известны все галогениды олова в четырехвалентном состоянии. Молекулы $SnГ_4$ представляют собой правильные тетраэдры с атомом Sn в центре. Все они получаются прямым взаимодействием олова с избытком галогена: $Sn + 2Г_2 = SnГ_4$. Главнейшие их свойства сведены в табл. I.12.4.

Таблица I.12.4

Свойства тетрагалогенидов олова

$SnГ_4$	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желт.
$-\Delta H^0_{298}$, ккал/моль	—	130	97	47,6
Т. пл., °С	—	—36	33	146
Т. кип., °С	705 возг.	114	203	346
Плотность, г/см³	4,78	2,23(20°С)	3,35(35°С)	4,46

SnF_4 — бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в воде с большим выделением тепла. С водными растворами фторидов образуются фторостаннаты $M_2^1SnF_6$.

$SnCl_4$ — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость. При растворении в воде подвергается гидролизу, в результате которого образуются SnO_2 и H_2SnCl_6, которую можно выделить из раствора в виде кристаллов состава $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$:

$$3SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 2H_2SnCl_6.$$

Гексахлороловянная кислота является сильной кислотой; растворы ее солей имеют нейтральную реакцию и не гидролизуются даже при кипячении. $SnCl_4$ растворяется в неполярных органических растворителях; с бензолом и сероуглеродом смешивается в любых отношениях; $SnCl_4$ растворяет серу, фосфор, йод, йодид олова SnI_4.

Из водного солянокислого раствора тетрахлорида олова можно выделить кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в виде белых легко расплывающихся кристаллов. Кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, по-видимому, следует рассматривать как комплексное соединение $H_2[SnCl_4(OH)_2] \times 3H_2O$, устойчивое в присутствии HCl, которая подавляет гидролиз $SnCl_4$.

$SnBr_4$ — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне и хлориде фосфора PCl_3, в водном растворе гидролизуется; получены гексабромоловянная кислота H_2SnBr_6 и ее соли.

SnI_4 — желтое кристаллическое вещество, легко растворяется в спирте, эфире, бензоле, сероуглероде; в водном растворе гидролизуется; йодостаннаты состава M_2SnI_6 были получены только для рубидия и цезия.

Известны также смешанные галогениды олова, например $SnBr_3Cl$, $SnBrCl_3$, $SnBr_2I_2$, которые по свойствам сходны с «однородными» галогенидами.

Галогениды двухвалентного олова (табл. I.12.5) получают нагреванием олова в токе галогеноводорода или осторожным обезвоживанием кристаллогидратов $SnГ_2$, полученных растворением олова в соответствующих галогеноводородных кислотах. $SnГ_2$ можно получить также непосредственным взаимодействием галогенов с избытком олова.

Таблица I.12.5

Свойства дигалогенидов олова

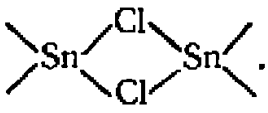
$SnГ_2$	SnF_2	$SnCl_2$	$SnBr_2$	SnI_2
Цвет	белый	белый	бледно-желтый	оранжево-красный
$-\Delta H^0_{298}$, ккал/моль	155	84	64	34
Плотность, г/см^3	—	3,95	5,12	5,28
Т. пл., °С	210	247	232	320
Т. кип., °Т	—	623	638	718
Отношение к H_2O	раств.	73,0% (15°С) раств.	раств.	не раств.

$SnCl_2$ — белое кристаллическое вещество; легко растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне. Из водных растворов кристаллизуется с водой $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. В водном растворе $SnCl_2$ подвергается гидролизу:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)Cl + HCl.$$

В растворе содержатся не только $SnOH^+$, но и более сложные ионы, например $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ и $[Sn(OH)_2Cl_2]^{2-}$, которые могут взаимодействовать между собой.

В твердом состоянии $SnCl_2$ образует полимерные цепочки



Характер связи Sn—Cl в $SnCl_2$ и $SnCl_4$ одинаков, но вследствие координационной ненасыщенности олова в $SnCl_2$ это соединение менее устойчиво и $SnCl_2$ легко диспропорционирует:

$$2SnCl_2 = SnCl_4 + Sn.$$

$SnCl_2$ — сильный восстановитель, он восстанавливает из растворов солей до металлов золото, серебро, ртуть, висмут, Fe^{3+} до Fe^{2+}, хроматы до Cr^{3+}, перманганаты до Mn^{2+}, нитрогруппу до аминогруппы, сульфит-ион до свободной серы. В водном растворе $SnCl_2$ медленно окисляется кислородом воздуха. Чтобы препятствовать этому, в раствор добавляют металлическое олово.

Остальные дигалогениды олова весьма сходны с $SnCl_2$. Все дигалогениды олова образуют комплексные соединения $MSnГ_3$ и $M_2SnГ_4$, менее устойчивые, чем производные четырехвалентного олова. Получают их в растворах соответствующих галогеноводородных кислот или

их солей по реакции $SnГ_2+2NaГ \rightleftharpoons Na_2SnГ_4$. В концентрированных растворах равновесие смещено вправо, при разбавлении смещается влево. Устойчивость комплексов в ряду галогенов изменяется следующим образом: F>Cl>Br>I.

Сульфаты, нитраты, ацетаты олова. $SnSO_4$ кристаллизуются из раствора олова в смеси серной и соляной кислот в виде легко растворимых в воде бесцветных игл, разлагающихся при нагревании на SnO_2 и SO_2.

$Sn(SO_4)_2$ получают растворением олова в концентрированной серной кислоте при нагревании, а также растворением свежеосажденной α-оловянной кислоты в горячей разбавленной H_2SO_4. Из раствора можно выделить бесцветные очень гигроскопичные кристаллы $Sn(SO_4)_2 \times \times 2H_2O$.

$Sn(NO_3)_2$ образуется при растворении олова в разбавленной азотной кислоте; из раствора выделяется в виде кристаллогидрата $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$.

$Sn(NO_3)_4$ можно получить взаимодействием тетрахлорида олова с N_2O_5, $ClNO_3$ или $Br(NO_3)_3$ в виде шелковистых игл, легко растворимых в CCl_4, гидролизующихся нацело в водном растворе.

$Sn(CH_3COO)_2$ получают из олова и безводной уксусной кислоты в виде желтого порошка, растворимого в соляной кислоте; ацетат Sn(II), как и все соли двухвалентного олова, сильно гидролизуется в водном растворе.

$Sn(CH_3COO)_4$ — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в бензоле и ацетоне; водой нацело гидролизуется с образованием оловянной и уксусной кислот; получается при реакции SnI_4 с $TlCH_3COO$ в присутствии уксусного ангидрида.

Сульфиды олова в равной мере характерны для всех степеней окисления олова.

SnS_2 (ΔH^0_{298}=—40,0 ккал/моль) — золотисто-желтые пластинчатые кристаллы, известные под названием сусального золота, устойчивы на воздухе, при нагревании темнеют и принимают коричневую окраску, выше 600° разлагаются на SnS и S. SnS_2 получается в виде желтого осадка при действии H_2S или раствора Na_2S на подкисленный раствор $SnCl_4$; в виде блестящих чешуек — при нагревании амальгамы олова с серным цветом и хлористым аммонием. Кристаллический SnS_2 не растворяется в минеральных кислотах, осажденный из раствора SnS_2 растворим в концентрированной соляной кислоте; обе формы легко растворимы в царской водке, растворах сульфидов щелочных металлов и аммония, а также в растворах сильных щелочей:

$$SnS_2+16HNO_3+6HCl=H_2SnCl_6+16NO_2+2H_2SO_4+8H_2O,$$

$$3SnS_2+6NaOH=2Na_2SnS_3+Na_2[Sn(OH)_6],$$

$$SnS_2+(NH_4)_2S=(NH_4)_2SnS_3.$$

При растворении SnS_2 в растворах щелочей и сульфидов щелочных металлов образуются тиостаннаты, которые могут быть двух типов: M_2SnS_3 и M_4SnS_4. При подкислении растворов тиостаннаты разлагаются и выпадает SnS_2:

$$Na_2SnS_3+2HCl=SnS_2+2NaCl+H_2S.$$

SnS (ΔH^0_{298}=224,3 ккал/моль) получается в виде коричнево-серой кристаллической массы в результате взаимодействия олова и серы при нагревании. При действии H_2S на подкисленный раствор соли двухва-

лентного олова образуется темно-коричневый осадок SnS, не растворимый в растворе сульфида аммония. SnS растворяется в концентрированной соляной кислоте и растворе дисульфида аммония:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

Образование тиостаннатов при растворении SnS_2 в растворе $(NH_4)_2S$ обусловлено проявлением кислотных и комплексообразующих свойств, присущих соединениям четырехвалентного олова. Так как у соединений двухвалентного олова кислотные и комплексообразующие свойства значительно слабее, то образование тиосолей из SnS и $(NH_4)_2S$ не происходит.

При взаимодействии SnS с $(NH_4)_2S_2$ имеет место окисление SnS дисульфидом аммония до SnS_2, который и растворяется в $(NH_4)_2S$ с образованием $(NH_4)_2SnS_3$. При длительном нагревании SnS_2 (около 600 °С) в атмосфере инертного газа образуется Sn_2S_3, который можно рассматривать как тиостаннат олова(II) $SnSnS_3$. Sn_2S_3 (ΔH^0_{298}= =—85,5 ккал/моль) — синевато-черное вещество, выше 640 °С разлагается на SnS и S.

Комплексные соединения олова. Склонность к комплексообразованию у олова проявляется в существовании галогеностаннатов и галогеностаннитов, гидроксостаннатов и гидроксостаннитов. Кроме того, олово может служить центральным атомом в гетерополианионах, например $[SnMo_{12}O_{40}]^{4-}$.

Комплексные соединения четырехвалентного олова более устойчивы, чем двухвалентного, вероятно, благодаря сильному поляризующему действию.

Соединения олова с водородом. Наиболее изученным соединением является станнан SnH_4. Это газообразное при обычных условиях вещество, т. пл.=—150 °С, т. кип.=—52 °С и ΔH^0_{298}=+34 ккал/моль. Впервые станнан был получен разложением сплава олова с магнием соляной кислотой; в настоящее время его получают восстановлением $SnCl_4$ алюмогидридом лития:

$$SnCl_4 + LiAlH_4 = SnH_4 + AlCl_3 + LiCl.$$

SnH_4 — сравнительно устойчивое соединение; оно может сохраняться в течение нескольких суток, разложение ускоряют следы олова; его можно пропустить без разложения через разбавленные растворы кислот и щелочей, а также растворы многих солей. Однако SnH_4 разлагается при нагревании, при взаимодействии с твердыми щелочами и концентрированной H_2SO_4; SnH_4 очень ядовит.

Кроме SnH_4 известен другой гидрид олова, полученный в очень небольших количествах, — крайне неустойчивый Sn_2H_6 (ΔH^0_{298}= =+65,6 ккал/моль).

Органические производные олова. Значительное место в химии олова занимают оловоорганические соединения (МОС — с. 585), которые можно разделить на следующие группы:

1) симметричные Sn-органические соединения типа R_4Sn;
2) несимметричные Sn-органические соединения типа $R_2S_nR_2'$;
3) алкилоловогалогениды типа $R_2SnГ_2$;
4) кислородные соединения типа $(R_3Sn)_2O$;
5) сульфиды $(R_3Sn)_2S$;
6) гидриды R_nSnH_{4-n};
7) производные щелочных металлов R_3SnM;
8) гексаалкил- и гексаарилдистаннаты R_3—Sn—Sn—R_3.

Известны Sn-органические линейные полимеры типа $[Sn(CH_3)_2]_n$, где n=12—20, и циклические типа $[(C_2H_5)_2Sn]_n$, где n=6 или 9.

Органические соединения двухвалентного олова немногочисленны. Все они склонны к полимеризации и обладают сильными восстановительными свойствами.

Все оловоорганические соединения очень токсичны.

Получение олова. Сырьем для получения олова служит минерал касситерит SnO_2 с содержанием олова от 67 до 75%. Обычно касситерит содержит примеси — медь, цинк, свинец, мышьяк, сурьму, висмут, железо, серу.

Для удаления примесей руду подвергают сначала обогащению гравитационным способом, затем обжигу. При обжиге сульфиды железа, меди, мышьяка и висмута превращаются в окислы, а сера удаляется в виде SO_2. Затем применяются магнитная сепарация для удаления железа, флотация для удаления невыгоревших сульфидов и обработка концентрата соляной кислотой с целью переведения в раствор висмута в виде $BiCl_3$. Следующей и основной стадией процесса является плавка в отражательной печи при 1000—1400 °С, при этом происходит восстановление SnO_2: $SnO_2+2C=Sn+2CO$ и получается так называемое черновое олово.

Для рафинирования чернового олова его спекают с добавками серы (для удаления меди), углерода (для удаления железа) и алюминия (для удаления мышьяка и висмуга). Примеси собираются на поверхности расплава в виде шлака, который удаляется.

Для получения более чистого металла его подвергают электролитической очистке. Олово особой чистоты для полупроводниковой техники получают обычно методом зонной плавки.

Применение олова. Благодаря химической инертности металлического олова его в больших количествах используют для лужения железа с целью предохранения его от ржавления (белая жесть).

Олово входит в состав многих широко применяемых сплавов: бронза (Sn+Cu), баббиты (Sn+Sb и Cu); типографские сплавы (Sn+Sb+Pb); припои (30%—70% Sn; 70—30% Pb). α-Sn, $CdSnAs_2$, SnTe используются в качестве полупроводников. Двуокись олова SnO_2 широко применяют для приготовления белой эмали и глазури, используют как полировочное средство, а также в виде тонких пленок в полупроводниковой технике.

Многие соединения олова, такие, как $SnCl_4$, $SnCl_2$, $Na_2[Sn(OH)_6]$, используются в качестве протрав при крашении тканей. $SnCl_4$ применяют для приготовления дымовых завес, а также в качестве катализаторов при хлорировании и как конденсирующее средство в органической химии.

Оловоорганические соединения применяют в качестве эффективных стабилизаторов поливинилхлорида, антиоксидантов для каучуков и катализаторов образования полиуретанов. Соли диалкилолова применяются в ветеринарной практике, соединения ряда триалкилолова — в качестве фунгицидов и антисептиков в производстве бумаги.

4. СВИНЕЦ

Свинец, так же как и олово, был известен человечеству еще в глубокой древности. Установлено, что его знали в Древнем Египте. Древние греки и римляне широко использовали металлический свинец и его препараты. Важнейшим природным соединением свинца, из которого получают этот металл, является галенит, или свинцовый блеск

PbS. Свинец содержится также в ряде других минералов, таких, как англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$, и в еще более редких: пироморфите $Pb_5[(PO_4)_3Cl]$, миметезите $Pb_5[(AsO_4)_3Cl]$, крокоите $PbCrO_4$, вульфените $PbMoO_4$, штольците $PbWO_4$, клаусталите PbSe и алтаите PbTe. Самородный свинец встречается крайне редко.

Для свинца известно пять стабильных изотопов. Три из них являются конечными продуктами радиоактивного распада урана, актиния и тория. Поэтому изотопный состав свинца весьма различен для разных месторождений и может служить критерием геологического возраста породы. Кроме того, существует еще пять радиоактивных изотопов свинца, два из которых — ^{209}Pb ($T_{1/2}$=3,3 часа) и ^{210}Pb ($T_{1/2}$=23,3 года) — получают искусственно в ядерных реакторах.

Свинец — металл серого цвета с синеватым оттенком, блестящий на поверхности свежего среза, очень мягкий, ковкий и пластичный. Свинец легко режется ножом и прокатывается в листы и проволоку, но ввиду малой прочности на разрыв очень тонкую проволоку вытянуть нельзя. Свинец кристаллизуется с образованием кубической гранецентрированной решетки; плотность его 11,336 (20 °С), т. пл.=327,4 °С, т. кип.=1740 °С.

Свинец реагирует с кислородом воздуха уже при комнатной температуре, поэтому он обычно покрыт синевато-серой пленкой окисла, которая препятствует его дальнейшему окислению. С повышением температуры окисление идет быстрее. При нагревании свинец реагирует также с галогенами, серой, селеном и теллуром, образуя $PbГ_2$, PbS, PbSe и PbTe.

В ряду напряжений металлов свинец стоит непосредственно перед водородом, нормальный электродный потенциал его — 0,126 В, поэтому в разбавленных соляной и серной кислотах он практически не растворим. Растворение свинца в этих кислотах даже средней концентрации затрудняется еще малой растворимостью хлорида и сульфата свинца, и это свойство свинца используется в промышленности.

Легко растворяется свинец в уксусной кислоте в присутствии кислорода воздуха и в разбавленной азотной кислоте. Медленнее он растворяется в растворах щелочей. Концентрированная азотная кислота пассивирует свинец:

$$3Pb + 8HNO_{3,\ 30\%\text{-ная}} = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$Pb + 2CH_3COOH + {}^1/_2O_2 = Pb(CH_3COO)_2 + H_2O,$$

$$Pb + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_4] + H_2.$$

Окислы свинца. Свинец образует два однородных окисла — PbO и PbO_2 и два смешанных окисла — Pb_2O_3 и Pb_3O_4. Так как для свинца более характерно двухвалентное состояние, наиболее устойчивым окислом является PbO.

PbO получается при сжигании металлического свинца в кислороде, при дегидратации $Pb(OH)_2$ и термическом разложении PbO_2 и солей двухвалентного свинца (сульфата, карбоната, ацетата):

$$2Pb + O_2 = 2PbO,$$

$$2PbO_2 \overset{t,°C}{=} 2PbO + O_2,$$

$$Pb(OH)_2 \overset{t,°C}{=} PbO + H_2O,$$

$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O = PbO + (CH_3CO)_2O + 3H_2O.$$

PbO существует в двух модификациях: красная модификация α-PbO

(глёт) — низкотемпературная, тетрагональная; желтая — β-PbO (массикот) — высокотемпературная, ромбическая. Температура перехода равна 489 °С:

$$PbO_{красн} \underset{}{\overset{489°C}{\rightleftharpoons}} PbO_{желт}.$$

Т. пл. PbO=885 °С, т. кип.=1472—1475 °С. В воде окись свинца практически не растворяется (растворимость желтой PbO при 25 °С составляет ~0,1 г PbO на 1 л H_2O, растворимость красной PbO еще меньше).

PbO растворяется в кислотах с образованием солей свинца, особенно легко в азотной и уксусной, так как нитрат и ацетат свинца — хорошо растворимые в воде соли. Обработка соляной и серной кислотами приводит к образованию на поверхности PbO труднорастворимых хлорида и сульфата свинца. PbO слабо растворима в растворах щелочей, причем с повышением концентрации раствора щелочи растворимость PbO увеличивается мало (в 4%-ном растворе NaOH растворимость PbO равна 1,82%, в 50%-ном растворе NaOH — 3%). В щелочных растворах свинец присутствует в виде ионов $Pb(OH)_3^-$ и $Pb(OH)_4^{2-}$. Из достаточно концентрированного раствора был выделен гидроксоплюмбит состава $Na[Pb(OH)_3]$ в виде бесцветных кристаллов.

Соответствующий PbO гидрат окисла $Pb(OH)_2$ образуется при коррозии металла и его сплавов в присутствии воды, при высокотемпературном гидролизе солей, а также осаждается из растворов солей Pb^{2+} щелочами при pH от 4,3 до 13,5.

$Pb(OH)_2$ образуется в виде белого осадка, который хорошо растворяется в кислотах и слабо — в растворах щелочей. В литре 0,7 н. раствора NaOH растворяется около 12 г $Pb(OH)_2$. При растворении в кислотах, так же как и в случае PbO, образуются соли Pb^{2+}, в щелочах — гидроксоплюмбиты. Константа диссоциации $Pb(OH)_2$ по кислотному типу равна 10^{-12}, по основному — 10^{-5}.

Известны две модификации высшего окисла свинца — ромбическая α-PbO_2 и тетрагональная β-PbO_2.

При обычных условиях более устойчив β-PbO_2. Переход β-PbO_2 → → α-PbO_2 осуществляется при 300 °С и давлении свыше 13 000 атм. При атмосферном давлении β-PbO_2 начинает разлагаться при 280° с выделением кислорода и образованием Pb_3O_4.

α-PbO_2 начинает разлагаться уже при 220 °С. Обе модификации черно-коричневого цвета. При нагревании до 600° α-PbO_2 сразу переходит в PbO.

PbO_2 может быть восстановлен нагреванием в токе водорода или с углем до PbO, а при избытке восстановителя — до металлического свинца.

Получают PbO_2 разложением сурика (Pb_3O_4) азотной кислотой, электрохимическим окислением солей Pb^{2+} или действием на них сильных окислителей, таких, как хлор или бром:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O,$$

$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+,$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2CH_3COOH + 2HCl.$$

В воде PbO_2 не растворяется и не взаимодействует с ней. В разбавленных соляной, серной и азотной кислотах не растворяется, зато растворяется в смеси разбавленной азотной кислоты с перекисью водоро-

да и взаимодействует с концентрированными серной и соляной кислотами:

$$PbO_2 + 2HNO_3 + H_2O_2 = Pb(NO_3)_2 + O_2 + 2H_2O,$$

$$PbO_2 + 4HCl_{конц} = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$

$$2PbO_2 + 2H_2SO_{4,конц} = 2PbSO_4 + O_2 + 2H_2O.$$

Мелкодисперсная PbO_2 медленно растворяется в растворах щелочей. Растворимость PbO_2 в 0,1 н. растворе NaOH равна $9 \cdot 10^{-5}$ мол/л, в 5 н. растворе NaOH — $8 \cdot 10^{-3}$ мол/л. В щелочных растворах PbO_2 свинец содержится в виде гидроксоплюмбат-ионов $[Pb(OH)_6]^{2-}$.

Гидратированная двуокись свинца $PbO_2 \cdot xH_2O$ получается при гидролизе плюмбатов и окислении солей свинца в водных растворах. Гидрата определенного состава, по-видимому, не существует. Рентгенографическое исследование обнаружило в гидратированной двуокиси свинца только линии самой PbO_2.

Так как для свинца более характерно двухвалентное состояние, производные четырехвалентного свинца являются сильными окислителями. PbO_2 используется в качестве окислителя как в лабораторной практике, так и в промышленности.

Смешанные окислы Pb_2O_3 и Pb_3O_4 содержат свинец в обеих степенях окисления, поэтому их можно рассматривать как мета- и ортоплюмбат свинца. $Pb_2O_3(PbPbO_3)$ существует в двух формах: оранжевой (кубической) и черной (моноклинной). Обычная оранжевая окись получается как из PbO, так и из PbO_2 в интервале температур от 580 до 620 °С:

$$PbO + O_2 \xrightarrow{580-620^\circ C} Pb_2O_3 \xleftarrow{580-620^\circ C} PbO_2,$$

а также термическим разложением некоторых солей свинца:

$$PbCO_3 \xrightarrow{220^\circ C} PbCO_3 \cdot 2PbO \xrightarrow{260^\circ C} Pb_2O_3, \qquad PbC_2O_4 \xrightarrow{300^\circ C} Pb_2O_3.$$

Моноклинная Pb_2O_3 получается разложением PbO_2 в растворе NaOH при 250 °С.

$Pb_3O_4(Pb_2PbO_4)$ — свинцовый сурик — кристаллическое вещество красно-оранжевого цвета с плотностью 8,79, известное в виде одной модификации — тетрагональной.

Получают Pb_3O_4 нагреванием окиси свинца PbO на воздухе при 400—500 °С; выше 550 °С идет разложение сурика:

$$3PbO + 1/2O_2 \underset{>550^\circ C}{\overset{400-500^\circ C}{\rightleftharpoons}} Pb_3O_4.$$

Pb_3O_4 в воде не растворяется; при действии на него азотной и уксусной кислот получается осадок PbO_2 и раствор соли Pb^{2+}, при действии концентрированной соляной кислоты — $PbCl_2$ и хлор; при растворении Pb_3O_4 в концентрированных растворах щелочей образуются гидроксоплюмбат и гидроксоплюмбит. Свойства окислов свинца представлены в табл. I.12.6.

Галогениды свинца. Для двухвалентного свинца описаны все галогениды, для четырехвалентного — фторид и хлорид. Все галогениды свинца представляют собой кристаллические вещества, трудно растворимые в воде. Получают их осаждением соответствующим галогенидом из растворов солей свинца или взаимодействием окиси или гидроокиси

Таблица I.12.6

Свойства окислов свинца

Модификация	PbO		PbO_2		Pb_2O_3		Pb_3O_4
	α	β	α	β			
Кристаллическая структура	тетрагональная	ромбическая	ромбическая	тетрагональная	кубическая	моноклинная	тетрагональная
Цвет	красный	желтый	коричневый	черный	оранжевый	черный	красно-оранжевый
$-\Delta H^0_{298}$, ккал/моль	52,4	52,07	—	66,12	—	—	175,6
Плотность, г/см³	9,35	9,63	9,67	9,33	10,33	—	8,79
Т. пл., °С	489	886	220 разл.	280	—	—	550 разл.
Т. кип., °С	—	1472	—	—	—	—	—

свинца с соответствующей галогеноводородной кислотой. Свойства дигалогенидов свинца представлены в табл. I.12.7.

Таблица I.12.7

Свойства дигалогенидов свинца

PbF_2	PbF_2		$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2
Цвет	белый	белый	белый	белый	желтый
Кристаллическая структура	α-ромбическая	β-кубическая	ромбическая	ромбическая	гексагональная
$-\Delta H^0_{298}$, ккал/моль	158,5	158,5	85,8	66,21	41,85
Плотность, г/см³	8,37	7,68	5,9	6,6	6,2
Т. пл., °С	220	818	489	373	412
Т. кип., °С	1292	1292	954	916	900
Растворимость, г/100 г H_2O, 20°С	$6\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	0,99	0,85	$6,7\cdot10^{-2}$

Дигалогениды свинца склонны к образованию комплексных солей типа $M^IPbГ_3$ и $M_2^IPbГ_4$. Этим объясняется растворение свинца в концентрированных растворах галогеноводородных кислот и галогенидов щелочных металлов. Устойчивость комплексных галогенидов свинца повышается в ряду F—I.

Тетрагалогениды свинца PbF_4 и $PbCl_4$ менее устойчивы, чем соответствующие дигалогениды. Тетрабромид и тетрайодид свинца не получены, вероятно, вследствие того, что такой сильный окислитель, как Pb^{4+}, не может существовать совместно с Br^- и I^-, являющимися сильными восстановителями; кроме того, от F^- к I^- растет поляризуемость аниона, что понижает термическую устойчивость соответствующих галогенидов.

PbF_4 (ΔH^0_{298}=—222 ккал/моль) — бесцветные тетрагональные иглы с плотностью 6,7, т. пл.=600 °С; получается PbF_4 при действии фтора на PbF_2 при 250 °С; с фторидами щелочных металлов образует кристаллические гексафторплюмбаты $M_2^IPbF_6$.

$PbCl_4$ — желтая, сильно преломляющая жидкость с плотностью 3,18 (0 °С), дымит на влажном воздухе вследствие гидролиза, при —15 °С застывает в желтую кристаллическую массу. При обычной температуре $PbCl_4$ неустойчив, выделяет хлор и плохо растворимый $PbCl_2$, вследствие чего мутнеет. Нагревание ускоряет разложение. Водой $PbCl_4$ разлагается на PbO_2 и HCl. Он растворим в CCl_4 и хлоро-

форме, а также в концентрированной соляной кислоте с образованием H_2PbCl_6. В свободном состоянии H_2PbCl_6 не выделена, но соли ее, в частности $(NH_4)_2PbCl_6$, хорошо известны и используются в качестве промежуточного продукта при получении $PbCl_4$.

$PbCl_4$ получают обычно действием хлора на суспензию $PbCl_2$ в концентрированной соляной кислоте, осаждением $(NH_4)_2PbCl_6$ и разложением последнего сильно охлажденной концентрированной серной кислотой, в которой $PbCl_4$ не растворяется.

Гексахлорплюмбаты известны для всех щелочных металлов. Это вполне устойчивые, хорошо кристаллизующиеся вещества, изоморфные гексахлорстаннатам и гексахлорплатинатам щелочных металлов. Известны также бромплюмбат и йодоплюмбат калия, в то время как бромид и йодид Pb^{4+} неустойчивы.

Соли двухвалентного свинца. Большинство солей свинца трудно растворимы в воде. Исключение составляют ацетат и нитрат свинца.

$Pb(CH_3COO)_2$ получают растворением PbO в уксусной кислоте. Это легко растворимая в воде соль (в 100 г воды при 25 °С растворяется 50 г соли, при 100 °С — 200 г соли). Из раствора соль может быть выделена в виде кристаллогидрата $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, который из-за сладкого вкуса носит название свинцового сахара. Водные растворы ацетата свинца растворяют значительные количества окиси свинца; такие растворы называются свинцовым уксусом и содержат основные ацетаты свинца $Pb(OH)CH_3COO$ и $Pb_3(OH)_4(CH_3COO)_2$.

$Pb(NO_3)_2$ получают растворением свинца, окиси или карбоната свинца в горячей разбавленной азотной кислоте. $Pb(NO_3)_2$ кристаллизуется из растворов, содержащих избыток HNO_3 для подавления гидролиза, в виде крупных кубических кристаллов. При нагревании $Pb(NO_3)_2$ разлагается:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + 1/2O_2.$$

Растворимость нитрата свинца в воде составляет при 20°С 56 г, при 100 °С — 139 г соли на 100 г H_2O; $Pb(NO_3)_2$ не растворим в концентрированной азотной кислоте. Так же как ацетат свинца, нитрат используется в лабораторной практике как реактив, содержащий Pb^{2+} в растворимой в воде форме.

$PbSO_4$ встречается в природе (минерал англезит) в виде бесцветных ромбических кристаллов, очень мало растворимых в воде (ПР= $=1{,}6 \cdot 10^{-8}$ при 25 °С). Лучше соль растворяется в концентрированных HNO_3, HCl, H_2SO_4, а также в концентрированных растворах щелочей с образованием $M_2[Pb(OH)_4]$; при нагревании до 1000 °С $PbSO_4$ разлагается.

$PbCO_3$ встречается в природе (минерал церуссит); искусственно получается в виде кристаллического осадка при пропускании углекислого газа в раствор ацетата свинца или при смешении растворов соли свинца и $(NH_4)_2CO_3$ на холоду при pH раствора $\geqslant 7{,}1$. Растворимость $PbCO_3$ ничтожно мала (ПР=$3{,}3 \cdot 10^{-14}$ при 18 °С). В присутствии в воде CO_2 растворимость $PbCO_3$ заметно возрастает вследствие образования бикарбоната $Pb(HCO_3)_2$. При нагревании до 200° $PbCO_3$ начинает разлагаться.

При смешивании растворов солей свинца и щелочного карбоната в присутствии аммиака в осадок выпадает основной карбонат $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$, который широко использовался раньше как краска, известная под названием свинцовых белил. Из всех белых красок свинцовые белила обладают наибольшей кроющей способностью; недостатком их являются ядовитость и постепенное потемнение вследст-

вие взаимодействия $PbCO_3$ с сероводородом, следы которого всегда есть в воздухе.

$PbCrO_4$ — оранжево-красные кристаллы, моноклинные; плотность 5,9—6,0, т. пл.=844 °С; встречается в природе (минерал крокоит); может быть получен в виде менее устойчивых модификаций желтого и темно-коричневого цвета.

Получают $PbCrO_4$ обменной реакцией между растворимой солью свинца и K_2CrO_4. Растворимость $PbCrO_4$ в воде ничтожно мала (ПР= $=1{,}8\cdot10^{-14}$ при 20 °С); хромат свинца легко растворим в азотной кислоте и достаточно легко в растворах щелочей.

$$2PbCrO_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + H_2Cr_2O_7 + H_2O,$$

$$PbCrO_4 + 4NaOH = Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2CrO_4.$$

$PbCrO_4$ используется как желтая краска (крон).

PbS встречается в природе в виде минерала галенита. Искусственно получается взаимодействием Pb и S при повышенной температуре или осаждением сероводородом из растворов солей свинца.

PbS — черно-серые кубические кристаллы с металлическим блеском; ΔH^0_{298}=—22,5 ккал/моль, плотность 7,59, т. пл.=1114 °С, т. кип.= =1281 °С; в воде, разбавленных соляной и серной кислотах нерастворим (ПР=$3{,}6\cdot10^{-29}$ при 18 °С); растворяется в азотной кислоте (концентрация не менее 30%). Так как у двухвалентного свинца кислотные свойства выражены чрезвычайно слабо, тиосолей PbS не образует, поэтому в растворах щелочных сульфидов не растворяется.

При нагревании на воздухе, начиная с 100—150 °С, PbS окисляется сначала до сульфата, затем до основных сульфатов и, наконец, до окиси свинца. Водородом при 600 °С PbS восстанавливается до металлического свинца. PbS — типичный полупроводник.

PbSe и PbTe встречаются в природе в виде минералов клаусталита и алтаита, но эти минералы редки, поэтому образцы достаточно высокого качества приготовляются синтетически. Получают их сплавлением Pb и Se(Te) в вакууме или в инертной атмосфере или восстановлением селенита и теллурита свинца водородом при 500—550°С. Чаще применяют первый способ.

PbSe и PbTe представляют собой темные кристаллические вещества, устойчивые при обычных температурах и диссоциирующие при нагревании на Pb и Se(Te); устойчивы к плавиковой и соляной кислотам и к растворам щелочей; кислотами-окислителями (HNO_3, H_2SO_4) переводятся в соответствующие соли свинца и окислы Se и Te.

Монокристаллы халькогенидов свинца используются в качестве выпрямителей, транзисторов и фотосопротивлений, а также в термоэлектрических устройствах.

Соединения свинца с азотом. Катодным распылением свинца в атмосфере азота получены Pb_3N_2 и Pb_3N_4.

При взаимодействии растворов $Pb(NO_3)_2$ и NaN_3 получается азид свинца $Pb(N_3)_2$ (ΔH^0_{298}=+111,5 ккал/моль), трудно растворимый в воде ($2\cdot10^{-3}$ г $Pb(N_3)_2$ в 100 г раствора при 20 °С), лучше растворимый в растворах ацетата свинца и нитрата натрия, легко растворимый в моноэтаноламине; при нагревании не плавится и не горит, а детонирует.

Соединения четырехвалентного свинца. $Pb(CH_3COO)_4$ получается в виде белых игольчатых кристаллов, т. пл.=175 °С при действии на Pb_3O_4 теплой уксусной кислоты и хлора; водой разлагается на PbO_2 и уксусную кислоту.

$Pb(SO_4)_2$ получается электролизом 80%-ной серной кислоты со свинцовыми электродами в виде желтоватого кристаллического порошка. Водой разлагается с образованием PbO_2; известны двойные сульфаты типа $K_2[Pb(SO_4)_3]$, которые так же, как и $Pb(SO_4)_2$ являются очень сильными окислителями.

PbS_2 — имеется сообщение о получении его взаимодействием серы с вторичным бутилмеркаптидом свинца в бензольном растворе. Соединение неустойчивое, разлагается при комнатной температуре. PbH_4 — плюмбан — вещество крайне неустойчивое ($\Delta H^0_{298} = +59{,}7$ ккал/моль), образуется в очень малых количествах при разложении кислотами магниево-свинцового сплава или катодным восстановлением солей свинца. Более устойчивы алкилпроизводные PbH_4.

Свинецорганические соединения. Свинецорганические соединения почти все являются производными четырехвалентного свинца. Известны следующие типы органических соединений свинца:

$$R_4Pb,\ R_3PbX,\ R_3Pb{-}PbR_3,\ R_2PbX_2,\ RPbX_3,\ R_2PbO,\ RPb\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

Для двухвалентного свинца известно всего несколько металлоорганических соединений. Наибольшее значение имеют тетраалкильные производные свинца. Их получают взаимодействием сплава PbNa с галогеналкилами:

$$4RX + 4PbNa \rightarrow R_4Pb + 4NaX + 3Pb.$$

$Pb(CH_3)_4$ часто используется как источник метильных радикалов; $Pb(C_2H_5)_4$ широко применяется как антидетонатор для легкого моторного топлива.

Получение металлического свинца. Свинец получают из сульфидных руд. Руду измельчают и обогащают (флотация, гравитационное обогащение), затем подвергают окислительному обжигу для перевода сульфида свинца в окислы. При окислении PbS выделяется тепло, благодаря чему происходит сплавление шихты. Шихту смешивают с коксом и сплавляют в шахтной печи при 1500°, причем окислы свинца восстанавливаются до металла. Таким образом получают черновой свинец, который содержит медь, золото, серебро, висмут, штейн (сплав сульфидов меди, свинца, железа и благородных металлов) и шлак (сплав окислов неметаллов, обычно содержащих много цинка).

Штейны и шлаки используют для получения меди и цинка, а черновой свинец подвергают очистке, прежде всего от меди, добавлением серы, в результате чего медь удаляется в виде сульфида. Затем перекачивают свинец через слой расплавленной щелочи и поваренной соли с примесью селитры: при этом удаляются мышьяк, сурьма и олово, которые переходят в щелочной сплав в виде арсенатов, антимонатов и станнатов.

Очистка свинца от благородных металлов осуществляется путем вмешивания в свинец цинка, образующего с серебром и золотом интерметаллические соединения, которые имеют плотность меньшую, чем у свинца, и всплывают на поверхность расплава, откуда и удаляются в виде так называемой «серебристой пены», которую перерабатывают с целью извлечения серебра и золота и регенерации цинка и свинца.

От избытка Zn свинец очищают вакуумной перегонкой, а от примеси висмута — с помощью добавки свинцово-кальциевой лигатуры и сурьмы.

Очищенный таким образом свинец подвергают для еще более глубокой очистки электролитическому рафинированию.

Применение свинца. Большое количество свинца (до 1/3 всего выплавляемого металла) используется в производстве аккумуляторов.

Благодаря коррозионной стойкости свинец широко применяется в качестве материала для реакционных сосудов и камер в химической промышленности. Чаще всего его используют в производстве серной кислоты камерным и контактным способами, при получении нитроглицерина, а также как емкости для фосфорной и плавиковой кислот.

Пластичность и мягкость свинца позволяют использовать его в качестве оболочки для электрических кабелей. Широко используется свинец в виде сплавов, особенно легкоплавких (припои, баббиты, типографские и подшипниковые сплавы). В виде металла и свинцового стекла (~80% Pb) свинец применяется для защиты от гамма- и рентгеновских лучей. Важной областью применения свинца является использование тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в бензинах и азида свинца в качестве инициирующего взрывчатого вещества. Халькогениды свинца находят все большее применение в полупроводниковой технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1967. Т. II.
3. Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова. М., 1965. Т. I.
4. Соргина О. А. Редкие металлы. М., 1964.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. II.

Глава I.13

ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ПОДГРУППА МЫШЬЯКА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы подгруппы мышьяка — мышьяк ($_{33}$As), сурьма ($_{51}$Sb) и висмут ($_{83}$Bi) — составляют главную подгруппу V группы периодической системы Менделеева. Подгруппа мышьяка является непосредственной предшественницей подгруппы серы (VI группа) и галогенов (VII группа). Поэтому у легких элементов-аналогов в этой подгруппе отчетливо выражены свойства, характерные для элементов-неметаллов (это прежде всего сам мышьяк, да и сурьма тоже), «унаследованные» ими у азота и фосфора — типических (по Менделееву) элементов этой группы. В то же время у тяжелых элементов-аналогов (Sb и особенно у Bi) с полной очевидностью проявляются свойства элементов-металлов, аналогичные свойствам представителей большинства элементов главных подгрупп, предшествовавших подгруппе мышьяка (подгруппы Zn, Ga, Ge, включающие главным образом постпереходные элементы-металлы).

В этом смысле подгруппа мышьяка является, пожалуй, самой сложной подгруппой периодической системы, так как содержит и элементы-металлы и элементы-неметаллы. Поэтому рассмотрение этой подгруппы требует знания химии и тех и других, что делает вполне

закономерным (и, на наш взгляд, единственно правильным) изучение химии элементов подгруппы мышьяка в самом конце курса неорганической химии, когда уже рассмотрены все зависимости, вытекающие из периодического закона Д. И. Менделеева.

Как видно из табл. I.13.1, строение электронной оболочки As, Sb, Bi характерно для постпереходных элементов: *s*- и *p*-электронам валентности предшествует заполненная 18-электронная оболочка, что позволяет ожидать сильного поляризующего действия и одновременно сильной поляризуемости электронных оболочек атомов этих элементов. Особенно ярко эти эффекты должны быть выражены у Bi, поскольку у него перед 18-электронной находится 32-электронная оболочка, также оказывающая определенное влияние на наружные электроны.

Атомные массы As, Sb, Bi (табл. I.13.1) значительно различаются, то же относится к величинам атомных радиусов. Важно отметить, что разница в размерах атомов Sb и Bi не меньше, а даже больше, чем у пары As—Sb. Таким образом, влияние лантанидного сжатия на размере атома Bi практически не сказывается.

Хотя элементы подгруппы As, по крайней мере Sb и (особенно) As, имеют свойства, характерные для элементов-неметаллов, радиусы их атомов довольно велики и существенно превышают величину 1 Å, к которой тяготеют радиусы атомов типичных элементов-неметаллов [1, с. 235].

Из приведенных здесь выборочно размеров атомов элементов I большого периода видно, что в районе Zn—As, т. е. после заполнения $3d^{10}$-электронной оболочки, в ряду элементов величины атомных радиусов растут, а затем к инертному газу убывают:

Cr^0	Cu^0	Zn^0	As^0	Br^0	Kr^0
1,19 Å	1,20 Å	1,38 Å	1,40 Å	1,14 Å	1,108 Å

Таким образом, «рыхлость» электронной оболочки самого большого по размерам As очевидна; это верно и для тяжелых аналогов мышьяка. Легкая поляризуемость атомов As, Sb и Bi, обусловленная строением электронной оболочки и связанным с этим относительно большим для элементов-неметаллов размером атомов, является причиной преимущественно ковалентного взаимодействия атомов элементов подгруппы As с атомами других элементов. Поэтому характеристические значения степени окисления для элементов подгруппы As, так же как для большинства других постпереходных элементов, носят сугубо формальный характер.

Это относится и к положительным и, особенно к *отрицательным степеням окисления*. Действительно, рассчитанные размеры трехзарядных анионов $Э^{3-}$, существование которых следовало бы допустить в соединениях $M_3^IЭ$, слишком велики (см. табл. I.13.1) для того, чтобы не потерять своих избыточных электронов в присутствии катиона M^+, особенно если это такой сильный поляризатор, как H^+. Поэтому вместо ионной структуры $[M^+]_3[Э^{3-}]$ следует ожидать образования гидридов (и их солеподобных производных) с существенно ковалентным типом связи Э—H.

Действительно, гидриды $ЭH_3$ представляют собой газообразные при обычных условиях соединения с молекулярной структурой и слабыми межмолекулярными контактами; последнее возможно только в случае ковалентной внутримолекулярной связи:

Гидрид	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
$T_{кип}$, °C	—33	—88	—55	—17	неуст.
Теплота образования, ккал/моль (термохимическая размерность)	+11	+2	—44,2	—34	неуст.
Температура разложения, °C	400	300	230	150	неуст.

То обстоятельство, что с ростом размеров атомов ковалентная связь становится менее прочной, отражается на термодинамической и термической устойчивости соединений ряда AsH_3—SbH_3—BiH_3.

Как видно из приведенных данных, гидриды $ЭH_3$ в ряду As—Sb—Bi настолько дестабилизируются, что существование гидрида BiH_3 (висмутин) можно подвергнуть сомнению: доказано образование лишь очень малых количеств BiH_3 — с помощью меченых (радиоактивных) атомов.

Уменьшение к Bi термодинамической устойчивости соединений подгруппы мышьяка с *положительной степенью окисления* иллюстрируют оценочные значения теплот образования $Э_2O_5$ и $Э_2O_3$:

Элемент		N	P	As	Sb	Bi
Теплота образования, ккал/моль	$Э_2O_3$	—20	?	+148	+165,4	+137,8
	$Э_2O_5$	+12	+360	+217,9	+230	неуст.

Мы видим, что стабильность $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$ растет от азота к фосфору, а затем уменьшается к висмуту. Такая зависимость определяется действием нескольких факторов — кроме размеров атома и поляризационных характеристик важную роль играет разница в величинах электроотрицательности:

Элемент	N	P	As	Sb	Bi	H	O
Электроотрицательность (по Полингу) [2, с. 116]	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02	2,2	3,4
По Оллреду и Рохову (там же)	3,07	2,06	2,20	1,82	1,67	2,20	3,50

Значения электроотрицательности показывают, что ионный вклад в связь Э—O в целом по ряду N—Bi увеличивается. Это подтверждается данными о температурах плавления окислов этих элементов:

$Э_2O_3$	N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Т. пл., °C	—102	+23,8	315(давл.)	652	860
$Э_2O_5$	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5
Т. пл., °C	+30	563(давл.)	315(разлаг.)	380(разлаг.)	неуст.

По-видимому, именно увеличение ионного вклада в химическую связь Э—О вследствие разницы в электроотрицательности является главной причиной роста термодинамической стабильности окислов $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$ при переходе от азота к фосфору и от мышьяка к сурьме. В то же время падение устойчивости этих окислов от P к As и от Sb к Bi определяется прежде всего поляризационными характеристиками, зависящими от особенностей электронной структуры атома, причем это проявляется не только в понижении термической устойчивости окислов, но и в резком возрастании окислительной способности соответствующих соединений. Так, кислородные соединения Bi(V) — сильнейшие окислители (в отличие от таковых Sb(V)). Мышьяк(V), например мышьяковая кислота H_3AsO_4, также проявляет окислительные свойства, в отличие от фосфора(V), которому отвечает фосфорная кислота H_3PO_4, окислительными свойствами не обладающая.

Тип химической связи Э—О, поляризационные характеристики атомов-партнеров по связи определяют и изменение кислотно-основных свойств кислородных соединений в ряду N—Bi. Изменение в этом ряду кислотно-основных свойств гидратов окислов Э(III) и Э(V) происходит следующим образом:

Э(III)	HNO_2 слабая кислота	H_3PO_3 слабая кислота ($K'_{дис} = 2 \cdot 10^{-2}$)	H_3AsO_3 очень слабая кислота с амфотерными свойствами ($K'_{дис} = 6 \cdot 10^{-10}$)	$Sb(OH)_3$ гидроокись с амфотерными свойствами	$Bi(OH)_3$ гидроокись с преобладанием основных свойств
Э(V)	HNO_3 очень сильная кислота	H_3PO_4 слабая кислота ($K'_{дис} = 6 \cdot 10^{-3}$)	H_3AsO_4 слабая кислота с амфотерными свойствами ($K'_{дис} = 5 \cdot 10^{-3}$)	H_3SbO_4 слабая кислота ($K'_{дис} = 4 \cdot 10^{-5}$) с амфотерными свойствами	$HBiO_3$ слабая неустойчивая кислота

Общая тенденция в изменении свойств рассмотренных рядов гидратов окислов состоит, таким образом в усилении основных и ослаблении кислотных свойств по ряду N—P—As—Sb—Bi, что хорошо согласуется с изменением типа химической связи в рядах соответствующих окислов Э(III) и Э(V).

Изменение строения и свойств простых (гомоатомных) веществ в ряду N—Bi также хорошо объясняется постепенным нарастанием в этом ряду металлических (основных) свойств на фоне продолжающего существовать ковалентного внутримолекулярного взаимодействия. Как видно из приведенных данных, все простые вещества в подгруппе мышьяка, подобно азоту и фосфору, имеют (в парáх) молекулярное строение:

Состав пара	N_2	P_4	As_4	Sb_4	Bi_1
Т. пл., °С	—210	+44	814(давл.)	630	274
Т. кип., °С	—196	+281	615(возгон.)	380	1470
Удельная масса, г/см³			5,72	6,7	9,8

Важно заметить, что от азота к мышьяку значения т. пл. растут, а затем к висмуту падают. Тенденция роста т. пл, с увеличением радиуса атома, как мы видели, характерна для простых веществ, образованных элементами-аналогами со свойствами неметаллов (например, это проявляется в подгруппе галогенов [1, с. 52]). Напротив, в рядах простых веществ-металлов с ростом радиуса атома значения т. пл. и т. кип. уменьшаются, например в ряду ЩЭ (с. 13). Таким образом, и в свойствах простых веществ ряда N—P—As—Sb—Bi проявляется наложение закономерностей, характерных для элементов-неметаллов и элементов-металлов.

Интересно, что, несмотря на понижение т. пл. простых веществ, в подгруппе мышьяка растут значения плотности, и висмут по праву может быть отнесен к числу *тяжелых металлов* (условно принимают, что тяжелые металлы имеют плотность выше 8).

В геохимическом отношении элементы подгруппы мышьяка принадлежат к числу халькофильных и представлены в земной коре в основном в виде сульфидов (см. табл. I.13.1). Их тяготение к «мягкой» сере хорошо объясняется наличием 18-электронных оболочек в атомах этих элементов, что обусловливает их высокую поляризационную активность. Напротив, легкие аналоги элементов подгруппы мышьяка — азот и фосфор — принадлежат к числу атмофильных (азот — кларк $4 \cdot 10^{-2}$ мас.%) и литофильных (фосфор — кларк $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ мас.%).

В соответствии с правилом Менделеева [1, с. 388] распространенность легких азота и фосфора существенно выше, чем более тяжелых As, Sb, Bi.

В отличие от азота и фосфора, которые можно по понятным причинам назвать элементами жизни [1], As, Sb и Bi не принадлежат к числу элементов, без которых существование белковых тел было бы невозможно. Вместе с тем большинство соединений As, Sb, Bi биологически активны. В частности, ядовитость соединений мышьяка, особенно As_2O_3, общеизвестна. Мышьяк является опасным загрязнителем окружающей среды [2, с. 599] в связи с горными разработками, добычей каменного угля, производством и применением H_2SO_4, инсектицидов, гербицидов.

2. МЫШЬЯК

Простое вещество «мышьяк» даже в своей «серой» модификации внешне мало сходен с металлом — обычно это серо-черное кристаллическое вещество, похожее на «плохой» чугун. Однако иногда As обладает блеском, особенно в пленках, получаемых, например, при термолизе арсина AsH_3. Электропроводность такого «металлического» As в 25 раз меньше, чем у серебра. Существует и «желтая» модификация мышьяка, внешне не похожая на металл, которую можно получить быстрой конденсацией паров (As_4) мышьяка. «Желтый» мышьяк растворим в CS_2, легко переходит в «серый» As под действием света, т. е. проявляет сходство с фосфором (удельная масса составляет 1,97 г/см^3). Из-за термодинамической нестабильности при хранении в обычных температурных условиях желтый мышьяк переходит в серый (удельная масса равна 5,72 г/см^3), металлоподобный. Полиморфизм мышьяка подчеркивает двоякую его природу — этот элемент амфотерен во всех своих химических формах, поэтому его можно отнести и к элементам-металлам, и к элементам-неметаллам.

Мышьяк в инертной атмосфере возгоняется, начиная со 180 °С (p= =760 мм рт. ст. при 633 °С), т. пл.=814 °С (36 атм).

В промышленности As получают термолизом арсенопирита:

$$FeAsS \xrightarrow{t,°C} FeS + As\uparrow.$$

Иногда предварительно сульфид обжигают до As_2O_3 и затем проводят восстановление углеродом:

$$As_2O_3 + 3C \xrightarrow{t,°C} 2As\uparrow + 3CO\uparrow.$$

Процедуру обжига сульфидов, как правило, осуществляют не специально, а в ходе переработки сульфидных полиметаллических руд, к которым обычно примесен мышьяк (его сульфиды).

Простое вещество As горит с образованием As_2O_3 на воздухе при нагревании, реагирует с галогенами, другими неметаллами, а также с большинством металлов. Образующиеся при этом арсениды металлов можно рассматривать как производные арсина.

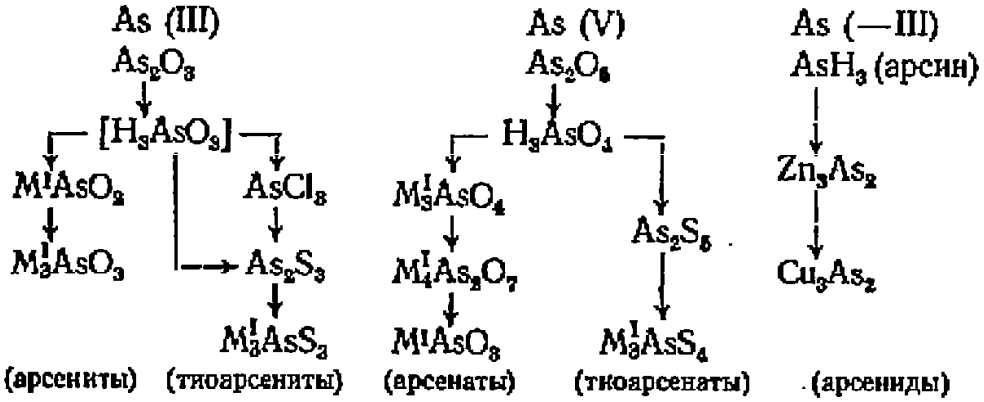
Под действием окисляющих кислот мышьяк переходит в мышьяковую кислоту H_3AsO_4, а в щелочной среде в присутствии окислителя он превращается в арсенит-ион:

$$AsO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows As + 4OH^- \ (E^0 = -0{,}675\ В).$$

Неокисляющие кислоты с мышьяком не реагируют.

Простое вещество мышьяк используют для синтеза полупроводниковых материалов (с. 375), добавляют в некоторые сплавы для изменения их окраски, а также в оружейную дробь (~1%).

Наиболее характерные типы гетероатомных соединений для мышьяка, которые будут рассмотрены ниже, представлены на следующей схеме:



Арсениды $Э_xAs_y$ по аналогии с нитридами [1, с. 105] и другими бинарными соединениями могут быть классифицированы на: а) летучие, с молекулярной структурой, например арсин AsH_3; б) ионные, тугоплавкие (соединения As с ЩЭ и ЩЗЭ — Mg_3As_2, Ca_3As_2 и др.); в) ковалентные нелетучие полимеры; г) металлоподобные арсениды [3, т. 2, с. 345]. Очевидно, что тип химической связи в арсенидах и их свойства определяются разницей в электроотрицательности мышьяка и элемента, образующего арсенид.

Среди арсенидов наиболее известен арсенид галлия GaAs, являющийся одним из основных объектов промышленности полупроводниковых материалов. Его можно получить сплавлением Ga и As. Арсенид галлия имеет алмазоподобную структуру — это объясняется тем, что дефицит валентных электронов по сравнению с углеродом, кремнием у Ga восполняется избытком таковых у мышьяка, таким образом это соединение (типа $A^{III}B^{V}$) изоэлектронно с германием.

Гидрид мышьяка AsH_3 — арсин — синтезируют, действуя неокисляющими кислотами на арсениды электроположительных металлов, а также восстанавливая любое соединение мышьяка в кислом растворе (H_2SO_4). Например:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

$$\left.\begin{array}{l} As_2O_3 + 12H^+ + 12e = 2AsH_3 + 3H_2O \\ Zn^0 - 2e = Zn^{2+} \end{array}\right| \cdot 6$$

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

Арсин — летучее ковалентное вещество с молекулярной структурой (т. кип.=—55 °С, т. пл.=—114 °С), одно из наиболее ядовитых соединений мышьяка (имеет запах чеснока). Так как AsH_3 термически неустойчив и выше 500 °С разлагается, его можно использовать для химического анализа на мышьяк по так называемому методу Марша. С этой целью вещество, в котором предполагается содержание примеси мышьяка в любой химической форме (например, это важно для криминалистики), обрабатывают цинком в кислой среде (реакция приведена выше) и пары образующегося арсина пропускают через стеклянную трубку, нагреваемую пламенем газовой горелки. Если анализируемое вещество содержало мышьяк, трубка в нагретом месте покрывается блестящим налетом «металлического» мышьяка (следует отличать от налета Sb, с. 431):

$$4AsH_{3,г} = As_4\uparrow + 6H_2\uparrow.$$

Летучесть арсина и его способность легко разлагаться с образованием металлического мышьяка используются в технологии полупроводниковых материалов для получения мышьяка высокой и сверхвысокой чистоты (синтез GaAs). Превращая мышьяк, содержащий примеси, в летучий арсин и подвергая затем его термическому разложению, можно освободить мышьяк от большинства примесей, в частности тех, которые в используемых условиях не образуют летучих гидридов.

Важно отметить, что способность образовывать катионы $ЭH_4^+$ (аммоний, фосфоний) у арсина выражена еще слабее, чем у фосфина [I, с. 137].

Из **кислородных соединений мышьяка** практически наиболее важным является *трехокись* As_2O_3 (мышьяковистый ангидрид, оксид мышьяка(III)). Оно чрезвычайно ядовито и в прежние времена использовалось дворцовыми интриганами для уничтожения политических соперников (отравитель подсыпал As_2O_3 в пищу своей жертве). Так что под ядом, называемым «мышьяк», подразумевалась именно трехокись As_2O_3. Противоядием в случае отравления As_2O_3 или арсенитами служат суспензия MgO или $Fe(OH)_3$.

As_2O_3 и арсениты используются для борьбы с болезнями растений: фунгициды — $Ca(AsO_2)_2$; $NaAsO_2$; $Cu(AsO_2)_2$ — «зелень Шееле»; $Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ — «парижская зелень». As_2O_3 — вещество белого цвета, плохо (~1 мг/л) растворимое в воде, хорошо — в органических растворителях. Оно образуется при сгорании на воздухе самого мышьяка, а также многих его соединений, например сульфидов. As_2O_3 сублимируется при ~200 °С, не разлагается до 1800 °С. Пары As_2O_3 имеют состав As_4O_6, который сохраняется до ~800 °С. Известны 4 модификации As_2O_3. Одна из них имеет тетраэдрическую структуру, аналогичную P_4O_6 [1, с. 144], другие содержат пирамиды AsO_3, сочлененные в слои различной протяженности.

Суспензия As_2O_3 *в воде* обнаруживает кислую реакцию. Считают, что это результат перехода в раствор небольших количеств *мышьяковистой кислоты* H_3AsO_3. Вместе с тем полагают [3, т. 2, с. 372], что основной химической формой мышьяка(III) в кислом водном растворе является не H_3AsO_3, а гидратированный окисел состава $As_2O_3 \cdot 3H_2O$ или (более осторожная трактовка) $As_2O_3 \cdot xH_2O$.

Подействуем на водную суспензию As_2O_3 раствором щелочи и раствором кислоты (HCl). В обоих случаях происходит растворение, что позволяет классифицировать это как проявление амфотерности мышьяковистой кислоты.

В щелочных растворах мышьяк(III) присутствует в форме арсенит-ионов различного состава. Так, действием $AgNO_3$ на суспензию $As_2O_3 \cdot xH_2O$, к которой добавлен аммиак или NaOH, можно получить желто-коричневый осадок ортоарсенита серебра Ag_3AsO_3:

$$AsO_2^{2-} + 3Ag^+ + H_2O \rightleftarrows Ag_3AsO_3\downarrow + 2H^+$$

(«подщелачивание» раствора добавлением $NH_3 \cdot aq$ или NaOH необходимо для нейтрализации выделяющихся при осаждении протонов, без чего нельзя сместить равновесие реакции вправо).

По-видимому, в щелочном растворе $As_2O_3 \cdot xH_2O$ сосуществуют орто- и метаарсениты щелочных элементов, соответственно Na_3AsO_3 и $NaAsO_2$. По этой причине, а также из-за сильного гидролиза, как правило, твердые арсениты, выделенные из растворов, не являются индивидуальными соединениями и представляют собой смесь арсенитов различного состава, загрязненную к тому же гидратированной окисью мышьяка. Ступенчатое равновесие

$$3H^+ + AsO_2^- \xleftarrow{OH^-} [H_3AsO_3] \rightleftarrows [As(OH)_3] \xrightarrow{H^+} As^{3+} + 3OH^-$$

до конца (влево и вправо) может быть смещено только в очень кислых и очень щелочных средах. Особенные сомнения в литературе [3, т. 2, с. 372] высказываются по поводу существования собственно мышьяковистой кислоты H_3AsO_3. Выделить в твердом виде индивидуальную мышьяковистую кислоту не удастся; сухой остаток от упаривания раствора H_3AsO_3 содержит, как показали физико-химические исследования, только $As_2O_3 \cdot xH_2O$ (наиболее вероятное состояние).

Существует мало доказательств также в пользу присутствия в кислых растворах катионов As^{3+}. Однако возможность осаждения сероводородом сульфида As_2S_3 только в кислых растворах подтверждает допустимость следующей трактовки диссоциации:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows As^{3+} + 3OH^- \ (ПР_{As_2S_3} = [As^{3+}]^2[S^{2-}]^3 = 10^{-29}).$$

Признаком амфотерности мышьяковистой кислоты считают, кроме того, [4, с. 428] образование $AsCl_3$ при кипячении водной суспензии $As_2O_3 \cdot xH_2O$ с избытком хлористоводородной кислоты:

$$2HAsO_2 + 6HCl \rightleftarrows 2AsCl_3\uparrow + 4H_2O.$$

Хлорид мышьяка(III) при этом испаряется без гидролиза (за счет сдвига равновесия в сильнокислой среде в сторону $AsCl_3$). $AsCl_3$ представляет собой легко летучую жидкость (т. пл. = —130 °С, т. кип. = 130 °С) со свойствами галогенангидрида, подобную PCl_3 [1, с. 138].

Интересно, что при электролизе $AsCl_3$ (раствор) на катоде образуется слой As^0 (доказательство присутствия в растворе катионов As^{3+}).

Органические производные $AsCl_3$ представляют собой отравляющие вещества, которые в свое время было предложено использовать в военном деле.

Льюизит («нарывной» газ) $Cl-CH=CH-As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$, его получают взаимодействием этилена $CH_2=CH_2$ с $AsCl_3$.

Адамсит («чихательный» газ) $Cl-As\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}NH$, как и льюизит, принадлежит к числу МОС (с. 585).

Трифениларсин $(C_6H_5)_3As$, близок к адамситу по составу и свойствам; его можно рассматривать как производное AsH_3 и $AsCl_3$.

Соединения мышьяка(III) в соответствии с полуреакцией

$$As^{V}O_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows As^{III}O_2^- + 4OH^- \quad (E^0 = -0{,}68\ В)$$

проявляют *свойства восстановителя*. Подействуем на суспензию As_2O_3 в воде йодной водой. Происходит мгновенное обесцвечивание последней вследствие перехода As(III)→As(V):

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HI$$

$$H_3AsO_3 + H_2O - 2e = H_3AsO_4 + 2H^+$$

$$I_2 + 2e = 2I^-$$

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

Однако в соответствующих условиях мышьяк(III) является *окислителем*, например по отношению к углероду (см. выше — получение мышьяка(0)):

$$As_2O_3 + 3C = 1/2As_4\uparrow + 3CO.$$

Мышьяковая кислота H_3AsO_4 — наиболее практически важное соединение пятивалентного мышьяка, получают ее при окислении As_2O_3 азотной кислотой. Если используют 60—80%-ную HNO_3 (но не более концентрированную, не дымящую), то получают при этом не только H_3AsO_4, но и ценную для реакций нитрования (в органической химии) эквивалентную смесь окислов азота(II) и (IV), которую можно рассматривать как N_2O_3:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + NO_2\uparrow + NO\uparrow.$$

Мышьяковая кислота — более сильная и прочная, чем мышьяковистая. Обезвоживание: $H_3AsO_4 \rightarrow 1/2As_2O_5 + 3/2H_2O$ достигается в более жестких условиях (120 °С), чем в случае H_3AsO_3. Если белые кристаллы $H_3AsO_4 \cdot 1/2H_2O$, выделенные при упаривании водного раствора H_3AsO_4, растворить в воде, подкрашенной нейтральным лакмусом, то раствор приобретет ярко-красную окраску, указывающую на сильнокислую среду.

Константы последовательной диссоциации H_3AsO_4 составляют: $K'_{дис} = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$, $K''_{дис} = 1{,}05 \cdot 10^{-7}$, $K'''_{дис} = 2{,}95 \cdot 10^{-12}$, что сходно с такими же величинами ортофосфорной кислоты ($K'_{дис} = 7{,}6 \cdot 10^{-2}$, $K''_{дис} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$, $K'''_{дис} = 4{,}2 \cdot 10^{-13}$).

Первая константа диссоциации ортомышьяковистой кислоты H_3AsO_3 ($K'_{дис} \approx 10^{-10}$) указывает на существенно более слабо выражен-

ные кислотные свойства. Разницу в силе H_3AsO_4 и H_3AsO_3 можно объяснить с позиции концепции, рассматривающей влияние числа концевых атомов кислорода в оксоанионе на силу соответствующей кислородсодержащей кислоты [1, с. 244].

Мышьяковая кислота дает соли различного замещения, похожие по своим свойствам на соответствующие фосфаты. Раствор средних арсенатов, содержащий непротонированный оксоанион AsO_4^{3-}, получают нейтрализацией раствора в воде соли Na_2HAsO_4. Выделение в твердом виде индивидуальных трехзамещенных арсенатов $M^I_3AsO_4$ затруднено протекающим при этом гидролизом.

Из арсенатов наиболее известны малорастворимые соли, используемые в химическом анализе для обнаружения мышьяка. Это соль $(NH_4)MgAsO_4$ и трехзамещенная серебряная соль Ag_3AsO_4 (цвет «кофе с молоком») [4, с. 429]. «Конденсированные» арсениты существуют, но менее стабильны, чем такие же полимерные фосфаты [1, с. 144].

Несмотря на то что кислотные свойства H_3AsO_4 выражены сильнее, чем у H_3AsO_3, мышьяковая кислота также считается амфотерной. Диссоциация H_3AsO_4 протекает ступенчато, но состояние ее в сильнокислых и щелочных растворах можно выразить упрощенной схемой:

$$3H^+ + AsO_4^{3-} \rightleftarrows H_3AsO_4 \rightleftarrows As(OH)_5 \rightleftarrows As^{5+} + 5OH^-.$$

Мышьяковая кислота, т. е. протонированный оксоанион As(V), как показывает следующая полуреакция:

$$H_3As^{V}O_{4,p\text{-}p} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows HAs^{III}O_2 + 2H_2O \quad (E^0 = +0{,}56\ В),$$

в кислой среде проявляет свойства окислителя, иными словами, в окислительно-восстановительном отношении нестабильна, происходит переход As(V)→As(III). Напротив, в щелочной среде, как это вообще характерно для оксоанионов, образованных элементами в высшей положительной степени окисления, непротонированная форма оксоаниона As(V) (т. е. арсенат-ионы) вполне стабильна; равновесие смещено в сторону As(V):

$$As^{V}O_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons As^{III}O_2^- + 4OH^- \quad (E^0 = -0{,}68\ В).$$

При нагревании до 200 °С H_3AsO_4 переходит в мышьяковый ангидрид As_2O_5 (белого цвета, растворим в воде):

$$2H_3AsO_4 \xrightarrow{200°C} As_2O_5 + 3H_2O.$$

Дальнейшее повышение температуры вызывает диссоциацию:

$$As_2O_5 \xrightarrow{500°C} As_2O_3 + O_2.$$

Из *пентагалогенидов мышьяка* известен только AsF_5, поэтому доказательство амфотерности H_3AsO_4, подобное приведенному на с. 417 для H_3AsO_3 и связанное с образованием $AsCl_3$, не правомерно. По-видимому, существование $AsCl_5$ и других пентагалогенидов стерически затруднено. Действительно, доказана возможность получения $[AsCl_4^+][AsF_6^-]$, и, таким образом, слабо выраженные окислительные свойства As(V) не делают несовместимыми As^{5+} и Cl^-. Это тем более верно, что соответствующие ионы As^{5+} и Cl^-, конечно же, в предполагаемом $AsCl_5$, как и в $AsCl_4^+$, отсутствуют: связь мышьяк—хлор в этих соединениях несомненно преимущественно ковалентная.

Однако доказательством возможности сдвига равновесия диссоциации H_3AsO_4 в сторону As^{5+}, так же как в случае $H_3AsO_3^-$ в сторону

As^{3+}, служит образование сульфида, в данном случае As_2S_5. Важно отметить, что осаждение *сульфида* As(V) происходит только в сильнокислой среде, поскольку для сдвига равновесия диссоциации относительно сильной кислоты H_3AsO_4 в сторону образования As^{5+} необходима еще более высокая концентрация H^+, чем для достижения в растворе более слабой H_3AsO_3 концентрации As^{3+}, необходимой для осаждения As_2O_3.

Варьируя кислотность среды, можно раздельно осадить As_2O_5 и As_2O_3, если в растворе присутствуют одновременно соединения As(V) и As(III). Этим приемом пользуются в химическом анализе.

Сульфиды мышьяка, подобно фосфору P_4 и его сульфидам [2, с. 494], имеют «клеточное» строение. Как видно из рис. I.13.1, в сульфиде со стехиометрической формулой As_2S_3 все атомы серы мостиковые, молекулярный состав этого соединения («клетка») соответствует формуле As_4S_6. Сходное клеточное строение имеет и природный сульфид мышьяка — минерал реальгар, но часть связей As—

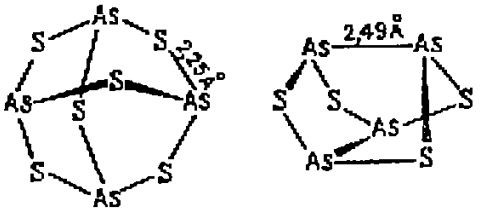


Рис. I.13.1. Клеточное строение сульфидов мышьяка (III): As_4S_6 (аурипигмент) и As_4S_4 (реальгар)

S—As в нем заменена на связь As—As. Таким образом, число связей (одинарных), образуемых мышьяком в реальгаре As_4S_4, то же, что и в As_2S_3, поэтому можно принять, что валентность (степень окисления, число связей) мышьяка в реальгаре также равна трем. Интересно, что при действии щелочей реальгар разлагается с выделением мышьяка:

$$3As_4S_4 = 4As_2S_3 + 4As,$$

что позволило трактовать его как $4As^{III} \cdot 2As^0 \cdot 6S^{-II}$.

Имея молекулярное строение, сульфиды мышьяка способны возгоняться ($t > 300\,^\circ C$). Это используется в технологии переработки сульфидных полиметаллических руд, содержащих, как правило, мышьяк. На первом этапе, нагревая руду до 300—400 °С в инертной атмосфере (N_2, Ar), отгоняют мышьяк в виде сульфидов (конденсация в ловушках-холодильниках) и только после этого проводят окислительный обжиг сульфидов металлов. Если не провести предварительного освобождения от мышьяка, то окислительный обжиг сульфидов, например халькопирита $FeCuS_2$, будет сопровождаться выделением «злого дыма» As_2O_3, что недопустимо с точки зрения охраны окружающей среды.

Благодаря сходству поляризационных характеристик мышьяка и серы («мягкое»—«мягкое») сродство As к сере очень велико и это проявляется, с одной стороны, в летучести сульфидов мышьяка, и в ярко выраженной способности As к образованию тиосолей — с другой.

Действительно, реакция растворения As_2S_3 и As_2S_5 в щелочных растворах, содержащих S^{2-}, протекает очень быстро, образуется окрашенный в оранжевый цвет (признак переноса заряда) раствор тиосолей («сульфосолей») того или иного состава:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = \underset{\text{(сульфоарсенит)}}{2(NH_4)_3AsS_3},$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = \underset{\text{(сульфоарсенат)}}{2(NH_4)_3AsS_4}.$$

Образование тио(сульфо-) солей может рассматриваться как процесс комплексообразования мышьяка(III) и (V), а также как следствие амфотерности сульфидов мышьяка, поскольку последние могут квалифицироваться как «тиоангидриды». Заметим, что противоречия между этими двумя способами трактовки нет, как и при аналогичном рассмотрении проблемы амфотерности кислородных соединений тех или иных элементов [1, с. 452]. В обоих случаях эффект комплексообразования (или амфотерности) достигается, если центральный ион обладает достаточно сильно выраженным поляризующим действием. Последнее свойство присуще и As(III) и особенно As(V).

В кислой среде тиосоли мышьяка разлагаются с выделением осадка соответствующего сульфида и H_2S:

$$(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl \rightleftarrows As_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow,$$
$$(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl \rightleftarrows As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

«Движущей силой» обеих реакций, смещающей равновесие вправо в кислой среде, являются слабость кислотных свойств и летучесть H_2S, а также малая растворимость сульфидов. В щелочной среде равновесие смещается влево благодаря комплексообразованию вследствие возросшей концентрации сульфидной серы (из-за отсутствия протонизации S^{2-}).

Подведем итоги рассмотрению химии мышьяка: в отличие от своих легких аналогов — азота и фосфора — мышьяк проявляет существенные признаки «металличности»; это не только металлический блеск одной из модификаций As(0), но и амфотерные свойства кислородных кислот As(III) и As(V), делающие возможным получение в водных растворах сульфидов и галогенидов мышьяка, где As выполняет (в грубом приближении) катионную функцию.

Важно отметить также, что, в отличие от фосфора, для мышьяка примерно в равной мере характерна степень окисления +3 и +5, что является признаком уменьшения стабильности высшей (+5) групповой степени окисления, которое усугубляется у сурьмы и висмута.

3. СУРЬМА

Сурьма Sb представляет собой тяжелый аналог мышьяка. Поэтому все химические формы сурьмы характеризуются более основными (металлическими) свойствами, чем это было у мышьяка. Однако неметаллические свойства у сурьмы и ее соединений тоже сильно выражены. Поэтому сурьму можно квалифицировать как элемент со свойствами металла-неметалла, правда, в отличие от As, акценты здесь еще сильнее смещены в сторону металлических свойств.

Простое вещество сурьма наиболее известно в своей металлической модификации. Это хрупкий блестящий крупнокристаллический металл светло-серого цвета, относительно легкий (удельная масса равна 6,7 г/см^3). Электропроводность выражена слабо (в 27 раз ниже, чем у Ag); т. пл.=630 °С, т. кип.=1380 °С. Состав пара сурьмы изменяется с температурой: Sb_4 и Sb_3 — до 1500 °С, Sb_2 — до 1600, одноатомный пар Sb_1 — выше 2000 °С.

Металлическую сурьму получают, первоначально обжигая обогащенную сульфидную руду:

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

и затем восстанавливая полученный окисел Sb_2O_4 водородом или углем.

Кроме металлической сурьмы известны желтая, черная и «взрыв-

чатая» модификации, по молекулярному строению и свойствам приближающиеся к простым веществам, образованным элементами-неметаллами. Однако эти модификации неустойчивы. Например, желтая сурьма, получаемая быстрой закалкой паров сурьмы, существует только при низкой температуре. При обычных условиях стабильна металлическая форма.

Металлическая сурьма реакционноспособна, с другими металлами она образует *антимониды*: NaSb, Na_3Sb, SbSn и т. д. Антимониды могут рассматриваться как соли гидрида сурьмы SbH_3 (стибина), но, как видно из приведенных примеров, они по составу и валентным соотношениям ближе к интерметаллическим соединениям.

Интерметаллиды являются важной составляющей сплавов, содержащих сурьму. Особенностью сплавов сурьмы является их твердость и способность расширяться при застывании. Последнее качество делает сурьму обязательным компонентом типографских и других сплавов, применяемых для изготовления отливок сложной конфигурации.

Типографские сплавы	Pb	Sb	Sn
«Линотип»	83%	12%	5%
«Стереотипный металл»	82%	12%	6%
«Сплав для клише»	32,5%	10,5%	48%
«Гарт»	80% и больше	до 20%	—

Баббиты (подшипниковые сплавы)	Sn—50%,	Sb—14%,	Cu—5%,	Pb—31%

Способность вытеснять водород из «неокисляющих» кислот у сурьмы выражена слабо:

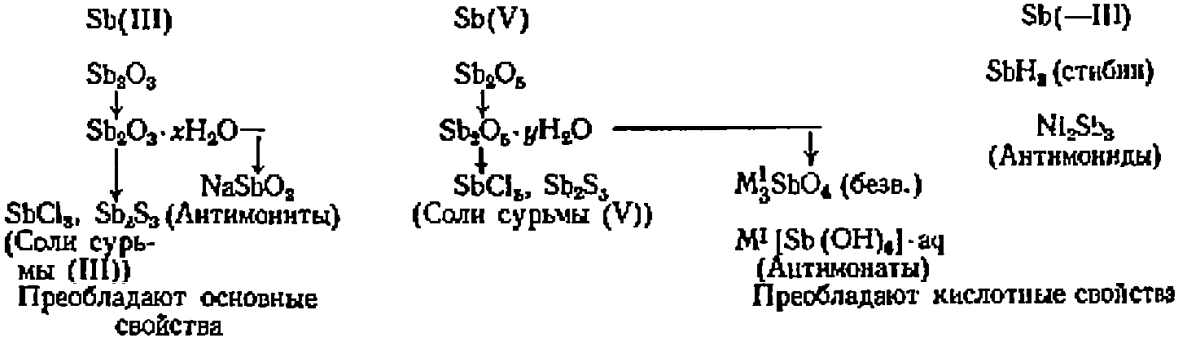
$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Sb + 3H_2O \quad (E^0 = 0{,}152\ \text{В}).$$

Действительно, как показывает приведенная величина E^0, равновесие взаимодействия Sb(0) с водой очень слабо смещено по сравнению с нулевым значением E^0. Однако присутствие в растворе лигандов сдвигает равновесие в сторону выделения водорода, например:

$$Sb + 6HCl \rightleftarrows H_3[Sb^{III}Cl_6] + 1^1/_2H_2\uparrow.$$

Окисляющие концентрированные кислоты активно взаимодействуют с сурьмой. Так, H_2SO_4 превращает сурьму в $Sb_2(SO_4)_3$, а сама переходит в сернистый газ. Концентрированная HNO_3 переводит сурьму в так называемую (с. 429) сурьмяную кислоту (условная формула H_3SbO_4).

С неметаллами сурьма также реагирует активно. Так, при нагревании на воздухе мелкораздробленная сурьма сгорает, образуя Sb_2O_4 и Sb_2O_3, при обычной же температуре сурьма не окисляется. С другими неметаллами, например, с Cl_2, сурьма реагирует при обычной температуре. Основными типами гетероатомных соединений сурьмы являются следующие:



Так как путь к получению индивидуальных соединений сурьмы(III) и (V) часто лежит через галогениды, мы вначале рассмотрим галогениды Sb для каждой из этих степеней окисления. От них перейдем к кислородным производным сурьмы, а потом — к сульфидам. Отдельно обсудим строение и свойства гидрида и металлоорганических, а также комплексных соединений сурьмы.

Трехвалентная сурьма

Удобными для синтеза многих производных сурьмы(III) являются ее галогениды. Известны все тригалогениды сурьмы. По физическим и химическим свойствам они похожи на тригалогениды фосфора [3, т. 2, с. 348].

Трифторид сурьмы SbF_3 используют как «мягкий» фторирующий реагент. Заметная электропроводность SbF_3 и других тригалогенидов сурьмы объясняется аутоионизацией, например: $2SbF_3 \rightleftarrows [SbF_2^+][SbF_4^-]$.

Трихлорид сурьмы $SbCl_3$ получают действием Cl_2 на металлическую сурьму (без нагревания или при слабом первоначальном нагревании). Реакция $Sb + 1/2Cl_2 = SbCl_3$ является экзотермической и сопровождается самораскаливанием Sb. $SbCl_3$ — твердое вещество, т. пл.= =73,4 °С, т. кип.=233 °С. Судя по величинам т. пл. и т. кип., это молекулярное соединение с ковалентной внутримолекулярной связью. Согласно структурным данным [2, т. 2, с. 657] в твердых трихлориде и тribромиде сурьмы есть локализованные молекулы $SbГ_3$. Однако кроме трех ближайших атомов галогена (например, в хлориде расстояние Sb—Cl= =2,34 Å) есть еще пять близстоящих атомов галогена (в хлориде расстояние Sb—Cl=3,46(2); 3,61(1); 3,74(2)), которые выполняют мостиковую функцию, «сшивая» молекулы $SbГ_3$ и удерживая их в твердом кристаллическом состоянии до относительно высоких температур. Отсюда следует, что КЧ=3, которое сурьма(III) имела бы в тригалогенидах молекулярной структуры, слишком мало для обеспечения устойчивого состояния $SbГ_3$, поскольку экранировка атома сурьмы была бы недостаточно полной, в то время как дипольный момент $SbГ_3$ (вследствие разницы в величинах электроотрицательности Sb и галогенов) значительный. Это и приводит к созданию цепочечных структур, стабилизирующих твердые $SbГ_3$. Однако расстояния между атомом сурьмы(III) и атомами «собственных» галогенов (см. выше) существенно короче, чем расстояние Sb(III) — «чужой» галоген. Поэтому, например, $SbCl_3$ испаряется (с разрывом мостиковых связей) при достаточно низкой температуре (233 °С).

Гидролиз галогенидов Sb(III) и других ее солей

Если галогениды сурьмы(III), например хлорид, получают в водной среде:

$$Sb_2S_3 + 6HCl_{р\text{-}р} = 2SbCl_{3,р\text{-}р} + 3H_2S$$

или если безводный $SbCl_3$ растворяют в H_2O, то параллельно протекает процесс гидролиза. При этом в зависимости от кислотности среды, концентрации раствора и температуры продукты гидролиза имеют различный состав.

Так, если воды мало, а HCl много, образующийся раствор прозрачен, но его разведение вызывает выпадение в осадок таких продуктов гидролиза, как SbOCl, $Sb_4O_5Cl_2$ и др. Механизм гидролиза связан с низким КЧ сурьмы в $SbГ_3$. Естественно, что сурьма(III) в координа-

ционно-ненасыщенном тригалогениде, например $SbCl_3$, попадая в воду, разрывает слабые мостиковые связи —Sb—Cl—Sb— и стремится насытить свою координационную сферу за счет H_2O или за счет Cl^- (если ее растворяют в водном растворе HCl). В последнем случае образуются *хлоридные комплексы*, вероятнее всего, переменного состава (в зависимости от концентрации HCl):

$$SbCl_3 + 3HCl = H_3[SbCl_6] \quad \text{или} \quad SbCl_3 + HCl + 2H_2O = H_3[SbCl_4(OH)_2] \text{ и т. д.}$$

Если растворение $SbCl_3$ (или других тригалогенидов Sb(III)) происходит в слабокислом растворе или в нейтральной воде, особенно при кипячении раствора, преобладает образование оксогалогенидов, например SbOCl:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl\downarrow + 2HCl.$$

В том, что гидролиз $SbCl_3$ имеет место, легко убедиться, если растворить $SbCl_3$ в H_2O, подкрашенной «нейтральным» лакмусом — он становится ярко-красным при добавлении в воду крупинки $SbCl_3$. Состав продуктов гидролиза существенно зависит не только от мольного соотношения $[SbCl_3] : [H_2O]$, но также от того, введена ли в раствор дополнительно HCl или щелочь. Переход от сильно кислой среды к сильно щелочной может быть проиллюстрирован следующей схемой последовательных замещений Cl^- на OH^- из H_2O:

$$H_3[SbCl_6] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl_5(OH)] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl_4(OH)_2] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons H_3[SbCl_3(OH)_3] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl_2(OH)_4] \underset{HCl}{\overset{H_2O(NaOH)}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons H_3[SbCl(OH)_5] \text{ (или } SbOCl \cdot 4H_2O) \underset{HCl}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons H_3[Sb(OH)_6] \text{ (или } Sb(OH)_3 \cdot 3H_2O = 1/2[Sb_2O_3 \cdot 9H_2O]).$$

Конечно, эта схема условна: на какой-то стадии замещения в координационной сфере сурьмы Cl^- на OH^- происходит образование цепочечных структур, по-видимому, за счет оловых мостиков, превращающихся со временем в оксомостики. В результате продукт гидролиза теряет способность удерживаться в растворе, выпадает осадок в виде оксогалогенидов, например SbOCl или в общей форме $Sb_xO_yCl_z$, а на конечной стадии гидролиза уже в результате добавления щелочи или при кипячении раствора — осадок $Sb(OH)_3 \cdot aq = Sb_2O_3 \cdot aq$.

Сурьма(III) в водных растворах и в продуктах гидролиза

Так как соли сурьмы(III) даже в кислых средах гидролизованы, состав их изображают, как состав основных или оксосолей, часто привлекая представления об *антимонил-радикале* (например, в простейшем случае антимонилхлорид [SbO]Cl, антимонилсульфат $[SbO]_2SO_4$, антимонилнитрат $[SbO]NO_3$ и т. д.). В действительности состав оксогалогенидов сурьмы, которых известно много, сложнее, его изображают не только как SbOCl, но и как

$$Sb_4O_5Cl_2,\ [Sb_8(OH)_4]\ (OH)_{2-x}(H_2O)_{1+x}]\ Cl_{2+x},\ Sb_8O_{10}(OH)_2Cl_2$$

и т. д. [2, т. 2, с. 670].

Предполагавшееся в старых работах существование антимонил-радикала —Sb=O, выполняющего роль однозарядного катиона $[SbO]^+$, не нашло структурных подтверждений. Как и в других случаях (например, титанил $[TiO]^{2+}$, цирконил $[ZrO]^{2+}$, с. 109), для твердых оксосолей типа SbOCl, $SbONO_3$ более вероятно полимерное строение, предполагающее наличие мостиков —Sb—O—Sb—O, а в растворах — образование гидроксосоединений типа $[Sb(OH)_2(OH_2)_6]^+$, в той или иной мере (в зависимости от условий) полимеризованных за счет оловых мостиков.

Сейчас методом структурного анализа установлено, что в твердых оксохлоридах радикала $[SbO]^+$ нет, а существуют протяженные слои $[Sb—O]_x$, где каждый атом сурьмы связан с тремя или четырьмя атомами кислорода. Слои отделены друг от друга слоями атомов хлора (или других галогенов).

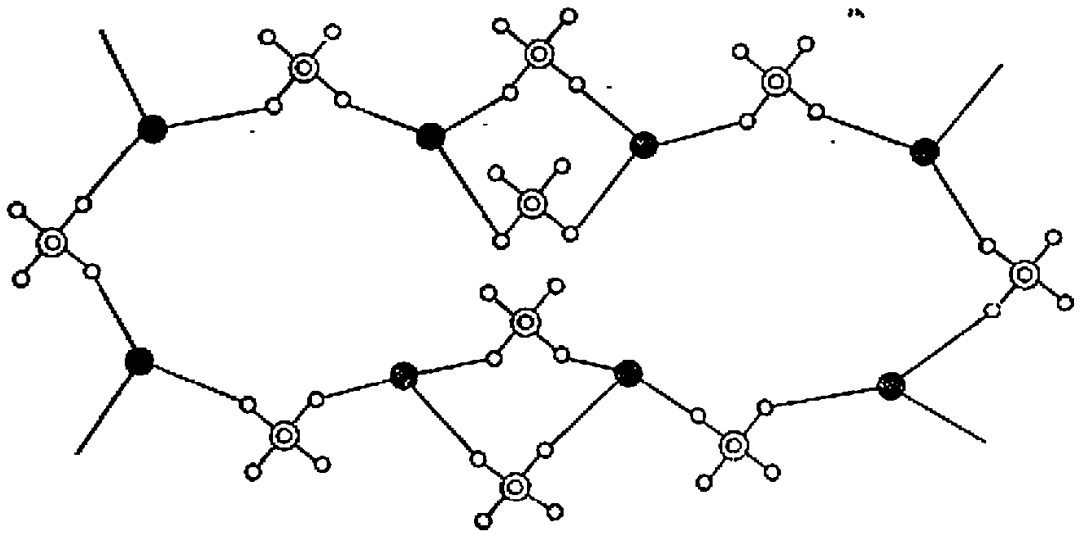
Однако все же оксогалогениды и другие оксосоли Sb(III) — это, несомненно, одно из проявлений катионной формы существования сурьмы(III), а наличие таких солей является доказательством существенного нарастания основных свойств по сравнению с мышьяком(III), у которого такие формы отсутствуют.

Собственно ион Sb^{3+} (негидролизованный) предполагается только в сульфате $Sb_2(SO_4)_3$, полученном при действии концентрированной H_2SO_4 на металлическую сурьму:

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Однако очевидно, что негидратированный ион Sb^{3+} может существовать только в твердом сульфате $Sb_2(SO_4)_3$. В присутствии достаточного количества H_2O неизбежно произойдет гидролиз с образованием оксо- или гидроксосульфатов. Поэтому нормальный акваион $[Sb(OH_2)_6]^{3+}$ или $[Sb(OH_2)_4]^{3+}$ превратится (формально) в антимонил-ион $[SbO]^+ \cdot aq$ (или $[Sb(OH)_2]^+ \cdot aq$). Если же в системе будет избыток SO_4^{2-}-ионов, получатся сульфатные комплексы типа $[Sb(SO_4)_2]^-$, поскольку комплексообразующие свойства у сурьмы(III) хорошо выражены.

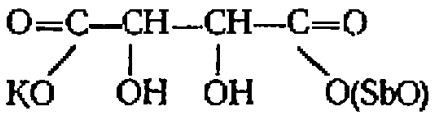
Как показывают структурные данные, в «среднем» сульфате $Sb_2(SO_4)_3$ отсутствуют оксомостики гидролитического происхождения, но сурьма(III) сильно «сшита» кислородными атомами, принадлежащими анионам SO_4^{2-} [2, т. 2, с. 667]:



Из приведенного фрагмента структуры видно, что КЧ сурьмы в $Sb_2(SO_4)_3$ равно 3 — это очень низкое значение по сравнению с КЧ других трехзарядных катионов сходного или даже меньшего размера (например, существенно меньший по размерам ион Al^{3+} при радиусе 0,39 Å проявляет КЧ=4, а при радиусе 0,53 Å реализует КЧ=6 [5, с. 219]). Главной причиной низкого КЧ сурьмы(III) при радиусе 0,80 Å может быть только ковалентный характер взаимодействия Sb—O в его сульфате. Поэтому «солью» это соединение Sb(III) можно назвать только условно.

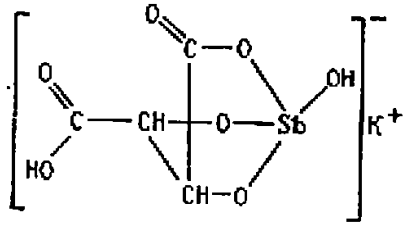
В комплексных соединениях, особенно растворенных в H_2O, сурьма(III) обычно присутствует в виде гидроксо-катиона. Так, в хорошо известном комплексе Sb(III) с тартрат-ионом, т. е. анионом винной кислоты, сурьма(III), согласно результатам анализа, находится в форме SbO^+.

Калиевая соль этого аниона интересна тем, что сурьма(III), входящая в состав этого соединения, в водных растворах удерживается в растворимом состоянии, не подвергается более глубокому гидролизу. Соль имеет брутто-состав $KC_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ и известна с давних времен под названием «рвотный камень». Раньше предполагалось следующее строение этого соединения:



Сейчас полагают [3, т. 2, с. 344], что в этом соединении присутствует не антимонил-ион SbO^+, а гидроксогруппа $—Sb(OH)^+$.

Установлено, что три атома кислорода тартрат-иона (со свободной группой —COOH) и неподеленная пара электронов сурьмы(III) занимают четыре координационных места вокруг атома сурьмы. Таким образом, структура антимонилтартрата может быть представлена схемой, в которой имеются по крайней мере два хелатных пятичленных цикла:



Сурьмянистая кислота $Sb(OH)_3$ или H_3SbO_3 получается как продукт гидролиза галогенидов сурьмы(III) и других растворимых в воде соединений Sb(III). Например, при действии минеральной кислоты на раствор антимонилтартрата в осадок выпадает именно сурьмянистая кислота:

$$KC_4H_4O_6 \cdot SbO + H_2SO_4 + 2H_2O = Sb(OH)_3\downarrow + C_4H_6O_6 + KHSO_4.$$

Эта реакция на первый взгляд производит странное впечатление — под действием кислоты образуется гидроокись $Sb(OH)_3$ (правда, называемая сурьмяной кислотой). Объясняется это тем, что в кислой среде происходит протонизация функциональных групп тартрат-иона — он превращается в винную кислоту, которая из-за протонизации донорных атомов не обладает способностью к комплексообразованию. Сурьма(III) теряет, таким образом, «тартратную защиту» и подвергается гидролизу, так как содержание ионов SO_4^{2-} в полученном растворе недостаточно для образования сульфатных анионных комплексов $[Sb(OH)(SO_4)_x]^{-2x+2}$.

Сурьмянистая кислота может быть получена и добавлением щелочи к растворам «солей» Sb(III). Так, если к подкисленному водному раствору $SbCl_3$ на холоду постепенно добавлять щелочь, то среди выпадающих в осадок продуктов гидролиза будет и сурьмянистая кислота.

В индивидуальном состоянии *сурьмянистая кислота* H_3SbO_3 (или основание $Sb(OH)_3$?) — не выделена. При попытке удалить «внешнесферную» воду из студенистого осадка H_3SbO_3 происходит дегидратация самой сурьмянистой кислоты с превращением ее в ангидрид Sb_2O_3, удерживающий то или иное количество «остаточной» H_2O.

Осадок сурьмянистой кислоты растворяется в избытке щелочи с образованием анионной формы Sb(III), называемой *антимонит-ионом* и, по-видимому представляющей собой гидрокомплекс:

$$Sb(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} [Sb(OH)_6]^{3-} \equiv SbO_3^{3-} + 3H_2O.$$

Осадок $Sb(OH)_3$ (и других продуктов гидролиза) растворяется и при добавлении HCl. Поэтому можно сделать вывод, что *сурьмянистая кислота* $H_3SbO_3 \equiv Sb(OH)_3$ (соли — *антимониты*) обладает амфотерными свойствами.

Кроме антимонитов, полученных в растворах действием щелочи на сурьмянистую кислоту и скорее всего представляющих собой гидроксокомплексы, описаны также твердые антимониты, например метаантимонит натрия $NaSbO_2 \cdot 3H_2O$. Установлено, что такие соединения представляют собой не соли, а сложные окислы, в которых отсутствуют локализованные оксоанионы (аналогия с антимонатами, содержащими Sb(V), с. 430).

Таким образом, и кислотные и основные свойства сурьмянистой кислоты слабо выражены. Однако сопоставление свойств сурьмянистой и мышьяковистой кислот приводит к однозначному выводу о нарастании основных свойств в ряду As(III)→Sb(III).

Трехокись сурьмы Sb_2O_3 образуется в результате быстро протекающей дегидратации неустойчивой $Sb(OH)_3$ или соответствующих гидроксокомплексов:

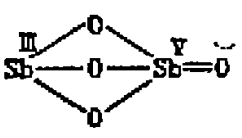
$$H_3[Sb(OH)_6]_{р\text{-}р} \xrightarrow{t,\,^\circ C} Sb(OH)_3\downarrow + 3H_2O \xrightarrow{t,\,^\circ C} 1/2Sb_2O_3 + 3H_2O\uparrow + 3/2H_2O\uparrow.$$

Трехокись сурьмы Sb_2O_3 (или сурьмянистый ангидрид) можно получить и непосредственным синтезом — сжигая металлическую сурьму в кислороде. Это белое вещество, т. пл.=652 °С, возгоняющееся при температуре ниже т. пл. Пары Sb_2O_3 имеют структуру «клеточного» тетрамера Sb_4O_6 (аналогия с окислами мышьяка(III) и фосфора(III)).

Особенностью химии трехокиси сурьмы (по сравнению с такими же по стехиометрии соединениями других элементов подгруппы мышьяка) является ее превращение в Sb_2O_4:

$$Sb_2O_3 \xrightarrow[700-900^\circ C]{+O_2} Sb_2O_4 \xleftarrow[>900^\circ C]{-O_2} Sb_2O_5.$$

Окисел Sb_2O_4 (или SbO_2) отличается от Sb_2O_3 своей нелетучестью и нерастворимостью. Установлено, что сурьма в этом соединении находится в разновалентном состоянии: степень окисления равна +3 и +5. Раньше предполагали следующее строение:

$Sb^{III}[Sb^{V}O_4]$, или 

Сейчас доказано, что двуокись SbO_2 состоит из октаэдрических фрагментов $[Sb^{III}O_6]$ и $[Sb^{V}O_6]$, сочлененных таким образом, что построенное из них вещество приобретает свойства химически инертного, а значит, сильно «сшитого» окисла. (При температуре выше 920 °С Sb_2O_5 теряет часть кислорода и также превращается в Sb_2O_4.)

Антимониты легко гидролизуются, так как являются производными слабой (и непрочной) сурьмянистой кислоты. При осторожном добавлении к щелочным растворам антимонитов минеральных кислот можно получить сурьмянистую кислоту:

$$NaSbO_2 + HCl + H_2O = Sb(OH)_3\downarrow + NaCl$$

или

$$Na[Sb(OH)_4] + HCl = Sb(OH)_3\downarrow + NaCl.$$

Не только кислотно-основные, но и окислительно-восстановительные свойства Sb(III) выражены слабо:

$$Sb_2^{III}O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Sb + 3H_2O \quad (E^0 = 0{,}152\ В),$$

(сурьма(III) как окислитель)

$$Sb_2O_{5,тв} + 6H^+ + 4e \rightleftarrows 2Sb^{III}O^+ + 3H_2O \quad (E^0 = 0{,}588\ В).$$

(сурьма(III) как восстановитель)

В частности, сурьмянистая кислота и ее соли — антимониты — не проявляют восстановительных свойств, характерных для фосфористой кислоты и ее солей.

Пятивалентная сурьма

Исходным веществом для получения многих производных Sb(V) (кислород-, серосодержащих, МОС и т. д.) являются пентагалогениды $SbГ_5$. Их в свою очередь можно получить, непосредственно действуя на металлическую сурьму молекулярным галогеном, например:

$$2Sb + 5Cl_2 = 2SbCl_5.$$

Пятихлористая сурьма представляет собой бледно-желтую, легкоподвижную, дымящую на влажном воздухе жидкость (т. пл.=3 °С). Жидкое состояние при обычной температуре несомненно указывает на молекулярную структуру $SbCl_5$. И действительно, согласно данным электронографии, $SbCl_5$ в парáх и (по данным рентгенографии) в твердом состоянии имеет островную тригонально бипирамидальную структуру, где у сурьмы реализуется КЧ=5. Такое строение пентагалогенида представляет собой исключение. Обычно $ЭГ_5$ характеризуются величинами КЧ=6, 7 и 8 [2, т. 2, с. 108], что возможно, если часть атомов галогенов выполняет мостиковую функцию или если реализуется катион-анионное строение $ЭГ_5$ вследствие аутоионизации, как, например, в случае PCl_5 или PBr_5 [1, с. 138].

Таким образом, несмотря на бóльшую молекулярную массу $SbCl_5$ (по сравнению со $SbCl_3$), пятихлористая сурьма при обычных условиях — жидкость, тогда как $SbCl_3$ — твердое вещество. По-видимому, тип химической связи Sb—Cl в обоих хлоридах различается не существенно. Однако координационная насыщенность в $SbCl_5$ достигается за счет «собственных» атомов хлора (в островной структуре, при слабом межмолекулярном взаимодействии), а в $SbCl_3$ — за счет «сшивки» молекул $SbCl_3$ в полимер мостиковыми атомами хлора. Последнее

приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию, что обеспечивает твердое состояние $SbCl_3$ при обычной температуре.

$SbCl_5$ — соединение непрочное, уже при нагревании до 140 °С начинается его распад: $SbCl_5 \rightleftharpoons SbCl_3 + Cl_2$. Поэтому для очистки $SbCl_5$ от примесей применяют перегонку в вакууме, что позволяет перевести $SbCl_5$ в пар при значительно более низкой температуре (и поэтому без разложения), чем при перегонке в условиях атмосферного давления.

$SbCl_5$ обладает свойствами галогенангидрида и при взаимодействии с водой гидролизуется, превращаясь в *сурьмяную кислоту*:

$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4\downarrow + 5HCl\uparrow.$$

Однако при 0 °С взаимодействие $SbCl_5$ с водой приводит к образованию кристаллогидратов состава $SbCl_5 \cdot 4H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 5H_2O$. По-видимому, это комплексные соединения, которым можно приписать соответственно формулы $H[SbCl_5(OH)] \cdot 3H_2O$ и $H[SbCl_5(OH)] \cdot 4H_2O$. Во всяком случае, очевидно, что вода в гидратах $SbCl_5 \cdot 4H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 5H_2O$ играет роль более существенную, чем вода «внешнесферная». Это нужно иметь в виду, когда мы видим на банках с реактивами, содержащими белое кристаллическое вещество, надпись «пятихлорная сурьма». Очевидно, что этот продукт взаимодействия с водой безводной жидкой $SbCl_5$ (со свойствами галоген-ангидрида) имеет мало общего с кристаллогидратами обычных солей.

Кислородные соединения пятивалентной сурьмы получают, окисляя кислородом в соответствующих условиях металлическую сурьму или соединения Sb(III), а также подвергая гидролизу галогениды сурьмы(V). Например, сурьмяную кислоту H_3SbO_4 можно получить, действуя на Sb_2O_3 концентрированной HNO_3.

H_3SbO_4 — белый порошок, нерастворимый в воде. Формула H_3SbO_4 условна в том смысле, что сурьмяная кислота гидратирована и содержание воды в ней колеблется в зависимости от условий синтеза. Сурьмяная кислота малоустойчива и при нагревании отщепляет внутрисферную (конституционную), а не только внешнесферную (адсорбированную, цеолитную и т. д.) воду:

$$2H_3SbO_4 \cdot nH_2O = (3 + 2n)H_2O + Sb_2O_5.$$

Одновременно с дегидратацией происходит потеря связанного сурьмой кислорода, в результате при таком способе получения пятиокись сурьмы Sb_2O_5 оказывается загрязненной Sb_2O_4 и Sb_2O_3.

Для получения индивидуальной пятиокиси сурьмы рекомендуют [4, т. 2, с. 677] металлическую Sb растворить в HCl, а затем с помощью HNO_3 выделить окисел $Sb_2O_5 \cdot aq$ и прокалить его при 780 °С в течение 3 мин.

Пятиокись сурьмы, или сурьмяный ангидрид Sb_2O_5, — твердое вещество желтого цвета. Sb_2O_5 имеет трехмерную структуру, построенную из октаэдров $[SbO_6]$, соединенных вершинами и ребрами. Sb_2O_5 плохо растворяется в воде, но влажную лакмусовую бумажку окрашивает в красный цвет.

Растворение $Sb_2O_5 \cdot aq$ в щелочи приводит к получению *антимонатов*:

$$H_3SbO_4 + 3NaOH = Na_3SbO_4 + 3H_2O.$$

В зависимости от условий синтеза (в растворе) и способа выделения в твердом виде могут быть получены орто- ($M^I_3SbO_4$), пиро-($M^I_4Sb_2O_7$) и мета-(M^ISbO_3) антимонаты.

Метаантимонаты получают, кроме того, сплавляя металлическую сурьму с KNO_3. При действии на $KSbO_3$ воды образуется *пироантимонат* (точнее, дигидроантимонат калия):

$$2KSbO_3 + H_2O = K_2H_2Sb_2O_7.$$

Это соединение (кристаллизуется с $6H_2O$) известно как реактив для аналитического определения Na^+ в водных растворах.

Нами использован здесь способ изображения формул антимонатов, предполагающий сходство их строения (оксоанионы) с фосфатами. Однако более поздние исследования [2, т. 2, с. 678; 3, т. 2, с. 372] показали, что такой аналогии нет. Так, строение пиро(дигидро)антимоната состава $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$ лучше описывается формулой $Na[Sb(OH)_6]$. Показано, что это соединение имеет структуру типа NaCl, где позиции Cl-ионов занимают гексагидроксокомплексы $[Sb(OH)_6]^-$.

Другой пример — гидратированный метаантимонат магния, имеющий эмпирическую формулу $Mg(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$. Оказалось, что структура этого соединения, как и многих других гидратов антимонатов, содержит фрагмент $[Sb(OH)_6]^-$, и состав соли можно записать как $[Mg(OH_2)_6][Sb(OH)_6]_2$.

«Фосфатоподобные» формулы антимонатов типа $K_2H_2Sb_2O_7$ могут быть приписаны только антимонатам, полученным по «твердофазной» методике, например сплавлением окислов сурьмы и карбоната того элемента-металла: $Sb_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{O_2} NaSbO_3$. Для их получения пригоден также способ дегидратации «антимонатов», выделенных из водной среды:

$$Na[Sb(OH)_6] \xrightarrow{t,°C} NaSbO_3 + 3H_2O\uparrow.$$

Установлена структура «твердофазных» (безводных) антимонатов — они принадлежат к числу смешанных окислов, как и твердофазные антимониты (с. 427). Так, структура метаантимонатов $NaSbO_3$ может быть представлена, как гексагональная плотнейшая упаковка атомов кислорода, где атомы ЩЭ(I) и Sb(V) занимают 1/3 октаэдрических пустот.

Таким образом, структура антимонатов свидетельствует о том, что сурьма(V) в этих соединениях не выполняет функций элемента, образующего оксоанион, т. е. сурьма(V) ведет себя, в отличие от азота(V), фосфора(V) и мышьяка(V) [2, т. 2, с. 673], как элемент-металл, способный к комплексообразованию, но не достаточно электроотрицательный, для того чтобы сформировать оксоанион и (в кислой среде) «настоящую» сурьмяную кислоту (например, H_3SbO_4).

Сульфиды сурьмы

Осаждение сероводородом из водных растворов, содержащих Sb(III) и Sb(V), приводит к получению оранжево-красного трисульфида Sb_2S_3 и оранжевого пентасульфида Sb_2S_5:

$$2Sb^{3+} + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6H^+,$$

$$2Sb^{5+} + 5H_2S = Sb_2S_5\downarrow + 10H^+.$$

Трисульфид Sb_2S_3 (оранжевая форма) при нагревании переходит в модификацию серого цвета (т. пл.=550 °C). В концентрированной HCl (в отличие от сульфидов мышьяка) Sb_2S_3 растворяется, по-види-

мому, вследствие комплексообразования ($H_3[SbCl_6]$) и не слишком низкой растворимости Sb_2S_3.

Само по себе осаждение сульфидов Sb(III) и Sb(V) по приведенным здесь реакциям происходит в среде значительно менее кислой, чем это необходимо для осаждения сульфидов As(III) и As(V) (с. 421). Это свидетельствует о более сильном сдвиге равновесий:

$$Sb^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows H_3SbO_3 \rightleftarrows 3H^+ + SbO_3^{3-},$$

$$Sb^{5+} + 5OH^- \rightleftarrows H_3SbO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows 3H^+ + SbO_4^{3-} + H_2O$$

в сторону катионной формы Sb(III) и Sb(V), т. е. о большей амфотерности сурьмянистой и сурьмяной кислот по сравнению с мышьяковистой и мышьяковой кислотами.

Однако, несмотря на достаточно ярко выраженную основную функцию Sb(III) и Sb(V), соответствующие сульфиды проявляют свойства *тиоангидридов* (как и сульфиды мышьяка). Это выражается в их способности растворяться в растворах сульфидов ЩЭ (или аммония) с образованием тиосолей (сульфосолей):

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S \rightleftarrows 2(NH_4)_3SbS_{3,р\text{-}р},$$

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightleftarrows 2(NH_4)_3SbS_{4,р\text{-}р}.$$

Понятно, что увеличение кислотности среды приводит к смещению равновесия влево, вновь в осадок выпадают сульфиды Sb(III) и Sb(V). Некоторые из сульфосолей находят практическое применение; так, Na_3SbS_4 («соль Шлиппе») находит применение при вулканизации каучука.

Гидрид сурьмы SbH_3 (стибин) получается в тех же условиях, что и арсин (с. 416), но он менее термически и термодинамически устойчив; прочность ковалентной связи Э—Н уменьшается с ростом размеров атома элемента, образующего гидрид, к тому же ионная составляющая в ряду NH_3—PH_3—AsH_3—SbH_3 также уменьшается из-за сближения величин электроотрицательности Sb и H.

Если в приборе Марша (с. 416) обрабатывать цинком (в среде HCl) одновременно соединения мышьяка и сурьмы, то в нагреваемой реакционной трубке образуется и мышьяковое и сурьмяное «металлическое» зеркало. Однако налет Sb и As можно различить (с целью химического анализа или в криминалистике), подействовав на него сильным окислителем (HNO_3, NaClO и т. д.). Мышьяк перейдет при этом в раствор в форме H_3AsO_4, а сурьма даст белый осадок сурьмяной кислоты: $H_3SbO_4 = 1/2Sb_2O_5 \cdot 3/2H_2O$.

Стибин — ядовитый газ с неприятным запахом, обладает свойствами сильного восстановителя:

$$Sb + 3H^+ + 3e = SbH_{3,г} \quad (E^0 = -0{,}510\ В).$$

По-видимому, из-за очень малого дипольного момента SbH_3 с водой не реагирует (как и AsH_3), а также не образует катионов SbH_4^+ типа NH_4^+, PH_4^+.

Металлоорганические соединения сурьмы

Будучи постпереходным элементом, сурьма весьма склонна к образованию ковалентных связей, и это обусловливает возможность получения МОС со связью Sb—C. Например, выделены в индивидуальном состоянии и изучены $Sb(C_6H_5)_4OH$, $Sb(C_6H_5)_4OCH_3$, $Sb(C_6H_5)_3(OCH_3)_2$,

$Sb(CH_3)_3Cl_2$, имеющие тригонально-бипирамидальную конфигурацию [2, т. 2, с. 653]. Многие МОС сурьмы используются в практике, например, как катализаторы полимеризации.

4. ВИСМУТ

Висмут как самый тяжелый и самый «основной» элемент подгруппы мышьяка обладает рядом особенностей, делающих его химию сложной, но интересной. Bi проявляет сильный эффект дополнительной поляризации, что обусловливает неустойчивость его пятивалентного состояния (сильный окислитель). Трехвалентное состояние висмута также не слишком устойчиво, и переход Bi(III)→Bi(0) осуществляется легко. Сильный гидролиз — также особенность производных висмута. Наконец, металлический висмут дает уникальные по легкоплавкости сплавы. Комплексные соединения висмута многочисленны, но сложны «в обращении» из-за гидролиза и в значительной мере ковалентного характера связи висмут—лиганд.

Висмут известен давно, впервые описан Г. Агриколой в XVI в. Долгое время висмут отождествляли со свинцом, считая его модификацией последнего.

Металлический висмут окрашен в светло-серый цвет с красноватым оттенком. Висмут хрупок, его электропроводность составляет примерно 1/70 от электропроводности металлического серебра. Т. пл.= =271 °С (низкая), т. кип.=1470 °С (высокая). Bi относится к числу тяжелых металлов — удельная масса равна 9,8 г/см^3. Пары висмута при 1600—1700 °С содержат смесь двухатомных молекул Bi_2 и одноатомного пара, который при $t>2000$ °С становится единственной его составляющей.

При обычных температурах висмут на воздухе не изменяется, но при температуре красного каления (>600 °С) окисляется до Bi_2O_3 (желтого цвета). Порошкообразный висмут легко реагирует с хлором, переходя в $BiCl_3$. Растворяется висмут только в окисляющих кислотах, лучше всего в HNO_3 с образованием $Bi(NO_3)_3$ и в царской водке с образованием $BiCl_3$.

Хотя в природе изредка встречается самородный висмут (следствие неустойчивости его гетероатомных соединений), промышленность висмута основана на переработке полиметаллических (CuS, PbS) сульфидных руд. Источником висмута может быть анодный шлам — отход от электролитического рафинирования меди, и шлак, получаемый в процедуре «дразнения» меди (с. 298). После окисления сульфида висмута:

$$Bi_2S_3 + 4{,}5O_2 = Bi_2O_3 + 3SO_2$$

окись висмута Bi_2O_3 восстанавливают углем:

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO.$$

К этой же цели приводит обработка сульфида висмута металлическим железом:

$$Bi_2S_3 + Fe = 2Bi + 3FeS.$$

Очистку висмута технической (т. е. невысокой) чистоты проводят, растворяя металл в HNO_3 и подвергая затем получившийся при этом $Bi(NO_3)_3$ гидролизу с осаждением основного нитрата $BiO(NO_3)$. Конечная стадия — восстановление углеродом до металла.

Металлический висмут, так же как Sb, переходя из расплавленного в твердое состояние, расширяется, поэтому висмутсодержащие сплавы используют при изготовлении литья сложного профиля. Большую ценность представляют также сплавы, которым висмут придает легкоплавкость:

	Bi	Sn	Pb	Cd
Сплав Вуда (т. пл.=75°C)	50%	12,5%	25%	12,5%
Сплав Розе (т. пл.=70°C)	50%	22%	28%	—

Легкоплавкие сплавы незаменимы при изготовлении матриц и форм для литья пластмасс, а также легкоплавких пробок в системах противопожарной сигнализации.

Трехвалентный висмут

Трехвалентное состояние наиболее характерно для висмута в обычных условиях, хотя положительный стандартный электродный потенциал указывает на предпочтительность нуль-валентного состояния:

$$E^0_{Bi^{3+}/Bi^0} = 0{,}215 \text{ В}.$$

И действительно, даже слабые восстановители (например, олово(II) в щелочной среде) переводят Bi(III) в металлическое состояние:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na[Sn(OH)_3] + 3NaOH \rightarrow \underset{\text{(черный осадок мелкораздробленного металла)}}{2Bi\downarrow} + 3Na_2[Sn(OH)_6].$$

Вместе с тем в отсутствие восстановителя Bi(III) в обычных условиях вполне стабилен. Наиболее обычные соединения Bi(III) — *нитрат и хлорид.*

Нитрат висмута кристаллизуется из кислых растворов в виде пентагидрата $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Хлорид $BiCl_3$ выпадает в виде белого осадка при действии царской водки на металлический Bi.

Интерес представляет сравнение структуры безводных трихлоридов висмута и сурьмы (с. 423). Методами структурного анализа установлено принципиальное сходство их структуры: молекулярная структура, в которой можно выделить фрагмент $BiCl_3$ (или $SbCl_3$) с тремя короткими расстояниями Bi—Cl (и Sb—Cl). Кроме этого в обеих структурах есть по пять более длинных связей Э—Cl, которые обеспечивают межмолекулярные контакты. Так вот, разница в строении $BiCl_3$ и $SbCl_3$ состоит в том, что «длинные» связи Э—Cl в системе с $BiCl_3$ короче (3,24 Å вместо 3,46 Å), а «короткие» — длиннее (2,5 Å), чем в системе с сурьмой (2,31 Å).

Можно сделать вывод, что хлорид висмута(III) находится «на пути» превращения в ионное соединение с большим КЧ (3+5), где разница между внутри- и межмолекулярными контактами будет нивелирована. Если бы в подгруппе мышьяка был еще более тяжелый аналог, чем Bi, очевидно, его трихлорид не имел бы молекулярной структуры, а был бы подобен ионным трихлоридам, например UCl_3, где в каркасной структуре имеется девять одинаковых связей U—Cl [2, т. 2, с. 102].

Сурьма в этом отношении ближе к фосфору, трихлорид которого

характеризуется еще большей разницей в величинах коротких и длинных расстояний, благодаря чему и представляет собой в обычных условиях молекулярную жидкость.

Другие соединения висмута(III) и сурьмы(III) обнаруживают примерно такую же разницу в строении. Например, в ацетатах Sb(III) и Bi(III) [6], как показывают рис. I.13.2 и I.13.3, все ацетогруппы явля-

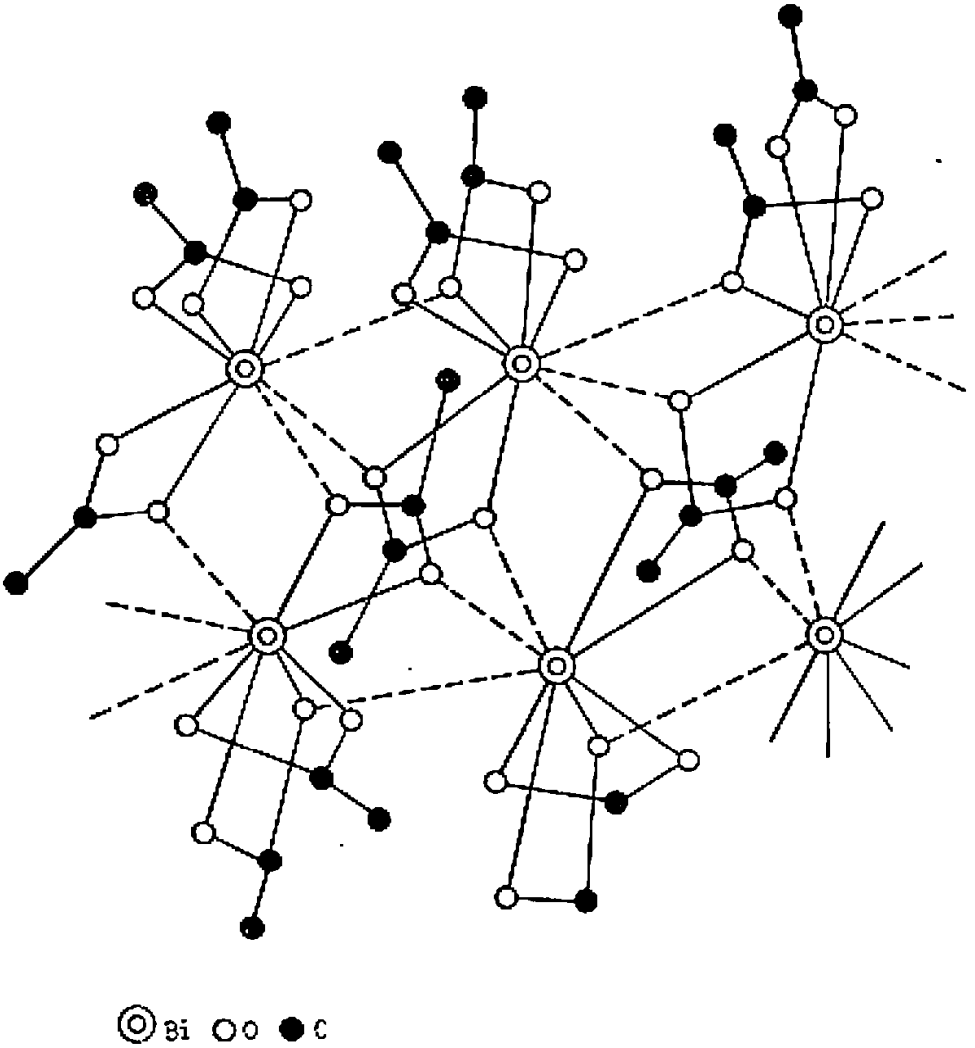
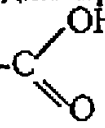
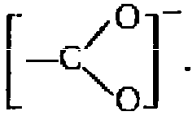


Рис. I.13.2. Кристаллическая структура ацетата висмута (III)

ются прежде всего бидентатно циклическими, т. е. оба атома кислорода каждой из трех карбоксильных групп в $Bi(CH_3COO)_3$ и в $Sb(CH_3COO)_3$ принадлежат «собственному» атому Bi(III) или Sb(III). Однако одновременно часть карбоксильных групп ацетат-ионов выполняют и мостиковую функцию, координируясь соседними атомами Bi(III) и Sb(III) и проявляя, таким образом, в сумме три- и даже тетрадентатность. Для сравнения однотипных соединений Bi и Sb важно отметить, что в структуре $Sb(CH_3COO)_3$ только одна ацетогруппа (из трех «формульных») тридентатна, а в структуре $Bi(CH_3COO)_3$ одна ацетогруппа бидентатна, одна — тридентатна и одна — тетрадентатна. В результате КЧ висмута в его ацетате равно 9, а КЧ сурьмы — только 7. При этом длины связей $Bi—O_{ацетат}$ в четырехчленном цикле, образовавшемся в результате координации бидентатной циклической ацетогруппы, не сильно различаются по величине. Так, более

длинные расстояния составляют 2,65—2,81 Å, тогда как более короткие — 2,18—2,35 Å. В структуре же $Sb(CH_3COO)_3$ короткие расстояния равны 2,03—2,06 Å, а длинные — 2,65—2,79 Å.

Таким образом, налицо дифференциация длин двух связей, образуемых ацетогруппой с данным атомом Sb(III), и, напротив, тенденция к нивелированию этих расстояний в ацетате Bi(III). Несомненно, это указывает на более ионный характер связи Bi—ацетат, нежели связи Sb—ацетат. Неодинаковость расстояний Sb—O в координированной сурьмой ацетогруппе приближает последнюю к состоянию, характерному для протонированного карбоксила  , где две связи C—O существенно различны, тогда как в депротонированном карбоксиле, входящем в состав карбоксилата ионной природы, обе эти связи выравнены:  .

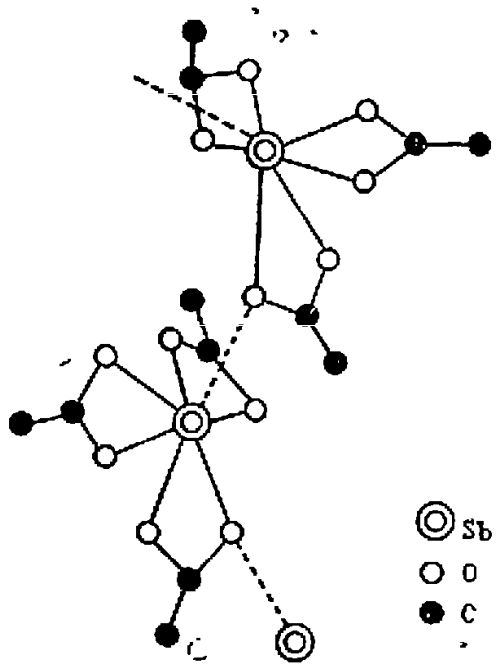


Рис. I.13.3. Кристаллическая структура ацетата сурьмы (III)

Гидролиз солей Bi(III), несмотря на очевидный основной характер производных трехвалентного висмута, протекает даже в сильно кислой среде. Так, если к нейтральному водному раствору лакмуса добавить щепотку $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, лакмус мгновенно окрашивается в красный цвет, обнаруживая кислую реакцию среды, а раствор мутнеет вследствие образования белого осадка основного нитрата висмута:

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3 \downarrow + 2HNO_3.$$

Аналогично гидролизуется хлорид $BiCl_3$:

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl + 2HCl.$$

Высушивание осадка основного хлорида приводит к его превращению в оксохлорид стехиометрической формулы BiOCl. Кипячение растворов солей Bi(III) доводит процесс гидролиза «до конца», в результате выпадает белый осадок $Bi(OH)_3$, в той или иной степени гидратированный.

О строении основных солей Bi(III) можно сказать примерно то же, что о таких же соединениях трехвалентной сурьмы (с. 425). Все они имеют структуру полимера. Например, установлено, что в водных нейтральных растворах Bi(III) находится в виде полимеров состава $[Bi_6O_6]^{6+}$ [3, т. 2, с. 364], или в гидратированной форме этот гексамер может быть представлен как $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$. По-видимому, ближе к истине вторая формула, поскольку трудно предполагать полную депротонизацию координированных висмутом молекул H_2O и гидроксильных групп. Состав полимеров, существующих в щелочных растворах, предложено изображать как $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$. Очевидно, новые исследования уточнят картину. Интересно, например, выяснить, зависит ли состав

гидроксоолигомеров от концентрации Bi(III) так, как это показано для V(V) (с. 131), а также можно ли квалифицировать оксо- и гидроксополимеры Bi(III) как изополисоединения, аналогичные таковым у Mo(VI), W(VI) (с. 180—184). Для нас сейчас важно, однако, подчеркнуть, что только в случае Bi — тяжелого аналога элементов подгруппы As — можно говорить о химии катионов Bi^{3+} в водных растворах. Это важнейшее подтверждение основного характера соединений трехвалентного висмута.

Гидроокись Bi(III), в соответствии с только что сказанным, проявляет только основные свойства. Получим $Bi(OH)_3$, добавляя щелочь к подкисленному (чтобы устранить гидролиз и выпадение осадка основных солей) раствору нитрата или хлорида Bi(III):

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3.$$

Выпадает белый, типично «гидроокисный» студенистый осадок $Bi(OH)_3$. Разделим его на две части и к одной добавим избыток щелочи, к другой — избыток кислоты. Осадок растворяется только в кислоте:

$$Bi(OH)_3 + 3HNO_3 = Bi(NO_3)_{3,р\text{-}р} + 3H_2O.$$

Таким образом, гидроокись Bi(III) не проявляет амфотерных свойств: оксоанионы типа BiO_3^{3-} (висмутин-ионы) или $[Bi(OH)_4]^-$, $[Bi(OH)_6]^{3-}$ не образуются. Однако в реакции комплексообразования, в том числе с переходом в анионные комплексы типа $[BiCl_4]^-$, $[Bi(NO_3)_6]^{3-}$, висмут охотно вступает.

Не проявляет амфотерных свойств и *трехокись висмута* Bi_2O_3. Это вещество (желтого цвета) получают прокаливанием нитратов, окислением металлического Bi, а также термолизом различных органических соединений висмута(III): ацетатов, β-дикетонатов, комплексонатов.

Проблема получения Bi_2O_3 приобрела в последнее время особое звучание в связи с обнаружением свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) у сложных оксидных материалов, содержащих Bi(III). Например, свойствами ВТСП обладает керамика состава $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_x$ [7]. Тонкие и толстые пленки, а также компактные образцы сложных оксидов такого типа можно получать путем термолиза выделенных из раствора полиядерных комплексных соединений, в которых полидентатные лиганды статистически связывают атомы различных элементов-металлов. Для той же цели используется газофазный термолиз летучих соединений различных элементов-металлов. Удобнее всего для этой цели МОС и летучие хелатные комплексы (слабое межмолекулярное взаимодействие). Для висмута успешно используются при газофазном термолизе с целью получить сложные оксидные пленки трифенилвисмут $BiPh_3$ (это «настоящее» МОС со связью Bi—C), а также карбоксилаты (например, ацетаты и пивалаты, оказавшиеся летучими при нагревании уже до 200 °C) и β-дикетонаты Bi(III). Нагревание паров таких соединений до ~300 °C вызывает их превращение в Bi_2O_3. Интересно, что аналогичные соединения Sb(III) сублимируются при более низкой температуре, но и термолиз соединений сурьмы с превращением в Sb_2O_3 (в присутствии O_2) наступает при более низкой температуре (на 50—100 °C), чем у таких же соединений Bi(III).

Исследования Bi-содержащей керамики со свойствами ВТСП, проводимые сейчас в различных лабораториях мира, показали, что такая

керамика относится к классу сложных окислов, а не висмутитов, т. е. и в таких материалах Bi(III) амфотерности не проявляет.

Пятивалентный висмут

Bi(V) — неустойчивое валентное состояние, поэтому для получения пятивалентного висмута используются методы стабилизации высших валентных состояний (с. 537). Это прежде всего синтез соединений, где Bi(V) контактировал бы с наиболее электроотрицательными элементами — фтором и кислородом, — которые, к тому же образуют с катионами металлов наиболее прочную (из возможных) кристаллическую структуру. Большое значение имеет также выбор окислителя и среды (она должна быть щелочной), если окисление проводят в растворах.

Обычно для получения Bi(V) используют сплавление Bi_2O_3 в смеси с KOH на воздухе, а также действие молекулярного Cl_2 на суспензию $Bi(OH)_3$ в щелочной среде:

$$Bi_2O_3 + 2Cl_2 + 4KOH = \underset{\text{висмутовый ангидрид}}{Bi_2O_5} + 4KCl + 2H_2O.$$

Часто в качестве окислителя используют перекись натрия, персульфат натрия, перманганат натрия. Например, висмутаты натрия получают по реакции

$$Bi_2O_3 + 3Na_2O_2 = \underset{\text{висмутат натрия}}{2NaBiO_4} + 1/2O_2.$$

Висмутаты щелочных металлов — $KBiO_3$, Na_3BiO_4 и другие — при внесении в H_2O придают ей красное окрашивание: вероятно, образуется очень неустойчивая висмутовая кислота $HBiO_3$ или H_3BiO_4, которая тут же распадается, особенно быстро при нагревании, выделяя красно-бурый осадок Bi_2O_5. Хотя висмутаты ЩЭ и висмутовый ангидрид иногда используют в практике неорганического синтеза как сильные окислители, достоверных данных о структуре этих соединений нет — трудно получить достаточно чистые препараты, пригодные для структурного анализа; обычно образцы Bi_2O_5 загрязнены щелочью или содержат H_2O [2, т. 2, с. 677].

Кислородные соединения Bi(V) термически неустойчивы, нагревание до 100 °C приводит к отщеплению кислорода:

$$Bi_2O_5 \xrightarrow{t,°C} Bi_2O_3 + O_2.$$

Сильные окислительные свойства Bi(V) можно проиллюстрировать реакцией окисления Mn(II) до Mn(VII) висмутатом калия:

$$4MnSO_4 + 10KBiO_3 + 14H_2SO_4 = 4KMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 14H_2O.$$

Из *галогенидов* Bi(V) известны только фториды. *Пентафторид* BiF_5 хорошо изучен, его структура состоит из октаэдров $[BiF_6]$, соединенных вершинами. Известны также анионные формы комплексных фторидов Bi(V), например $M^I[BiF_6]$. Пентафторид висмута проявляет свойства сильного фторирующего агента, поскольку при нагревании он может генерировать атомарный фтор: $BiF_5 \xrightarrow{t,°C} BiF_3 + 2F^0$.

Сульфиды висмута

Висмут так же, как его более легкие аналоги по подгруппе, весьма склонен образовывать связь с серой, это доказывает и сульфидная форма его нахождения в природе (см. табл. I.13.1). Наиболее характерен для висмута трисульфид Bi_2S_3. Он окрашен в черный цвет (в отличие от желтых As_2S_3 и As_2S_5 и оранжевых Sb_2S_3 и Sb_2S_5). Углубление окраски сульфидов в ряду As—Sb—Bi — не исключение. Аналогичное изменение окраски мы наблюдали у дисульфидов в ряду Zn—Cd—Hg (с. 338) и Ge—Sn—Pb (с. 381). Несомненно, что это следствие усиления взаимных поляризационных эффектов сульфидной серы и атома постпереходного элемента, образующего сульфид.

Bi_2S_3, в отличие от As_2S_3 и Sb_2S_3, не растворяется в растворах сульфидов ЩЭ и аммония. Таким образом, Bi(III) не амфотерен не только в своих кислородных, но и в серосодержащих соединениях. Сульфид Bi_2S_5 получить не удается, так как Bi(V) окисляет сульфидную серу.

Гидрид висмута BiH_3 (висмутин) чрезвычайно неустойчив. Его получают обычно лишь в следовых количествах и идентифицируют по слабому налету металлического Bi, получившегося при разложении предполагаемого висмутина. Поэтому его строение и свойства изучить не удалось.

Неустойчивость BiH_3 не является неожиданностью. Такой прогноз следует, например, из характера изменения величин энергии связи Э—H в ряду N—P—As—Sb:

Гидрид, $ЭH_3$	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Энергия связи, ккал/моль	93	77	65	59

Одновалентный висмут может быть получен по реакции

$$2Bi + BiCl_3 \rightarrow \underset{\text{черное вещество}}{3BiCl}\ .$$

Исследования показали, что это вещество представляет собой слоистый кластерный полимер состава $Bi_{24}Cl_{28}$. Таким образом, BiCl — это не «настоящий» хлорид одновалентного катиона Bi^+, который мог бы рассматриваться, как аналог NaCl. Это кластер со связями Bi—Bi. Вместе с тем следует отметить, что для более легких, чем Bi, аналогов в подгруппе As такое соединение не было получено. С этой точки зрения синтез BiCl подтверждает тенденцию увеличения стабильности низковалентных состояний в подгруппах постпереходных элементов по мере роста заряда ядра и размера атома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. 1.
2. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М., 1987. Т. 1—3.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. I—III.
4. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
5. Полторак О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. М., 1984.
6. Трофимов С. И., Писаревский А. П.///Координационная химия. 1991. Т. 17, № 7. С. 909; № 10. С. 1349.
7. Groen W. A., Steens R., Zandbergen H. W. et al.//Journal of the Less-Common Metals. 1989. Vol. 155. P. 133—139.

Глава I.14

ОБЗОР ХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ-МЕТАЛЛОВ

1. МЕТАЛЛЫ И НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕВОЛЮЦИЯ

Из 92 элементов периодической системы (от водорода до урана) к металлам относят 67. Остальные — неметаллы или элементы с промежуточными свойствами (германий, мышьяк и др.). Таким образом, элементов-металлов подавляющее большинство.

Как простые вещества (собственно металлы), так и сложные металлсодержащие вещества играют важнейшую роль в органической и минеральной «жизни» Земли. Достаточно вспомнить, что атомы (ионы) элементов-металлов являются составной частью соединений, определяющих обмен веществ в организме человека, животных, растений. С развитием производства металлов связано возникновение цивилизации («бронзовый» век, «железный» век).

Бронзовый век начался 6 тыс. лет тому назад, и его протяженность во времени составляет 3 тыс. лет. Бронзовый век характерен тем, что оружие, домашняя утварь, предметы искусства изготовлялись из металла, главным образом из бронзы. «Выбор» бронзы определялся условиями выплавления этого сплава из руды: так как сплавы на основе меди и олова, как правило, низкоплавки, они могут быть получены прокаливанием соответствующих руд с углем при температуре горения дерева. Если в кострах древних людей случайно среди камней попадались минералы меди, олова, цинка и др., под действием раскаленного угля происходило восстановление руды до металла. При этом образовывалась быстро застывающая металлическая капля. Разогретый металл легко ковался, из него можно было приготовить изделия различной формы и назначения.

Летопись гласит, что воины легендарной Трои были вооружены бронзовым оружием и только их предводитель Агамемнон имел булатный (т. е. стальной) меч. Появление булатного оружия было предвозвестником железного века. Начавшись 3 тыс. лет тому назад, железный век, для которого характерны изготовление и применение изделий из железа, продолжается, по существу, и в наши дни; железо и его сплавы являются фундаментом тяжелой промышленности.

Начавшаяся примерно 100 лет тому назад научно-техническая революция (НТР), затронувшая и промышленность, и социальную сферу, также тесно связана с производством металла. Прежде всего она определялась появлением новых металлических материалов, содержащих редкие металлы (вольфрам, молибден, титан и др.). Создание на их основе коррозионностойких, сверхтвердых, тугоплавких сплавов резко расширило возможности машиностроения. Приведем несколько примеров из истории техники того времени.

На заре НТР американский инженер Тейлор предложил использовать для изготовления резцов токарных станков новую марку стали — в ее состав входил молибден. Резцы из этой стали могли снимать стружку с обрабатываемой детали на такой высокой скорости, что раскалялись от трения докрасна. Однако сталь при этом не теряла твердости и режущей способности. Это была первая из так называемых самозакаливающихся быстрорежущих сталей. Использование таких сталей резко повысило производительность труда в металлообрабатывающей промышленности, удешевило изделия.

В то время, в конце XIX в., США испытывали большие трудности

с ремонтом рельсов, было принято решение об организации новой мастерской по их ремонту. Но вскоре это решение было отменено, рельсы стали изготовлять из молибденсодержащих сталей, их износоустойчивость резко возросла, имеющиеся мастерские стали вполне справляться с ремонтом рельсов.

И в других областях науки и техники применение сплавов редких металлов сделало реальным то, что еще незадолго до этого казалось фантастикой. Один из самых ярких примеров — использование вольфрамовых нитей в лампочках накаливания. Изготовлявшиеся до того времени графитовые нити накаливания быстро перегорали. Только применение редкого элемента — вольфрама — сделало электрические лампочки (Лодыгин, Столетов, Эдисон) самым обычным и необходимым предметом в быту и в технике.

Развитие техники в век НТР идет как бы по цепной реакции: быстро развивающиеся области науки и промышленности взаимно обогащают друг друга, еще невозможное вчера становится явью сегодня. Это относится и к космической технике, и к ядерной индустрии, к радиоэлектронике и многим другим областям науки и техники. Но в основе прогресса все же лежат химия и металлургия (тоже одна из областей химии), расширяющие наши возможности благодаря использованию редких элементов, особенно редких металлов и их сложных соединений.

2. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Элементы-металлы входят в состав всех групп периодической системы, кроме нулевой. Химические и физические свойства простых веществ, образованных элементами-металлами, — собственно металлов — имеют ряд особенностей. Металлический блеск, высокая тепло- и электропроводность определяются особенностями электронной структуры атомов металлов. Интересно, что электропроводность различных металлов сильно различается. Это можно легко показать, включив в электрическую цепь с гальванометром поочередно медную, железную и, например, нихромовую проволоку (сплав никеля и хрома). Проволока из меди обладает столь высокой электропроводностью, что гальванометр «зашкаливает». Включение в тех же условиях в цепь проволоки из железа дает лишь слабое отклонение стрелки гальванометра. В случае нихромовой проволоки отклонение стрелки гальванометра незаметно — так велико электрическое сопротивление сплава «нихром» (на этом основано его использование в электронагревательных приборах).

Электропроводность металлов, так же как их блеск, теплопроводность, объясняется присутствием в них «блуждающих» электронов. Если к металлу приложить напряжение, электроны начинают направленно двигаться — возникает электрический ток. С наличием «свободных» электронов связан и «металлический» блеск металлов — происходит рассеяние света электронами. Ковкость металлов также сопряжена с наличием свободных электронов, играющих роль своеобразной «смазки» — слои металла при ковке как бы скользят по отношению друг к другу.

Все перечисленные свойства, а также склонность элементов-металлов в сложных соединениях проявлять катионную функцию определяются малым числом электронов на наружных оболочках изолированных атомов. Так как мало заполненные электронные оболочки неустойчивы, атомы элементов-металлов, образуя соединения, стремятся

либо делокализовать свои валентные электроны (металлическое состояние), либо передают их на орбитали более электроотрицательных элементов, переходя при этом в катионное состояние.

Нельзя не отметить, однако, относительность признаков, используемых при определении принадлежности элемента к металлам или неметаллам. Так, металлическим блеском обладают, как известно, некоторые неметаллы (йод, графит, монокристаллический кремний и др.). Графит электропроводен. В ряде случаев элементы-металлы в своих сложных соединениях выполняют катионную функцию (например, ионы H^+, NH_4^+, O_2^+ и др.), а элементы-неметаллы — анионную функцию (например, MoO_4^{2-}, многочисленные ацидокомплексы типа $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ и т. д.).

Основной составляющей химической связи в металлах является так называемая металлическая связь [1, 2]. Простейшая теория металлической связи предусматривает существование в металле обобществленных электронов — «электронного газа», цементирующего положительно заряженные плотноупакованные ионы. Теория «электронного газа» хорошо объясняла такие особенности металлов, как электропроводность (феномен перемещения электронов под действием разности потенциалов), «металлический» блеск, ковкость, пластичность. Однако эта теория не могла быть использована для количественного описания теплоемкости металлов. Предположение о «свободных» электронах, обладающих теплоемкостью и находящихся в некотором усредненном состоянии, приводило к резкому завышению расчетной теплоемкости над экспериментально определенной величиной.

Решение задачи было достигнуто в 1926 г., когда Ферми и Дирак предложили зонную теорию (см., например, [1]). Согласно этой теории, в соответствии с принципом Паули весь «электронный газ» не может быть на одинаково низком энергетическом уровне. Образуются зоны с несколько различающимися энергетическими состояниями электронов. Удельная теплоемкость электронов равна нулю, и только 2 электрона на самом верхнем уровне вносят в нее вклад. Поэтому теплоемкость металла определяется в основном тепловыми колебаниями атомов, а не свободными электронами.

Согласно зонной теории в случае металлов из-за малого количества электронов на наружных орбиталях зона проводимости и валентная зона накладываются. Поскольку атомные орбитали (или зоны) не полностью заполнены электронами, они легко разрушаются: для возбуждения электронов с переходом их в зону проводимости не нужны сколько-нибудь значительные энергетические затраты. Напротив, в случае полупроводников, и особенно изоляторов, АО и МО почти заполнены электронами или даже полностью завершены. Это делает такие орбитали очень прочными. Отрыв электронов с перемещением их в зону проводимости требует в таких случаях (это, как правило, соединения элементов-неметаллов) существенной затраты энергии — велика «запрещенная зона».

Запрещенная зона у изолятора-алмаза >5 эВ, у полупроводников >1 эВ, у металлов — десятые и даже сотые доли эВ.

Своеобразие химической связи в простых веществах-металлах, таким образом, состоит в отсутствии ковалентной составляющей, которая является главной компонентой связи в неметаллических простых веществах. С этой точки зрения кристаллическое строение металлов легче объяснить, если учитывать главным образом ионное взаимодействие положительно заряженных ионов, т. е. атомов, потерявших свои валентные электроны (они перешли в зону проводимости).

Действительно, кристаллическая структура металлов весьма сходна со структурой ионных соединений, построенных по принципу плотной упаковки, например анионов в анионной подрешетке. Как это характерно для ионных соединений (с ненаправленной и ненасыщаемой связью), координационное число атомов металла во всех наиболее часто встречающихся структурных типах является высокой величиной. Так, для гранецентрированной кубической плотнейшей упаковки характерно КЧ металла, равное 12. Это структура «типа меди»: в ней кристаллизуются γ-Fe, β-Co, Ni, Cu, Rh, Ag, Pd, Ir, Pt, Au, Al, Pb, Th.

В гексагональной плотнейшей упаковке (структура «типа магния») кристаллизуются α-Ti, Mg, β-Sr, большинство РЗЭ и др. КЧ атомов металла здесь также равно 12. Объемноцентрированная кубическая упаковка характерна для структуры «типа α-Fe». Здесь КЧ атомов металла равно 14 (или 8). Структуру такого типа имеют Li, Na, K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W и др.

Высокая механическая и термическая прочность кристаллической структуры большинства металлов связана как раз с высоким КЧ атомов металла в их кристаллах. Хотя сами по себе связи не очень прочны, их очень много. Энтальпия атомизации, характеризующая прочность связи металл—металл, максимальна для переходных металлов. Они имеют частично заполненные *d*- и *f*-орбитали, способные участвовать в образовании донорно-акцепторных и π-дативных связей. Так, максимальная энергия атомизации характерна для металлов ряда Nb—Ru, Hf—Ir. У вольфрама эта величина достигает 837 кДж/моль. Поскольку в структурах типа меди и магния (кубическая и гексагональная плотная упаковка) каждый атом окружен двенадцатью другими атомами, а вклад каждого атома в данную связь равен 1/2, можно принять, что каждый атом образует 6 химических связей. При объемноцентрированной кубической плотной упаковке этих связей 7. Если в случае вольфрама КЧ=12, то, следовательно, на каждую связь приходится энергия 139 кДж/моль. Это примерно половина от энергии связи углерод—углерод в алмазе. Однако в алмазе на каждый атом углерода приходится только две такие величины, а на каждый атом вольфрама — шесть.

Большое влияние на физические и химические свойства металлов оказывают размеры их атомов. Атомы с малым радиусом, как правило, образуют очень прочную кристаллическую структуру (радиус металлического атома железа, например, только 1,25 Å), что приближает его к неметаллам и приводит к образованию структуры, напоминающей атомную. Напротив, металлы, образованные «большими» атомами, чаще всего химически и термически более активны. Примером могут служить цезий (2,74 Å), барий (2,25 Å) и лантан (1,88 Å), имеющие максимальные размеры «металлического» радиуса и относящиеся к числу самых активных.

Особенностью химии металлов является образование интерметаллических соединений при взаимодействии различных металлов друг с другом. Стехиометрия интерметаллидов [2] $LaNi_5$, Cu_5Sn, NiAl, $Cu_{31}Sn_8$ и т. д. не соответствует обычным валентным соотношениям. Это можно объяснить [2] наличием в интерметаллидах связей металл—металл. Об этом свидетельствуют типичные для металлов «металлические» свойства интерметаллидов. Таким образом, можно предполагать, что не все валентные электроны «истрачены» на образование гетероатомной связи, сохраняется и гомоатомная металлическая связь.

Состав интерметаллидов подчиняется правилу Юма—Розери, имеющему приближенный характер; для данной структуры отношение об-

щего числа валентных электронов к числу атомов большей частью постоянно: 21 : 14; 21 : 13; 21 : 12. Например, в интерметаллиде CuZn 3 валентных электрона приходится на 2 атома, т. е. соотношение Юма—Розери равно 3/2 (или 21/14), в интерметаллиде Cu_3Al 6 валентных электронов обслуживают 4 атома (соотношение 6/4=3/2), в интерметаллиде Cu_5Zn_8 это соотношение равно 21/13 и т. д.

Образование интерметаллических соединений отражается на диаграммах плавкости металлов. Коротко диаграммы состояния металлов рассмотрены в [1] и других известных пособиях.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Металлы и сплавы на их основе классифицируют по физическим и химическим свойствам. Анализируя свойства металлов, образованных элементами той или иной группы периодической системы, нетрудно отнести их к легким (например, литий всплывает даже в легкой фракции бензина, его плотность 0,53 г/см^3) или тяжелым [1] (например, у осмия плотность 22,61 г/см^3), легкоплавким (Hg имеет т. пл. —38,86 °С) или тугоплавким (W имеет т. пл. 3420 °С), мягким и твердым, пластичным и хрупким, имеющим высокую электропроводность или плохо проводящим ток и т. д.

По химическим признакам, в частности по величинам электродных потенциалов, среди металлов выделяют активные (ЩМ, ЩЗМ, РЗМ) и инертные, или «благородные» (ПМ, титан и др.). Важной является классификация по способу получения: металлы бывают самородными или входят в состав руд, где они находятся в окисленном состоянии. Восстановление из руд ведут металлотермическим способом, используя активные металлы (натрий, кальций, магний и др.), углерод, водород, приемы порошковой металлургии, электролиз растворов или расплавов и т. д.

Элементы-металлы можно классифицировать также по их распространенности — на рассеянные и имеющие собственные минералы и месторождения. Широко принятым является также подразделение металлов на черные и цветные. Выделяют, кроме того, и редкие металлы.

В настоящей главе мы остановились только на специфике собственно металлического состояния. Особенности гетероатомных соединений элементов-металлов, в которых величины электроотрицательности разнородных атомов существенно различаются, освещены в предыдущих главах первого раздела настоящего учебника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Полторак О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. М., 1984.
3. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., 1969.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М., 1979.
5. Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Металлохимия. М., 1968.

[1] Тяжелыми принято называть металлы с удельной массой >8 г/см^3.

Раздел II

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава II.1

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ. МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ

Получение неорганических соединений высокой чистоты — одна из важнейших задач современной препаративной неорганической химии, технологии и материаловедения [1, 2]. Соединения (простые и сложные) сверхвысокой чистоты необходимы для ядерной техники, производства полупроводниковых материалов, решения задач микроэлектроники, физики сверхпроводников, волоконной оптики и др.

Неорганические соединения в сверхчистом состоянии часто обладают свойствами, принципиально отличными от свойств этих же соединений обычной степени чистоты. Общеизвестен пример металлических хрома и титана, которые в обычном состоянии тверды и хрупки, а в сверхчистом состоянии эластичны и мягки.

Вместе с тем синтез неорганических соединений не только в лабораторных и промышленных, но и в природных условиях сопровождается загрязнением индивидуальных соединений примесями, существенно изменяющими их свойства и затрудняющими оценку свойств и использование индивидуальных соединений высокой чистоты.

Действительно, природные простые и сложные вещества, как правило, представляют собой смеси. Даже простые вещества, такие, как самородное золото, платина, алмаз, сера и др., содержат значительные количества тех или иных примесей. Например, самородная сера загрязнена селеном, мышьяком, железом, углеродом. Драгоценные и полудрагоценные камни на основе кварца, корунда, берилла также содержат различные микропримеси, определяющие некоторые их свойства, в частности окраску этих веществ (например, рубин — это корунд с примесью хрома). Следовательно, при изучении неорганической химии должно быть уделено большое внимание проблемам глубокой очистки соединений.

Особо чистые вещества можно рассматривать как предельно разбавленные растворы примесей. Примесных атомов, ионов или молекул в таких веществах так мало, что они практически не взаимодействуют друг с другом, а образуют химическую связь той или иной природы только с частицами окружающего их вещества — основы. Естественно, что дальнейшее уменьшение доли микропримеси не может изменить энергии взаимодействия примесного вещества с основным компонентом системы [1].

Спецификой сверхчистого состояния вещества является именно предельное разведение системы по содержанию микропримеси. В газообразных растворах микропримеси могут находиться в виде аэрозолей, в жидких растворах — в виде коллоидных частиц. В кристал-

лах микропримеси присутствуют как включения маточного раствора. Кроме того, они адсорбируются на поверхности кристаллов и блоков внутри кристалла, размещаются в узлах и междоузлиях структуры [1].

Поведение микропримесей, физическое и химическое, вследствие крайне малого их содержания в макрокомпоненте может существенно отличаться от поведения макроколичеств тех же веществ в сходных условиях. Например, процессы полимеризации примесных ионов, подвергшихся гидролизу, могут быть подавлены из-за сильного разведения, хотя сам по себе гидролиз будет протекать в большей степени, чем для аналогичной системы с достаточно высоким содержанием примеси.

С точки зрения *термодинамики* химически чистыми веществами следует считать соединения, коэффициент активности которых близок к единице и свойства которых *не изменяются при дальнейшем уменьшении содержания примесей.* Вода, например, может считаться химически чистой при $[NH_4NO_3]<10^{-2}$ моль/л или $[NaCl]<10^{-4}$ моль/л [1].

Представления о том, какие объекты можно называть веществом высокой чистоты, за последние десятилетия существенно изменились [2]. В 40-х годах к числу наиболее чистых веществ относили препараты, содержавшие отдельные примеси в количестве 10^{-2}%, при сумме различных примесей в этих веществах до единиц процентов. В наши дни суммарное содержание примесей в наиболее чистых из полученных образцов не превышает 10^{-3}—10^{-8}%, а отдельные «лимитирующие» примеси, определяющие применимость вещества в данной области техники, часто меньше, чем 10^{-6}—10^{-8}% [2]. Например, в образцах кремния и германия «полупроводниковой» чистоты содержание лимитирующих, т. е. влияющих на их полупроводниковые свойства, примесей не должно превышать 10^{-7}—10^{-9}%. В то же время примесь «нелимитирующих» кислорода, углерода и некоторых других элементов может быть 10^{-5}—10^{-6}%.

В нашей стране химические вещества (реактивы) по их чистоте принято делить на четыре категории: чистые (Ч), чистые для анализа (ЧДА), химически чистые (ХЧ) и особо чистые (ОСЧ). Эта классификация условна, так как количество примесей в различных веществах одной и той же категории чистоты может сильно различаться и зависеть от природы основы и примесей, трудности очистки, целевого назначения продукта и т. д.

Особо чистые вещества в свою очередь по чистоте делятся на три класса — А, В, С. Класс А содержит 10^{-1}—10^{-2}% суммы примесей и обозначается А1—А2. Соответственно класс В содержит 10^{-3}—10^{-6}% суммы примесей (В3—В6) и класс С — 10^{-7}—10^{-10}% суммы примесей (С7—С10). Если в веществе контролируются не все примеси, а только те, которые лимитируют определенные (например, полупроводниковые) свойства, этому веществу присваивается особая марка. Например, «ОСЧ — 10—6» означает [2], что в данном особо чистом веществе определено 10 лимитирующих примесей, и их суммарное содержание составляет 10^{-6}% мас.

Суммарное содержание примесей 10^{-3}—10^{-4}% отвечает наличию 10^{-16}—10^{-17} посторонних атомов в 1 см^3 сверхчистого вещества. Очевидно, что присутствие такого количества примесей может существенно влиять на некоторые свойства веществ, прежде всего физические. Вместе с тем еще более понизить уровень примесей чрезвычайно трудно по многим причинам. Трудности связаны с отделением микропримесей со свойствами, близкими к свойствам макрокомпонента и взве-

шенных частиц субмикронного размера, а также с удалением загрязнений из реактивов, из материала аппаратуры синтеза и материала тары для хранения сверхчистого вещества. Например, установлено, что при очистке $GeCl_4$ методом ректификации происходит одновременное его загрязнение из-за растворения в нем SiO_2 из стенок аппаратуры.

Наконец, чрезвычайно сложным является анализ сверхчистых веществ на содержание микропримесей. Очень часто чистота материалов, производимых промышленностью, сильно завышается, например чистота выпускаемой продукции, оцененная как «12 девяток» (т. е. 99,999999999%), в действительности существенно более низкая [3]. Причина состоит в том, что анализ выпускаемой продукции проводится обычно не больше, чем на 15 примесей. Сейчас установлено, что этого мало. Анализ должен проводиться на 25—30 примесей. В большинстве сверхчистых препаратов были обнаружены «тривиальные» примеси (Ca, Fe, Na и др.) в количествах, превышающих сотые и даже десятые доли процента. Очень затрудняет определение малых примесей отсутствие достаточно чувствительных методов анализа. Долгое время примеси в глубоко очищенном веществе пытались определять по величине остаточного электросопротивления. Выяснилось, однако, что таким способом примеси-включения определить нельзя. Таким образом, вопрос о создании высокочувствительных методов анализа также стоит очень остро [3].

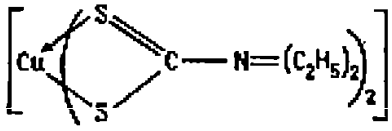
В настоящее время для глубокой очистки неорганических соединений используются разнообразные химические и физико-химические методы [2]. Все они основаны на различии в химических свойствах макрокомпонента и микропримеси. Методы, использующие различия только физических свойств основы и примеси, например разделение в центрифугах, электромагнитная сепарация, для получения веществ сверхвысокой чистоты не применяются [2] как недостаточно эффективные.

1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ [1, 2]

В основе химических (их иногда называют химико-физическими [1]) методов очистки лежат различия в термодинамических и кинетических характеристиках макрокомпонента и примеси. Для использования этих различий осуществляют химическую реакцию, в результате которой получаются соединения, захватывающие микропримеси и отделяемые затем от очищаемого макрокомпонента физическими методами (фильтрованием, дистилляцией и др.). Примером может служить обработка кремния, содержащего примеси металлов, минеральными кислотами (избирательное растворение). При этом образуются водорастворимые соли металлов, которые можно удалить промыванием водой на фильтре. В результате такой обработки чистота кремния, не реагирующего с используемыми минеральными кислотами, возрастает, а содержание примесей уменьшается до 10^{-3}—10^{-4}%.

Избирательное осаждение примесей в форме малорастворимых соединений с сохранением очищаемого макрокомпонента в растворе также принадлежит к числу широко используемых методов химической очистки. В частности, водные растворы сульфатов и хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов могут быть очищены от примесей солей тяжелых металлов (Cu, Fe, Co и др.) путем отделения

последних в форме малорастворимых хелатных соединений; например, примеси меди отделяются в форме диэтилдитиокарбамата:



Аналогичное плохо растворимое соединение дает и железо. В результате осаждения диэтилдитиокарбаматов содержание меди в исходном препарате щелочного или щелочноземельного металла понижается до 10^{-6}%, а железа — до 10^{-5}%.

Для глубокой химической очистки широко используются реакции **избирательного окисления или восстановления.**

Выполнено большое число исследований, посвященных очистке моносилана и галогенидов кремния путем избирательного восстановления микропримесей раствором металлического натрия в жидком аммиаке или губчатыми, с большой поверхностью, металлами (Al, Zn, Na, Ca), а также углем, алюмогидридом калия или натрия в среде тетрагидрофурана и т. д. Оказалось, однако, что многие реакции восстановления протекают не до конца, а восстановители сами становятся новым источником загрязнений. Поэтому чистота получаемого таким образом продукта не превышает 10^{-6}%.

При окислении кислородом лимитирующих примесей в свинце удается понизить их содержание до 10^{-4}—10^{-5}%. Иногда окислению кислородом подвергают макрокомпонент, а примеси остаются неокисленными, и вследствие этого их легко можно отделить. Примером использования реакции окисления для очистки может служить обработка сухим хлором химически инертного, технической степени чистоты бора, содержащего примеси реагирующих с Cl_2 (650—900 °C) щелочных, щелочноземельных металлов, а также Al, Ti. Галогениды микропримесей затем удаляют выщелачиванием водой. К сожалению, такого рода очистка позволяет удалить примеси только с поверхности частиц твердой фазы, поскольку последняя в данных условиях инертна к действию окислителя или восстановителя.

Примером глубокой очистки вещества окислением основы может быть сжигание в кислороде очищаемого селена (50—550 °C) до селенистого ангидрида SeO_2, который затем сублимируют при 320—350 °C, растворяют в воде и восстанавливают H_2SeO_3 до Se сернистым газом. Полученный Se подвергают вакуумной дистилляции при 300 °C.

Если чистота исходного Se составляла 97,3%, то очищенный указанным способом продукт содержит значительно меньшую сумму микропримесей: Cu, Mg, Al$<10^{-5}$ мас.%, а Te, S, As, Fe, Pb, Ni, Al, Si, Bi$<10^{-4}$ мас.%.

Когда «очищающим» окислителем является галоген, также можно окислить основу, а не примесь. В этом случае стремятся перевести основное вещество в форму летучего галогенида, а примеси остаются в нелетучем остатке. Летучий галогенид основы (бора, алюминия, галлия, олова, мышьяка, сурьмы, висмута и др.) для выделения исходного простого вещества затем подвергают терморазпаду или восстановлению, например, водородом.

Примером **очистки металлов путем их галоидирования** с последующим терморазпадом может служить метод йодидного рафинирования Ван Аркеля — Де Бура. Метод основан на избирательном йодировании таких металлов, как W, Th, Ti, Zr, Hf и др., с последующим

терморазпадом летучего йодида на раскаленной вольфрамовой нити. Нейодирующиеся или образующие летучие йодиды примеси не переносятся на раскаленную нить или остаются в нелетучем остатке.

Широко используется **гидридный метод очистки.** Как при окислении кислородом и галогенами, здесь возможны также два варианта: летучим является гидрид макрокомпонента, нелетучим (или менее летучим) — гидрид примеси, и другой вариант — нелетуч гидрид только макрокомпонента. Кроме того, могут различаться кинетические и термодинамические характеристики как процесса гидрирования основы и примеси, так и процесса их последующего термолиза, это тоже может использоваться для очистки макрокомпонента.

Наиболее эффективен метод гидрирования с последующим термолизом для очистки B, C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te. Их гидриды летучи, легко синтезируются и подвергаются терморазпаду при сравнительно низкой температуре. Большим достоинством гидридного метода очистки является его высокая селективность. К сожалению, большинство упомянутых летучих гидридов токсичны, и это сдерживает их практическое использование для рафинирования.

Летучие металлоорганические соединения (МОС) также пригодны для очистки неорганических соединений. Недостатком многих летучих МОС является сложность их синтеза [4]. Однако селективность метода высока, а терморазпад МОС протекает при более низкой температуре, чем термолиз летучих галогенидов. Это делает менее вероятным загрязнение очищаемого вещества примесями из аппаратуры, корродирующей в условиях термолиза. К сожалению, терморазпад МОС сопровождается загрязнением получаемых материалов углеродом, который можно удалить в процессе последующей обработки водородом, но лишь в том случае, если очищаемый таким образом металл не образует карбидов [2].

Другие летучие неорганические соединения, например *карбонилы металлов* [4], *хелаты* типа ацетилацетонатов металлов [5, 6], аналогичным путем могут быть использованы для глубокой очистки неорганических соединений. Карбонильный метод, в частности, применяют для получения чистых Fe, Co, Ni, Os, Mn, Re, Cr, Mo, W [2].

Очистка химических соединений с использованием летучих соединений может осуществляться в варианте *транспортных химических реакций.* Ранее уже упоминался метод *йодидного рафинирования*, при котором очищаемый металл в виде летучего йодида транспортируется к раскаленной нити, где и подвергается термолизу с высвобождением йода для переноса новых порций металла из более холодной части ампулы на горячую нить (например, $Zr_к + 2I_2 = ZrI_4$).

Для рафинирования методом транспортных реакций пригоден и карбонильный метод. Один из примеров: запаянную ампулу, содержащую окись углерода и металлический никель, загрязненный примесями, не образующими в условиях эксперимента летучих карбонилов, помещают в печь с градиентом температур. В более холодном конце ампулы (T_1=318—323 К) происходит синтез карбонила:

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4;$$

а в более горячем конце (T_2=453—473 К) — его терморазпад:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 4CO.$$

Высвобождающаяся при терморазпаде окись углерода используется для синтеза новых порций $Ni(CO)_4$ в холодном конце ампулы. Приме-

си, не образующие летучего карбонила, в горячий конец ампулы не переносятся.

К числу транспортных могут быть отнесены давно известные реакции:

$$Fe_2O_{3,к} + 6HCl_г \rightleftarrows 2FeCl_{3,г} + 3H_2O_г,$$

$$Si_к + SiCl_{4,г} \rightleftarrows 2SiCl_{2,г},$$

$$2Al_к + AlCl_{3,г} \rightleftarrows 3AlCl_г.$$

Во всех приведенных здесь примерах равновесие прямой экзотермической реакции смещено вправо при T_1 (относительно холодная зона ампулы), а при T_2 (горячая зона ампулы) равновесие смещено влево. Таким образом, в соответствии с принципом Ле Шателье вещество, очищаясь, переносится из зоны с T_1 в зону с T_2, не изменяя в конечном счете своего состава ($Fe_2O_{3,к}$; $Si_к$; $Al_к$ и т. д.).

Направление переноса вещества, однако, является противоположным (при $T_2 > T_1$ не из области с T_1 в область с T_2, а наоборот), если прямая реакция взаимодействия очищаемого вещества с транспортирующим реагентом сопровождается эндотермическим эффектом.

Транспорт двух веществ, составляющих смесь, под воздействием одного и того же транспортирующего агента может происходить в противоположных направлениях. Так, смесь металлического хрома и теллурида хрома, помещенная в среднюю часть запаянной ампулы, в атмосфере I_2 участвует в следующих реакциях:

$$Cr_к + I_{2,г} \rightleftarrows CrI_{2,г}, \quad (1)$$

$$CrTe_к + I_{2,г} \rightleftarrows CrI_{2,г} + 1/2Te_{2,г}. \quad (2)$$

Поскольку реакция (1) экзотермическая, то очищаемый хром переносится в горячий конец ампулы, а теллурид хрома — в холодную часть ампулы, так как реакция (2) эндотермическая.

Выше упоминались два процесса транспорта с использованием так называемых субгалогенидов — галогенидов элементов-металлов (AlX) или неметаллов (SiX_2) в низшей степени окисления. Субгалогенидный метод транспортной очистки считают перспективным для получения очень чистых B, Al, Ga, In (монофториды, хлориды, йодиды) и для Si, Ge, Ti, Pb (дигалогениды). Было показано, в частности, что очищенный субгалогенидным методом металлический алюминий на порядок более чист, чем очищенный электролитически. Очищенный таким способом кремний содержит меньше примесей, чем препараты, полученные йодидным рафинированием.

Очистка с помощью химических транспортных реакций может проводиться не только в статическом (запаянная ампула), но и в динамическом режиме (реакционная трубка с градиентом температур). Однако в этом случае резко повышаются требования к чистоте транспортирующего газообразного агента (CO, I_2 и др.), так как при динамическом режиме используются значительно бо́льшие его количества. При недостаточно высокой чистоте газообразного транспортирующего агента или инертного газа-носителя, его разбавляющего, эффективность очистки транспортируемого вещества может резко понизиться.

Все варианты метода химических транспортных реакций, так же как и другие методы однократной химической очистки (карбонильный, гидридный и др.), эффективны лишь в тех случаях, когда различия в свойствах очищаемого макрокомпонента и отделяемой микропримеси достаточно велики.

Эффективность химической очистки характеризуется обычно величиной коэффициента разделения α:

$$\alpha = \frac{x^*}{1-x^*} \Big/ \frac{x}{1-x},$$

где x^*, x — мольная доля примеси в продукте очистки и в отделяемой от продукта очистки равновесной фазе соответственно. При химических методах очистки величина α сильно отличается от единицы. В качестве примера [2] можно привести рассчитанные из термодинамических данных величины однократных коэффициентов разделения α для реакций очистки гидридным методом теллура от селена и олова от углерода:

Реакция	α		
	298 К	400 К	1000 К
$(Te, Se) + H_2 \rightleftarrows H_2(Se, Te)$	10^{11}	10^{9}	10^{3}
$(Sn, C) + 2H_2 \rightleftarrows (Sn, C)H_4$	10^{39}	10^{29}	10^{10}

Расчетные данные подтверждаются результатами эксперимента — гидридный метод, действительно, дает высокую степень очистки применительно к указанным системам.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В тех случаях, когда однократный коэффициент разделения при химических методах разделения близок к единице, необходимо использование таких физико-химических методов очистки, обязательной принадлежностью которых является многократное установление равновесия между фазами с последующим его смещением. При таком условии даже незначительные различия в термодинамических или кинетических характеристиках основы и примеси могут привести к глубокой очистке вещества. При этом, если коэффициент разделения примеси и основы для каждого элементарного акта разделения мало отличается от единицы, пользуются величиной коэффициента обогащения ε, который равен $\alpha - 1$.

а. Дистилляционные методы

Дистилляционные методы включают как простую перегонку, так и ректификацию. Эти методы основаны на использовании различной летучести компонентов жидкости сложного состава, подвергаемой дистилляционному разделению или очистке, а также на различной растворимости примеси в фазах пара и жидкости.

Примером простой перегонки может быть дистилляция воды для отделения от растворенных в ней нелетучих солей. В этом случае коэффициент обогащения очень велик. Расплавленные металлы, соли и др. очищают от примесей также методом простой перегонки, только когда коэффициент α имеет большую величину. Простую перегонку термически неустойчивых веществ или соединений, окисляющихся кислородом воздуха, проводят в вакууме.

Практически важным методом является перегонка с водяным паром: присутствие воды в фазе пара над перегоняемым термически не-

устойчивым веществом понижает температуру кипения перегоняемой жидкости, т. е. достигается тот же эффект, что и при вакуумной дистилляции. В принципе вместо воды для этой цели может быть использована любая другая жидкость, инертная по отношению к перегоняемому веществу.

Иногда простую перегонку ведут, периодически добавляя в перегонный куб дополнительные количества исходного вещества по мере его испарения. Примером может быть очистка соляной кислоты марки «ХЧ» простой перегонкой. Для этой цели использовали перегонный куб из фторопласта-4 емкостью 1 л, который работал со скоростью перегонки 165—200 мл/ч при периодическом введении в куб новых порций кислоты HCl, подлежащей очистке. Перегонка прекращалась после отбора 5 л дистиллята. Содержание примесей в дистилляте понижалось до 10^{-6}—10^{-8}%, т. е. на порядок по сравнению с исходным реактивом.

При использовании перегонки для глубокой очистки жидкостей или расплавов от истинно растворенных в них примесей необходимо учитывать возможность загрязнения перегоняемых жидкостей взвешенными коллоидными частицами, попадающими в них из атмосферы, пыли помещений, а также частиц, образующихся в результате диспергирования материала перегонной аппаратуры. В связи с этим для глубокой очистки неорганических соединений методами дистилляции чрезвычайно важен выбор материала для аппаратуры: не должно происходить взаимодействия материала колонны или насадки с очищаемой жидкостью и ее паром во избежание их загрязнения. Вместе с тем такое взаимодействие часто очень значительно.

Установлено, например, что содержание полиэтилена (из материала колонны) в виде коллоидных частиц размером $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ см в дистилляте может составить $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ г/л. При этом большое значение имеет скорость перегонки. На примере отделения перегонкой изопропилового спирта от введенных в него коллоидных частиц германия показано, что при уменьшении скорости перегонки происходит резкое увеличение эффективного коэффициента разделения.

Если разделению дистилляцией подвергают смеси с очень близкими свойствами, необходимо использование дефлегматоров, которые способствуют возвращению части более высококипящего компонента в перегонный куб и тем самым повышают эффективность очистки. Принцип дефлегмации в промышленных условиях реализуют в непрерывно действующих ректификационных колоннах, где разделение дистиллируемой смеси происходит на две фракции: более высоко- и более низкокипящую. В зависимости от природы разделяемой смеси итоговым продуктом может быть и та и другая фракция. Например, при получении особо чистого кислорода ректификации подвергают O_2, содержащий 99,5% основы, а отбирают как товарный продукт высококипящую фракцию, содержащую 99,999 об.% O_2.

Используемые в промышленности ректификационные колонны разнообразны по конструкции и могут работать в режиме, изменяющемся в широких пределах. Как правило, все непрерывно действующие ректификационные колонны питают разделяемой смесью, вводя ее в среднюю часть колонны. В верхней части колонны отбирают легкокипящие фракции, в нижней ее части — труднокипящие.

В зависимости от конструкции устройств, которые используются в целях дефлегмации, колонны разделяют на тарельчатые, насадочные, пленочные и роторные. Принцип их действия аналогичен — в процессе дефлегмации происходит в той или иной мере полное установление

равновесия, причем от полноты достижения равновесия между фазами жидкости и пара основы и примеси зависит эффективность работы колонны.

Помимо конструкционных особенностей, определяющих эффективность разделения и очистки на ректификационных колоннах (они влияют в основном на кинетические характеристики процесса), чистота получаемого продукта, как уже указывалось, сильно зависит от материала колонны. Было установлено, что при ректификационной очистке $GeCl_4$ от $AsCl_3$ в насадочной колонне из стекла «пирекс» эффективность разделения понижалась по мере уменьшения содержания $AsCl_3$ в очищаемой смеси. Специальными опытами было доказано, что при уменьшении содержания $AsCl_3$ в очищаемой смеси в нее переходит (по тому или иному механизму) мышьяк из стекла «пирекс». Замена насадки из «пирекса» на кварцевую устраняла этот аномальный эффект.

Оказалось, что причиной загрязнения было вымывание мышьяка из стекла «пирекс». Это приводило к тому, что на колонне с насадкой из «пирекса» не мог быть получен $GeCl_4$ с содержанием примесей меньше, чем 10^{-6} мол.%, независимо от размеров колонны и режима ее работы. Предполагается [2], что так же, как мышьяк, могут себя вести железо, кремний, магний, натрий, бор, кислород; содержащиеся в стекле. Именно загрязнение компонентами материала стеклянных колонн приводит к тому, что содержание кремния в ректифицируемой сере нельзя сделать меньшим, чем 10^{-7} мас.%. Если ректификацию серы проводить в колонне из алюминия, то загрязнение алюминием составляет 10^{-6} мас.%, а при работе в колоннах из нержавеющей стали содержание примеси Fe, Cr, Ni к сере имеет порядок 10^{-4} мас.%. Цинк может быть хорошо очищен от примеси свинца и кадмия ректификацией на колонне из графита, однако при этом он загрязняется медью, содержащейся в графите (наряду с кальцием и кремнием).

Установлено, что и кварц также не идеальный материал для изготовления ректификационных колонн и их насадки. Например, при очистке цинка ректификацией в кварцевой колонне происходило его загрязнение мышьяком, а при работе с кремнием высокой чистоты — фосфором.

Методом избирательного травления в обычных сортах кварца были найдены примеси Mg, Ca, Al, K (накапливаются вдоль дислокаций), что делает этот материал малопригодным для работы с соединениями высокой чистоты. По-видимому, наиболее «безопасен» для изготовления колонн и их деталей фторопласт различных марок (4; 3М; 4Д; 40). Но фторопласт термически мало устойчив, и, кроме того, его расширение при нагревании приводит к разгерметизации аппаратуры.

Таким образом, глубокая очистка неорганических соединений необходима не только для получения материалов, проявляющих полупроводниковые и другие важные физические свойства, но и для изготовления из них аппаратуры, применяемой при глубокой очистке веществ. Важнейшей задачей, в частности, является получение сверхчистых кварца, никеля, тантала, пригодных для изготовления химической аппаратуры, в том числе ректификационных колонн.

В целом метод глубокой очистки неорганических соединений ректификацией отличается от других методов очистки высокой производительностью, универсальностью, эффективностью и экономичностью. При использовании этого метода соблюдается «химическая стерильность», так как процесс проводится в герметичной аппаратуре, что ис-

ключает попадание в продукт очистки загрязнений из окружающей среды. Хотя строгая теория ректификации пока не создана [1, 2], все же имеется достаточно хорошо разработанный расчетный аппарат (в частности, теория эффективных тарелок), облегчающий оптимизацию процесса.

Созданы различные варианты метода ректификации, например «адсорбционная» ректификация, при которой для заполнения колонн вместо инертной (стеклянной или кварцевой) насадки используется активный сорбент, повышающий эффективность очистки. В частности, возрастает скорость установления равновесия жидкость—пар, характеризуемая высотой «эффективной теоретической тарелки» (в этом случае уменьшается высота слоя колонны, на которой достигается однократный коэффициент разделения). Такой эффект получен при очистке адсорбционной ректификацией $SiCl_4$, $GeCl_4$, $TiCl_4$ и др.

Среди различных видов перегонки или ректификации выделяют так называемую *молекулярную дистилляцию* [1, 2]. Процесс проводится в глубоком вакууме (10^{-3}—10^{-4} торр), который исключает возможность конденсации молекул примеси. Длина свободного пробега молекул примеси составляет в этих условиях несколько сантиметров. Давление насыщенного пара для примеси не достигается. Таким образом, поведение примеси определяется не температурой кипения примесной жидкости, а величиной ее молекулярной массы, вернее, разностью молекулярных масс основы и примеси. Считают, что эффективность метода молекулярной дистилляции можно повысить, если использовать комплексообразование для избирательного изменения молекулярной массы разделяемых компонентов, например одного из них (примеси). Метод не нашел пока широкого практического применения, по-видимому, из-за аппаратурных сложностей, связанных с необходимостью поддержания высокого вакуума. Однако метод очень интересен, поскольку в принципе позволяет разделить дистилляцией смеси веществ, близких по давлению насыщенного пара, но различающихся по молекулярной массе. В частности, этим методом могут быть разделены смеси соединений изотопов, а также азеотропные смеси.

Примерами ректификационной глубокой очистки неорганических соединений могут быть фракционная перегонка раствора $SbCl_3$ в соляной кислоте и ректификация жидкой треххлористой сурьмы; глубокая очистка воды ректификаций с добавкой в нее малых количеств комплексообразующих агентов для связывания примесей; глубокая очистка силикохлороформа $SiHCl_3$ его ректификацией для отделения главным образом фосфора в виде PCl_3 — примеси, наиболее «вредной» при получении кремния полупроводниковой чистоты (на колонне эффективностью 10—15 теоретических тарелок при этом содержание PCl_3 снижается с 10^{-3} до 10^{-8}—10^{-9} мас.% согласно данным радиометрического контроля по ^{32}P); $SiHCl_3$ хорошо отделяется также от примеси S_2Cl_2 — коэффициент разделения α равен 25; очистка от SCl_2 менее эффективна, величина α составляет только 3,24, но и эта величина достаточна для получения $SiHCl_3$ высокой чистоты; глубокая очистка HF методом ректификации на колоннах из фторопласта-4; глубокая очистка CCl_4 тоже в колоннах из фторопласта-1; глубокая очистка моногермана GeH_4 низкотемпературной ректификацией, а также глубокая очистка CH_3SiCl_3 от PCl_3; $AlCl_3$ от $FeCl_3$, $FeCl_2$ — под давлением N_2, равным 2,5 атм; очистка серы от селена; очистка BBr_3 от $SiBr_4$ и примесей соединений Ti, Al, Sb, Hg; получение фосфора вы-

сокой чистоты вакуумной перегонкой желтого фосфора с последующим превращением его в красный фосфор.

Приведенные данные показывают, что метод глубокой очистки ректификацией широко используется в неорганическом синтезе и технологии.

б. Кристаллизационные методы

Кристаллизационные методы принадлежат к числу наиболее «старых» методов разделения и очистки веществ, как неорганических, так и органических. Кристаллизация вещества из раствора или расплава может происходить в результате изменения температуры в системе (при температурном пересыщении). Причиной получения пересыщенного раствора с последующим выделением фазы кристаллов может быть также испарение части растворителя, введение в систему осадителя (например, иона Ba^{2+} в раствор какого-либо сульфата) или так называемое «высаливание» (например, добавление этанола в водный раствор NaCl).

При кристаллизации из раствора одновременно протекает несколько процессов. Установлено, что в насыщенных растворах (и переохлажденных расплавах) вследствие флуктуации концентраций образуются скопления частиц растворенного вещества. Эти ассоциаты называют «дозародышами». Они нестойки во времени и быстро распадаются. Стабильность и размеры дозародышевых скоплений растут по мере увеличения концентрации раствора. Достигнув некоторой критической величины, дозародыши становятся «зародышами» — центрами кристаллизации. Для образования центров кристаллизации необходимо то или иное пересыщение раствора.

От степени пересыщения раствора в большей мере зависит именно скорость образования зародышей, а не скорость роста кристаллов: чем сильнее пересыщен раствор, тем меньше размер кристаллов, но образуются они в большем количестве. Число возникающих зародышей тем меньше, чем выше температура. Поэтому при кристаллизации в условиях высоких температур кристаллы получаются более крупными: из-за сильного теплового движения частиц число дозародышей и центров кристаллизации мало. Нерастворимые примеси, присутствующие в растворе, ускоряют кристаллизацию, так как сорбируют на своей поверхности растворимое вещество и создают локальное повышение его концентрации — зародыш. На этом принципе основано действие «затравки» при кристаллизации.

Очистка веществ кристаллизацией (или перекристаллизацией, если этот процесс осуществляется неоднократно) основана на том, что малая примесь, присутствующая наряду с основным компонентом в растворе (или расплаве), не может построить «собственный» кристалл — выделиться в виде отдельной кристаллической фазы, которая была бы примесной к твердой фазе основы.

в. Кристаллизация из растворов

Кристаллизация из раствора имеет то важное преимущество перед кристаллизацией из расплава, что очистке этим способом могут быть подвергнуты термически неустойчивые (при т. пл.) соединения: перекристаллизация из растворов ведется при температуре ниже температуры кипения растворителя. Вместе с тем присутствие растворителя в системе осложняет процесс, так как при этом протекают про-

цессы сольватации и сольволиза, отсутствующие, если кристаллизация идет из расплава.

Как известно [1, 2], при очистке веществ перекристаллизацией из растворов растворимые примеси захватываются основой вследствие образования твердых растворов, а также в результате захвата маточного раствора кристаллами основы и сорбции примеси на поверхности кристаллов основы. Если примесь образует крайне малорастворимую форму в условиях кристаллизации основы или присутствует в виде коллоида, она также может оказаться включенной в кристаллы основы.

Методом кристаллизации чистое вещество может быть получено как в фазе раствора (примесь преимущественно сосредоточена в твердой фазе), так и в фазе кристалла (примесь остается в растворе). Обе эти разновидности метода кристаллизации совмещаются в способе разделения смесей макрокомпонентов, близких по свойствам, при дробной (фракционной) кристаллизации и дробном (фракционном) осаждении. В этом случае целевой компонент, как правило, содержится в обеих фазах: один компонент (или смесь компонентов) концентрируется в растворе, другой — в фазе кристаллов.

При глубокой очистке неорганических соединений от растворимых микропримесей методом кристаллизации чаще всего используется вариант, когда микропримесь остается в маточном растворе, а основной очищаемый компонент переходит в твердую кристаллическую фазу.

В равновесных условиях соотношение микро- и макрокомпонента между жидкой и твердой фазами определяется величиной коэффициента сокристаллизации D (или, что в данном случае одно и то же, коэффициента разделения, т. е. $D=\alpha$). Согласно закону В. Г. Хлопина,

$$D = \frac{x}{1-x} \Big/ \frac{y}{1-y},$$

где x и y — степень перехода в твердую фазу примеси (x) и основного вещества (y).

Закон Хлопина устанавливает линейную зависимость в распределении изоморфных и изодиморфных компонентов между твердой и жидкой фазами. Согласно этому закону, коэффициент сокристаллизации D сохраняет постоянное значение при любом разведении относительно распределяющегося микро- или ультрамикрокомпонента системы. Чтобы закон Хлопина выполнялся, концентрация примеси должна быть очень низкой (в этом случае отсутствует влияние примеси на растворимость макрокомпонента), а химическое состояние примеси в обеих фазах — одинаковым. Обязательное условие — установление в системе истинного термодинамического равновесия. Надо отметить, однако, что закон Хлопина достаточно хорошо выполняется и при не абсолютном соблюдении перечисленных условий, что позволяет применять этот важный закон при решении практических задач по очистке кристаллизацией «полуидеальных» систем [1]. При очистке кристаллизацией основного вещества от микропримеси величина D всегда меньше единицы, в противном случае примесь концентрируется в твердой фазе, а очистке подвергается раствор. Закон Хлопина выполняется, когда захват примеси макрокомпонентом определяется изоморфным включением примеси в кристаллическую структуру основного вещества. Однако встречаются системы, где преобладает влияние поверхностной сорбции примеси кристаллами основы. Иногда основной механизм загрязнения кристалла — это включение в него маточного раствора.

Как правило, малорастворимые кристаллические вещества значительно более эффективно очищаются методом кристаллизации, чем сильно растворимые. При растворимости основы 5—25% одна операция кристаллизации может дать 300-1000-кратную очистку; при растворимости 40—60% — 100-150-кратную очистку; очень хорошо растворимые (75—80%) вещества плохо очищаются кристаллизацией: одна операция дает только 5-10-кратный коэффициент обогащения [1]. В этом случае кристаллизация основного вещества происходит только после значительного концентрирования маточного раствора. Это значит, что и концентрация примесей в растворе становится относительно высокой, поэтому сокристаллизация, адсорбция и захват примесей очищаемыми кристаллами происходят в относительно высокой степени.

Степень очистки вещества методом перекристаллизации зависит от большого числа факторов: температурного режима кристаллизации, других параметров, определяющих скорость зародышеобразования, а также число и величину образующихся кристаллов. Влияют, кроме того, продолжительность (и полнота) установления равновесия между маточным раствором и кристаллами, скорость промывки и объем промывной жидкости, степень отделения кристаллов от промывной жидкости («отжатие» осадка на вакуум-фильтре или между листами фильтровальной бумаги). Наконец, большое влияние оказывает добавление в раствор очищаемого вещества тех или иных «высаливателей» — органических, смешивающихся с водой растворителей или неорганических соединений, содержащих одноименный ион с кристаллизуемой солью.

Для прогнозирования результатов очистки веществ кристаллизацией и оптимизации условий процесса важным является представление об изоморфизме сокристаллизующихся соединений. Истинно изоморфными называются вещества, имеющие одинаковые (по стехиометрии) состав и кристаллическую структуру. Изодиморфные вещества порознь кристаллизуются с образованием различных структур, но при совместном присутствии теряют свою индивидуальность и подчиняются законам построения кристаллической структуры одного из компонентов, чаще всего преобладающего в смеси. Интересны в этом отношении нитраты стронция и бария. При температуре выше 32 °С эти соли являются истинно изоморфными и замещают друг друга в кристаллической структуре безводных нитратов при любых соотношениях компонентов. При температуре ниже 32 °С нитраты стронция и бария изодиморфны. При раздельной кристаллизации нитрат бария кристаллизуется в виде безводной соли, а нитрат стронция — в виде тетрагидрата. Однако при кристаллизации из раствора смеси этих солей ионы стронция изоморфно входят в кристаллическую решетку безводного нитрата бария, т. е. нитрат стронция в этих условиях теряет свою индивидуальность.

Для обоснования (или выбора) условий очистки неорганических соединений методом кристаллизации практически важным является правило (принцип геохимических рядов Ферсмана), согласно которому истинный изоморфизм способны проявлять катионы или анионы одинакового заряда с радиусом, различающимся не более чем на 10—15% [1]. Важно помнить об изоморфизме одинаковых по стехиометрии соединений элементов-близнецов (РЗЭ, Mo—W, Zr—Hf, Nb—Ta), а также соединений, содержащих анионы PO_4^{3-} и AsO_4^{3-}.

Конечно, изоморфизм определяется не только сходством стехиометрии, размерами и зарядом ионов, но и зависит от поляризационных характеристик ионов и молекул, а также от температуры. При

температурах, близких к температуре плавления, возможности изоморфного замещения одних ионов другими по понятным причинам резко возрастают [4].

Поляризационные характеристики сильно влияют на сокристаллизацию солей. В частности, эти факторы определяют отсутствие изоморфизма солей Li^+ и Be^{2+} с аналогичными солями других одно- и двухзарядных катионов. Соли натрия изоморфны только с солями Ag^+ (и, возможно, Cu^+), неизоморфны с солями K^+—NH_4^+, которые в свою очередь неизоморфны с солями Rb^+—Cs^+. Маленький ион Ca^{2+} образует соли, плохо сокристаллизующиеся с солями Ba^{2+} и Ra^{2+}, и лишь ограниченно изоморфен с солями Sr^{2+}.

При глубокой очистке макрокомпонентов от микропримесей методом кристаллизации чрезвычайно важно учитывать возможность образования аномальных твердых растворов, в состав которых входят вещества (основа и микропримесь), различающиеся по стехиометрии и другим характеристикам (заряд и размер ионов, поляризационные свойства). Полагают, что при этом возникают не истинные твердые растворы, а смешанные кристаллы коллоидного типа [1]. Примером могут быть кристаллы, образованные галогенидами одно-, двух- и трехзарядных катионов, такие же смешанные сульфаты. Доказано, в частности, существование аномальных твердых растворов фторидов аммония и железа(III), твердых растворов на основе лимонной, винной и щавелевой кислот, включающих примеси Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}.

Одной из причин аномальной сокристаллизации может быть комплексообразование [1]. Доказательством справедливости такого предположения является тот факт, что твердые фазы нитратов и хлоратов проявляют лишь малую склонность к аномальному растворообразованию. Вероятной причиной является меньшая способность анионов нитратов и хлоратов к комплексообразованию с многозарядными катионами по сравнению с сульфатами и фторидами, которым, как указано выше, этот процесс свойствен.

Образованию аномальных твердых растворов способствует низкая растворимость микропримеси. Установлено, что гетеровалентное замещение (например, Ca^{2+} на ионы Y^{3+}) возможно не только при повышенной, но и при обычной температуре. При таком замещении возникают вакансии в твердой фазе с последующей их компенсацией внедрением катионов или анионов (часто посторонних) для сохранения электронейтральности кристалла.

Для устранения аномального захвата примесей всегда важно знать природу такого захвата. Иногда недостаточно хорошо изученные процессы относят к аномальному растворообразованию, например включение анионов PO_4^{3-} в кристаллический сульфат. В действительности в этом случае имеет место истинный изоморфизм, и двухзарядные анионы SO_4^{2-} замещаются на двухзарядные гидрофосфат-ионы HPO_4^{2-}, ошибочно принятые за трехзарядные PO_4^{3-}.

Имеются и другие сложности при установлении оптимального режима процессов глубокой очистки неорганических соединений методом кристаллизации. Так, на процесс сокристаллизации температура оказывает сложное влияние, если в системе имеет место изодиморфизм. Например, величина коэффициента сокристаллизации D для системы сульфат Zn(II) — сульфат Mn(II) равен 0,3 для 20 °С и 1,20 для 0 °С. Это связано с изменением гидратного состава и структуры при 8 °С (переход от $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ к $MnSO_4 \cdot 7H_2O$).

На очистку методом кристаллизации сильно влияют также гидролиз микропримесей и изменение его степени при недостаточно тща-

тельном контроле pH среды. Это влияние особенно велико, если разделению при очистке кристаллизацией подвергаются легко гидролизующиеся соли, образованные слабыми кислотами (например, карбонаты) и слабыми основаниями (соли Fe(III), Al(III) и т. д.).

Во многих случаях введение в систему комплексообразующего агента (лиганда или центрального иона, в зависимости от решаемой задачи) сильно повышает эффект очистки кристаллизацией. Можно избирательно связать в комплекс и примесь, и основной компонент. Высокая степень очистки достигается, например, при связывании в комплекс примеси Fe^{3+} малыми добавками сульфосалициловой кислоты в ходе очистки от железа(III) фторида аммония. Такой же эффект получен при добавлении малых количеств трилона Б в растворы сульфата и хлорида аммония в целях очистки от железа(III) и следов других тяжелых металлов.

Метод дробной (или фракционной) кристаллизации был впервые успешно применен Менделеевым для разделения смесей веществ, близких по свойствам, [7]. Менделеев использовал дробную кристаллизацию двойных нитратов РЗЭ и аммония, чтобы получить чистые образцы лантана, необходимые для определения теплоемкости La и уточнения его валентности. Позднее метод Менделеева был успешно применен Ауэром фон Вельсбах для разделения дидима и идентификации новых РЗЭ — неодима и празеодима. Мария Складовская-Кюри также применила метод дробной кристаллизации в системе $BaCl_2$—$RaCl_2$ для концентрирования хлорида радия из смеси солей, получающихся при переработке урановой смоляной руды. В наши дни метод дробной кристаллизации продолжает использоваться в неорганической технологии, например для разделения смеси Zr—Hf путем кристаллизации раствора смеси K_2ZrF_6 и K_2HfF_6.

При дробной кристаллизации исходный раствор подвергается первичной кристаллизации и таким образом разделяется на две части: маточный раствор и кристаллы (рис. II.1.1). Обе фракции имеют со-

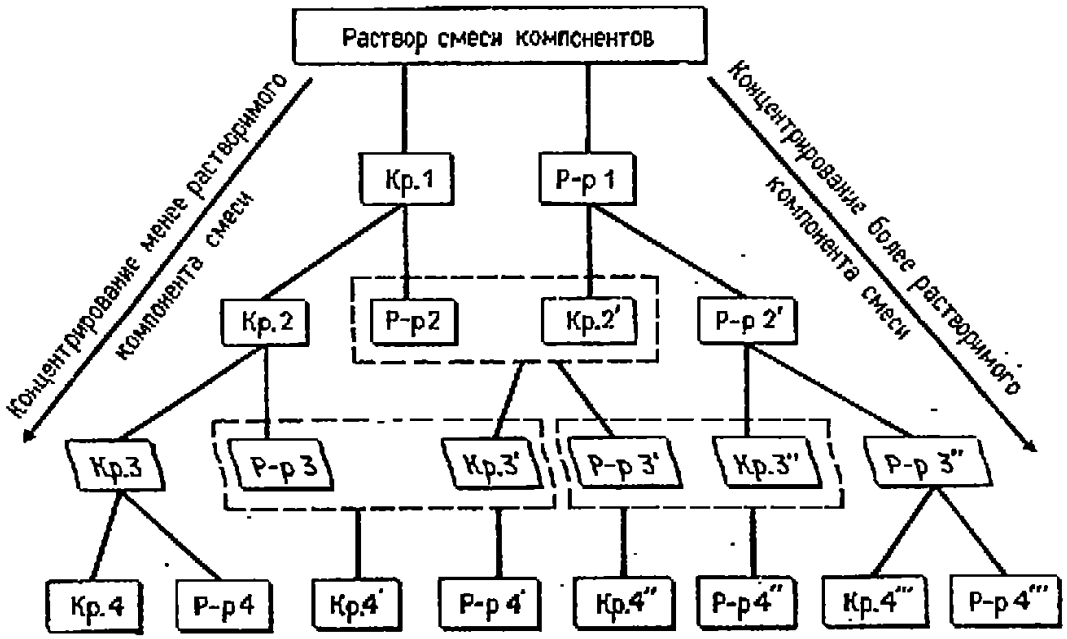


Рис. II.1.1. Схема разделения смеси компонентов дробной кристаллизацией

став, отличный от состава исходной разделяемой смеси (в соответствии с величиной коэффициента разделения). Каждая из двух полученных фракций также (после переведения кристаллов в раствор добавлением растворителя, обычно с одновременным нагреванием) подвергается кристаллизации (например, в результате охлаждения или удаления части растворителя упариванием). Из полученных при этом четырех фракций две объединяют: это раствор (Р—р 2), полученный из первой фракции кристаллов (Кр. 1) и обедненный компонентом I по сравнению с первой фракцией кристаллов, и порция кристаллов (Кр. 2), полученная из маточного раствора при первой кристаллизации (Р—р 1) и обедненная компонентом II по сравнению со вторым маточным раствором (Р—р 2′).

Таким образом, схема фракционной (дробной) кристаллизации представляет собой многоступенчатый каскад. Если растворимость разделяемых компонентов различается незначительно, требуются многие сотни, а иногда тысячи и даже сотни тысяч отдельных перекристаллизаций для получения индивидуального вещества. Примером может быть получение дробной кристаллизацией препаратов индивидуальных РЗЭ иттриевой подгруппы. Для выделения граммовых количеств препаратов наиболее редких из РЗЭ, таких, как тулий, гольмий, лютеций, потребовались многие годы каждодневной восьмичасовой работы по перекристаллизации их солей [8].

По современной оценке, метод дробной кристаллизации мало производителен. Он включает много операций и плохо поддается автоматизации: это растворение кристаллов, кристаллизация, отделение кристаллов от маточника, объединение промежуточных фракций кристаллов и растворов, добавление растворителя, упаривание маточных растворов, работа с десятками и сотнями фракций и многими сериями этих фракций, особенно многочисленными, когда разделяемая смесь более чем двухкомпонентная. Кроме того, метод дробной кристаллизации представляет интерес лишь для разделения компонентов, присутствующих в смеси в сопоставимых количествах, а для глубокой очистки веществ он не может использоваться — обилие операций приведет неизбежно к загрязнению основы и значительной потере вещества.

Кроме только что описанного метода дробной кристаллизации, который можно рассматривать как «ручной» вариант противоточной кристаллизации, существуют более технологичный метод последовательной перекристаллизации твердой фазы с возвратом в цикл маточных растворов и метод многократной кристаллизации маточного раствора с возвратом в цикл твердой фазы. Оба этих метода представляют собой варианты полупротивотока. Первый метод применяется для глубокой очистки вещества, если примесь концентрируется в маточном растворе, второй — при концентрировании примеси в кристаллах.

Преимущество этих методов перед дробной кристаллизацией заключается в возможности использования принципа противотока.

Известен и колоночный метод противоточной кристаллизации (см. ниже). На примере очистки перекристаллизацией нитратов Ba^{2+}, Pb^{2+}, сульфата Na^{+}, карбоната Na^{+}, нитрата K^{+} от примеси ионов Fe^{3+} было убедительно показано преимущество противоточных кристаллизационных методов для глубокой очистки (по сравнению с однократной или периодической многократной кристаллизацией).

Очистка неорганических соединений осаждением имеет много точек соприкосновения с методом кристаллизации; при добавлении в

раствор осадителя происходит образование соединения, увлекающего в кристаллическую фазу либо основной компонент, либо примесь. При этом в той или иной мере проявляются закономерности, характерные для процесса очистки кристаллизацией. Однако процесс осаждения, связанный с протеканием какой-либо химической реакции, более сложен, чем собственно процесс кристаллизации, при котором имеют место главным образом только физические явления. Осаждение, кроме того, сопровождается старением осадков, изменением их химического состава во времени — это менее равновесные системы, чем системы, подвергающиеся «просто» кристаллизации.

Так как в момент осаждения образующийся осадок плохо закристаллизован, он имеет большую поверхность, которая сорбирует значительное количество примесей. Это явление находит практическое применение при использовании так называемых «коллекторов». Например, растворы солей щелочных металлов очищают от примесей, вводя в эти растворы соли железа(III) или алюминия(III) с последующим осаждением гидроокисей (или, что то же, гидроксидов) Fe(III), Al(III), увлекающих в осадок адсорбированные примеси. Недостатком этого метода является сохранение в «очищенном» растворе части введенных в него ионов Fe^{3+}, Al^{3+}; возникает новая задача: удалить из очищенного вещества вновь введенные примеси. Иногда роль коллектора играет само очищаемое вещество. Например, примесь Zn(II) из раствора соли Ni(II) удаляют, осаждая часть Ni(II) в виде гидроокиси, которая увлекает в осадок ионы цинка(II). Так же очищают Co(II) от примеси Cu(II).

Чаще всего при очистке методом осаждения в осадок переводят примесь. Но в особенно трудных случаях осаждению подвергают макрокомпонент. Так проводят очистку солей Co(II) от примеси Ni(II) путем осаждения $Co(OH)_2$ большим избытком $NH_3 \cdot aq$. За одну операцию осаждения достигается 5-кратный эффект очистки с выходом Co(II) около 90%. Осаждением в кислой среде гидроокисей Sb(III) и Nb(V) достигается их очистка от примесей соединений Co, Ni, Mn и др.

Нужно отметить, что метод осаждения (как метод глубокой очистки) разрабатывается в основном для аналитических целей, а в технологии применяется пока мало [1].

г. Кристаллизация из расплава

Для глубокой очистки веществ кристаллизацией из расплава применяют метод так называемой нормальной направленной кристаллизации [2]. Этот метод состоит в медленном введении сосуда с очищаемым веществом в криостат. По мере продвижения сосуда с расплавом в холодную зону фронт кристаллизации перемещается в направлении от холодного конца сосуда к горячему. При этом жидкая фаза расплава остается совершенно однородной в результате ее интенсивного перемешивания. В то же время диффузия частиц в твердой фазе протекает медленно (по сравнению с диффузией в жидкой фазе). Поэтому при $D=\alpha>1$ примесь обогащает твердую фазу, а жидкая фаза в какой-то момент кристаллизации практически полностью освобождается от примеси. Напротив, при $D=\alpha<1$ примесь обогащает последние порции расплава и наиболее чистыми оказываются первые порции кристаллов.

Установлено, что захват кристаллами жидкой фазы происходит в тем большей степени, чем быстрее перемещается фронт кристаллиза-

ции. Но эта доля невелика, если скорость движения фронта не превышает нескольких миллиметров в час.

Однократная направленная кристаллизация (как и однократная простая перегонка) дает высокий эффект только в случаях, когда основа и примесь сильно различаются по своим физико-химическим характеристикам. Если коэффициент $D=\alpha$ близок к единице, однократная направленная кристаллизация неэффективна.

При многократной направленной кристаллизации в конце каждого цикла охлаждения отбрасывают часть расплава, в котором концентрируется примесь.

Важнейшим практическим применением направленной кристаллизации расплава является выращивание монокристаллов; один из способов — метод Бриджмена. Другой вариант использования направленной кристаллизации для получения монокристаллов — метод Чохральского — состоит во введении в расплав затравки. Затравку, нижний конец которой опущен в раствор, медленно поднимают, и вследствие кристаллизации на границе расплав — затравка монокристалл растет. Примеси при таком способе выращивания монокристаллов обычно концентрируются в расплаве.

Зонная плавка (перекристаллизация) представляет собой один из вариантов многократной кристаллизации. При зонной плавке выход вещества выше, чем при обычной направленной кристаллизации, так как исключается отбрасывание хвостовых фракций расплава в конце каждого цикла кристаллизации. Процедура зонной плавки (зонной перекристаллизации) состоит в перемещении по длине кристаллического образца узкой зоны расплава, повторяемом многократно. В зависимости от того, которую из фаз — жидкую или твердую — обогащает примесь, происходит концентрирование примеси в направлении движения зоны расплава или в обратном направлении.

Чаще всего используется периодический способ зонной плавки, хотя предложены и его «непрерывные» варианты (например, с перемещением расплавленной зоны вдоль замкнутого кольцеобразного образца). Эффективность очистки методом зонной плавки достаточно велика — уровень лимитирующих примесей может быть понижен до 10^{-7}—10^{-8} мас.% [2]. Однако такой же эффект получают и способом нормальной направленной кристаллизации. Производительность же обоих указанных методов мала из-за длительности проведения процесса.

Метод противоточной кристаллизации стал применяться для глубокой очистки неорганических веществ недавно. Он превосходит методы нормальной направленной кристаллизации и зонной плавки по своей производительности. Процесс осуществляется в кристаллизационных колоннах [2], где имеется устройство для противоточного перемещения кристаллов и расплава. Чаще кристаллы перемещаются с помощью вращающегося шнека или движутся сверху вниз под действием силы тяжести. Верхняя часть колонны поддерживается при $T_1<$т. пл., нижняя — при $T_2>$т. пл. Образующиеся в верхней части колонны кристаллы, перемещаясь в нижнюю ее часть, плавятся, а расплав, вытесненный переместившимися сверху кристаллами, поднимается вверх. Таким образом, реализуется противоток. В верхней части колонны отбирают один продукт (или концентрат), в нижней части — второй. Разделяемая смесь, как и при разделении методом ректификации, вводится в центральную часть колонны.

Эффективность разделения и очистки методом противоточной кристаллизации зависит от большого числа факторов, включающих при-

роду основы и примеси, скорость противоточного перемещения кристаллов и расплава, размеры кристаллов, скорость диффузии в твердой и жидкой фазах, степень перекристаллизации в процессе перемещения твердой фазы и т. д. Метод противоточной кристаллизации на практике используется пока только для разделения и очистки органических соединений, например ксилола, дихлорбензола и нафталина. Однако в лабораторных опытах показана его перспективность и для очистки неорганических объектов. Так, если очистка трифенилхлорсилана методом зонной плавки за 10 проходов (затрачено 48 ч) расплавленной зоны понизила содержание примесей в 10 раз, то очистка того же материала противоточной кристаллизацией позволила понизить содержание примесей на один порядок всего за 30 мин [2].

Методом противоточной кристаллизации осуществлена очистка серы (на три порядка) от углеродсодержащих примесей, а также очистка BCl_3, $GaCl_3$, $TiCl_4$, $GeCl_4$, $AsCl_3$. Метод противоточной кристаллизации, несомненно, перспективен для глубокой очистки неорганических соединений; развитие его, однако, сдерживается трудностями, связанными с созданием промышленного оборудования (шнековых колонн и т. д.).

3. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

а. Термодиффузия [2]

Разделение смесей и глубокая очистка вещества методом термодиффузии основаны на использовании различия скорости диффузии компонентов смеси (или основы и примеси). Это различие усугубляется наложением на газообразное или жидкое вещество, подвергаемое очистке или разделению, градиента температур. Коэффициент разделения смеси, достигаемый за счет однократной термодиффузии, очень мало отличается от единицы. Поэтому на практике используют термодиффузионные колонны, в которых реализуется противоток, как и в других методах, многократно умножающий эффект однократного разделения. Примером противоточной термодиффузионной колонны может быть вертикально расположенный аппарат, одна стенка которого имеет температуру T_1, а другая — T_2. Возникающая в результате температурного градиента конвекция приводит к тому, что вдоль холодной стенки сверху вниз перемещается поток более тяжелого компонента, а вдоль горячей стенки снизу вверх — поток легкого компонента. Возникает противоток, при котором тяжелая и легкая фазы многократно обмениваются. В верхней части колонны концентрируется легкая фаза, в нижней — тяжелая.

Впервые термодиффузионный принцип был использован в 1938 г. для разделения смесей H_2 и CO_2, Ne и Br_2, выделения O_2 из воздуха, изотопов ^{22}Ne и ^{37}Cl из естественной смеси изотопов. При разделении смеси газообразных $H^{35}Cl$ и $H^{37}Cl$ в верхней части колонны был получен 96%-ный $H^{35}Cl$, в нижней — 99,4%-ный $H^{37}Cl$. Фактор разделения здесь оказался равным ~4000, а величина эффективной теоретической тарелки — всего 5 см.

Жидкостная термодиффузия была успешно применена для промышленного получения обогащенного изотопом ^{235}U концентрата жидкого шестифтористого урана.

Существуют различные конструкции термодиффузионных колонн (коаксиальные цилиндры, плоские колонны и др.) и способы расчета оптимального режима их работы.

Иногда методы термодиффузии и ректификации можно сочетать в одной колонне типа коаксиальных цилиндров.

Несмотря на большой эффект разделения, производительность термодиффузионных колонн очень мала. Это определяется необходимостью поддерживать работу колонны в режиме низкой скорости конвекции. Диаметр зазора в колоннах также должен быть мал. В противном случае эффект разделения резко понизится из-за увеличения высоты эффективной теоретической тарелки. Поэтому использование метода газовой и жидкостной термодиффузии рекомендуют для глубокой очистки лишь малых количеств вещества.

б. Электрохимические методы глубокой очистки [1]

Поведение в электрическом поле вещества в состоянии крайнего разведения может существенно отличаться от поведения того же вещества в аналогичных условиях, если оно играет роль макрокомпонента. Химическое состояние микропримесей еще мало изучено и предугадать их электрохимические свойства удается не всегда. Описан пример, когда микропримеси щелочных металлов Na, K, Rb, Cs, а также Bi в амальгаме при электролизе мигрировали к аноду, т. е. обладали отрицательным эффективным зарядом. В тех же условиях примеси других металлов Li, Ag, Au, Mg, Zn, Cd и Ga мигрировали к катоду. Электрохимические методы, несмотря на недостаточную изученность их механизма, весьма эффективны при глубокой очистке неорганических соединений и находят практическое применение.

Электролиз с целью глубокой очистки вещества осуществляют в электролитической ячейке, разделенной на две части (или несколько частей) мелкопористой полупроницаемой перегородкой (мембраной). Последнее время для очистки веществ электродиализом широко используются мембраны из ионитов. Ионы могут проникать через такую мембрану только в результате ионного обмена. На пути движения примеси или основы к электродам могут быть помещены мембраны как из катионита, так и из анионита. Электродиализом очищают не только электролиты, но и электронейтральные вещества. Очищаемое вещество помещается (в общем случае) в центральную камеру. Примеси катионов мигрируют к катоду, примеси анионов — к аноду. На мембранах накапливаются примеси гидролизованных форм многозарядных катионов (Fe^{3+}, Al^{3+} и т. д.) из-за возникающего в окрестности мембраны градиента pH. Последнее связано с тем, что ток через мембрану проходит только вследствие миграции заряженных частиц. Если содержание электролита в очищаемом водном растворе мало, то очень быстро наступает момент, когда все имеющиеся катионы и анионы ионообменно сорбируются на мембране. Тогда из-за отсутствия в растворе ионов, переносящих ток, электросопротивление ионообменной мембраны возрастает и увеличивается до тех пор, пока не будет превзойден потенциал электролитического разложения $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Образующиеся при этом ионы H^+ переносятся через мембрану из катионита, ионы OH^- — через мембрану из анионита. В результате в анодном пространстве возникает щелочная, а в катодном — кислая среда.

Если аппарат для электродиализа содержит центральную камеру, отделенную от электродов мембранами из катионита и анионита, то

отклонение pH от нейтрального может произойти не только в приэлектродном пространстве, но и в центральной камере. Этот эффект возникает вследствие удаления из центральной камеры примеси анионов и катионов с неодинаковой скоростью из-за различной подвижности. В результате протекает гидролиз с накоплением на мембранах соответствующих продуктов. «Отравление» мембран образующимися при этом осадками $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, H_2SiO_3 снижает выход по току. Чтобы очистить мембрану, меняют направление электродиализа. Поэтому электроды должны быть устойчивыми к действию продуктов, накапливающихся на мембранах, выполненных из катионита и анионита. Чаще всего электроды изготовляют из сверхчистого графита или платины.

К сожалению, ионитовые мембраны постепенно разрушаются, окисляясь небольшими количествами O_2, Cl_2 и других окислителей, выделяющихся при электродиализе.

Глубокая очистка вещества электродиализом через ионитовые мембраны рекомендуется в тех случаях, когда очищаемое вещество нейтрально, а примеси представляют собой ионы небольших размеров, легко проходящие через мембраны. Гидролизующиеся ионы Fe^{3+}, Al^{3+} и т. д. из-за образования коллоидных частиц полимеризованных гидроксоионов при электродиализе практически не удаляются. Рекомендовано [1] закомплексовывать такие ионы добавкой трилона Б. В виде комплексонатов железо(III), алюминий(III), висмут(III) и другие значительно легче проходят через ионитовые мембраны и могут быть, таким образом, отделены от очищаемого нейтрального вещества.

Однако для получения особо чистой воды метод электродиализа экономически не выгоден, так как большая доля энергии затрачивается на электролиз воды (после снижения концентрации примесного электролита ниже 0,05%). К тому же примеси органических веществ, кремнезема и других коллоидов при такой очистке из воды не удаляются.

С помощью электродиализа была осуществлена очистка борной и уксусной кислот, также растворов негидролизующихся солей (типа $LiSO_4$) от примесей Fe(III) и т. д., которые вследствие гидролиза не проходят в приэлектродное пространство. Очистка электродиализом малорастворимых соединений затруднена. Предел возможностей метода электродиализа определяется степенью чистоты растворителя, емкостью и химической устойчивостью мембран, а также материала электродов, стенок камер. По-видимому, электродиализ водных растворов не может понизить содержание примесей электролитов в неэлектролитах до уровня ниже, чем 10^{-5} мас.%.

Метод ионных подвижностей [1], или ионофорез, использует различия в числах переноса (подвижности ионов) микропримеси и макроосновы при электролизе. Эффективность метода повышается, если: 1) осуществляют противоток растворителя и перемещающихся ионов: более подвижные ионы преодолевают сопротивление перемещающегося навстречу им растворителя и могут быть отделены от менее подвижных ионов примеси или основы; 2) тем или иным способом уменьшают паразитные конвекционные токи; для этого увеличивают вязкость растворителя, например, добавляя к нему агар-агар, или вводят мелкозернистую насадку (фторопласт, силикагель). Целесообразно использовать также крупнопористые мембраны, проницаемые механически (а не за счет ионного обмена, в отличие от электродиализа) как для катионов, так и для анионов. Таким образом был успешно отделен 0,09 н. раствор $Pr(CH_3COO)_3$ от примеси неодима. Использовалась

разделительная трубка длиной 100 см, содержащая 245 мембран из крупнопористого материала. Установлено, что модифицирование подвижностей ионов комплексообразованием повышает эффективность очистки этим методом.

Амальгамная электрохимическая очистка [1] основана на селективном переходе в амальгаму в результате восстановления электролизом на ртутном катоде либо металла-основы, либо микропримесей. Селективность этой стадии определяется величиной электродного потенциала выделения металла на ртутном катоде и растворимостью металла в ртути. Например, растворимость In в Hg составляет 57,5 мас.%, а Ag — только 0,04 мас.%. Затем следует стадия (также электрохимическая) извлечения в раствор в виде растворимой соли металла, перешедшего в амальгаму. Эта стадия (анодное амальгамное окисление) иногда характеризуется высокой селективностью. Так как при анодном растворении металлов, перешедших (или переведенных предварительно) в амальгаму, происходит дробное (фракционное) выделение металлов (в виде ионов) в раствор, первыми переходят в раствор металлы, имеющие наибольший электроотрицательный потенциал. При анодном растворении уже очищенного металла происходит его дополнительное рафинирование: анодным растворением амальгамы 504 мг Cd и 83 мг In в 1 ч H_2SO_4 при плотности тока 11—33 мА/см^2 был получен $CdSO_4$, содержащий индия меньше, чем $5 \cdot 10^{-4}$%.

Существует несколько вариантов амальгамных многоступенчатых электролизеров, в которых реализуется принцип противотока (подвижный ртутный электрод).

Амальгамный метод можно применять для синтеза соединений элементов с определенной степенью окисления, если этот элемент дает в обычных условиях смеси разновалентных соединений; при низкой плотности тока анодное растворение позволяет получить низшие степени окисления элемента, при более высокой плотности — более высокие степени окисления. Примером может служить синтез $Tl_2(SO_4)_3$ и Tl_2SO_4.

В промышленности амальгамный электрохимический процесс используется для получения особо чистых RbOH и CsOH, а также солей тех металлов, которые имеют высокую растворимость в ртути (индий, свинец, висмут, галлий и др.).

Электролизом на катоде из амальгамы лития могут быть выделены из смеси с другими РЗЭ Eu, Yb и Sm. РЗЭ вводят в катодное пространство в форме комплексных цитратов во избежание их гидролиза в щелочных средах.

В целом амальгамный метод катодного и анодного рафинирования имеет ряд преимуществ по сравнению с такими методами, как зонная плавка, дробная кристаллизация, вакуумная дистилляция. Недостатком метода является переход ртути в получаемый продукт (до 0,003%). Кроме того, метод требует использования сверхчистой воды, ртути и других материалов — суммарное содержание примесей в них не должно превышать 10^{-10}—10^{-9}%.

Этот метод, как и другие, требует проведения всех операций в специальных помещениях, в которых должны быть вентиляция, химически стерильные особо обработанные стены, потолки, пол, окна, двери (с противопылевыми тамбурами). Эти помещения снабжены особой мебелью, химическим оборудованием, тарой для готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степин Б. Д., Блюм Г. З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., 1969.
2. Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М., 1981.
3. Девятых Г. Г.//Тез. докл. на VI Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький, 1981. С. 1—5.
4. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983.
5. Домрачев Г. А., Варюхин В. А., Водзинский В. Ю. и др.//Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. М., 1982. С. 178—184.
6. Мартыненко Л. И., Спицын В. И., Муравьева И. А. и др. β-Дикетонаты металлов. М., 1978. С. 5—14.
7. Мартыненко Л. И.//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 6. С. 1907—1914.
8. Урбен Ж.//Редкие земли. Дополнение к Основам химии Д. И. Менделеева. 9-е изд. 1928. Т. II. С. 631—671.

Глава II.2

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Экстракционные методы за последнее десятилетие получили широкое развитие [1, 2]. Резко возросло число органических соединений, используемых при экстракции. Раньше это были в основном диэтиловый эфир (извлечение $FeCl_3$, $UO_2(NO_3)_2$), хлороформ и четыреххлористый углерод. С помощью новых экстрагентов, принадлежащих к разнообразным классам соединений, удается добиться высокой селективности и производительности разделения неорганических смесей.

Методам экстракции уделяется большое место в технологии ядерного горючего, в аналитической химии, а также в разнообразных неорганических производствах. Они широко применяются для изучения строения, состава и свойств неорганических соединений. Метод экстракции используется и в синтезе неорганических соединений.

Примером может служить экстракционное получение комплексных соединений из солей, растворимых в воде, и лигандов, в воде не растворимых. В этом случае водный раствор соли металлов в специально подобранных условиях обрабатывают раствором лиганда в органическом растворителе. В результате взаимодействия ионов M^{n+} и лиганда L^- (на границе системы вода — органический растворитель либо при незначительном переходе M^n или L^- в другую фазу) образуется комплексное соединение ML_n, концентрирующееся в органической фазе. Его можно выделить в твердом состоянии, если тем или иным способом удалить растворитель. Такой прием широко используется, например, в неорганической газожидкостной хроматографии; из-за небольшого количества смеси металлов, обычно подвергаемых анализу, синтез их летучих комплексов иным способом, нежели экстракционным, чаще всего провести нельзя.

Под экстракцией принято понимать любой процесс извлечения соединений из водной фазы в органический растворитель независимо от условий проведения экстракции и механизма процесса. Эффективность извлечения характеризуется коэффициентом распределения

$$D = \frac{(A_1)_{орг} + (A_2)_{орг} + \ldots + (A_i)_{орг}}{(A_1)_{водн} + (A_2)_{водн} + \ldots + (A_i)_{водн}},$$

который равен отношению общей концентрации (или активности) вещества A во всех его химических формах и в органической фазе к общей концентрации этого вещества в водной фазе [1, 2].

Если распределяемое вещество имеет только одну химическую форму в обеих фазах, выражение для D упрощается и совпадает с выражением известного закона распределения:

$$D = \frac{(A)_{орг}}{(A)_{водн}} = P,$$

где P — константа распределения.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СООТВЕТСТВИИ С ИХ МЕХАНИЗМОМ [1]

Наиболее стройная классификация многочисленных процессов экстракции кладет в основу особенности механизма экстракционного процесса.

Экстракция простых ковалентных молекул без изменения их состава

Иногда такую экстракцию называют «физическим» распределением. Действительно, этот тип экстракции характеризуется отсутствием взаимодействия экстрагируемых ковалентных органических или неорганических соединений как с водой, так и с органическим растворителем. Коэффициент распределения D в этом случае равен константе распределения P. Последняя определяется соотношением растворимостей экстрагируемого вещества в обеих фазах. Например, соотношение растворимости I_2 в CCl_4 и H_2O равно 89,6, а величина D равна 89,9, т. е. эти величины очень близки.

Что является причиной большей растворимости ковалентных молекул в органическом растворителе по сравнению с водой? Органический растворитель состоит из малополярных неупорядоченных молекул и имеет низкую диэлектрическую постоянную ε_0. Поэтому он представляет собой меньшее препятствие для распределяющихся ковалентных молекул, чем высокоупорядоченная сильнополярная вода. В органическую фазу ковалентные молекулы могут входить с низким энергетическим барьером или без него. Проникновение значительного количества таких молекул в воду при тех же условиях невозможно. Даже если извлекаемое вещество сильнее реагирует с водой, чем с органическим растворителем, оно все равно будет переходить в органическую фазу, поскольку энергия взаимодействия молекул воды друг с другом значительно больше, чем энергия взаимодействия H_2O с ковалентными молекулами. Вода стремится вытолкнуть молекулы растворенного вещества в органическую фазу, если только эти молекулы не имеют функциональных полярных групп, очень сильно с ней взаимодействующих.

Чем больше размеры экстрагируемой молекулы, тем в большей степени она нарушает структуру воды и тем легче она будет экстрагироваться (табл. II.2.1). То же наблюдается при экстракции органических молекул, различающихся по длине углеродной цепи. Удлинение на одну группу $—CH_2—$ усиливает «физическую» экстракцию в 2—4 раза. Увеличение полярности молекулы при сохранении ее размеров, напротив, уменьшает извлечение. Так, все спирты, альдегиды и кетоны экст-

рагируются данным растворителем в 5—150 раз меньше, чем соответствующие углеводороды.

Поскольку экстракция простых ковалентных молекул не сопровождается взаимодействием вещества с какой-либо из несмешивающихся фаз, природа органического растворителя не влияет на достигаемую степень извлечения. Поэтому, если вещество одинаково хорошо экстрагируется такими различными растворителями, как CCl_4 и $(C_2H_5)_2O$, можно с уверенностью говорить о распределении между фазами именно нейтральных ковалентных молекул без их химического взаимодействия с органическим растворителем. Примером может быть $AsCl_5$, для которого величина D одинакова при использовании таких различных экстрагентов, как CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6, β,β-дихлордиэтиловый и диизопропиловый эфиры.

Таблица II.2.1

Изменение константы распределения в ряду галогенов и инертных газов

Система H_2O—CS_2		Система H_2O—нитрометан	
Экстрагируемое вещество	D	Экстрагируемое вещество	D
Br_2	80	He	5,5
I_2	400	Nl	6
		Ar	12
		Kr	19
		Xe	28

По типу физической экстракции извлекаются I_2, Br_2; ковалентные галогениды $HgCl_2$, SbI_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, $GeCl_4$, InI_3, HgI_2.

Экстракция ионов путем введения их в состав нейтральных молекул

Экстракции в органический растворитель заряженных частиц (ионов) препятствуют их гидратация в водной фазе и наличие у иона заряда. В самом деле, молекулы органического растворителя мешали бы взаимодействию ионов — образованию «ионных пар», если бы последние перешли в органическую фазу. Поэтому заряженные частицы выталкиваются из органической фазы в водную (случай, обратный только что рассмотренному).

Существует несколько способов преобразования ионов в нейтральные, не диссоциирующие в органической фазе молекулы. Если нужно экстрагировать анион слабой кислоты, следует увеличить $[H^+]$, чтобы ввести анион в состав недиссоциированной молекулы (в данном случае молекулы кислоты). Примером могут быть такие слабые кислоты, как фенолы, дитизон, ацетилацетон, 8-оксихинолин, купферрон, трополон, салициловая, коричная и 3,5-динитробензойная кислоты. Они хорошо экстрагируются в кислой среде.

При экстракции слабых оснований, например аминов, нужно повысить pH, чтобы получить нейтральное экстрагирующееся соединение. Примером является переход из воды в хлороформ (или циклогексан) метилзамещенных пиридинов и хинолинов, осуществляющийся в щелочной среде.

Наиболее общий способ введения ионов металлов в состав нейтральных молекул — хелатообразование.

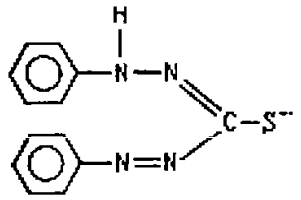
Обычно при образовании нейтрального хелата — внутрикомплексного соединения — в соответствии с реакциями (1, 2) разрушается первичная гидратная оболочка катиона металла:

$$M(H_2O)_{2n}^{n+} + nHL \rightleftarrows ML_n + nH^+ + 2nH_2O, \quad (1)$$

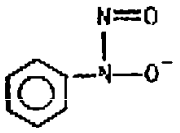
$$M(H_2O)_{2n}^{n+} + nL^- \rightleftarrows ML_n + 2nH_2O. \quad (2)$$

Величина n часто равна удвоенной валентности. (Дентатность адденда в реакциях (1, 2) принята равной двум.) Реакция (1) может рассматриваться, вообще говоря, как процесс обмена ионами. Таким образом, реакции хелатообразования в двухфазных экстракционных системах можно назвать реакциями ионного обмена.

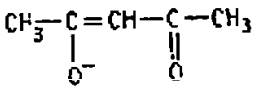
Наиболее часто при экстракции катионов металлов используют в качестве хелатирующих агентов бидентатные лиганды (производные слабых кислот) следующего вида:



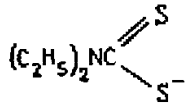
Дитизонат-ион



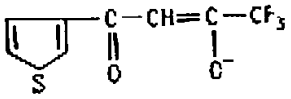
Купферронат-ион



Ацетилацетонат ион



Диэтилдитиокарбаминат ион



Теноилтрифторацетонат-ион

Эти и многие другие реагенты в правильно подобранных условиях образуют хелаты почти со всеми многозарядными катионами металлов.

Если все полярные группы хелатирующего агента связаны с ионом металла, нейтральные молекулы хелата будут иметь углеводородную поверхность, что препятствует их растворению в воде и способствует переходу в неполярные растворители. Напротив, если часть функциональных групп реагента останется свободной, результирующая молекула будет растворяться в воде лучше, чем в CCl_4 и других подобных растворителях. Но в более полярных, чем CCl_4, растворителях — эфирах, кетонах, спиртах — хелат такого строения все же будет растворяться в результате специфического взаимодействия хелата с этими веществами.

Рассмотрим факторы, определяющие величину коэффициента распределения D при хелатной экстракции.

Экстракция тем больше, чем прочнее хелат и чем выше концентрация хелатирующего агента (лиганда) в водной фазе. Иногда это противоречивые факторы, поскольку концентрация хелатирующего агента, например β-дикетонт-иона L^-, тем выше, чем сильнее соответствующая кислота, например β-дикетон HL. Однако обычно соблюдается обратная пропорциональность между прочностью комплекса металла и силой кислоты, отвечающей лиганду. Может создаться поэтому положение, когда в сравнимых условиях эксперимента более слабый хелатирующий агент [т. е. лиганд, образующий с M^{n+} комплекс низкой

устойчивости) обеспечит бо́льшую концентрацию хелата, чем более сильный хелатирующий агент, поскольку последний в водной фазе представляет собой очень слабую кислоту, при данном pH мало диссоциирует и дает мало ионов, способных к хелатообразованию.

Для данного хелатирующего агента константа комплексообразования K_{ML_n} растет с повышением заряда и уменьшением размера катиона металла. Поэтому смеси катионов, различающихся по комплексообразующей силе, можно разделить, пользуясь разницей в концентрации хелатирующего агента при различных величинах pH.

Коэффициент разделения α^{M_1/M_2} смеси двух катионов (M_1 и M_2) равен соотношению коэффициентов распределения D_{M_1} и D_{M_2}.

Рассчитывают величину α следующим образом:

$$D = \frac{(ML_n)_{орг}}{(M)_{водн}} = \frac{(ML_n)_{орг}}{(ML_n)_{водн}} \frac{(ML_n)_{водн}}{(M)_{водн}} \frac{}{(L)^n_{водн}} =$$

$$= P_{ML_n} K_{ML_n} (L)^n_{водн} = \frac{P_{ML_n} K_{ML_n} (HL)^n_{орг}}{P^n_{HL} K^n_{HL} (H)^n_{водн}} = K \frac{(HL)^n_{орг}}{(H)^n_{водн}},$$

$$\alpha = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} = \frac{K_{M_1}}{K_{M_2}} \frac{(HL)^{n_1}_{орг}/(H)^{n_1}_{водн}}{(HL)^{n_2}_{орг}/(H)^{n_2}_{водн}} = \frac{K_{M_1}}{K_{M_2}} \frac{(HL)^{n_1-n_2}_{орг}}{(H)^{n_1-n_2}_{водн}}.$$

Таким образом, изменение pH на единицу вызовет изменение α в $10^{n_1-n_2}$ раз, поэтому разновалентные металлы можно разделить, проводя экстракцию их при разных значениях pH.

Если заряд и тип координации экстрагируемых катионов одинаковы, то и экстракционное поведение их сходно: периферийные части объемистых хелатных комплексов одинаковы. В этом случае степень разделения определяется только разницей в $K_{уст}$ комплекса состава ML_n для катионов M_1 и M_2, а значение pH мало влияет на величину α.

Для одного и того же катиона значение K_{ML_n} падает с ростом K_{HL} — при варьировании лигандов эти константы изменяются «антибатно». Корреляция K_{ML_n} и K_{HL} нарушается, когда в ряду лигандов меняется тип строения хелата. Поэтому предсказать изменение соотношения K_{ML_n}/K_{HL} с изменением свойств лиганда не всегда возможно. Однако наиболее общая тенденция состоит в том, что хелатообразующие агенты с более сильными кислотными свойствами (образующие менее прочные комплексы с металлами) обусловливают и более высокую величину D. Например, La^{3+}, Th^{4+} и U^{4+} лучше экстрагируются 5,7-дихлор-8-оксихинолином, чем 8-оксихинолином. Это объясняется большей концентрацией иона хелатирующего агента в водной фазе в случае более слабого хелатообразователя (хлорзамещенные органические кислоты, как правило, более сильно диссоциируют, так как атомы Cl оттягивают на себя электроны, делают связь OH в карбоксиле органической кислоты более ионной).

Селективность комплексообразования можно увеличить, если ввести в водный раствор дополнительный комплексообразователь, не экстрагирующийся из воды. Например, при экстракции цинка дитизоном лиганды типа $S_2O_3^{2-}$ и CN^- удерживают в воде катионы Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^+, Pb^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}. Такой лиганд, как 8-оксихинолин, экстрагирует только Al^{3+} в присутствии Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, если в водный раствор добавлены ионы CN^-.

С помощью $EDTA^{4-}$ можно удержать в водной фазе катионы Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, а Pd^{2+} экстрагировать раствором 2-нитрозо-1-нафтола в толуоле. Можно экстрагировать дитизоном Hg^{2+}, удержав в воде с помощью $FDTA^{4-}$ ионы Cu^{2+}.

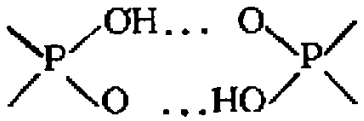
Экстракция хелатов осложняется, если происходит гидролиз. По степени влияния pH на величину D можно судить о степени и характере гидролиза, а также о полимеризации катионов металла в водной фазе.

Кроме хелатообразования может одновременно осуществляться координация катионами металлов, подлежащих экстракции, органических растворителей, обладающих донорными свойствами. Если растворитель содержит донорноактивные атомы, например O, N, S, происходит координация катионом металла не только хелатирующего агента, но и растворителя. Данных о таких соединениях в литературе накоплено много. Координация растворителя может быть как внешнесферной, так и внутрисферной. Например, описаны смешанные (разнолигандные, внутрисферные) комплексы Th^{4+} с ацетилацетоном и метилизобутилкетоном, образующиеся при экстракции ацетилацетоната Th^{4+} из воды в фазу метилизобутилкетона.

Экстракция ионов металлов в форме их соединений с алкилфосфорными, фосфоновыми и фосфиновыми кислотами, так же как и экстракция хелатов, относится к процессу катионного обмена (реакции 1, 2). В отличие от методов ионного обмена (см. гл. II.3), использующих твердые катиониты, при экстракции (в том числе по типу обмена ионами) органическая жидкая фаза почти совсем не содержит воды и имеет очень низкую диэлектрическую проницаемость. Напротив, в твердых (гелеобразных) набухших катионитах содержится 50% воды, что сильно влияет на механизм ионного обмена в этих системах.

Для экстракции катионов металлов широко используются алкилфосфорные $\{(RO)_2(OH)P{=}O;\ (RO)(OH)_2P{=}O\}$; алкилфосфоновые $\{R(OH)P{=}O;\ R(OR)OHP{=}O\}$ и алкилфосфиновые $\{R_2(OH)P{=}O\}$ кислоты.

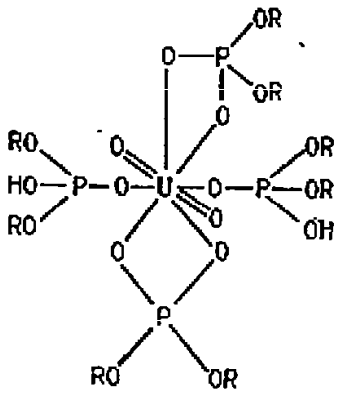
Процесс ионного обмена между водной фазой, содержащей гидратированные катионы металлов, и органической фазой, содержащей алкилфосфорные, алкилфосфоновые или алкилфосфиновые кислоты, осложняется димеризацией этих кислот в неполярных растворителях, например



Процесс димеризации можно зафиксировать, изучив зависимость коэффициента распределения катиона металла от концентрации экстрагента. Например, при экстракции UO_2^{2+} из разбавленных водных растворов в органическую фазу ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой установлено, что величина D пропорциональна второй степени концентрации димерной кислоты в органической фазе и обратно пропорциональна $[H^+]^2$ в водной фазе. Поэтому можно принять следующую стехиометрию реакции обмена:

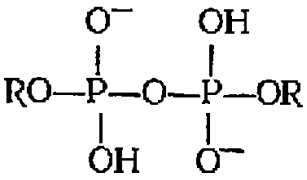
$$UO_2^{2+} + 2[(RO)_2P_2O_2(OH)_2]_{орг} \rightleftarrows UO_2[(RO_4)P_2O_3(OH)]_{2,орг} + 2H^+.$$

Формула экстрагируемого соединения предполагает, что два моля экстрагента (в расчете на мономер) действуют как монодентатный лиганд, а два других — как бидентатный:



В образующемся соединении ион UO_2^{2+} расположен так, что два его атома кислорода лежат выше и ниже плоскости рисунка. Когда концентрация UO_2^{2+} велика, избыток экстрагента отсутствует и все молекулы алкилфосфата действуют как бидентатный агент, в отличие от экстракции из разбавленных растворов UO_2^{2+}, т. е. при избытке экстрагента.

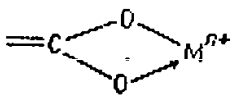
Из фосфорсодержащих лигандов диалкилпирофосфаты



представляют собой особенно сильные экстрагенты. При экстракции с их помощью проблемой становится реэкстракция — извлечение ионов металлов из органической фазы в водную. Пирофосфаты настолько прочно связывают ионы металлов (и соответственно удерживают их в органической фазе), что разрушить эти соединения иногда не удается даже концентрированной азотной кислотой. Такая сложность возникает, например, при реэкстракции церия(IV) из органических растворов его пирофосфатных комплексов.

Во всех случаях при использовании в качестве экстракционных агентов фосфорсодержащих кислот координационную сферу иона M^{n+} занимают атомы кислорода фосфорсодержащих кислот, так что наблюдается большое сходство с экстракцией хелатов: образуются нейтральные соединения, а анионы экстрагируемых из водной фазы солей в состав экстрагируемых молекул не входят.

Экстракция карбоновыми кислотами так же, как экстракция фосфорсодержащими кислотами, относится к «хелатному» типу экстракционных процессов. При координации ионами M^{n+} анионов карбоновых кислот могут возникать четырехчленные хелатные циклы:



Для экстракции ионов металлов успешно используются салициловая, 3,5-динитробензойная, коричная кислоты и другие карбоновые кислоты. Например, раствор бензойной кислоты в этилацетате, бутиловом или амиловом спирте извлекает из воды трехвалентные Fe^{3+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} и Be^{2+} по реакции ионного обмена.

Во всех рассмотренных случаях энергия, пошедшая на разрушение первичной (координационной) и вторичной (электростатической) гид-

ратных оболочек экстрагируемых ионов металлов, компенсируется энергией комплексообразования, а образующаяся при этом нейтральная частица выталкивается в малополярный растворитель.

Экстракция координационно несольватированных солей

Если размеры иона, находящегося в воде, очень велики, то он не имеет ни первичной, ни вторичной гидратной сферы и так сильно нарушает упорядоченную структуру воды, что может быть вытолкнут в органическую фазу даже в заряженном виде. При таком типе экстракции имеют преимущество экстрагенты с наибольшей диэлектрической постоянной ε_0 — сольватация ионов в органической фазе в таком случае максимальна, и это является дополнительной движущей силой экстракции.

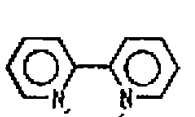
Высокое значение ε_0 имеют, например, β,β′-дихлордиэтиловый эфир (21,2), нитробензол (34,8), нитрометан (35,9).

Крупные однозарядные анионы, такие, как ReO_4^-, MnO_4^-, ClO_4^-, IO_4^-, не имеют гидратной оболочки и хорошо экстрагируются большими катионами типа Ph_4As^+, Ph_4P^+, Me_4N^+, Bu_4N^+. При этом в органическую фазу переходят не нейтральные ассоциаты, например $\{[Ph_4As^+][ReO_4^-]\}$, а именно ионы $[Ph_4As]^+$ и $[ReO_4]^-$. Только при очень низком значении ε_0 катион и анион образуют ионные пары и более сложные агрегаты.

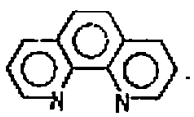
Можно экстрагировать крупные катионы крупными анионами и наоборот. Например, щелочнометальные катионы экстрагируются нитрометаном в виде соединения с рейнекат-ионом $Cr(NH_3)_2(SCN)_4^-$, причем от Li^+ к Cs^+ экстракция растет.

Увеличение заряда иона ухудшает его экстрагируемость, так как в этом случае ион лучше гидратируется. Это можно использовать для отделения, например, анионов ReO_4^-, MnO_4^-, TcO_4^- от MoO_4^{2+}, WO_4^{2-}, CrO_4^{2-}. Катионами Ph_4As^+ (тетрафениларсоний) и Bu_4N^+ (тетрабутиламмоний) можно извлечь ион MnO_4^- из раствора $K^+MnO_4^-$ в хлороформ.

Набор больших негидратированных металлсодержащих анионов шире, чем набор таких же катионов. Поэтому для экстракции металлов в форме больших катионов ионы M^{n+} модифицируют — вводят их в состав больших и углеводородоподобных ионов. Например, можно перевести M^{n+} в катионный хелатный комплекс с такими лигандами, как α, α′-дипиридил или 1,10-фенантролин:



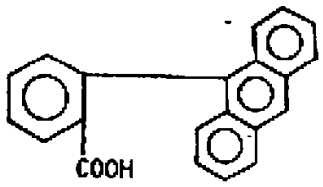
α,α′-дипиридил



1,10-фенантролин

Даже «модифицированные» катионы извлекаются в органическую фазу только при условии, что в системе присутствует объемистый анион: ClO_4^-, SCN^-. Так как размеры галогенид-ионов малы, экстракция солей, образованных галогенводородными кислотами по такому механизму, не происходит. Например, солянокислые соли металлов не экстрагируются даже при модифицировании M^{n+}.

Для экстракции по типу координационно несольватированных ионов можно катионы металлов перевести в объемистые анионные комплексы. Многие даже небольшие металлсодержащие анионы экстрагируются совместно с очень крупным катионом типа родамина В:



Например, из 6 М HCl в присутствии родамина В хорошо экстрагируется бензолом Sb(V), видимо, в форме $[Sb(OH)Cl_5]^-$ или $[SbCl_6]^-$. Из подобных солянокислых растворов родамином В экстрагируются также $FeCl_4^-$, $FeBr_4^-$, $AuCl_4^-$, $AuBr_4^-$, $GaCl_4^-$, BiI_4^-.

К обсуждаемому типу экстракции относится извлечение в органическую фазу неорганических анионов растворами вторичных и третичных алкиламмониевых солей большой молекулярной массы (в растворителях относительно неполярных). Находящаяся в органической фазе аммонийная соль играет при этом роль анионообменника. Чем меньше гидратирован (чем меньше заряд и больше размер) анион, извлекаемый в органическую фазу по этому механизму, тем лучше он экстрагируется. Для того чтобы экстрагировать катионы металла аммонийной солью, их нужно ввести в состав анионов кислородсодержащих кислот, например $[R_4N]^+[MnO_4]^-$, или в состав комплексных анионов, например $[R_4N]_3^+[La(NO_3)_6]^{3-}$.

Эффективность экстракции органическими аминами (в форме солей аммония) зависит от строения органических радикалов. Одним из наиболее эффективных экстрагентов, используемых, в частности, в технологии ядерного горючего, является так называемый ТАМАН, его состав — $[(C_9H_{11})_3CH_3N]$ $[NO_3^-]$ [3].

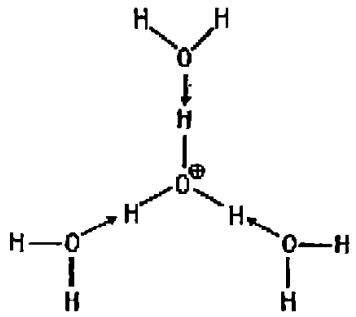
Таким образом, к экстракции по типу несольватированных солей относят переход в органическую фазу объемистых катионов и анионов, не ассоциирующихся в нейтральные молекулы ни в одной из фаз. Чтобы достичь больших величин D для ионов, извлекаемых из воды, нужно создать условия, обеспечивающие минимальную гидратацию ионов в водной фазе. Этому способствуют понижение заряда и увеличение объема экстрагируемого иона. В этом случае присутствие иона в водной фазе сильно нарушает структуру воды, и поэтому он «выталкивается» в органическую фазу. Чтобы органическая фаза охотно принимала этот ион, ее диэлектрическая постоянная не должна быть слишком малой.

Кроме того, в ней должен содержаться большой противоион, способный удерживаться в этой фазе (сохранение электронейтральности фаз). Таким образом, экстракция здесь, как и в предыдущем разделе, сводится к ионному обмену. Но, в отличие от хелатной экстракции, нейтральные молекулы при данном механизме экстракции ни в одной из фаз не возникают.

Экстракция минеральных (сильных) кислот

Экстракция минеральных кислот возможна лишь при условии очень сильной сольватации минеральной кислоты как целого или продуктов ее диссоциации органическим растворителем. Энергия сольватации должна преобладать над энергией гидратации. В этом отличие сольватационной экстракции от экстракции нейтральных соединений, при которой может использоваться любой органический растворитель. В этом виде экстракции величина ε_0, как и в предыдущем случае, должна быть достаточно высокой. Ион H^+ сильных минераль-

ных кислот, как известно, всегда гидратирован (с образованием гидроксония H_3O^+) или сольватирован. В воде ион H_3O^+ окружен тремя молекулами H_2O (первичная гидратная сфера) [4]:



Молекулы H_2O в гидратированном ионе гидроксония связаны протоном сильнее, чем можно было ожидать, зная, что размер иона гидроксония примерно равен размеру иона K^+. Это объясняется тем, что положительный заряд H_3O^+ делокализован по трем протонам, в результате чего образуются очень сильные водородные связи H_3O^+ с гидратной водой. Гидратированный комплекс состава $[H_3O^+ \cdot 3H_2O]$ подвергается дальнейшей гидратации или сольватации, поскольку, как установлено исследованиями, протон в такой системе быстро мигрирует от центрального атома кислорода к периферийным. Атомы водорода концевых молекул воды поэтому также несут некоторый положительный заряд и притягивают неподеленные электроны основных (донорных) атомов молекул растворителя.

Уникальность протона обеспечивает лучшую сольватацию кислот по сравнению с солями и их лучшую экстракцию по данному механизму. Чем более сильной является кислота, тем лучше она экстрагируется. Например, хлорзамещенные органические кислоты всегда более сильные электролиты, чем обычные карбоновые, поэтому они прочнее ассоциируются за счет водородных связей с растворителем и соответственно лучше экстрагируются. При этом чем выше основность растворителя, тем лучше экстракция. Например, эфиры экстрагируют кислоты на порядок лучше, чем углеводороды. Вода (как слабая кислота) экстрагируется в трибутилфосфат (ТБФ) в виде соединения $ТБФ \cdot H_2O$. Перекись водорода H_2O_2 — более сильная кислота, чем H_2O. Она и экстрагируется сильнее, так как образует более прочные водородные связи с экстрагентом.

Диэтиловый эфир экстрагирует HNO_3:

$$HNO_3 + Et_2O_{орг} \rightleftarrows [Et_2O \cdot HNO_3]_{орг},$$

ТБФ экстрагирует HNO_3 за счет водородных связей с сильно полярной группой $\rangle P=O$ (доказано ИК-спектроскопически). Бутоксигруппы ТБФ основны значительно меньше, чем группа $\rangle P=O$, поэтому они сольватации не подвергаются и насыщение экстрагента (ТБФ) азотной кислотой в основном завершается после образования соединения 1 : 1. В очень концентрированной HNO_3 в присутствии инертного разбавителя (керосин, ксилол и др.) появляется третья фаза: $ТБФ \cdot HNO_3$, которая может служить самостоятельным экстрагентом. Такие кислоты, как HNO_3 и $HClO_4$, склонны к образованию в органической фазе недиссоциированных ковалентных форм. Установлено, например, что

HNO_3 в ТБФ даже в 10^{-3} М растворе диссоциирует меньше, чем на 1%. H_2SO_4 не экстрагируется кетонами, простыми и сложными эфирами, но экстрагируется спиртами, они более основны и образуют с H_2SO_4 более сильные водородные связи. H_3PO_4 также не извлекается в органическую фазу большинством экстрагентов, например, диизопропилкетоном. Это объясняется сильной конкуренцией между водой и экстрагентом за сольватацию как H_2SO_4, так и H_3PO_4. Только спирты, благодаря наличию в них группы OH^-, способны в присутствии H_2O сольватировать и экстрагировать эти кислоты. Интересно, что безводная H_2SO_4 хорошо растворяется в диэтиловом эфире. Однако из воды H_2SO_4 эфиром не экстрагируется, т. е. вода имеет преимущество в сольватации H_2SO_4 даже перед эфирами.

Кислоты лучше экстрагируются, чем соответствующие им соли, так как легче образуют недиссоциированные молекулы и сильнее сольватируются. Большой размер молекулы кислоты облегчает ее экстракцию:

$$HClO_4 > HI > HBr > HCl;\ CCl_3COOH > HNO_3.$$

Сильная гидратация затрудняет экстракцию. Сильная сольватация экстрагентом ее облегчает. Эффективность экстракции минеральных кислот большинством экстрагентов такова: $CCl_3COOH > HNO_3 > HClO_4 > HI > HBr > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$.

Экстракция комплексных металлсодержащих кислот

Кислоты типа $H_x[M^{(x-y)}L_y]$ образуются большинством переходных металлов с галогенидами, например $H_2[TiCl_6]$, или псевдогалогенидными ионами (CN^- и SCN^-), например $H_3[Fe(SCN)_6]$. Они ведут себя при экстракции как минеральные кислоты, но для их образования необходимо высокое содержание в водной фазе соответствующей минеральной кислоты, которая сама при этом также переходит в органическую фазу.

Установлено, что основные растворители экстрагируют в форме комплексных кислот галогениды Ga(III), Au(III), Fe(III), In(III), Tl(III), Mo(IV), Sb(V), As(III), Hg(II), Nb(V), Pt(II), Pd(II), Pa (V), Sc (III), Sn (II), Sn (IV), Sb (III), Cd (II).

Экстракция координационно сольватированных солей

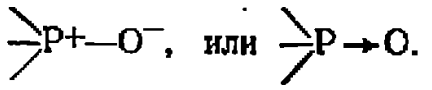
В рассмотренных первых трех случаях экстракция не была связана с сольватацией экстрагирующегося вещества растворителем. При этом использовалась инертная среда с низким значением ε_0 (для нейтральных молекул) либо также инертная (т. е. несольватирующая) среда с большим значением ε_0 для объемистых малозаряженных ионизированных частиц.

Экстракция солей по типу координационной сольватации является следствием конкуренции H_2O и органического растворителя за взаимодействие с солью, находящейся в водной фазе. Не все соли и не все экстрагенты могут быть использованы для экстракции данного типа. Например, соли $NiCl_2$, $CoCl_2$ не экстрагируются в $CHCl_3$ и $(C_2H_5)_2O$, так как имеют в этих растворителях ничтожную растворимость и практически не сольватируются ими.

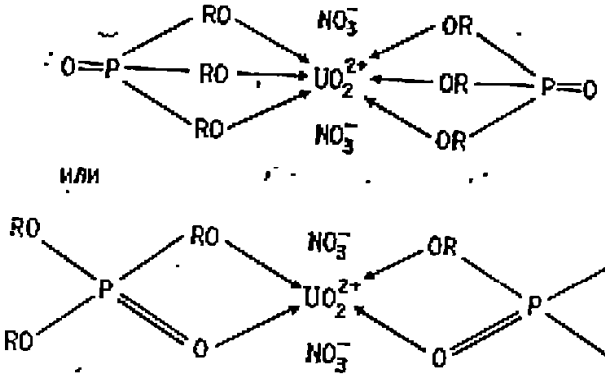
Сложные эфиры, кетоны, кислоты несколько лучше экстрагируют соли, чем $CHCl_3$ и простые эфиры, так как они содержат основный атом кислорода, который стерически более доступен, чем атом кисло-

рода в $(C_2H_5)_2O$. Наилучшими экстрагентами являются алифатические спирты. Они содержат ОН-группу в удобном для сольватации положении. Спирты сольватируют как катион, так и анион (соли или кислоты). Поэтому даже H_2SO_4 извлекается спиртами из водной фазы в органическую.

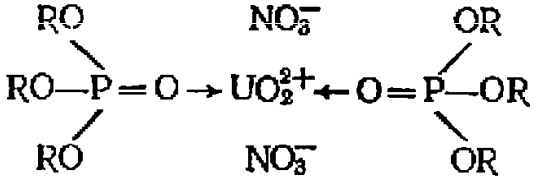
Однако применение всех этих типов экстрагентов позволяет достигнуть величины D не выше 10^{-3}, поэтому очень долго экстракция не использовалась в технологии. В 1949 г. Уорф впервые установил эффективность для экстракции неорганических солей трибутилфосфата (ТБФ), синтезированного уже много десятилетий тому назад. Оказалось, что ТБФ обладает необычайно основной фосфорильной группировкой (электрический момент равен 3,3±0,1), строение которой может быть представлено следующим образом:



Предполагали вначале, что ТБФ, взаимодействуя с солью металла, замыкает несколько хелатных циклов. Например:



Позже было показано ИК-спектроскопически, что кислород эфирной группировки не принимает участия в координации, и эффект комплексообразования обусловлен взаимодействием катиона соли с фосфорильной группировкой. Таким образом, в действительности образуется соединение следующего строения:



На основность фосфорильного кислорода сильно влияет характер (электронофильность) заместителей:

$$Bu_3 > Bu_2Ph > BuPh_2 > Ph_3.$$

По мере уменьшения донорной способности фосфорильной группы состав экстрагируемых сольватов меняется, так как часть гидратной сферы катиона металла не разрушается экстрагентом с малоосновной группой  .

За последнее время усилилось внимание к фосфорильным производным, у которых эфирный радикал замещен на алкильный (производные фосфиноксида). Эта замена увеличивает донорную способность, полярность фосфорильной группы и соответственно «силу» экстрагента:

$$R_3PO > R_2(RO)PO > R(RO)_2PO > (RO)_3PO > Cl_3PO.$$

Донорная способность в эфирах фосфорной кислоты и фосфиноксидах при варьировании алкильных радикалов возрастает в следующем ряду: $CH_3 < C_2H_5 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_2$. «Оптимальный» экстрагент с этой точки зрения должен иметь алкильные радикалы с длинной или сильно разветвленной цепью —С—С—С—. Однако в действительности удлинение углеводородной цепи не очень существенно влияет на эффективность экстракции, хотя все же, например, триоктилфосфат лучше, чем ТБФ.

Введение в такого рода экстрагенты электрофильных заместителей ряда $F > Cl > Br > I > OCH_3 > C_6H_5$ приводит к оттягиванию электронов от кислорода группы $\rangle P=O$ и уменьшает ее полярность $\rangle P=O$, что понижает в приведенном ряду экстрагирующую способность реагента (уменьшение величины D).

Введение в алкилфосфаты электронодонорных заместителей типа аминогрупп, напротив, приводит к росту D (например, «гексаметапол»— гексаметилфосфортриамид). То же относится к производным фосфиноксида.

При выборе оптимального экстрагента нужно учитывать, что малая полярность экстрагента приводит к низкой прочности сольвата и плохой экстракции. Напротив, большая полярность должна была бы улучшать экстракцию. Однако одновременно повышается растворимость экстрагента в воде, что понижает его концентрацию в малополярном органическом растворителе. Успешной экстракция может быть, таким образом, лишь при тщательном регулировании свойств экстрагента: оптимальный экстрагент — не обязательно самый полярный.

2. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Равновесие между фазами

Наиболее практически важным типом экстракции является извлечение соли в органическую фазу, происходящее благодаря ее сольватации или образованию незаряженного хелата. Определение оптимальных условий проведения процесса экстракции, направленный поиск экстрагентов, комплексообразователей затруднены отсутствием адекватной теории экстракции, что приводит к малоэффективным поискам, к опробованию многих тысяч различных реагентов, многих соотношений концентраций веществ и т. д. Хотя из-за отсутствия исчерпывающей теории растворов полная теория экстракции не существует, может быть дано термодинамическое описание экстракционной системы [1, 2].

Условием равновесия фаз является равенство в контактирующих фазах химических потенциалов компонентов, составляющих систему. Как известно, химический потенциал может быть рассчитан по уравнению $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, где a — активность компонента в данной фазе. Если для распределяющегося компонента в обеих фазах выбрано одно и то же стандартное состояние, то соотношение потенциалов (а следовательно, и активностей) должно быть равно единице. За стандартное состояние иногда принимают чистое вещество, тогда коэффициент активности $\gamma = 1$ при $N = 1$ (мольная доля) в этих условиях и $\mu^0 = \mu_0$. Тогда $\mu = \mu^0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln \gamma N$. Коэффициенты активности γ при

таком выборе стандартного состояния называются абсолютными. Отклонение γ от 1 характеризует неидеальность раствора ($\gamma>1$ — положительная неидеальность, $\gamma<1$ — отрицательная неидеальность).

Можно выбрать и другое стандартное состояние, когда идеализируется состояние со свойствами бесконечно разбавленного раствора. Принимают, что $\gamma=1$ при $N\to 0$, $\mu=\mu+RT\ln a=\mu+RT\ln N\gamma$. Такие коэффициенты активности γ называют концентрационными. Наконец, возможно смешанное стандартное состояние. Для растворителя за стандартное состояние принимают чистое вещество, а для растворенного вещества — состояние предельно разбавленного раствора. Тогда при концентрации растворенного вещества, приближающейся к нулю ($N\to 0$), состояние обоих компонентов идеально. Таким образом, у растворов отклонение от идеальности является условным понятием, и его содержание зависит от выбора стандартного состояния. (Экспериментальные методы определения коэффициентов активности и методы их теоретического расчета известны из курса физической химии.)

Чтобы правильно определить причину отклонения экстракционной системы от идеального состояния, необходимо уметь оценивать порядок взаимодействия, ответственного за неидеальность. Неидеальность может быть учтена с помощью коэффициентов активности только в случае, если взаимодействие компонентов имеет энергию, сравнимую с ван-дер-ваальсовой (1—2 ккал/моль, близкодействующие силы $\left[-\frac{1}{R^5}\right]$, имеющие дисперсионную и ориентационную природу). Если энергия взаимодействия >3 ккал/моль, отклонение от идеальности связывают с образованием химических соединений и принимают во внимание их участие в равновесии. Поэтому очень важно знать природу взаимодействия в экстракционной системе, его энергию. При слишком общем подходе к описанию таких систем можно открыть несуществующие соединения. Пусть, например, без учета коэффициентов активности рассматриваются две системы, включающие следующие равновесия между водой и органической фазой:

$$\{UO_2^{2+}+2NO_3^-\}_в \rightleftarrows \{UO_2(NO_3)_2\}_{орг},$$

I система

$$\{H^+ + NO_3^-\}_в \rightleftarrows \{HNO_3\}_{орг}.$$

II система

При этом предполагают, что неидеальность системы связана только с образованием химических соединений. Если это учитывают, то пользуются в расчетах величинами концентраций, а не активностей.

Применяя закон действующих масс, можно написать

$$y_U=[UO_2(NO_3)_2]_{орг}=K_U[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2,$$

$$y_H=[HNO_3]_{орг}=K_H[H^+][NO_3^-].$$

Концентрации обозначим через x и y, предположив, что в водной фазе распределяемое вещество единственное:

$$[UO_2^{2+}]=x_U,\ [NO_3^-]=2x_U,\ [H^+]=x_H,\ [NO_3^-]=x_H,$$

$$y_U=K_U 4x_U^3,\ y_H=K_H x_H^2.$$

В логарифмических координатах этим уравнениям (рис. II.2.1) соответствуют прямые с $\operatorname{tg}\alpha$ (тангенсом угла наклона), равным 3 и 2

(в общем случае с наклоном $\nu=\operatorname{tg}\alpha$, где ν — число ионов, на которое распадается электролит при диссоциации в водной фазе).

В действительности же зависимость между величинами y и x для системы с $UO_2(NO_3)_2$ в водной и органических фазах (например, в конкретном случае экстракции диэтиловым и дибутиловым эфиром) описывается прямыми (логарифмические координаты) с тангенсом угла наклона, равным соответственно 4 и 5, а для системы с HNO_3 (дибутиловый эфир) — с тангенсом угла наклона 4. Диссоциация этих электролитов на 4 и 5 частиц невозможна, поэтому было принято предположение о димеризации

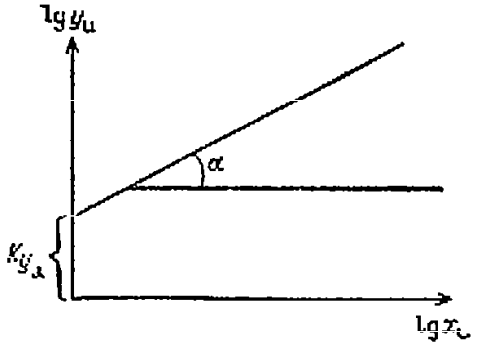


Рис. II.2.1. Графическое определение числа частиц, на которые диссоциирует уранилацетат в водном растворе в условиях экстракции

$2UO_2(NO_3)_2 \rightleftarrows [UO_2(NO_3)]_2$ и $2HNO_3 \rightleftarrows [HNO_3]_2$ в органической фазе Тогда выражение закона действующих масс имеет вид $K_d=yU_2/(yU)^2$, где y_{U_2} — концентрация димера; y_U — концентрация мономера; K_d — константа димеризации. Следовательно,

$$K_{U_2} = K_d^U [K_U x_U^3]^2 = K'_U x_U^6,$$

$$K_{H_2} = K_d^H [K_H x_H^2]^2 = K'_H x_H^4.$$

Чтобы получить для $UO_2(NO_3)_2$ график (см. рис. II.2.1) с тангенсом угла наклона 4—5, следует допустить, что уранилнитрат димеризован частично. Для системы же с HNO_3 наблюдается согласие с опытом, однако оно кажущееся. Если ввести коэффициенты активности

$$y_U = K_U x_U^3 \frac{\gamma_\pm^3}{\gamma_{орг}}, \quad y_H = K_H x_H^2 \frac{\gamma_\pm^2}{\gamma_{орг}},$$

то графики рассмотренной зависимости будут иметь наклон 3 для $UO_2(NO_3)_2$ и 2 для HNO_3, т. е. получится полное согласие с описанием систем, включающим только мономеры. Таким образом, неучет коэффициентов активности и незнание химизма процесса привели к открытию несуществующего димерного соединения и к неправильной оценке фаз, ответственных за неидеальность. В действительности неидеальность системы связана не с полимеризацией в органической фазе, а с взаимодействием (по-видимому, образованием ионных пар) в водной фазе.

Для исчерпывающего описания системы, однако, недостаточно только формального определения активностей, которое, кстати, часто крайне трудоемко, а иногда невозможно. Кроме того, термодинамический подход без химического исследования не позволяет полностью раскрыть природу явления. Доказательством служит следующий простой пример. Пусть осадок AgCl растворяют в водном растворе KCN и KNO_3. Пока находятся в равновесии твердая фаза AgCl и соответствующий раствор, с точки зрения термодинамики активность AgCl в фазе раствора постоянна, а изменение растворимости при варьировании условий растворения связано с изменением коэффициентов активности. Так как растворимость AgCl в растворе KCN значительно вы-

ше, чем в растворе KNO_3, а соотношение между концентрацией C и активностью a определяется уравнением $C=a/\gamma$, приходится предположить, что величина γ в растворе KNO_3 намного выше, чем в растворе KCN. Это подтверждается и определением величины γ путем измерения электродвижущих сил. Таким образом, термодинамика не может ответить на вопрос о причине изменения γ при замене KNO_3 на KCN в системе с AgCl. Но химически это легко объясняется образованием комплекса $[Ag(CN)_2]^-$ при взаимодействии растворов AgCl и KCN.

Следовательно, для расчета экстракционных равновесий необходимо знать природу химических взаимодействий в обеих фазах. Только в случае слабых взаимодействий отклонение от идеальности можно учитывать путем введения коэффициентов активности. Если в какой-либо или обеих фазах образуются химические соединения, нужно, кроме того, принимать во внимание их равновесное распределение между фазами, а также учитывать величины их активностей и активностей исходных соединений (активность всех химических форм).

Для практики экстракции неорганических соединений важное значение имеют приближенные уравнения, пригодные для описания экстракционных равновесий.

Константа равновесия реакции экстрагирования

Если экстракция сопровождается химическим взаимодействием, для характеристики процесса необходимо определение константы равновесия этой реакции. Образование экстрагирующегося соединения может рассматриваться по крайней мере с двух точек зрения: 1) соединение образуется в водной фазе в результате растворения в ней экстрагента и потом переходит в органическую фазу; 2) соединение образуется на границе раздела фаз.

Покажем, что выражение для константы образования экстрагирующего соединения в обоих случаях одинаково.

Первый вариант. Молекулы экстрагента, например какого-либо кетона S, распределяются между водной и органической фазами. При этом осуществляется равновесие: $S_{орг} \rightleftarrows S_в$, характеризуемое константой распределения $P_1 = (S)_{орг}/(S)_в$.

Пусть в водной фазе образуется сольват азотной кислоты:

$$H^+_в + NO^-_{3,в} + 2S_в \rightleftarrows HNO_3 \cdot 2S_в,$$

тогда константа равновесия этой реакции K будет иметь вид

$$K = \frac{(HNO_3 \cdot 2S_в)}{(H^+)_в\,(NO^-_3)_в\,(S_в)^2}.$$

Равновесие распределения сольвата между фазами

$$(HNO_3 \cdot 2S)_в \rightleftarrows (HNO_3 \cdot 2S)_{орг}$$

характеризуется константой распределения

$$P = \frac{(HNO_3 \cdot 2S)_{орг}}{(HNO_3 \cdot 2S)_в}.$$

Тогда

$$(HNO_3 \cdot 2S)_{орг} = P_2\,(HNO_3 \cdot 2S) = P_2 K_1\,(H^+)_в (NO^-_3)_в (S)^2_в =$$

$$= \frac{P_2 K_1}{P_1}\,(H^+)_в\,(NO^-_3)_в\,(S)^2_{орг} = K\,(H^+)_в\,(NO^-_3)_в\,(S)^3_{орг}. \qquad (1)$$

Второй вариант. Экстрагирующийся сольват образуется на границе фаз.

Равновесие реакции описывается уравнением

$$H_в^+ + NO_{3(в)}^- + 2S_{орг} \rightleftarrows HNO_3 \cdot 2S_{орг};$$

константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{(HNO_3 \cdot 2S)_{орг}}{(H^+)_в (NO_3^-)_в (S)^2_{орг}}.$$

Отсюда

$$(HNO_3 \cdot 2S)_{орг} = K (H^+)_в (NO_3^-)_в \cdot (S)^2_{орг}. \quad (2)$$

Так как уравнения (1) и (2) совпадают, варианты 1-й и 2-й тождественны, и в расчетах экстракционных равновесий можно принять один из вариантов, например считать, что экстрагируемое соединение образуется на границе фаз путем взаимодействия компонентов этих фаз.

Однако не всегда можно пренебрегать переходом экстрагента из органической в водную фазу и образованием в последней сольвата. В частности, при расчете $K_{уст}$ комплексных соединений необходимо учитывать наличие сольвата в водной фазе, так как это изменяет концентрацию экстрагирующегося вещества в водной фазе (так, в только что рассмотренном примере не вся HNO_3 находится в свободном состоянии) и концентрацию экстрагента в органической фазе. Следует отметить, что, если сольват не обнаружен в водной фазе имеющимися в распоряжении экспериментатора аналитическими методами, это не всегда говорит о его отсутствии — причиной могут быть большая величина P_2 и малая величина константы равновесия.

В практически наиболее важном случае ТБФ-экстракции солей металлов содержание сольватов в водной фазе очень мало. Иначе их можно было бы обнаружить по росту растворимости ТБФ в воде при введении в систему экстрагирующегося вещества. Поскольку такого изменения растворимости ТБФ обычно не наблюдается, экстракцию, протекающую по типу извлечения координационно сольватированных солей (последний тип в рассмотренной выше классификации), можно считать происходящей на границе фаз.

Например, $Th_в^{4+} + 4NO_{3,в}^- + 2ТБФ \rightleftarrows Th(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ_{орг}$,

$$K = \frac{(Th(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ)_{орг}}{(Th(NO_3)_4)_в (ТБФ)^2_{орг}}.$$

Можно написать вместо $(Th(NO_3)_4)_в$ произведение $(Th^{4+})_в \times (NO_3^-)_в$, так как активность электролита равна произведению активностей составляющих его ионов. При этом принимается, что в идеальных растворах коэффициент активности $\gamma = 1$.

Коэффициент распределения

Как известно, наиболее существенной характеристикой экстракционного процесса является соотношение $D = \frac{[M]_{орг}}{[M]_в}$. Таким образом, коэффициент распределения ионов металла между фазами равен

отношению суммарных концентраций металла (во всех его химических формах) в органической и водной фазах. Выражение D можно вывести из уравнения константы равновесия. Если в водной фазе существует соль MC_n, а в органическую фазу металл переходит в виде сольвата $MC_n \cdot xS$, то для реакции

$$M_в^+ + nC_в^- + xS_{орг} = (MC_n \cdot xS)_{орг} = [M]_{орг}$$

концентрация $[M]_{орг}$ равна

$$[M]_{орг} = K[M]_в[C]_в^n[S]^x \frac{\gamma_\pm^{n+1}}{\gamma_0}.$$

Отсюда

$$D = \frac{[M]_{орг}}{[M]_в} = K[C]_в^n[S]^x \frac{\gamma_\pm^{n+1}}{\gamma_0}.$$

Таким образом, в общем случае коэффициент распределения — сложная функция концентраций и коэффициентов активности, т. е. величина переменная.

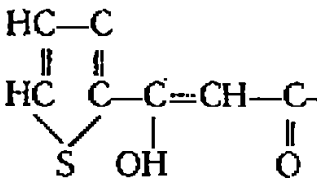
В исследовательской практике широко используют упрощенный подход: принимают, что при постоянной ионной силе коэффициенты активности сохраняют постоянство, а изменение свойств раствора при изменении концентраций связано с комплексообразованием. Поэтому для предсказания характера изменений D с концентрацией необходимо предварительное исследование по крайней мере стехиометрии процесса экстракции.

Определение состава экстрагирующегося соединения

Выше было показано, что расчеты экстракционных равновесий верны, если предположить, что образование экстрагирующегося соединения происходит на границе фаз. Поэтому для составления уравнения реакции экстракции и расчета D можно ограничиться лишь определением состава соединения, переходящего в органическую фазу.

Химический анализ позволяет определить состав экстрагирующегося комплекса и количество ионов металла, которое перешло в органическую фазу из водного раствора, но о степени сольватации (ее также необходимо знать для вычисления D) ничего не говорит.

Пусть экстрагентом служит теноилтрифторацетон (енольная форма)



(краткое обозначение — HT).

В результате хелатообразования из водной фазы в органическую переходят только катионы металла:

$$M_в^{m+} + mHT_{орг} \rightleftarrows MT_{m,орг} + mH_в^+.$$

В этом случае анализ органической фазы позволяет сделать заключение о составе образующегося комплекса, но такую обменную реакцию можно написать не во всех случаях. В частности, если экстрагент двухосновен и экстрагируется металла меньше, чем количество, эквивалентное содержанию экстрагента, или в органической фазе возможно

образование кислых солей (например, $MT_m \cdot nHT$), химический анализ органической фазы не поможет обнаружить образование этих соединений.

Если экстрагируется несколько соединений, химический анализ даст совсем неясную картину. Однако его результаты иногда позволяют сделать ряд полезных предположений о составе соединений в органической фазе. Так, при экстракции водного раствора смеси $FeCl_3$ и HCl эфирами и кетонами, а также смеси $UO_2(NO_3)_2 + HNO_3$ трибутилфосфатом в органическую фазу переходят и кислоты и соли. При этом концентрация HNO_3 в органической фазе может быть меньше концентрации $UO(NO_3)_2$, а концентрация HCl существенно выше, чем $[FeCl_3]$. Такой результат анализа позволяет предположить, что $FeCl_3$ экстрагируется в виде соединения с HCl, например в форме $HFeCl_4$, тогда как уранилнитрат экстрагируется независимо от HNO_3. Это предположение соответствует действительности, что доказано методами физико-химического исследования.

Точность химического определения воды, к сожалению, не всегда достаточна для заключения о вхождении H_2O в состав экстрагируемого соединения. Содержание воды обычно оценивают по методу Фишера с довольно большой ошибкой ($\pm 0{,}5$ H_2O), которая существенно влияет на определение состава экстрагирующегося сольвата. Примером может быть смесь $FeCl_3 + HCl$, экстрагирующаяся эфиром $(C_2H_5)_2O$ только в присутствии воды. Если система безводна, то сосуществуют два слоя: $(FeCl_3 + HCl)$ и $(C_2H_5)_2O$, а экстракция железа(III) в фазу эфира не происходит. Химический анализ, по Фишеру, той же системы в присутствии H_2O дает соотношение $[FeCl_3] : [H_2O] = 1 : 4{,}5$ (органическая фаза). Такой результат делал необходимым предположение о полимеризации экстрагирующейся соли с образованием $(HFeCl_4)_2 \cdot 9H_2O$ или $(HFeCl_4)_4 \cdot 18H_2O$. Позднее был произведен более точный анализ, который дал соотношение $[FeCl_3] : [H_2O] = 1 : 5$ — необходимость предположения о полимеризации соединения железа отпала. Теперь установлено, что в действительности железо(III) экстрагируется из указанной системы в форме оксониевой соли $[H_3O^+ \cdot 4H_2O][FeCl_4^-]$ (большой катион и большой анион). Таким образом, ошибка в анализе органической фазы на содержание воды привела к существенной неточности в представлениях о механизме процесса экстракции $FeCl_3 + HCl$ в эфир.

Полезные результаты дает химический анализ, если исследуют изменение концентрации одного компонента при варьировании концентрации другого. В случае, когда соотношение компонентов в органической фазе сохраняется постоянным, несмотря на изменение их соотношения в водном растворе, можно сделать заключение о переходе в органическую фазу соединения постоянного состава.

Примером может быть экстракция эфиром $UO_2(NO_3)_2$. Установлено, что в органической фазе увеличение концентрации $UO_2(NO_3)_2$ сопровождается повышением концентрации воды в этой фазе, при этом соотношение $\Delta[UO_2(NO_3)_2] : \Delta[H_2O]$ постоянно и равно $1 : 4$, что свидетельствует об экстракции уранилнитрата в форме тетрагидрата.

Если вода переходит в органическую фазу не только в виде гидрата экстрагируемого соединения, но и самостоятельно, то в результате перехода части H_2O в органическую фазу может существенно измениться содержание воды в водной фазе. В таком случае необходимо определить растворимость воды в экстрагенте в присутствии неэкстрагируемых солей, обеспечивающих в контрольной системе ту же ионную силу, что и при экстракции. Количество воды, растворяющейся в экстрагенте, надо вычитать из общего содержания воды в органической

фазе, чтобы определить содержание воды, гидратирующей экстрагируемое соединение.

Иногда удается выделить из органической фазы твердые сольваты. Однако их состав может не соответствовать составу экстрагируемого сольвата, поскольку возможен переход в твердую фазу только наименее растворимого из нескольких сосуществующих в системе сольватов. Переход одного из сольватов в твердую фазу сместит равновесие между компонентами системы и может привести к разрушению (например, к диссоциации) того из соединений, за счет которого главным образом и осуществляется экстракция.

Метод «насыщения» позволяет определить соотношение между экстрагентом и экстрагируемым веществом в органической фазе, при котором достигается максимальное содержание в ней экстрагирующегося вещества (этому обычно способствует высокая концентрация подлежащей экстракции соли в водной фазе). Иногда метод насыщения фиксирует образование сольвата целочисленного состава, но часто получают данные о дробном соотношении ионов металла и экстрагента в органической фазе (табл. II.2.2).

Таблица II.2.2

Состав сольватов при экстракции солей металлов из водного раствора в органическую фазу, содержащую ТБФ

Экстрагируемая соль	Соотношение числа молей ионов металлов и ТБФ в органической фазе
$Cu(NO_3)_2$	1:2,58
$UO_2(NO_3)_2$	1:1,89
$Th(NO_3)_4$	1:2,40
$Fe(NO_3)_3$	1:1,70
$La(NO_3)_3$	1:3,02

Соотношения, приведенные в табл. II.2.2, могут изменяться при изменении температуры. Например, при 90—130 °С вместо дробного соотношения $[Th^{4+}]:[ТБФ]$—2,4 для нитрата тория получают близкую к целочисленной величину (2,01). Считают [1], что отклонение от целочисленности в составе сольвата, установленное для систем с относительно низкой температурой, может быть вызвано ограниченной растворимостью экстрагируемой соли в экстрагенте (т. е. «насыщение» не достигается) или сосуществованием нескольких сольватов, например $Th(NO_3)_4 \cdot 3ТБФ$ и $Th(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ$ в системе ТБФ — нитрат тория.

Для идентификации сольвата по методу насыщения очень важно испытать действие на водную фазу разных концентраций экстрагента в инертном разбавителе. Это исключает влияние ограниченной растворимости, позволяет определить условия существования сольватов различного состава. Таким путем (постоянство степени насыщения ТБФ ионом металла при постепенном разведении ТБФ инертным разбавителем) было установлено образование следующих «целочисленных» сольватов: $Ce(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ$; $Th(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ$; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3ТБФ$; $Ce(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 3ТБФ$.

Недостатки метода насыщения (его ограниченность) состоят в следующем. Если в органической фазе может существовать несколько сольватов различного состава, метод насыщения позволяет идентифицировать только наиболее «бедный» сольват. Кроме того, если одновременно действует несколько механизмов экстракции (например, при ТБФ-экстракции HNO_3 наряду с механизмом координационной сольватации осуществляется экстракция HNO_3 по типу физического распределения ковалентных молекул между фазами), результаты могут быть неопределенными. Наконец, экстрагировать может не только экстрагент, но и сам сольват, образующийся при экстракции, что усложняет механизм экстракции и определение состава сольвата. В частности,

способность извлекать нитраты металлов установлена для сольвата $HNO_3 \cdot$ ТБФ.

Построение диаграмм растворимости. Диаграммы взаимной растворимости фаз указывают на области возможных соотношений фаз. Однако состав твердых фаз (как уже упоминалось) часто ничего не говорит о составе раствора. Например, из диаграммы растворимости в системе $UO_2(NO_3)_2$ — $(C_2H_5)_2O$—H_2O следует, что $UO_2(NO_3)_2$ образует с эфиром твердые моно- и дисольваты. В то же время в растворе рядом методов был обнаружен гетрасольват, в твердой фазе не найденный. Таким образом, состав твердой фазы может служить подтверждением правильности анализа состава экстрагирующегося соединения только в том случае, если и в твердой и жидкой фазах обнаружены одинаковые соединения.

Методы криоскопии и эбулиоскопии. Эти методы иногда позволяют определить молекулярную массу (ММ) сольвата. Так, для раствора в бензоле ТБФ и $Th(NO_3)_4$ по величине $\Delta t_{\text{замерз}}$ была найдена величина ММ=1145, близкая к величине ММ, найденной по методу насыщения (для 2,4 ТБФ$\cdot Th(NO_3)_4$ ММ=1120). Если величина $\Delta t_{\text{замерз}}$, найденная для экстрагента, не изменяется при введении в экстрагент соли, это означает, что число частиц в растворе при этом осталось постоянным, т. е. что образовался моносольват.

Спектрофотометрический метод. Зная величины коэффициентов поглощения сольватов различного состава, можно определить значения $K_{\text{равн}}$ сольватообразования. Иногда, если в результате взаимодействия реагентов возникает новый спектр, возможна также спектрофотометрическая идентификация нового соединения экстрагента с солью. Например, $FeCl_3$ имеет спектр, отличный от спектра раствора $FeCl_3$+ HCl в $(C_2H_5)_2O$ и от спектра твердого $HFeCl_4$, что указывает на образование в органической фазе эфирата $HFeCl_4 \cdot n$Eth.

Спектрофотометрия позволяет не только констатировать образование тех или иных соединений, но и изучать природу связи в экстрагирующемся соединении (ИК-, УФ- и видимая части спектра). Интересные выводы по данным этого метода, например, были сделаны о строении комплексов ионов металлов с фосфорсодержащими лигандами. Как уже упоминалось, при переходе от алкилфосфатов к фосфонатам, фосфинатам и производным окиси фосфина меняются прочность связи $>P \rightarrow O$ и донорная активность атома кислорода, что фиксируется ИК-спектроскопически. То, что природа алкильного радикала не влияет существенно на экстракционные свойства этих соединений, также установлено ИК-спектроскопически.

Метод изомолярных серий позволяет, как известно, определить соотношение числа атомов комплексообразователя и молекул лиганда в сложном соединении. Обычно для этой цели фиксируют изменение какой-либо характеристики раствора при изменении соотношения компонентов смеси в условиях сохранения постоянной молярной концентрации во всех растворах серии.

Четкие данные о составе экстрагирующегося соединения, однако, в общем случае получают только при наличии одного комплексного соединения в системе. Исключение составляют соединения РЗЭ (например, неодима), для которых метод изомолярных серий, по данным спектрографии высокого разрешения [2], может дать сведения о составе комплекса даже в присутствии нескольких соединений, отличных от него по составу.

Зависимость коэффициента распределения от концентрации экстрагента

При постоянном составе водной фазы величина D зависит только от концентрации экстрагента:

$$D = K[\mathrm{C}]_{\text{в}}^{n}[\mathrm{S}]_{\text{орг}}^{x}\frac{\gamma_{\pm}^{n+1}}{\gamma_{a}}, \quad \text{т. е.} \quad D = K'[\mathrm{S}]_{\text{орг}}^{x}$$

(обычно за недостатком данных об активности компонентов системы активность экстрагента принимают равной концентрации на том основании, что органическую фазу считают идеальной). Зависимость $\lg D$ от $x\lg[\mathrm{S}]$ выражается прямой с углом наклона, равным α (рис. II.2.2). Если наблюдается отклонение от прямой или величина tg угла наклона прямой оказывается дробной, предполагают образование в органической фазе нескольких сольватов различного состава.

Уменьшение наклона прямой на рис. II.2.2 с ростом концентрации экстрагента, т. е. замедленный рост $\lg D$ при увеличении [S], может быть связано с полимеризацией экстрагента или образованием сольвата экстрагента с «инертным» разбавителем: при таком взаимодействии концентрация «свободного» экстрагента уменьшается.

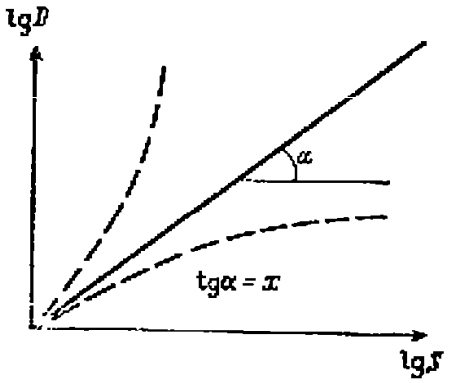


Рис. II.2.2. Определение состава экстрагирующегося сольвата

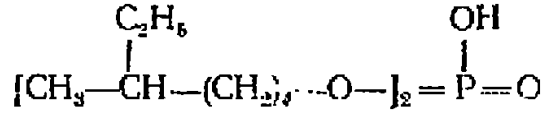
Рост наклона кривой, выражающей зависимость $\lg D$ от $x\lg[\mathrm{S}]$ с увеличением [S], может объясняться взаимодействием экстрагирующего вещества (например, сольвата соли металла) с инертным органическим разбавителем. В этом случае концентрация экстрагента аномально быстро растет за счет уменьшения концентрации разбавителя, вступающего в реакцию. Разные разбавители не одинаково искажают наклон графика зависимости $\lg D$ от $x\lg[\mathrm{S}]$.

Кроме того, в ходе экстракции может происходить изменение величины ε_0 органической фазы. Значение ε_0 в свою очередь влияет на устойчивость комплексных соединений для данной системы:

$$K_{\text{уст}} = A + \frac{B}{\varepsilon_0},$$

где A и B — константы для данной системы. Таким образом, с ростом ε_0 по мере насыщения органической фазы экстрагируемым веществом устойчивость комплекса падает. Изменение величины ε_0 может также изменять степень полимеризации экстрагента, например степень димеризации алкилфосфорных кислот.

Если инертный разбавитель недостаточно инертен, то экстракция осуществляется фактически за счет смеси растворителей. При независимом действии компонентов смеси экстрагентов величина ε_0 растет параллельно росту концентрации каждого из растворителей. Однако часто наблюдается *явление синергизма*. Например, ди-2-этил-гексилфосфорная кислота (Д-2-ЭГФК)



при добавлении некоторых веществ, плохо экстрагирующих соли урана, резко увеличивает свою экстракционную способность. В частности, раствор, содержащий 0,004 М UO_2^{2+} и 0,5 М SO_4^{2-} при pH 1, экстрагируется 0,5 М раствором Д-2-ЭГФК с коэффициентом распределения D=135. Экстракция уранилсульфата при том же составе водной фазы еще более разбавленным раствором Д-2-ЭГФК (0,1 М), но при добавке 0,1 М ТБФ, собственный коэффициент распределения которого очень мал (D=0,0002), дает величину D=470.

Таким образом, значение D растет ~ в 3 раза, несмотря на уменьшение концентрации активного экстрагента. Другой пример: 0,05 М раствор три-*н*-бутилфосфиноксида, который так же плохо экстрагирует уранилсульфат, как ТБФ, при добавлении к 0,1 М раствору Д-2-ЭГФК вызывает увеличение величины D до 7000!

Синергический эффект объясняют только качественно. Иногда считают, что второй экстрагент присоединяется к экстрагируемому комплексу за счет водородных связей. Однако известно много случаев, когда водородные связи не могут образовываться. В этих системах явление синергизма, по-видимому, связано с образованием разнолигандных несимметричных комплексов, которые в силу особо удачных стерических характеристик могут обладать очень высокой устойчивостью и экстракционной способностью.

Зависимость коэффициента распределения от состава водной фазы

Из выражения для коэффициента распределения следует, что его величина не зависит от концентрации ионов металла:

$$D = \frac{[M]_{орг}}{[M]_в} = K[C]_в^n[S]^x \frac{\gamma_\pm^{n+1}}{\gamma_в},$$

где $[M]_{орг} = K[M]_в[C]_в^n[S]^x \frac{\gamma_\pm^{n+1}}{\gamma_0}$.

Экспериментально эта зависимость подтверждается, если экстрагируемое соединение является моноядерным в обеих фазах или не меняет степень полимеризации при переходе из водной фазы в органическую. Экспериментально это положение проверить легко лишь при работе с индикаторными количествами, так как только в этих условиях при экстракции очень мало изменяются концентрации всех компонентов системы в обеих фазах. При проведении экстракции макроколичеств ионов металла изменяются значения концентрации С (аниона соли) в обеих фазах и активность экстрагента.

Примером может быть постоянство величины D для раствора $GaCl_3$ в 6 М HCl (экстрагент $(C_2H_5)_2O$) при изменении концентрации в водной фазе $GaCl_3$ от 10^{-9} до $1{,}6\cdot10^{-3}$ М. При экстракции $Co(CNS)_4^{2-}$ амиловым спиртом величина D постоянна при изменении $Co(CNS)_4^{2-}$ от 10^{-12} до 10^{-5} М. Для D_{FeCl_3} установлено постоянство при концентрации $FeCl_3 < 0{,}01$ М и т. д.

В случаях, когда в экстракционной системе образуется полимер, величина D может резко измениться с концентрацией экстрагируемого вещества. Так, при полимеризации экстрагируемого соединения в органической фазе величина D растет, а при полимеризации его в водной фазе, напротив, убывает. Например, при экстракции бензольным раствором теноилтрифторацетона (НТ) соединений циркония в органической фазе образуется мономерный ZrT_4. При этом D убывает с рос-

том [Zr(IV)] в водной фазе, по-видимому, из-за образования в ней полимерных гидроксоионов $Zr_n(OH)_x^{4n-x}$. Однако уменьшение экстракции при росте концентрации Zr(IV) можно объяснить и другими причинами, в частности уменьшением в этих условиях степени диссоциации сольватов в водной фазе. Таким образом, вывод о полимеризации экстрагирующегося соединения сделать непросто, надо проводить специальные исследования несколькими физико-химическими методами.

При экстракции макроколичеств солей металлов по мере изменения концентрации металла в органической фазе рост или уменьшение D могут быть вызваны изменением концентрации свободного экстрагента, аниона в водной и органической фазах и т. д. К тому же с ростом концентрации экстрагируемой соли в водной фазе растет степень насыщения экстрагента, поэтому концентрация соли в органической фазе стремится к постоянной величине, что вызывает изменение D при дальнейшем увеличении $[MC_n]$ в водной фазе.

Влияние концентрации аниона извлекаемой соли на величину D

Прямая пропорциональность, существующая между величинами D и концентрацией аниона C (в степени, равной числу анионов в стехиометрической формуле экстрагируемой соли), позволяет варьировать величину D путем изменения активности воды и экстрагента соответственно в водной и органической фазах. При экстракции неорганических солей с целью увеличения D к водной фазе часто добавляют «высаливатели» — соли или кислоты, имеющие общий анион с экстрагируемой солью.

Если высаливателем по отношению к соли $M^IC_{n_1}$ является неэкстрагирующая соль $M^{II}C_{n_2}$, то выражение для коэффициента распределения примет вид

$$D = K\,(n_1C_1 + n_2C_1)^{n_1}\,\frac{\gamma_{\pm}^{n+1}}{\gamma_0 \to 1}.$$

Установлено, что повышение концентрации аниона C путем введения в систему различных высаливателей по-разному влияет на величину D.

Если принять за единицу «высаливания» действие, которое оказывает на некоторую стандартную систему 1 M раствор $UO_2(NO_3)_2$, то величина D=0,4 будет достигнута при $[NH_4NO_3]$=6,4 M; $[NaNO_3]$= =5,6 M; $[Ca(NO_3)_2]$=1,5 M и $[Al(NO_3)_3]$=0,8 M. Таким образом, наилучшим высаливателем является нитрат алюминия, наихудшим — нитрат аммония. Это несколько неожиданный результат, так как можно было думать, что соли с катионами, способными комплексно связывать анионы, например Al^{3+}, будут хуже высаливать. На самом же деле наблюдается обратная зависимость.

Главным фактором, определяющим эффективность высаливателя, помимо концентрации аниона C, которую он увеличивает, по-видимому, является степень гидратации катиона высаливающей соли. В результате гидратации катиона соли-высаливателя изменяется активность воды в водной фазе и соответственно коэффициенты активности экстрагируемой соли. Поэтому чем сильнее гидратируется катион соли-высаливателя, тем сильнее переходит в органическую фазу экстрагируемая соль — конкуренция H_2O за экстрагируемый катион подавляется высаливателем.

Следует отметить, что использование минеральных кислот в качестве высаливателей возможно, но нежелательно, так как они обладают не только высаливающим действием, но и сами переходят в органическую фазу в виде сольвата с экстрагентом. В результате часть экстрагента расходуется на связывание извлекающейся в органическую фазу кислоты и максимально возможная величина D не достигается. Поэтому, хотя протоны гидратируются сильнее, нежели другие катионы, и минеральные кислоты должны быть с этой точки зрения наилучшими высаливателями, их для данной цели не используют. Неэкстрагируемые соли для высаливания предпочтительнее.

Присутствие в водной фазе посторонних анионов часто приводит к уменьшению экстракции. Причиной может быть комплексообразование. Например, введение в водную фазу SO_4^{2-}-ионов уменьшает экстракцию $Th(NO_3)_4$, так как при этом образуются комплексы $[Th(NO_3)(SO_4)]^+$, $[Th(NO_3)_2SO_4]$ и т. д., прочно удерживающиеся в водной фазе за счет очень сильной гидратации сульфат-ионов.

3. ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теория процесса разделения

Одной из основных характеристик, позволяющих оценить эффективность процесса экстракционного разделения, является коэффициент разделения α.

Коэффициент разделения равен отношению коэффициентов распределения компонентов смеси, поэтому чем больше различаются коэффициенты распределения, тем в большей степени α отличается от единицы и тем эффективнее будет разделение:

$$\alpha = \frac{D'}{D''} = \frac{[M']_{орг}/[M']_в}{[M'']_{орг}/[M'']_в}.$$

Коэффициент α показывает, во сколько раз изменяется отношение равновесных концентраций двух элементов или двух неорганических соединений в органической фазе по сравнению с водной фазой.

Так как коэффициент распределения имеет вид

$$D = K[C]_в^n (S)^x \frac{\gamma_{\pm}^{n+1}}{\gamma_{орг}},$$

то для α получаем выражение

$$\alpha = \frac{K'[C]_в^{n_1}(S)^{x_1}}{K''[C]_в^{n_2}(S)^{x_2}} \frac{\gamma_{\pm}^{n_1+1}}{\gamma_{орг}} \frac{\gamma_{орг}}{\gamma_{\pm}^{n_2+1}} = \frac{K'}{K''}[C]_в^{n_1-n_2}(S)^{x_1-x_2}\gamma_{\pm}^{n_1-n_2}.$$

Определив величину коэффициента распределения неорганического соединения между органической и водной фазами, в большинстве случаев можно дать правильную априорную оценку основной тенденции изменения D при варьировании условий экстракции. Напротив, коэффициент разделения априорно оценить нельзя, поскольку он является более сложной функцией концентраций (и коэффициентов активности) реагентов.

Действительно установлено, что для большинства практически важных случаев выражение для величины α не может описать равновесий экстракции с достаточной степенью точности. Для достижения

более полного описания системы необходимо ввести сомножитель, включающий параметры, оценивающие устойчивость экстрагируемых комплексов, образующихся в водных растворах. Это особенно важно, если речь идет об экстракционном разделении компонентов, очень близких по свойствам.

Пусть, например, экстракционным методом нужно разделить смесь неорганических ионов с одинаковой валентностью (степенью окисления) и образующих сольваты одного и того же состава. Тогда величины n_1—n_2 и x_1—x_2 в выражении α будут равны нулю. Следовательно, при этих условиях $\alpha = K'/K''$. Однако если в водной фазе образуются комплексные соединения, то концентрация ионов металла в водной фазе равна

$$[M]_в = [MC_0] + [MC_1] + [MC_2] + \ldots + [MC_i].$$

Так как константа устойчивости i-комплекса

$$\beta_i = \frac{[MC_i]}{[M][C]^i}, \text{ то } [MC_i] = \beta_i [M][C]^i.$$

Тогда

$$[M]_в = \beta_0[M][C]^0 + \beta_1[M][C]^1 + \ldots + \beta_i[M][C]^i.$$

Так как $[C]^0 = 1$ и $\beta_0 = 1$, то $\beta_0[M][C]^0 = [M]$ и тогда

$$[M]_в = [M](1 + \beta_1[C]^1 + \beta_2[C]^2 + \ldots + \beta_i[C]^i) = [M](1 + \Sigma\beta_i[C]^i).$$

Таким образом, если учесть разницу в устойчивости комплексов, образуемых экстрагируемыми ионами в водной фазе, получим следующее выражение:

$$\alpha = \frac{K'}{K''} \frac{1 + \Sigma\beta_i''[C]^i}{1 + \Sigma\beta_i'[C]^i}.$$

Следовательно, в этом случае коэффициент разделения смеси катионов металлов определяется соотношением не только констант экстрагирования, но и констант устойчивости комплексов в водной фазе (β_i' и β_i'').

Поскольку выражение для $[M]_в$ входит в знаменатель в формуле коэффициента распределения D, то в выражении для α (соотношение величин D двух разделяемых металлов) штрихи при β перемещены по сравнению со штрихами при K соответственно в знаменатель или числитель.

Анализ формулы для α с учетом комплексообразования в водной фазе приводит к выводу, что в общем случае зависимость α от [C] является достаточно сложной:

$$\alpha = \frac{K'}{K''}[C]^{n_1 - n_2}(S)^{x_1 - x_2} \frac{1 + \Sigma\beta''[C]^i}{1 + \Sigma\beta'[C]^i}.$$

В самом деле, при $n_1 > n_2$ множитель $[C]^{n_1 - n_2}$ с ростом [C] будет увеличиваться, но одновременно соотношение $\frac{1 + \Sigma\beta''[C]^i}{1 + \Sigma\beta'[C]^i}$ должно убывать, поскольку комплекс металла с большим зарядом (и, вероятно, с меньшим радиусом) иона образует более устойчивые комплексы. Следовательно, зависимость α от [C] проходит через максимум и минимум.

В то же время, если второй катион разделяемой смеси имеет меньший радиус, он образует более устойчивый комплекс и тогда

$$1 + \Sigma\beta_i''[C]^i > 1 + \Sigma\beta_i'[C]^i.$$

Но при увеличении [C] значение множителя $[C]^{n_1-n_2}$ убывает, поэтому при $n_1<n_2$ значение α будет сложной функцией от [C].

Приведенная здесь формула для α верна для простейшего случая, когда в органической фазе находится только одно соединение, а в водной фазе присутствует только один комплексообразующий анион. При этом должны возникать только моноядерные комплексы, а гидратацией (это тоже процесс комплексообразования) можно пренебречь. Однако даже в таких наиболее простых системах не всегда можно прогнозировать характер зависимости α от [C]. Реальные экстракционные процессы, как правило, намного сложнее, чем те, которые могут быть исчерпывающе описаны приведенной выше формулой для α. Поэтому для нахождения оптимальных условий проведения экстракции (максимальная величина α) в настоящее время приходится проводить подробные экспериментальные исследования зависимости α от условий опыта.

Рассмотрим на примерах смесей редкоземельных элементов, Zr—Hf и некоторых других основные особенности процесса экстракционного разделения неорганических катионов.

Разделение смесей редкоземельных ионов

Экстракционное разделение смесей РЗЭ представляет большой практический интерес, поскольку, в отличие от ионообменного метода, при экстракции, например с ТБФ, используются очень концентрированные растворы соединений РЗЭ (более 100 г/л в пересчете на окись РЗЭ(III) в 1 л раствора). Таким образом, производительность метода очень велика.

Экстракционное разделение смесей РЗЭ пытались проводить давно, но успех был достигнут лишь сравнительно недавно, когда был найден экстрагент, извлекающий в органическую фазу заметные количества РЗЭ. Попытка Фишера с сотрудниками, предпринятая еще до второй мировой войны, осуществить экстракционное разделение смесей РЗЭ(III) с помощью диэтилового эфира показала принципиальную возможность такого разделения. Но даже при насыщении водной фазы нитратом лития (высаливание) и нитратами РЗЭ («самовысаливание)» концентрация их в органической фазе в пересчете на окись составила меньше 1 г/л. Производительность процесса экстракции РЗЭ(III), по Фишеру, была, таким образом, очень низкой. Так, 1000 г окисей РЗЭ (без Ce) были разделены этим методом за 1200 ч, причем было затрачено 2500 л эфира. Высаливателем служил $LiNO_3$. Однако при таком разделении, проведенном в оптимальных условиях, были получены только обогащенные, а не чистые препараты РЗЭ. К тому же эфир в ходе экстракции сильно улетучивался, происходили большие его потери.

Только применение ТБФ и ему подобных сильно основных экстрагентов сделало экстракционное разделение смесей РЗЭ целесообразным и экономически выгодным. ТБФ был синтезирован органиками очень давно. Метод экстракции тоже давно известен. Но для экстракционного разделения неорганических соединений ТБФ был впервые использован только в 1949 г.

Первое успешное экстракционное разделение смесей РЗЭ в 60-х годах выполнили Пеппард с сотрудниками на примере системы с индикаторными количествами РЗЭ. Было показано, что коэффициент разделения для соседних РЗЭ цериевой подгруппы составляет 1,9, т. е.

имеет достаточно высокую величину. Разделение проводилось в азотнокислых растворах, и значение коэффициентов разделения и распределения росли при увеличении концентрации азотной кислоты. Если азотная кислота в систему не вводилась, даже в присутствии большого количества высаливателя, например $LiNO_3$, разделение практически отсутствовало.

Роль азотной кислоты не была ясна, но ее присутствие в экстракционных РЗЭ-системах было призвано обязательным. Поэтому, когда методику разделения, разработанную для индикаторных количеств РЗЭ(III), перенесли в макромасштабы, также воспользовались концентрированными азотнокислыми растворами. Практически это очень неудобно. Действительно, максимальная величина коэффициента разделения соседних РЗЭ, равная 1,9, достигается лишь в 15,6 н. (и более) растворе HNO_3.

С этой целью «укрепляли» продажную 12 н. азотную кислоту, добавляя 100%-ную HNO_3, полученную взаимодействием продажной HNO_3 со 100%-ной H_2SO_4 с последующей отгонкой 100%-ной HNO_3. При концентрации 15,6 н. азотная кислота дымит (необходимо работать под тягой), а металлическая аппаратура корродирует. Поэтому большим успехом явилась разработанная на химическом факультете МГУ методика так называемого «бескислотного» экстракционного разделения макроколичеств смесей РЗЭ цериевой подгруппы (Еремин, Мартыненко и др., 1960) [2].

Успешное разделение смесей РЗЭ(III) в отсутствие азотной кислоты достигается при использовании в качестве экстрагента ТБФ и ему подобных соединений в условиях, обеспечивающих полное насыщение экстрагента солями (нитратами) РЗЭ. Только при полном координационном насыщении экстрагента осуществляется необходимая для разделения конкуренция катионов РЗЭ(III), способных экстрагироваться, за переход из водной в органическую фазу.

В самом деле, если бы присутствующий в органической фазе ТБФ не был связан в сольват $Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$, то при наличии в водной фазе лишь неэкстрагирующегося высаливателя типа $LiNO_3$ и небольшого количества смеси экстрагирующихся ионов, например РЗЭ, в форме $Ln(NO_3)_3$ все без исключения ионы РЗЭ могли беспрепятственно перейти в органическую фазу, содержащую избыток ТБФ. Таким образом, разделения в этих условиях нельзя получить из-за отсутствия конкуренции РЗЭ за ТБФ. Напротив, если перед экстракцией малых количеств ионов РЗЭ ТБФ насытить, например, азотной кислотой, то даже при наличии в водной фазе небольшого количества ионов РЗЭ (индикаторные количества) не произойдет их полного извлечения в органическую фазу, так как этому препятствует конкурирующее действие азотной кислоты, образующей в органической фазе сольват $HNO_3 \cdot ТБФ$. В системах, содержащих избыток HNO_3, переходят в органическую фазу только те РЗЭ, которые образуют с ТБФ наиболее прочные сольваты, способные к конкуренции за ТБФ с азотной кислотой. Этот механизм осуществлялся при экстракции Пеппардом микроколичеств РЗЭ азотнокислыми растворами ТБФ. Попытка разделить смесь микроколичеств РЗЭ в отсутствие азотной кислоты была неудачной, так как все РЗЭ без конкуренции переходили в ТБФ-фазу. Основной принцип ТБФ-экстракционного разделения — конкуренция за сольватирующий реагент — при этом не выполнялся.

Методика «бескислотной» экстракции, разработанная в МГУ, основана на выполнении основного принципа ТБФ-экстракции. Используются очень концентрированные водные растворы нитратов РЗЭ, в

которые вводится большое количество неэкстрагирующегося высаливателя, что гарантирует полное насыщение ТБФ нитратом РЗЭ и одновременно конкуренцию ионов РЗЭ в водной фазе за переход в фазу органическую («самовысаливание»). При этих условиях невозможен полный переход в органическую фазу всех РЗЭ, содержащихся в водной фазе. Поэтому возникает разделение. Этот метод предпочтительнее, чем азотнокислый, поскольку удобен в работе, а также более производителен. При азотнокислом методе часть ТБФ используется для связывания балластной азотной кислоты, а при бескислотной экстракции весь имеющийся в системе ТБФ взаимодействует только с РЗЭ, т. е. играет активную роль.

Коэффициенты разделения смеси разделяемых ионов РЗЭ при бескислотной экстракции должны определяться иначе, чем при экстракции в присутствии азотной кислоты, играющей одновременно и роль высаливателя из водной фазы, и роль конкурента за ТБФ. При бескислотной экстракции происходит полное насыщение ТБФ нитратом РЗЭ. Поэтому коэффициенты распределения всех РЗЭ, определенные в отдельности для индивидуальных РЗЭ, одинаковы. Их величины определяются только концентрациями ТБФ в органической фазе (соединение нитратов РЗЭ с тремя молекулами ТБФ и т. д.) и высаливателя в водной фазе, но не природой РЗЭ. Напротив, при азотнокислой экстракции величины D для разных РЗЭ (даже если они определены порознь) неодинаковы, поскольку ТБФ насыщается не только нитратами РЗЭ, но и азотной кислотой, т. е. осуществляется конкуренция, приводящая к неодинаковому распределению между фазами разных РЗЭ. Так как при бескислотной экстракции коэффициенты распределения индивидуальных РЗЭ одинаковы, если они определены порознь, значение D следует находить экспериментально из соотношения РЗЭ в обеих фазах при экстракции смесей РЗЭ. В этом случае каждый РЗЭ конкурирует с другим, т. е. роль азотной кислоты выполняется нитратами самих РЗЭ.

Выражение коэффициента распределения для бескислотной экстракции РЗЭ имеет вид

$$M^{3+} \cdot nH_2O_в + 3NO_{3,в}^- + mR_3PO_{4,орг} \rightleftarrows M(NO_3)_3 \cdot mR_3PO_{4,орг} + nH_2O_в,$$

$$K = \frac{[M(NO_3)_3 \cdot nR_3PO_4]_{орг} \cdot [H_2O]_в^n}{[M^{3+} \cdot nH_2O]_в \cdot [NO_3^-]_в^3 [R_3PO_4]_{орг}^3},$$

$$D = \frac{K[M^{3+} \cdot nH_2O]_в [NO_3^-]_в^3 [R_3PO_4]_{орг}^3}{[H_2O]_в^n [M^{3+} \cdot nH_2O]_в} = K'[NO_3^-]_в^3 [R_3PO_4]_{орг}^3.$$

Величина D растет с увеличением $[R_3PO_4]$ и $[NO_3^-]$. Но при увеличении концентрации РЗЭ в воде и соответственно в органической фазе, особенно после того, как насыщение экстрагента достигнуто, величина D резко падает, так как свободного ТБФ в органической фазе остается очень мало, а концентрацию РЗЭ в воде продолжают увеличивать. Таким образом, при работе с макросистемами принцип независимости величины D от содержания металла в водной фазе не соблюдается из-за насыщения экстрагента солью металла.

В подтверждение предположения об отсутствии в общем случае простой зависимости α от условий экстракции соотношение коэффициентов разделения соседних редкоземельных элементов $\alpha = D'/D''$, как правило, сложным образом зависит от условий экстракции. Одной из

интересных иллюстраций этого положения может служить явление «инверсии» — обращение порядка извлечения РЗЭ из водной фазы в органическую при изменении кислотности среды.

На рис. II.2.3 дан график зависимости D от $[HNO_3]$ при экстракции смеси индикаторных количеств нитратов Pr и La, а также четных и нечетных РЗЭ иттриевой подгруппы (т. е. РЗЭ с четным и нечетным атомными номерами).

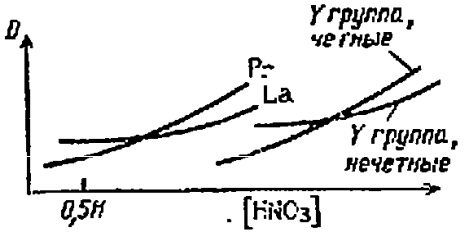


Рис. II 2.3. Инверсия экстракции нитратов РЗЭ трибутилфосфатом

Так как при работе с индикаторными количествами РЗЭ преобладает эффект высаливания азотной кислотой нитратов РЗЭ из водной фазы в органическую, общая тенденция состоит в медленном росте величины D при увеличении $[HNO_3]$. Однако ход кривых таков, что при определенной концентрации HNO_3 (в водной фазе) кривые распределения различных РЗЭ пересекаются друг с другом. Для цериевых РЗЭ такое пересечение наблюдается в 0,4 н. HNO_3, для иттриевых РЗЭ — в 4,9 н. HNO_3.

Довольно долго не могли найти правильного объяснения этого явления. В частности, объясняли инверсию гидролизом РЗЭ при низких содержаниях HNO_3 [2]. В действительности же гидролиз РЗЭ наступает в значительно менее кислых средах, чем в 0,4 н. или 4,9 н. растворах HNO_3. Так, для РЗЭ цериевой подгруппы pH начала гидролиза равен ~ 7, а инверсия экстракции наблюдается при $pH < 1$.

Правильное объяснение инверсии как частного проявления сложности процесса экстракции РЗЭ скорее всего следует искать в конкуренции двух процессов комплексообразования, одновременно протекающих в водной фазе: процесса гидратации ионов РЗЭ ($M^{3+}\cdot aq$) и процесса образования недиссоциированных нитратов $M(NO_3)_3$, которые способны сольватироваться трибутилфосфатом и в виде $M(NO_3)_3\cdot 3ТБФ$ переходить в органическую фазу.

Величины энергии образования акваионов РЗЭ и сольватированных нитратов сопоставимы друг с другом. Известно, например, что константа равновесия реакции

$$M(NO_3)_3\cdot aq + 3ТБФ \rightleftarrows M(NO_3)_3\cdot 3ТБФ + aq$$

равна 1 (Ce^{3+}, La^{3+}, $\mu=3$ для $[HClO_4]$). Таким образом, образование недиссоциированных молекул $M(NO_3)_3$ и их ТБФ-сольватов связано с довольно слабыми взаимодействиями, сравнимыми с эффектом гидратации. Очевидно, что при малой концентрации ионов NO_3^- в водной фазе нитраты РЗЭ полностью диссоциируют. Поэтому в органическую фазу ТБФ извлекает именно те РЗЭ, которые гидратируются в наименьшей степени, т. е. самые легкие элементы РЗЭ-ряда (на рис. II.2.3 — это лантан).

При низком содержании HNO_3 в водной фазе порядок извлечения РЗЭ определяется прочностью их акваионов (или, что то же, аквакомплексов), поскольку комплексообразование РЗЭ с H_2O преобладает над комплексообразованием с NO_3^--ионом. Поэтому празеодим(III), являющийся более сильным комплексообразователем, чем лантан(III), в большей мере удерживается в водной фазе в виде аквакомплекса, а

лантан(III), как менее гидратированный, выталкивается в фазу органическую, по-видимому, в форме ионной пары примерного состава $[M^{3+} \cdot n\text{ТБФ}](NO_3^-)_3$. По мере роста $[NO_3^-]$ в водной фазе возникают нитратные комплексы, способные в отличие от аквакомплексов экстрагироваться. Так как наиболее устойчивые нитратные комплексы образуются наиболее тяжелыми из цериевых РЗЭ (в данном примере это празеодим), в органическую фазу преимущественно извлекаются именно нитратные комплексы празеодима. В результате порядок извлечения РЗЭ в органическую фазу изменяется — произошла *инверсия*.

Правильность такого объяснения инверсии подтверждается, в частности, тем, что порядок экстракции РЗЭ с помощью ТБФ в хлорнокислых средах совпадает с таковым для слабокислых нитратных растворов. Очевидно, что перхлорат-ионы, не обладая способностью образовывать комплексы с ионами РЗЭ, не конкурентоспособны по сравнению с аквакатионами. Поэтому образование последних однозначно определяет порядок экстракции — в перхлоратных системах вначале извлекаются в органическую фазу наиболее легкие из РЗЭ, слабо удерживаемые водой, а потом более тяжелые, образующие более устойчивые аквакомплексы.

Таким образом, последовательность экстракции РЗЭ определяется совокупностью ряда слабых взаимодействий. Поэтому и предсказание хода экстракции, и теоретический расчет α в большинстве случаев весьма затруднительны.

Одним из проявлений сложности механизма экстракционного процесса является тот факт, что смеси РЗЭ иттриевой подгруппы без введения в водную фазу дополнительного комплексообразователя не могут быть эффективно разделены с помощью ТБФ. В данном случае именно дополнительный комплексообразователь (чаще всего комплексон, например $EDTA^{4-}$) определяет порядок извлечения РЗЭ в органическую фазу (в первую очередь экстрагируются РЗЭ, дающие в водной фазе наименее устойчивые комплексонаты). В водной фазе остаются РЗЭ, закомплексованные в соединение с $EDTA^{4-}$ в наибольшей степени. Если дополнительный комплексообразователь не вводится, то порядок перехода РЗЭ из водно-нитратной в ТБФ-фазу оказывается сложным. Так, установлено, что РЗЭ иттриевой подгруппы сильнее сольватируются ТБФ, чем РЗЭ цериевой подгруппы. Поэтому по мере роста концентрации высаливателя (например, $LiNO_3$) экстракция цериевых РЗЭ в органическую фазу увеличивается, а иттриевых — уменьшается из-за относительного падения числа молей свободного ТБФ в последнем случае. Кроме того, для подавления гидратации катионов легких РЗЭ требуется меньше высаливателя (например, $LiNO_3$), чем в случае тяжелых РЗЭ. Поэтому величина D при данных условиях экстракции для тяжелых иттриевых РЗЭ ниже, чем для более легких иттриевых РЗЭ середины ряда.

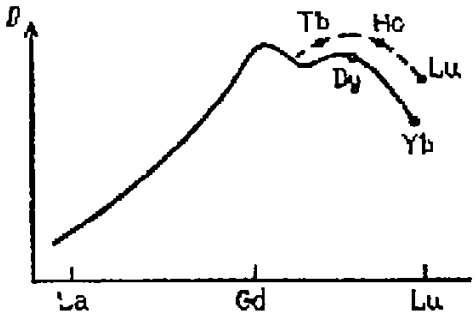


Рис. II.2.4. Изменение коэффициента распределения в ряду РЗЭ при ТБФ-экстракции

На рис. II.2.4 показано, как изменяется значение коэффициента распределения в ряду La—Lu при экстракции нитратов РЗЭ с помощью ТБФ. Интересно, что нечетные иттриевые РЗЭ на этом графике образуют ветвь, обособленную от ветви четных РЗЭ.

Описанное явление препятствует осуществлению экстракционного ТБФ-разделения всей смеси РЗЭ без введения дополнительного комплексообразователя.

Экстракционное разделение смеси Zr—Hf

Хотя различия в свойствах Zr и Hf значительно больше, чем различия в свойствах соседних РЗЭ, все же задача разделения смеси Zr—Hf достаточно сложна. В течение длительного времени она решалась путем дробной кристаллизации фторцирконатов. Однако сейчас экстракционное разделение вытеснило старый способ.

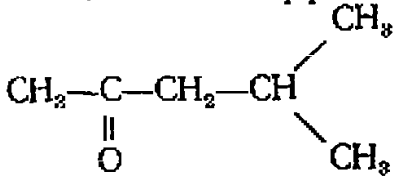
Проблема экстракционного разделения смеси Zr—Hf проще, чем для РЗЭ, уже потому, что здесь речь идет о разделении только двух компонентов, тогда как в общем случае РЗЭ-смесь состоит из 16 составляющих (с радиоактивным Pm — из 17). Кроме того, поскольку смесь Zr—Hf содержит, как правило, лишь 2% Hf, проблема сводится не к разделению смеси, а к очистке преобладающего в системе Zr от примеси Hf. Это также упрощает задачу.

Растворы, поступающие на экстракционное разделение, в зависимости от состава сырья и способа его переработки содержат Zr и Hf в виде различных соединений. Это влияет на выбор экстракционной схемы.

Азотнокислые растворы, содержащие Zr(IV), Hf(IV), как правило, подвергаются экстракции растворами ТБФ в каком-либо инертном разбавителе, например керосине. При этом в органическую фазу извлекается преимущественно цирконий (его нитратные комплексы прочнее, чем у гафния), а водная фаза обогащается гафнием. Коэффициент разделения $\alpha^{Zr/Hf}$ в этом случае достигает довольно больших значений — несколько десятков единиц. Таким образом, при экстракционном разделении смеси Zr—Hf коэффициент разделения по крайней мере на порядок выше, чем при разделении смеси соседних РЗЭ.

Если экстракции подвергаются сернокислые растворы, содержащие смесь Zr—Hf в виде сульфатных комплексов, то в качестве экстрагента применяют органические соединения класса спиртов или кетонов. ТБФ не пригоден для экстракции сульфатов Zr—Hf, так как не переводит сульфатные комплексы из водной фазы в органическую — сильное взаимодействие с водой связанных в комплекс ионов SO_4^{2-} не может быть в этих условиях преодолено. Но и спирты с кетонами не извлекают сульфатные комплексы Zr—Hf из водной фазы в органическую без дополнительного модифицирования этой системы. Экстракционное разделение смесей Zr—Hf из сульфатных систем достигается лишь при введении в систему роданид-ионов. Роданидные комплексы Zr—Hf, конкурирующие с сульфатными, извлекаются спиртами и кетонами в органическую фазу.

Особенно эффективен в этом отношении метилизобутилкетон



(торговое название «гексон»). Важно отметить, что в органическую фазу преимущественно переходит гафний (в виде роданидных комплексов, сольватированных гексоном), а цирконий остается в водной фазе в виде сульфатных комплексов, прочно удерживаемых водой.

Таким образом, и при экстракции смеси Zr—Hf (как в случае

экстракционного разделения смеси РЗЭ) может наблюдаться своеобразная инверсия: в зависимости от состава и свойств комплексов фаза, обогащаемая гафнием (соответственно цирконием), может изменяться — быть либо органической, либо водной.

Экстракция соединений урана

Экстракционные методы извлечения, концентрирования и очистки урана — ядерного горючего — разработаны лучше, чем для других элементов периодической системы. Испытаны тысячи различных экстрагентов, подробно изучены условия проведения экстракционного процесса, его механизм. Широко используются при экстракции различные фторсодержащие реагенты, а также спирты, кетоны и т. д. Большое значение для повышения производительности процесса имеет использование смешанного (разнолигандного) комплексообразования (синергизм).

Как и в других системах, механизм процесса экстракционной очистки в системах с ураном сложен. В качестве иллюстрации можно привести график последовательности экстрагирования урана и сопутствующих примесей в зависимости от pH (рис. II.2.5). Экстракция в

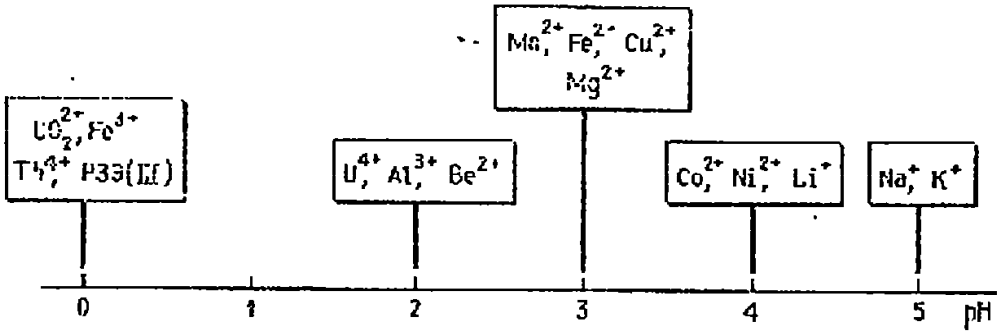


Рис. II.2.5. Влияние pH водного раствора на ТБФ-экстракцию различных ионов металлов

данном случае осуществляется одним из наиболее мощных экстрагентов — ди-2-этилгексилпирофосфорной кислотой (Д-2-ЭГПФК), которая извлекает уран даже из 3,0—3,5 М растворов H_3PO_4. Разница в величинах оптимальных значений pH экстракции отдельных компонентов смеси невелика. Поэтому для отделения UO_2^{2+} от Fe^{3+} обычно экстракцию проводят в восстановительной среде: Fe(III)→Fe(II). Отделение урана от тория и РЗЭ, а также от других компонентов смеси достигается лишь при тонкой регулировке pH.

Аппаратурное оформление процесса экстракционного разделения

Фишер в упомянутых опытах по разделению смесей РЗЭ использовал метод противоточной экстракции: органическая и водная фазы перемещались навстречу друг другу. Этот процесс осуществлялся в смесителях-отстойниках (31 ступень). Тот же принцип используют для разделения смесей и современными способами с использованием экстрагентов, обеспечивающих более высокие величины D и α. Смесители-отстойники обычно бывают соединены последовательно в батарею экстракторов (рис. II.2.6, *а*). Для крупнотоннажных производств используются также противоточные колонны (рис. II.2.6, *б*) с насадкой и без нее.

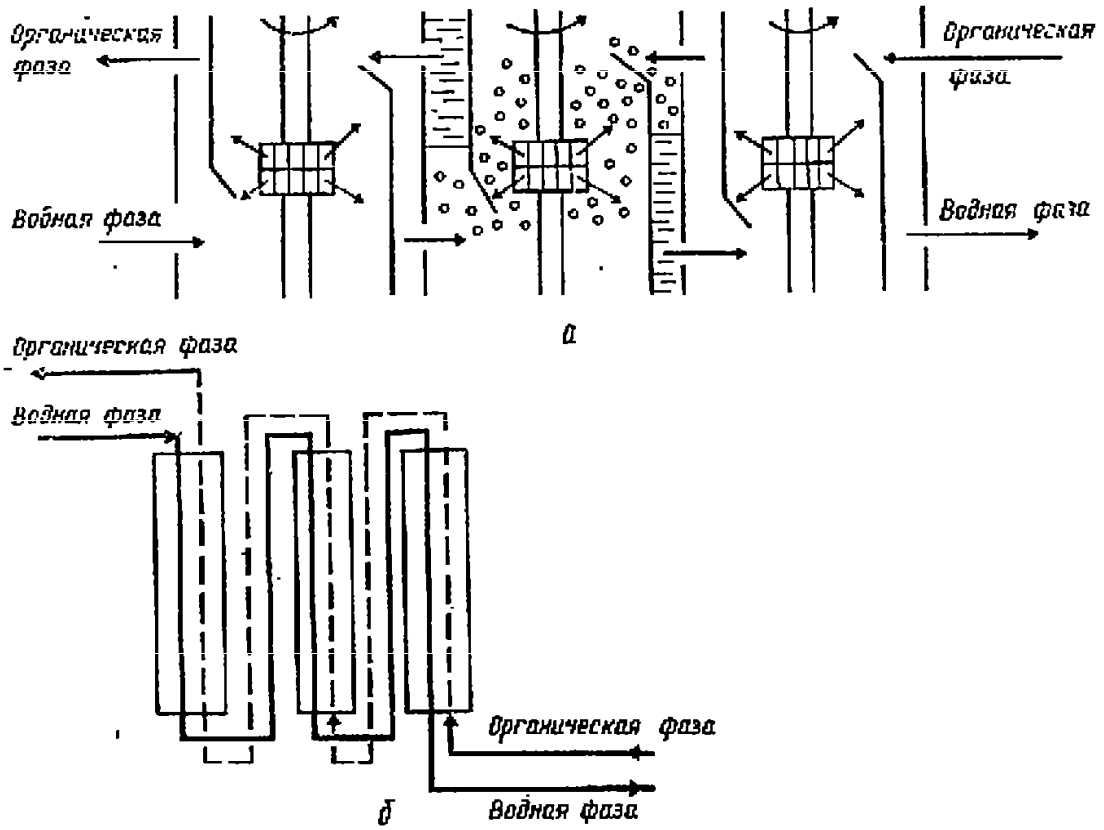


Рис. II.2 6. Схема работы смесителей-отстойников (*а*) и противоточных экстракционных колонн (*б*)

Если отдельные узлы экстракторов расположены на одном уровне, то насосами перекачивают и тяжелую (водную) и легкую (органическую) фазы. Когда экстракторы располагают каскадом, перекачивать (снизу вверх) можно только легкую фазу, а тяжелая будет (сверху вниз) перемещаться самотеком.

При введении (рис. II.2.7, *а*) разделяемой смеси в «голову» или

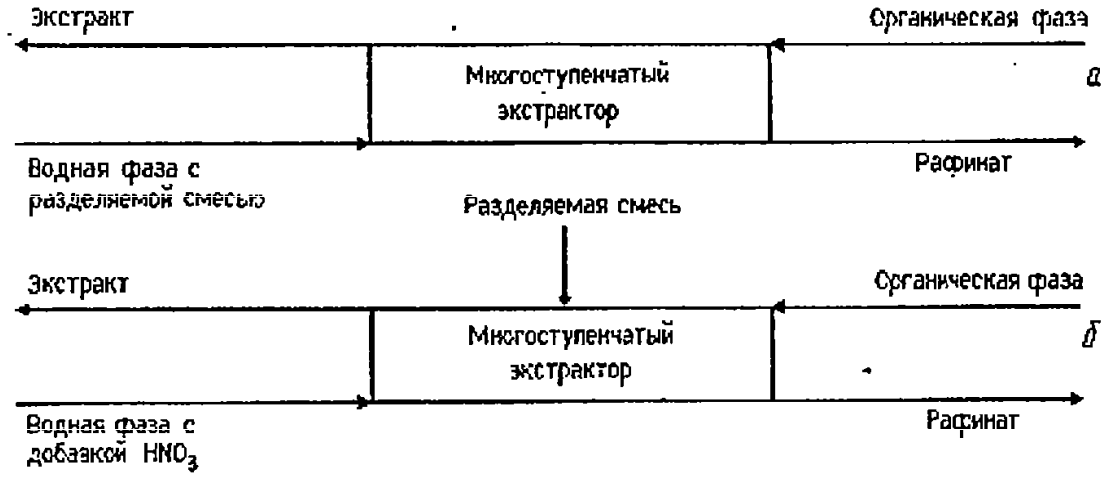


Рис. II.2.7. Схема работы противоточного экстрактора

«хвост» экстрактора в результате разделения получают только одну фракцию, содержащую индивидуальный компонент смеси, так как раствор (легкая или тяжелая фаза), вытекающий из колонны, на выходе из экстрактора контактирует со свежей порцией исходного раствора разделяемой смеси и поэтому неизбежно должен содержать все компоненты исходной смеси.

Когда разделяемая смесь вводится в середину экстрактора (рис. II.2.7, *б*), то экстракт неоднократно промывается движущейся ему навстречу промывной жидкостью (например, водным раствором HNO_3), которая извлекает из него наименее легко экстрагируемые компоненты смеси. При экстракции РЗЭ такой способ, например, для смеси РЗЭ цериевой подгруппы (Pr, La, Nd, Sm) дает органическую фракцию, содержащую Nd, Sm, и водную фракцию, содержащую Pr—La. Надо отметить, однако, что место в ряду РЗЭ (или элемент ряда), по которому делят РЗЭ-смесь, может изменяться. «Точка разделения» зависит для данной экстракционной установки от условий экстракции, ее можно смещать по ряду РЗЭ путем изменения объема органической и водной фаз, а также скоростей их перемещения.

При полном противотоке с введением разделяемой смеси в середину экстрактора двухкомпонентная смесь может быть полностью разделена — экстрактор при непрерывной работе выдает экстракт (органическая фаза), содержащий чистый компонент смеси, наиболее экстрагируемый, а рафинат — наименее экстрагируемый (водная фаза). Если смесь содержит больше, чем два компонента, то при противоточном способе экстракции за один цикл можно получить в чистом виде только один компонент смеси плюс один или два концентрата, подлежащие дополнительному разделению.

Однако существует экстракционный метод, позволяющий в принципе за один цикл разделить смесь сразу на все составляющие ее компоненты. Это метод полупротивоточной экстракции (если одна фаза, например водная, неподвижна, то вторая, органическая, перемещается). Такой способ приводит при правильно подобранном режиме к сосредоточению каждого компонента смеси в чистом виде в одном или нескольких экстракторах, т. е. к полному разделению смеси за один экстракционный цикл. Метод полупротивотока не является непрерывным и не поддается автоматизации. Кроме того, он малопроизводителен, поэтому применяется значительно реже, чем противоточный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даймонд В. М., Так Д. Т. Экстракция неорганических соединений М., 1962.

2. Координационная химия редкоземельных элементов/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., 1974.

3. Ягодин Г. А., Степанов С. И., Вальков А. В. и др.//Тез. докл. Всесоюз. конф. по применению экстракционных и сорбционных методов для выделения и разделения актинидов и лантанидов. М., 1984. С. 29.

4. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983.

Глава II.3

МЕТОД ИОНООБМЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ионообменный метод как способ концентрирования и разделения ионов стал широко использоваться в химической технологии и анализе около 50 лет назад. Однако явление обмена ионами в гетерогенной системе «сорбент — раствор» известно давно. Впервые явление ионного

обмена было обнаружено в почвах Томсоном и Уейем независимо друг от друга (Англия) в конце XIX в. Способность почв поглощать соли использовалась еще во времена Аристотеля для очистки морской воды от солей фильтрованием ее через песок. Однако только Томсон и Уей установили основную причину накопления в почве питательных веществ — ионный обмен. Эксперимент Томсона, приведший к открытию явления ионного обмена, был очень прост. Раствор $(NH_4)_2SO_4$ пропускали через слой почвы. Затем обработанный таким образом образец почвы промывали дождевой водой в надежде «отмыть» сорбированный почвой сульфат аммония. Но вместо сульфата аммония в фильтрате было обнаружено эквивалентное количество $CaSO_4$:

$$Ca^{2+}_{\text{почва}} + 2NH^{+}_{4,\text{р-р}} \rightleftarrows 2NH^{+}_{4,\text{почва}} + Ca^{2+}_{\text{р-р}}$$

Уей также сообщил об «основном обмене» в почвах. Он нашел, что сорбционная способность ионов на почвах возрастает в ряду

$$Na^{+} < K^{+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < NH_4^{+}.$$

Объяснение Томсоном и Уейем причины сорбции ионов в почвах (ионный обмен) противоречило «физической» концепции Либиха, который полагал, что поглощение питательных веществ в почвах обусловлено физической сорбцией. Споры между сторонниками этих двух теорий вызвали большое число исследований. Была обнаружена эквивалентность ионного обмена, определены компоненты почвы, способные к обмену ионами: гуминовые кислоты, цеолиты, глины.

Следующим этапом развития ионного обмена было применение в технических целях неорганических ионообменников, главным образом цеолитоподобных соединений, приготовленных искусственным путем. Еще позднее появились ионообменники на органической основе. Так, сульфированный уголь стали использовать для освобождения свекловичного сока от ионов K^+, придающих ему горький вкус.

После того как в 1935 г. были синтезированы искусственные ионообменные смолы (Адамс и Холмс, Англия), теория и практика ионного обмена стали развиваться очень быстро. Толчком к синтезу искусственных ионитов на органической основе было обнаружение ионообменных свойств у граммофонных пластинок (разбитых). По-видимому, полимерная основа грампластинок включала концевые карбоксильные группы, способные обменивать катионы.

Сейчас очевидно, что гетерогенный ионный обмен (твердый ионообменник — раствор) чрезвычайно важную роль играет не только в процессе питания растений и «жизни» почв, но и во многих важных биологических процессах, протекающих в организмах животных. Очень широко метод ионного обмена применяется в научных исследованиях и технике.

Естественные и синтетические ионообменники

Среди природных ионитов наиболее важны полевые шпаты, так называемые цеолиты, например: анальцим $Na[Si_2AlO_6]\cdot H_2O$, шабазит $(Ca, Na)[Si_2AlO_6]\cdot 6H_2O$, гармотом $(K, Ba)[Al_2Si_5O_{14}]_2\cdot 5H_2O_2$, натролит $Na_2[Si_3Al_2O_{10}]\cdot 2H_2O$, гейландит $Ca[Si_3AlO_8]\cdot 5H_2O$.

Цеолиты имеют кристаллическую структуру силикатного типа, в узлах которой ионы кремния частично замещены на ионы алюминия. Это приводит к дефициту положительного заряда, восполняющемуся за счет присутствия в пустотах решетки цеолита одно- или двухзаряд-

ных ионов (Na^+, Ca^{2+} и т. д.). Не имея собственного места в решетке, эти ионы «блуждают» в ней и способны обмениваться на другие катионы из внешнего раствора.

Цеолиты характеризуются жесткой структурой; практически не подвержены набуханию при взаимодействии с водой. Размер пор в цеолитах невелик, поэтому крупные ионы цеолитами не поглощаются. Такие ионообменники проявляют «ситовой эффект». Ценным свойством цеолитов является их устойчивость при высокой температуре (катализ на цеолитах).

Ионообменными свойствами обладают также некоторые алюмосиликаты, в частности монтмориллонит (примерный состав $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2]\cdot nH_2O$). Монтмориллонит имеет рыхлую слоистую структуру. Обменивающиеся ионы располагаются между слоями. Благодаря тому что в водной среде монтмориллонит сильно набухает, он может, в отличие от цеолитов, поглощать и крупные ионы. Монтмориллонит обладает не только катионообменными, но и анионообменными свойствами.

Способность обменивать ионы проявляют также фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ и гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Все минеральные ионообменники природного происхождения обладают высокой химической устойчивостью только в нейтральных средах. Как кислая, так и щелочная среда разрушает их.

Среди синтетических минеральных ионообменников наиболее известны гидроокиси некоторых металлов, мало растворимые в кислых средах фосфат циркония и фосфорномолибденовокислый аммоний, а также пермутиты (торговое название). Плавленые пермутиты получают сплавлением смеси соды, поташа, полевого шпата, каолина. В химическом отношении плавленые пермутиты сходны с цеолитами, но размер пор в них менее однороден, чем в природных цеолитах. Гелеобразные пермутиты получают действием щелочи на водный раствор $Al_2(SiO_3)_3$ и Na_2SiO_3. Образуется студнеобразная масса основных силикатов алюминия. Затем ее высушивают и размалывают.

Наибольшее практическое применение нашли синтетические иониты на основе органических смол. Они имеют гелеобразное строение. Основой ионообменных смол является неправильная трехмерная углеводородная матрица, к определенным звеньям которой привиты функциональные группы, способные обменивать ионы. Чтобы такие группы были ионообменными, они должны обладать способностью диссоциировать на ионы. Группы, закрепленные в матрице смолы и несущие заряд, называются фиксированными ионами. Ионы, не закрепленные в матрице и нейтрализующие заряд фиксированных ионов, называются противоионами.

Ионообменные смолы, способные к обмену катионов, носят название катионитов. Чаще всего катиониты на основе органических смол содержат следующие фиксированные ионы: $—SO_3^-$; $—COO^-$; $—PO_3^{2-}$; $—AsO_3^{2-}$. Иониты, способные к обмену анионами, называются анионитами. Аниониты содержат следующие фиксированные ионы: $—NH_3^+$; $—NH_2^+$; $=N^+$; $—S^+$. Противоионами в катионитах являются катионы, в анионитах — анионы.

Углеводородная матрица, не содержащая функциональных групп, обладает гидрофобными свойствами. Фиксированные ионы придают смолам гидрофильность. Чтобы придать гидрофильному соединению способность противостоять растворяющему действию воды, полимер-

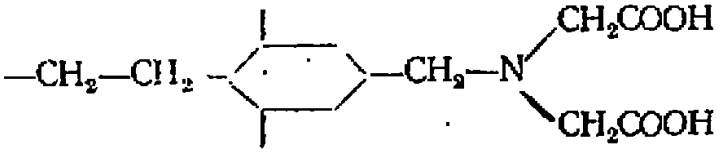
ные углеводородные цепи смолы, содержащие фиксированные ионы, «сшивают» между собой поперечными углеводородными мостиками. Такие «сшитые» полимеры не могут растворяться в воде, несмотря на гидрофильные свойства, приданные им фиксированными ионами.

Число поперечных связок в ионите определяет многие его важные свойства. Например, от степени «сшивки» зависит набухаемость ионита в воде, которая в свою очередь определяет подвижность ионов в фазе ионита и скорость обмена ионами.

В отличие от естественных минеральных ионитов ионообменные смолы гетерокапиллярны — размер пор в них неодинаков. Однако средняя величина диаметра пор в ионите все же является управляемой, поскольку она зависит от степени его «сшивки». При большом числе поперечных связей размер пор не превышает нескольких ангстремов. Уменьшение степени «сшивки» вызывает увеличение размера пор на 1—2 порядка.

От природы фиксированного иона зависит, проявляют ли иониты слабо- или сильноосновные свойства (аниониты), соответственно слабо- или сильнокислотные свойства (катиониты). Например, катиониты с фиксированными сульфогруппами ($—SO_3^-$) обладают сильнокислотными свойствами. Водородная форма такого катионита содержит практически полностью ионизированные сульфогруппы (протоны связаны с сульфогруппой ионогенно и частично делокализованы в матрице ионита). Примером катионита со слабокислотными свойствами может быть карбоксилсодержащий катионит. Сильноосновными свойствами обладают аниониты с фиксированными ионами типа четвертичных аммониевых оснований ($\equiv N^+$). Группа $—NH_3^+$ в качестве фиксированного иона придает аниониту слабоосновные свойства (в нейтральной и щелочной средах происходят потеря протона и образование незаряженных групп $—NH_2$). Слабоосновные аниониты и слабокислые катиониты по свойствам сходны соответственно со слабыми основаниями и слабыми кислотами: их солеобразные производные, в частности, легко гидролизуются.

Большой интерес представляют иониты с фиксированными ионами, обладающими избирательным сродством (селективность) к тем или иным противоионам. Прежде всего это смолы, содержащие в качестве фиксированных ионов функциональные группы, способные образовывать хелаты. Среди смол такого рода наиболее известны катиониты, включающие иминодиацетатную группировку:



К сожалению, введение в состав ионообменных смол более высокодентатных, чем иминодиацетат, комплексонов сопряжено с плохо преодолимыми трудностями в синтезе.

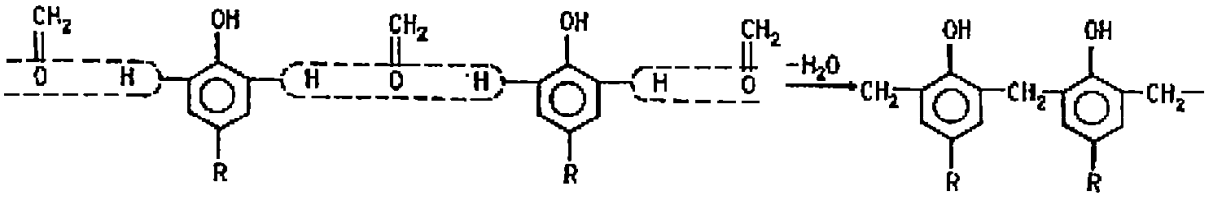
Синтез ионообменных смол

Для синтеза ионообменных смол используются методы поликонденсации и полимеризации.

Среди поликонденсационных смол наиболее известны смолы на основе фенолформальдегидных полимеров. Поликонденсация паразо-

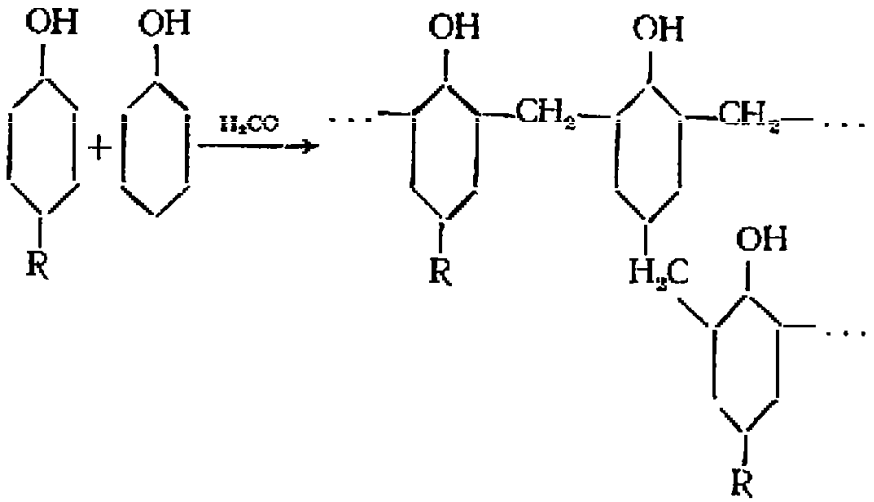
мещенного фенола с формальдегидом дает только линейные углеводородные цепи. Включение в такие цепи фиксированных ионов приводит к резкому повышению растворимости полимера в воде. Поэтому при синтезе фенолформальдегидных смол методом поликонденсации используют не чистый паразамещенный фенол, а смесь замещенного и незамещенного фенолов. Тогда получают матрицу с поперечными связями, которая и после включения в нее фиксированных ионов не приобретает в заметной степени способности растворяться в воде.

Синтез линейного полимера:



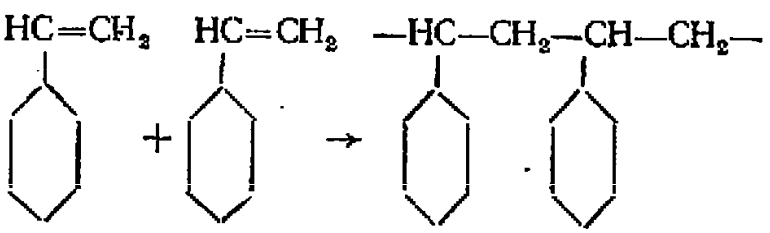
Здесь метаположение не может использоваться для конденсации, а в параположении находится радикал R, поэтому полимер не разветвляется.

Получение поликонденсацией матрицы с поперечными связями:

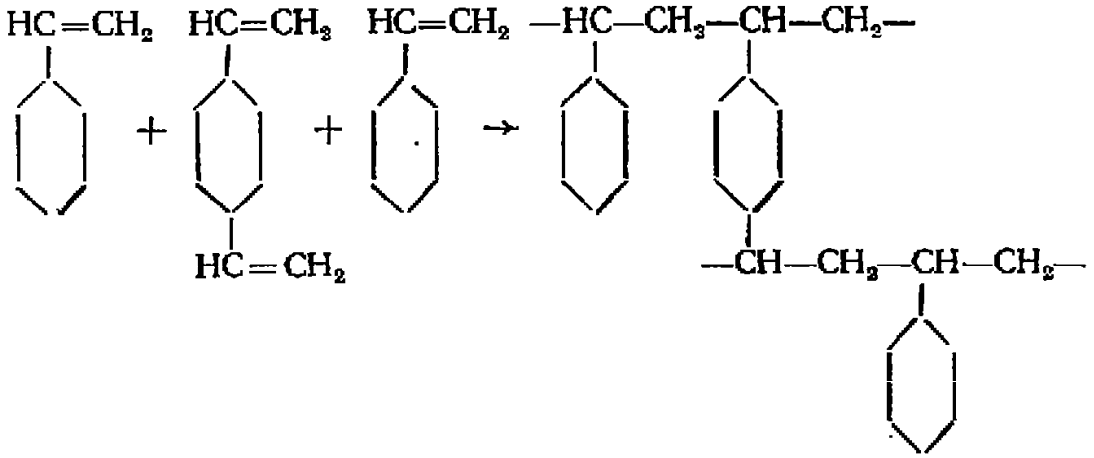


Полимеризационные смолы изготовляются главным образом на основе полистирола. Так же, как поликонденсационные смолы, линейные полимеры на основе полистирола, не соединенные поперечными связями, после включения фиксированных ионов становятся заметным образом растворимыми в воде. Поэтому в реакцию полимеризации кроме полистирола вводят дивинилбензол (ДВБ), образующий мостики между двумя полистирольными цепями.

Образование полистирола:



Получение полистирола, связанного поперечными мостиками дивинилбензола:



Полимеризационные смолы обладают рядом преимуществ по сравнению с поликонденсационными смолами. В частности, в полимеризационных смолах легче контролировать процент сшивки. При поликонденсации регулировка процента сшивки много сложнее, так как степень сшивки зависит не только от состава смеси фенолов, вводимых в реакцию, но и от условий ее протекания. Однако и при синтезе поликонденсационных смол встречаются трудности. Так, чистый ДВБ труднодоступен, поэтому в реакцию сополимеризации стирола и ДВБ вынужденно вводят значительный процент этилстирола, уменьшающего процент сшивки и затрудняющего введение фиксированных ионов в углеводородную матрицу.

Обычно содержание ДВБ в полимеризационных смолах составляет 8—12%. Но для специальных целей, например для исследовательских работ, для разделения специальных смесей, могут быть получены образцы, содержание ДВБ в которых колеблется от 0,5 до 30%.

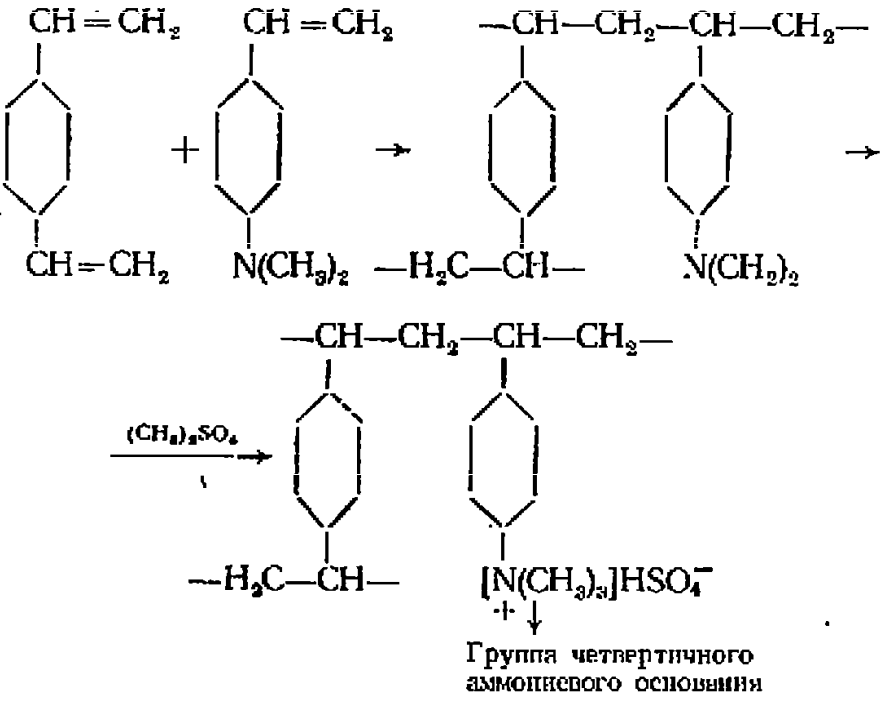
Процесс сополимеризации стирола и ДВБ проводят следующим образом. К смеси мономеров, очищенных от примеси стабилизаторов, добавляют перекись бензоила или другой катализатор полимеризации. Реакционную смесь при сильном перемешивании выливают в водный раствор. Смесь эмульгируется в виде капель. Введение стабилизаторов эмульсии (олеата натрия, силиката натрия, метакрилата натрия и др.) препятствует слипанию капель (t=80 °С). Как правило, диаметр шариков смолы равен 0,1—0,5 мм. Однако при необходимости могут быть получены образцы смол с размером зерен, изменяющимся в широких пределах (d=1μ—2 мм). Введение фиксированных ионов в матрицу осуществляют таким образом, чтобы на одно бензольное кольцо приходилась одна ионообменная группа. Однако емкость сульфокатионитов можно варьировать, вводя в матрицу различное количество несульфирующихся производных стирола (2,5-дихлорстирол).

При синтезе сульфокатионитов шарики углеводородной смолы предварительно выдерживают в органическом растворителе — толуоле, нитробензоле и др., чтобы при сульфировании они не растрескивались из-за большого выделения энергии. Затем обрабатывают смолу тем или иным сульфирующим агентом в присутствии катализатора, позволяющего провести этот процесс при температуре достаточно низкой для того, чтобы не происходило осмоление матрицы. (Сульфогруппы можно вводить в бензольные ядра и до полимеризации.) Сульфированный катионит после этого переносят в концентрированный

водный раствор электролита — деформация зерен катионита в этих условиях происходит в меньшей степени, чем при гидратации сульфокатионита чистой водой.

Синтез анионитов, как правило, протекает не так гладко, как синтез катионитов. Даже наиболее стабильные полимеризационные аниониты менее стойки в термическом и химическом отношении, чем катиониты, вследствие меньшей устойчивости фиксированных ионов.

Один из методов синтеза сильноосновного анионита представлен на схеме



Емкость ионообменных смол

Одной из наиболее важных характеристик ионитов является их емкость, т. е. величина, показывающая, сколько ионов (в мэкв) на единицу массы смолы (в г) может сорбировать ионит. Емкость ионита, таким образом, зависит от числа фиксированных ионов, содержащихся в единице массы или объема ионита. В идеальных условиях емкость ионита есть величина постоянная — она не зависит от размера зерна ионита и от природы противоиона. Полная емкость, соответствующая числу фиксированных ионов (или противоионов) на единицу массы (или объема) смолы, реализуется только в равновесных условиях. При противоточной хроматографии равновесие в системе достигается не всегда, и в этих условиях учитывают рабочую емкость, зависящую от скорости тока раствора и, как правило, не достигающую величины полной емкости.

Различают емкость по массе (мэкв/г сухой или воздушно-сухой смолы) и объемную емкость (мэкв на единицу объема сухого или набухшего ионита).

Теоретически величина емкости ионитов может быть легко рассчитана, когда ионит синтезируется в условиях, позволяющих регулировать число фиксированных ионов. Если фиксированный ион введен в каждое бензольное ядро матрицы ионита, то в случае сульфокатионита максимальная емкость определяется как частное от деления единицы массы на молекулярную массу сульфокатионита — 1000: 184,5=

=5,43 мэкв/г. Реальная емкость ионитов обычно меньше, чем теоретическая. Одна из причин состоит в том, что иониты по условиям синтеза содержат трудноудаляемую воду, например сульфокатионит — до 10% воды по массе. Кроме того, в реакцию сополимеризации вводят технический дивинилбензол, содержащий несульфирующиеся примеси, что уменьшает долю фиксированных ионов и соответственно емкость катионита.

Изменение процента поперечной сшивки мало влияет на величину теоретической емкости катионита, поскольку молекулярная масса сульфированных полистирола и дивинилбензола различается незначительно. Однако, в отличие от емкости по массе, объемная емкость для смол с различной степенью сшивки неодинакова.

Важно отметить, что емкость слабокислотных и слабоосновных ионитов (но не сильнокислотных и сильноосновных соответственно) зависит от концентрации H^+ в водном растворе. Иногда если размеры пор ионита очень малы по сравнению с размером поглощаемого противоиона, то сорбция происходит только на поверхности ионита. Емкость такого ионита зависит от величины его поверхности, т. е. от размера зерен.

Экспериментально емкость ионообменников (в H^+- или OH^--форме) в принципе можно определить методом pH-метрического титрования. Однако из-за конечной величины скорости диффузии обменивающихся ионов в зерне ионита равновесие смола — раствор устанавливается очень медленно. Поэтому в данном случае pH-метрическое титрование следует проводить «точечным» методом. При таком способе титрования каждой точке кривой, выражающей зависимость pH раствора от числа эквивалентов добавленной кислоты (анионит в OH-форме) или щелочи (катионит в H^+-форме), соответствует отдельная порция ионита, к которой добавляют определенное количество кислоты или щелочи. По истечении времени, необходимого для установления равновесия, в каждом таком растворе измеряют величину pH и наносят ее на график.

Если pH-метрическая кривая имеет форму, характерную для кривых титрования сильной щелочи сильной кислотой (или наоборот), то это означает, что титрованию подвергается ионит с сильноосновными или сильнокислотными свойствами. Если это кривая, сходная с pH-метрической кривой для слабого основания или слабой кислоты, то речь идет об ионите со слабоосновными или слабокислотными свойствами. Из pH-метрических кривых можно рассчитать значения pK для ионитов со слабоосновными или слабокислотными свойствами.

Практически емкость ионитов чаще всего определяют следующими двумя простыми способами.

1. Добавляют к HR (катиониту в H^+-форме) и соответственно к OHAn (аниониту в OH^--форме) избыток нейтрального электролита. После установления равновесия

$$NaCl + HR \rightarrow NaR + HCl,$$

или

$$NaCl + OHAn \rightarrow NaOH + ClAn$$

титруют щелочью (соответственно кислотой) выделившуюся HCl (соответственно NaOH).

2. Добавляют к H^+-форме катионита (OH^--форме анионита) избыток титрованной щелочи (кислоты). После установления равновесия оттитровывают избыток реагента и рассчитывают емкость.

Емкость ионитов можно определять не только в статических условиях (приведенные выше методики), но и в потоке. Например, пропуская через слой катионита HR раствор KCl, отбирают фракции раствора HCl, в которых титрованием определяют количество ионов H^+, их количество относят к единице массы смолы.

2. ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Созданию исчерпывающей теории ионообменного процесса, как и в случае экстракции, препятствует отсутствие полной теории растворов. Правда, возможно термодинамическое описание ионообменных систем. Но, как правило, для такого описания используют модели, каждая из которых содержит определенные ограничения. Строгое термодинамическое описание ионообменных систем затрудняется невозможностью в подавляющем большинстве случаев экспериментального (независимого) определения расчетных параметров.

Насколько трудно учесть все факторы, изменяющиеся в процессе обмена одного иона на другой в системе раствор — гелеобразный ионообменник, можно представить, если рассмотреть побочные явления, сопровождающие обмен ионами, например процессы набухания и неионообменной сорбции.

Набухание ионообменных смол

Набухание ионитов зависит от большого числа факторов, количественный учет которых даже в равновесных условиях достаточно труден, и тем более он затруднен при работе ионита в динамическом режиме. Рассмотрим процесс набухания сульфокатионита (на основе сополимера полистирола и дивинилбензола) в водных растворах.

Существуют две основные причины увеличения объема ионита, когда он попадает в раствор.

1. Гелеобразный ионит содержит большое количество фиксированных ионов. Если емкость сухого сульфокатионита составляет около 5 мэкв/г, то это значит, что ионит может быть представлен как 5-молярный, т. е. достаточно концентрированный раствор электролита, содержащего в качестве аниона, например сульфогруппы, связанные с радикалом R_i углеводородной матрицы, а в качестве противоиона — катионы любого состава (положительно заряженные ионы). Такой концентрированный раствор при соприкосновении с более разбавленным раствором или чистым растворителем стремится увеличить свой объем, «разбавиться», и его насыщение растворителем воспринимается как набухание. При увеличении объема ионита выравнивается осмотическое давление во внешнем и внутреннем растворах (в порах ионита), кроме того, выделяется энергия сольватации (гидратации) фиксированных ионов и противоионов (свободная энергия смешения ионита и раствора). Таким образом, увеличение объема ионита — растягивание углеродных цепей матрицы — энергетически выгодно.

Другой физической причиной набухания ионита (растягивания его матрицы при гидратации) служит уменьшение взаимного отталкивания одноименно заряженных ионов в ионите, происходящее, когда объем ионита увеличивается.

Очевидно, что чем больше емкость ионита, тем более концентрированным является ионит как «внутренний раствор», тем в большей степени действуют обе упомянутые выше причины набухания. Поэтому

иониты с большой емкостью набухают сильнее, чем иониты с малой емкостью.

Степень набухания зависит от концентрации раствора, с которым контактирует ионит. Очевидно, что чем концентрированнее внешний раствор, тем меньше разность осмотических давлений между внешним и внутренним растворами. Поэтому в максимальной степени иониты набухают при контакте с чистым растворителем, в наименьшей степени — с концентрированными растворами.

Природа противоионов и, в частности, их заряд также очень сильно влияют на набухание ионита. Если объем катионита, насыщенного ионами щелочных металлов, при набухании возрастает в несколько раз, то, например, катионит в ториевой форме (ThR_4) практически не набухает. Причина состоит в том, что число противоионов в ионите NaR в 4 раза больше, чем в ионите ThR_4. Соответственно разница между величинами осмотического давления во внешнем и внутреннем растворах будет существенно меньшей при прочих равных условиях именно в случае ThR_4, и набухание поэтому также будет наименьшим.

Если в ионите образуются ионные пары «противоион — фиксированный ион» (подразумеваются не только ионные пары, как таковые, но и хелаты, координационные соединения, а также соединения фиксированного иона и противоиона с ковалентной связью), то заряд фиксированных ионов в ионите в существенной мере гасится, взаимное отталкивание одноименно заряженных фиксированных ионов уменьшается. Поэтому стремление концентрированного раствора (в порах ионита) разбавиться становится меньше. Набухание сильно понижается. Примером ионита, содержащего ионные пары, может быть водородная форма катионитов. Протон, обладая наибольшим среди других катионов поляризующим действием, внедрятся в фиксированный ион, существенно понижая его заряд, и это приводит к тому, что катионит в H^+-форме набухает очень мало.

Слабокислотные катиониты (аниониты со слабоосновными свойствами) набухают, как правило, меньше, чем иониты с сильноосновными свойствами. Это связано с более ионным типом связи между противоионами и фиксированными ионами во втором случае по сравнению с первым.

Набухание ионитов зависит от размеров противоиона. Если поры ионита имеют размер, достаточный для того, чтобы могли сорбироваться гидратированные ионы, то набухание максимально, когда сорбируются маленькие катионы, поскольку радиус их гидратированных ионов наибольший. Примером может служить сорбция ионов щелочных металлов на катионитах. Вследствие высокого поляризующего действия иона Li^+ радиус его гидратированного иона максимален, смола в Li^+-форме набухает сильнее, чем смола, скажем, в Cs^+-форме. Если же размер пор ионита настолько мал, что могут сорбироваться только негидратированные ионы, то набухаемость его определяется размером негидратированного иона. В такой системе закономерность обратная: из катионов щелочных металлов в наибольшей степени увеличивают объем ионита ионы Cs^+, в наименьшей — ионы Li^+.

Таким образом, для явления набухания в целом характерен ряд закономерностей, учесть которые достаточно сложно. Вместе с тем параметры ионитов при набухании изменяются весьма существенно. Об этом говорит, например, величина осмотического давления, развивающегося при набухании ионитов; она может превышать 1000 атм. Когда исследовательские работы с синтетическими ионитами только начинались, зачастую в ионообменные колонки загружали сухую смолу,

а потом уже заполняли колонку водой. Возникающее при этом давление набухания разрывало стеклянные и иногда даже металлические (гуммированные изнутри) колонки.

Интересно, что первые порции воды, добавляемые к сухому иониту, не вызывают его набухания. Это происходит потому, что первичные гидратные слои содержат более «плотную» воду, чем вода «свободная». Только последующая гидратация сопровождается растягиванием матрицы ионита. Первичный гидратный слой содержит воду, химически связанную фиксированными ионами и противоионами. Установлено, что на одну сульфогруппу катионита типа КУ-2 приходится примерно $6H_2O$.

Резкой грани между водой первичного слоя и свободной водой не существует. Количество свободной воды в порах резко уменьшается, если, например, противоион сильно гидратирован. В частности, гидратированные ионы Li^+ вытесняют часть свободной воды из пор катионита.

Количество свободной воды в ионите — это важный параметр. От него зависит величина коэффициента диффузии ионов в ионите, т. е. кинетика процесса обмена. От Cs^+ к Li^+ коэффициент диффузии катионов в набухшем катионите падает, поскольку уменьшается относительное количество свободной воды. В то же время набухание ионита в ряду Cs^+—Li^+ возрастает, так как суммарное количество связанной и свободной воды увеличивается.

Адсорбция растворенных веществ

Это явление также усложняет теоретическое рассмотрение и математическое описание ионообменного процесса. Оказалось, что иониты способны сорбировать вещества не только за счет обмена ионов, но и как неионообменные материалы — за счет распределения (экстракционного типа) слабых электролитов и неэлектролитов между ионитами и внешним раствором. Кроме того, могут сорбироваться и сильные электролиты.

Сорбция неэлектролитов и слабых электролитов ионообменными материалами может быть очень значительной. Переход неэлектролита или слабого электролита из водной фазы в фазу ионита в соответствии с принципами экстракции оказывается тем большим, чем более крупной является молекула сорбирующегося соединения. Так, в ряду карбоновых кислот сорбируемость ионитами (за счет неионообменных сил) возрастает: уксусная $<$ пропионовая $<$ масляная. Однако, если размер молекул больше, чем размер пор ионита, сорбируемость уменьшается или вовсе отсутствует — действует «ситовый» эффект.

Хотя явление неионообменной сорбции ионитами слабых электролитов существенно осложняет описание процесса ионообменной хроматографии [4], оно не может оцениваться только отрицательно, поскольку находит практическое применение. В частности, на его использовании основан «метод опережающего электролита». Метод состоит в пропускании водного раствора смеси слабого и сильного электролитов через слой ионита. Сильный электролит не сорбируется в сколько-нибудь значительной мере ионообменной смолой (например, катионит HR не сорбирует HCl из водного раствора). В то же время слабый электролит поглощается ионитом. Поэтому сильный электролит опережает слабый в его перемещении по слою сорбента. После отбора фракций, содержащих сильный электролит, осуществляют десорбцию

слабого электролита (промыванием растворителем, например водой), достигая таким образом разделения компонентов смеси.

Сорбция сильных электролитов ионитами тоже имеет место, хотя абсолютное количество вещества, которое может быть поглощено за счет ионообменных сил, в данном случае несравненно меньше, чем в случае слабого электролита. Природа процесса поглощения сильных электролитов ионитами также совершенно иная. В основе этого явления лежит действие так называемого доннановского потенциала (по имени исследователя, обнаружившего и изучившего этот эффект).

Пусть ионит, насыщенный ионами A (например, катионит RA), находится в контакте с раствором сильного электролита AY. Поскольку концентрация противоионов A в ионите обычно бывает высокой (при емкости ~5 мэкв/г это около 5 моль/кг для сухой смолы и около 2,5 моль/л для набухшей смолы), по отношению к разбавленному раствору AY между раствором и смолой возникает градиент концентраций иона A. Для выравнивания концентраций ионов A в обеих фазах часть ионов A из катионита должна перейти в раствор. Такой переход приведет к возникновению положительного заряда в растворе и отрицательного заряда на матрице ионита. Одновременно часть ионов Y из раствора, где концентрация их достаточно высока, перейдет в ионит, в котором до контакта с раствором эти ионы отсутствовали, что еще более увеличит отрицательный заряд на матрице катионита и положительный заряд в растворе. Таким образом, в результате некоторого выравнивания концентраций ионов в обеих фазах возникает разность потенциалов между ионитом (—) и раствором (+), которая сделает невозможным дальнейший переход катионов A в раствор и анионов Y в ионит (отталкивание одноименных зарядов).

В результате возникновения разности потенциалов между раствором и ионитом (доннановский потенциал) концентрации ионов в обеих фазах в полной мере никогда не выравниваются. Однако некоторое количество ионов Y^- все же переходит в ионит, а ионов A^+ — в раствор. Следовательно, в ионите всегда содержится сорбированный сильный электролит, удалить который практически невозможно, даже если для промывания ионита использовать очень большие объемы растворителя. Но количество сорбированного сильного электролита очень мало, и аналитическими методами он, как правило, не обнаруживается.

Описание ионообменного равновесия

Если в системе «ионит — раствор» имеются ионы более чем одного сорта, происходит обмен ионами между фазами. Если $\overline{A}$, $\overline{B}$ — ионы в фазе ионита, а A, B — ионы в растворе, то уравнение ионного обмена имеет вид

$$\overline{A} + B \rightleftarrows A + \overline{B}.$$

Исследование ионного обмена показало, что это обратимый и протекающий строго стехиометрически процесс. Следовательно, одно и то же равновесное состояние достигается и справа и слева. Кроме того, протекание обмена ионами не изменяет суммарную эквивалентную концентрацию ни в ионите, ни в растворе. Это одно из существенных различий между молекулярной сорбцией и ионным обменом: неионообменная сорбция не сопровождается вытеснением из сорбента вещества в количестве, эквивалентном сорбированному.

Кроме того, при молекулярной, т. е. необменной, сорбции возни-

кает существенный тепловой эффект, поскольку такая сорбция сопровождается образованием новых химических связей. Ионный обмен, в отличие от молекулярной сорбции, не связан с возникновением новых или разрывом прежде существовавших химических связей — одни ионы лишь заменяются на другие. Поэтому тепловой эффект при ионном обмене незначителен.

Рассмотрим наиболее употребимые способы описания ионообменного равновесия.

Изотерма обмена. Изотерма обмена графически показывает, в какой степени соотношение концентраций конкурирующих ионов A и B в ионите отклоняется от такого же соотношения в растворе, т. е. дает характеристику избирательности, селективности обмена.

Чаще всего для построения изотерм обмена используются значения концентрации ионов, выраженные в эквивалентных долях. Эквивалентная доля иона γ есть отношение произведения заряда иона на его молекулярную концентрацию в данной фазе к сумме таких же произведений для всех ионов, содержащихся в данной фазе:

$$\gamma = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B}, \text{ или в общем случае } \gamma_i = \frac{Z_i m_i}{\sum Z_i m_i}.$$

Изображенная на рис. II.3.1 изотерма, совпадающая с диагональю квадрата (штриховая линия), относится к тому гипотетическому случаю, когда селективность в поглощении ионов A и B ионитом отсутствует (эквивалентная доля данного иона в растворе и в смоле всегда одинакова).

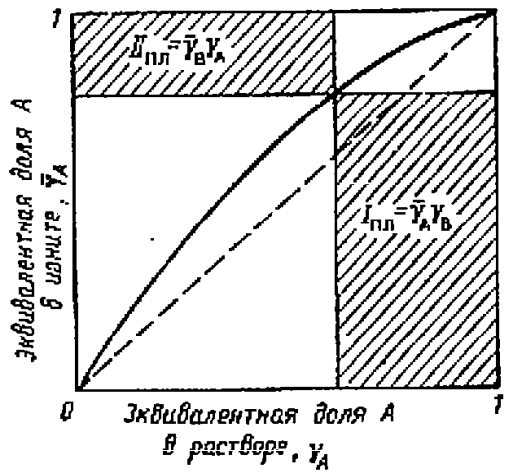


Рис. II.3.1. Изотерма обмена ионами A и B между фазами раствора и ионита

В реальных случаях различные ионы поглощаются ионитом не в одинаковой степени. Если в системе со смесью ионов A и B селективностью, т. е. предпочтительным сродством к иониту, обладает ион A, то изотерма имеет форму кривой с отрицательной кривизной (изображена на рис. II.3.1 сплошной линией). Кривая с положительной кривизной, напротив, отвечает селективности ионита по отношению к иону B. Если ионит содержит фиксированные ионы более чем одного сорта, то изотерма адсорбции может иметь S-образную форму. Изотермы адсорбции используют для определения коэффициентов разделения смесей ионов. Так как площадь прямоугольников *I* и *II* на изотерме (см. рис. II.3.1) представляет собой произведения величин эквивалентных долей ионов A и B соответственно в ионите и растворе (*I*) или, наоборот, в растворе и ионите (*II*), то соотношение величин площадей будет равно соотношению коэффициентов распределения D ионов A и B для данной точки изотермы. Следовательно, из изотермы легко может быть рассчитана величина коэффициента разделения α:

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = \frac{\bar{\gamma}_A/\gamma_A}{\bar{\gamma}_B/\gamma_B} = \frac{\bar{\gamma}_A \cdot \gamma_B}{\bar{\gamma}_B \cdot \gamma_A} = \frac{\text{площадь } I}{\text{площадь } II}.$$

Двухмерная диаграмма изотермы, изображенная на рисунке, дает зависимость $\bar{\gamma}_A$ от γ_A (или, что то же, $\bar{\gamma}_B$ от γ_B) при заданной общей концентрации раствора. Зависимость эквивалентных долей ионов смеси от общей концентрации раствора может быть представлена пространственной диаграммой, где изотермы изображаются в виде изогнутых поверхностей. Для практических целей используют, как правило, только плоскостные изотермы.

Коэффициент разделения. Для расчета коэффициента разделения α могут быть использованы концентрации ионов, выраженные не только в эквивалентных долях γ, но и в других единицах, например молярные C и моляльные m концентрации:

$$\alpha^{A/B} = \left(\frac{\bar{m}_A}{\bar{m}_B}\right)\left(\frac{m_A}{m_B}\right) = \left(\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_B}\right)\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = \left(\frac{\bar{\gamma}_A}{\bar{\gamma}_B}\right)\left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right).$$

Поскольку коэффициент разделения α есть частное от деления отношений концентраций разделяемых противоионов (A и B) в ионите и растворе, то при $\alpha > 1$ ион A поглощается ионитом сильнее, чем ион B, а при $\alpha < 1$, напротив, ионит селективен к иону B. Очевидно, что для данной смеси ионов величина α зависит от температуры и общей концентрации раствора. Кроме того, как видно из рис. II.3.1, величина $\alpha^{A/B}$ зависит от концентрации каждого из компонентов смеси (при постоянной суммарной концентрации раствора). Только в гипотетическом случае, когда ионит не проявляет избирательности по отношению к одному из ионов и изотерма совпадает с диагональю квадрата, коэффициент разделения одинаков при любом соотношении концентраций компонентов смеси и равен единице.

Вдоль реальной изотермы величина α изменяется. Только на узких участках криволинейной изотермы можно приближенно считать ее прямолинейной и полагать постоянными величины α и D.

Коэффициент равновесия

Впервые закон действующих масс был применен для решения задачи об ионообменном равновесии Никольским, затем Кэрром и Вэнслоу. Выражение закона действующих масс для реакции обмена ионами A и B имеет следующий вид:

$$\frac{\bar{m}_A^{(Z_B)} m_B^{(Z_A)}}{\bar{m}_B^{(Z_A)} m_A^{(Z_B)}} = K^{A/B},$$

где $\bar{m}_A$, $\bar{m}_B$, m_A, m_B — моляльности ионов A и B в фазе ионита и раствора; (Z_A) и (Z_B) — заряд ионов A и B; $K^{A/B}$ — коэффициент равновесия. Эта величина не может расцениваться как термодинамическая константа равновесия, поскольку коэффициенты активности ионов в фазе катионита неизвестны: их определение — еще не решенная экспериментальная задача. Поэтому обычно в выражение $K^{A/B}$ подставляют значение концентраций ионов в обеих фазах, иногда активности ионов в растворе. Таким образом, значение $K^{A/B}$ — лишь коэффициент, сохраняющий относительное постоянство только при незначительном изменении условий ионообменной реакции.

Коэффициент равновесия может быть рассчитан как с использованием моляльных, так и молярных выражений концентрации, а также эквивалентных долей («рациональный» коэффициент равновесия).

При $Z_A=Z_B$ численные значения моляльного, молярного и рационального коэффициентов совпадают.

Коэффициент распределения. Коэффициент распределения D можно вычислить по формуле

$$D_A=\frac{\bar{m}_A}{m_A}=\left(\frac{\bar{\gamma}_A}{\gamma_A}\right)\left(\frac{\bar{\bar{m}}}{m}\right).$$

Таким образом, значение D равно отношению величин ординаты и абсциссы в данной точке изотермы обмена, умноженному на отношение суммарных концентраций всех ионов в ионите и растворе.

С разведением раствора величина D увеличивается, так как γ_A и m при этом уменьшаются. В общем случае при нелинейной изотерме величина D зависит от соотношений концентраций A и B в растворе.

Коэффициент распределения D является удобной характеристикой ионообменного равновесия, когда $\bar{\gamma}_A\gamma_A\to 0$ (следовые количества компонента A, т. е. $\bar{m}_A\ll m$, $m_A\ll m$). В этих случаях значение D определяют из узкого начального участка изотермы, близкого к прямолинейному, где D не зависит от γ_A (D=const).

Величины α и D чаще используются для практических рассмотрений, величина $K^{A/B}$ — в теории ионного обмена.

Селективность ионного обмена

Селективность (предпочтительное сродство, избирательность) ионитов по отношению к одному или нескольким ионам смеси зависит от ряда факторов.

Электроселективность. Ионы с высоким зарядом поглощаются ионитами предпочтительно. Это следует уже из выражения закона действующих масс (коэффициента равновесия). Рассмотрим конкретный пример ионообменного равновесия:

$$Ba^{2+}+2\overline{K}^{+}\rightleftarrows\overline{Ba}^{2+}+2K^{+}.$$

Пусть очень маленькая порция катионита с моляльностью по фиксированным ионам 4 мэкв/г находится в равновесии с $2\cdot10^{-3}$ M раствором $BaCl_2$ и $4\cdot10^{-3}$ M раствором KCl. Предположим, что проявляется только электроселективность, а во всех остальных отношениях катионы K^+ и Ba^{2+} равноценны по отношению к катиониту. Тогда коэффициент равновесия $K^{Ba/K}$ равен единице.

Следовательно,

$$K^{Ba/K}=1=\frac{[\overline{K}^{+}]^2[Ba^{2+}]}{[K^{+}]^2[\overline{Ba}^{2+}]}.$$

Общая моляльность раствора (по ионам Ba^{2+} и K^{+}) составляет $8\cdot10^{-3}$ мэкв/г. Общая моляльность катионита равна 4 мэкв/г. Если концентрации в уравнении для коэффициента равновесия выразить в эквивалентных долях, получим

$$K^{Ba/K}=\frac{[\bar{\gamma}_K\cdot4]^2[(1-\gamma_K)\cdot8\cdot10^{-3}]}{[\gamma_K\cdot8\cdot10^{-3}]^2[(1-\bar{\gamma}_K)\cdot4]}.$$

Так как эквивалентные доли ионов K^+ и Ba^{2+} в растворе одинаковы, можно принять, что $\gamma_K=1-\gamma_K=\gamma_{Ba}=0{,}5$. (Количество катионита мало, поэтому состав раствора при контакте с катионитом заметным образом не изменяется.) Тогда

$$\frac{[\bar{\gamma}_K \cdot 4]^2}{[(1-\bar{\gamma}_K)\cdot 4]} = \frac{[0{,}5\cdot 8\cdot 10^{-3}]^2}{0{,}5\cdot 8\cdot 10^{-3}}.$$

Решив полученное квадратное уравнение относительно $\bar{\gamma}_K$, находим, что при равных эквивалентных долях ионов K^+ и Ba^{2+} в растворе их содержание в ионите очень существенно различается: $\bar{\gamma}_K=0{,}033$, а $\bar{\gamma}_{Ba}=0{,}966$.

Причиной электроселективности является действие доннановского потенциала. Он пропорционален заряду иона и возрастает с уменьшением концентрации иона в растворе (в этих условиях особенно велика разница осмотических давлений иона в растворе и ионите).

Селективность из-за разницы в размерах ионов. Иониты предпочтительно поглощают ионы с малой величиной радиуса, так как при данном заряде иона удельный заряд (заряд на единицу объема иона) больше у маленьких ионов и действие доннановского потенциала на такие ионы максимально. Другая причина — преимущественное проникновение сквозь поры ионита маленьких ионов. Очевидно, что избирательность действия ионита возрастает при уменьшении размера его пор (большой процент сшивки, малая набухаемость).

Если размер пор ионита достаточно велик для того, чтобы могли сорбироваться гидратированные ионы, последовательность изменения селективности в ряду ионов определяется именно размерами гидратированных ионов. Так, на «малосшитых» ионитах в ряду катионов щелочных металлов наблюдается следующая последовательность изменения сорбируемости: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Ионы лития поглощаются хуже, чем ионы других щелочных металлов, поскольку они обладают максимальным в этом ряду радиусом гидратированного иона (хотя радиус негидратированного иона лития минимален).

Для гидратированных ионов РЗЭ селективность уменьшается в ряду $La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Nd^{3+} > \ldots > Ho^{3+} > Er^{3+} > Tu^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+}$, поскольку величина радиуса гидратированных ионов в этом ряду ($La^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$) увеличивается (хотя радиус негидратированных ионов в том же ряду убывает). Напротив, если для сорбции применяется ионит с высокой степенью сшивки, то предпочтительно сорбируются негидратированные ионы (или частично гидратированные). В этом случае преимущество при сорбции имеют ионы с минимальными радиусами негидратированного иона. Для щелочных металлов — это Li^+, для РЗЭ — Lu^{3-} и Sc^{3+}.

Ситовый эффект (через поры ионита проходит только часть ионов, входящих в состав смеси, обладающих достаточно малыми размерами) наиболее ярко выражается у минеральных ионитов (например, у цеолитов). Они обладают жесткой решеткой со строго определенным и достаточно малым размером пор. Особенно хорошие результаты могут быть достигнуты, если с использованием ситового эффекта разделяют смеси маленьких неорганических и больших органических ионов. В частности, большие ионы красителей, комплексонов и т. д. могут быть таким способом отделены от маленьких неорганических ионов.

Селективность за счет образования недиссоциированных соединений и проявления ионитами экстракционной способности. Если фиксированные ионы образуют с одним или несколькими противоионами, содержащимися в смеси, недиссоциированные соединения (ионные пары, хелаты, ковалентные соединения), то активная концентрация такого противоиона в фазе ионита резко понижается, и в результате могут

быть поглощены новые его количества. Поэтому селективность ионита по отношению к такому иону оказывается очень большой.

Примерно такой же эффект оказывает и взаимодействие больших и малозаряженных ионов (преимущественно органических по природе) с органической матрицей ионита. Действительно, если противоион находится в ионите не только за счет ионообменных сил, но и за счет своеобразной «экстракции» в матрицу ионита, емкость ионита по отношению к такому иону возрастает по сравнению с другими ионами, содержащимися в разделяемой смеси и не способными «экстрагироваться» в ионит.

Селективность за счет изменения концентрации «свободных» ионов в растворе. Если ионы, составляющие разделяемую смесь, имеют настолько сходное сродство к смоле, что их разделение мало эффективно, принимают меры по изменению соотношения концентраций разделяемых ионов в растворе. Такое изменение фиксируется ионитом, и эффект разделения возрастает.

Наиболее широко применяемым методом, позволяющим изменить соотношения концентраций свободных ионов в растворе, является комплексообразование. В частности, этот метод используется при разделении смеси РЗЭ, которые обладают практически одинаковым сродством к иониту (селективность отсутствует).

Пусть необходимо разделить на ионите смесь неодим — празеодим. В раствор вводят комплексообразующий агент. Возникают комплексы, например, NdA^- и PrA^-. Они характеризуются константами устойчивости K^{PrA^-} и K^{NdA^-}:

$$K^{PrA^-} = \frac{[PrA^-]}{[Pr^{3+}]\,[A^{4-}]}, \quad K^{NdA^-} = \frac{[NdA^-]}{[Nd^{3+}]\,[A^{4-}]}.$$

Так как ионный радиус Pr^{3+} больше, чем ионный радиус Nd^{3+} (лантанидное сжатие), можно ожидать, что $K^{PrA^-} < K^{NdA^-}$. Тогда при одинаковых суммарных концентрациях неодима и празеодима в растворе (во всех химических формах) концентрация $[Nd^{3+}]$ будет меньше, чем $[Pr^{3+}]$, а концентрация $[A^{4-}]$ в выражении K^{PrA^-} будет равна такой же концентрации в выражении K^{NdA^-}. Если в контакт с таким раствором ввести ионообменник (катионит), то он зафиксирует неравенство концентрации незакомплексованных ионов $Nd^{3+}\cdot aq$ и $Pr^{3+}\cdot aq$ в растворе, несмотря на тождественность их суммарных количеств — в ионите преимущественно будет содержаться празеодим. В то же время фаза раствора (после установления равновесия со смолой) окажется обогащенной неодимом.

Естественно, что при введении анионита в такую систему мы получим обратную картину: раствор обогатится празеодимом, а смола — неодимом, который будет закомплексован и поглощен анионитом в виде комплексного аниона NdA^- в большей степени, чем празеодим в виде PrA^-.

Соотношение концентраций разделяемых ионов в растворе можно изменить и другими способами, например, вводя в раствор осадитель, связывающий в осадок предпочтительно один или несколько компонентов разделяемой смеси. Ионит фиксирует изменившееся после осаждения соотношение концентраций ионов в растворе (растворимость соединений разделяемых ионов с осадителем для увеличения селективности должна существенно различаться).

Хотя принцип, на котором основано повышение селективности иони-

та к ионам, осаждаемым в наименьшей степени, весьма сходен с принципом «комплексообразовательного» ионного обмена, осаждение в ионообменной хроматографической практике используется редко. Осадок забивает поры ионита, замедляет протекание раствора между зернами смолы и др.

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИОНООБМЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИОНОВ В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Метод ионообменного концентрирования и разделения может быть использован как в статических, так и в динамических условиях.

Статические условия

При использовании метода ионного обмена в статических условиях ионит (все его количество) приводится в контакт сразу со всем объемом раствора, подлежащего ионообменной обработке. При этом раствор и ионит перемешиваются тем или иным способом, чтобы ускорить приток исходного раствора к поверхности ионита, облегчить удаление продуктов обмена и их равномерное распределение по всей массе раствора. В лабораторных условиях порцию ионита помещают в сосуд с раствором и встряхивают (в приборе для встряхивания) до установления равновесия. Но удобнее применять пропеллерные и другие мешалки (легче регулировать скорость перемешивания, а также быстрее достигается равновесие, чем при встряхивании). В промышленных условиях статический ионообменный метод реализуется следующим образом. Ионит загружают в металлические ящики с перфорированными стенками и дном. С помощью подъемников эти ящики погружают в раствор, подлежащий ионообменной переработке. Ящик поднимают вверх и вниз, покачивают, чтобы отверстия не забивались пульпой и контакт ионита с раствором был более полным.

Так как при контакте ионита и раствора в статических условиях равновесие между фазами, описываемое величинами коэффициентов разделения и распределения, устанавливается только однократно, полное разделение смеси ионов или полное извлечение концентрируемого иона в одном акте обмена никогда не достигается. Однако если значения α или D достаточно велики, то использование ионообменного метода в статических условиях все же весьма целесообразно. Статический метод имеет перед динамическим большие преимущества, если согласно техническим условиям ионообменное концентрирование производят из неосветленных пульп (не поддающихся фильтрованию). Пропускание таких растворов через слой ионита в динамических условиях привело бы к закупориванию колонки.

Насколько эффективным может быть статический ионообменный метод, показывает следующий пример [2]. Исходный неосветленный раствор, полученный при сернокислотном вскрытии фосфатных руд, содержал уран в форме анионных сульфатных комплексов $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$, $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и т. д. Концентрация урана в исходном растворе составляла 0,5—1 г/л в пересчете на U_3O_8. Такой раствор заливали в ванны емкостью по 137 м³ (6—7 ванн), и в них погружали по два ящика (6 м³, перфорированные стенки) с анионитом в хлоридной форме (AnCl). В каждой ванне происходила следующая реакция:

$$4AnCl + [UO_2(SO_4)_3]^{4-} \rightleftarrows An_4[UO_2(SO_4)_3] + 4Cl^-.$$

Ящики с анионитом последовательно переносили из одной ванны в другую. После этого десорбировали уран раствором 0,1 н. HNO_3. В результате получили раствор с содержанием U_3O_8, равным 8 г/л. Таким образом, концентрация урана повысилась в 8—16 раз. К тому же были отделены от урана несорбирующиеся примеси, которые находились в растворе в катионной форме, поэтому чистота его в результате ионообменной процедуры возросла от 0,3 до 70%.

Статический метод ионообменного концентрирования прост в аппаратурном отношении. Потери смолы за счет ее истирания незначительны (за два года непрерывной работы около 20%).

Динамические условия

В динамических условиях, когда одна из фаз или обе (ионит и раствор) перемещаются навстречу друг другу, ионный обмен дает бо́льший эффект разделения и концентрирования, чем в статических условиях. Это объясняется тем, что в условиях противотока раствор встречает на своем пути все новые порции ионита. При этом продукты обмена удаляются из сферы реакции протекающим раствором. Все это способствует насыщению ионита ионами, подлежащими концентрированию, и осуществлению максимального числа актов сорбции и десорбции ионов (условие эффективного разделения смеси ионов).

Ионообменное разделение и концентрирование в динамическом варианте осуществляют в ионообменных колонках с фиксированным (полупротивоток) или перемещающимся навстречу раствору (полный противоток) слоем смолы. *Ионообменное разделение в динамическом режиме называется ионообменной хроматографией.* Ионообменная хроматография широко применяется в технологии, аналитической и препаративной неорганической химии. Принцип хроматографии был предложен в 1903 г. профессором Варшавского университета Михаилом Семеновичем Цветом.

В зависимости от соотношения селективностей разделяемых или концентрируемых ионов, содержащихся в растворе, при хроматографии может возникнуть фронт (граница между зонами в слое ионита, содержащими разноименные ионы или смесь ионов) неодинаковой формы. Если вытесняющий ион, содержащийся в растворе, вводимом в хроматографическую колонку, сорбируется ионитом сильнее, чем ион вытесняемый, заполняющий ионит перед началом опыта, то возникает резкий «самозаостряющийся» фронт. Это означает, что по мере продвижения фронта вдоль слоя ионита степень смешения вытесняющего и вытесняемого ионов в фазе ионита уменьшается. Переходная зона становится более узкой.

При обратном соотношении селективностей, т. е. если ион вытесняющий сорбируется хуже, чем ион вытесняемый, возникает «саморазмывающийся» фронт. Степень смешения вытесняемого и вытесняющего ионов по мере продвижения фронта по слою ионита увеличивается: вытесняющий ион обгоняет вытесняемый при их перемещении вдоль колонки. Растворы, вводимые в хроматографические колонки, называются элюантами (или инфлюэнтами). Растворы, вытекающие из колонок, — элюатами (или эффлюэнтами).

Кинетика ионообменных процессов

Процесс установления ионообменного равновесия протекает во времени. Поэтому, как правило, разделение смесей и в статическом

и в динамическом вариантах осуществляется в неравновесном режиме. Особенно это характерно для динамических методов использования ионного обмена. Но и в статических условиях, несмотря на однократность контакта ионита и раствора в этом режиме, равновесие успевает установиться далеко не всегда. Продолжительность установления равновесия определяется рядом факторов. Основными из них являются скорость диффузии ионов в зерне ионита и в пленке раствора, окружающей зерно; скорость обновления раствора, контактирующего с ионитом, которая в свою очередь зависит от скорости перемешивания фаз при статическом методе и от скорости пропускания раствора через слой ионита при динамическом режиме. Наконец, скорость обмена ионами в растворе или ионите определяется устойчивостью и типом химической связи обменивающихся ионов с фиксированными ионами в ионите и ионами противоположного заряда в растворе.

Различают внутридиффузионную (гелевую), внешнедиффузионную (пленочную) и химическую кинетику.

При *внутридиффузионной кинетике* скорость процесса ионного обмена лимитируется диффузией обменивающихся ионов в зерне ионита. В этом случае скорость обмена обратно пропорциональна квадрату радиуса зерна смолы и не зависит от концентрации раствора и скорости его перемешивания. Равновесие устанавливается быстрее для малосшитых ионитов, чем для сильносшитых. Чем короче путь иона, чем мельче звено, тем быстрее устанавливается равновесие. Концентрация внешнего раствора не влияет на скорость внутренней диффузии, поскольку концентрация ионов в смоле (эквивалентная) постоянна и зависит только от емкости ионита.

При *внешнедиффузионной кинетике* скорость процесса ионного обмена лимитируется диффузией обменивающихся ионов в пленке раствора, окружающей зерно ионита и не разрушающейся при перемешивании ионита и раствора. В этом случае скорость установления равновесия пропорциональна концентрации раствора, обратно пропорциональна радиусу частиц, зависит от скорости перемешивания. Чем выше концентрация раствора в целом, тем выше она и в пленке, окружающей зерно ионита. Повышение концентрации диффундирующего вещества в соответствии с законом Фика приводит к ускорению диффузии. При внешнедиффузионной кинетике степень сшивки матрицы ионита не оказывает влияния на скорость установления равновесия.

При *химической кинетике* скорость обмена ионами определяется скоростью обмена противоионами в зерне смолы (например, при сорбции специфических противоионов на селективно действующих ионитах) или скоростью обмена между свободными и закомплексованными ионами (при комплексообразовании в растворе).

Необходимо иметь в виду, что проведение обмена в концентрированных растворах благоприятствует возникновению внутридиффузионной кинетики, так как диффузия через пленку происходит с большой скоростью. Напротив, в системах с разбавленными растворами при прочих равных условиях — постоянное число фиксированных ионов, толщина пленки, размер зерна — чаще всего проявляется внешнедиффузионная кинетика: скорость диффузии ионов в зерне смолы не меняется, а в пленке — уменьшается, поскольку выравнивание концентраций в пленке становится замедленным. Чаще всего внешнедиффузионная кинетика встречается при работе с ионитами, обладающими высокой емкостью и малым процентом сшивки, в этом случае скорость внутренней диффузии достаточно велика.

Экспериментально тип кинетики чаще всего определяют, выявляя

зависимость скорости установления равновесия от условий опыта. В частности, если равновесие достигается быстрее в концентрированных растворах, чем в разбавленных, делают заключение о пленочной кинетике (обязательно при достаточно быстром перемешивании фаз). Если равновесие устанавливается одинаково быстро, независимо от величины зерна ионита, то констатируют «химическую» кинетику.

Гелевую и пленочную кинетику легко различить, используя так называемый метод прерывания: ионит отделяют от раствора, находящегося с ним в контакте, фазы выдерживают порознь некоторое время, а потом пять приводят в контакт. Если степень достижения равновесия системы в результате раздельного выдерживания фаз возросла по сравнению с системой, где при прочих равных условиях контакт не прерывался, делают заключение о внутридиффузионном типе кинетики. Действительно, прерывание контакта фаз способствует выравниванию концентраций только в зерне ионита, но не в пленке. Если увеличение времени на такое выравнивание ускорило достижение равновесия, очевидно, что лимитирующим процессом в системе была внутренняя диффузия. При внешнедиффузионной кинетике прерывание контакта фаз не изменяет скорость достижения равновесия.

Знание типа кинетики, осуществляющегося при ионообменном процессе, имеет как теоретическое, так и практическое значение. Если определена наиболее медленная стадия процесса, можно обоснованно выбирать условия ионообменного разделения и концентрирования ионов. Например, при внешнедиффузионной кинетике целесообразно увеличить концентрацию раствора, тогда как при внутридиффузионной кинетике это не будет способствовать более быстрому установлению равновесия и, следовательно, обострению фронта, улучшающему разделение. При внутри- и внешнедиффузионной кинетике целесообразно использовать ионит с мелким зерном, тогда как при химической кинетике изменение величины зерна смолы не дает положительного эффекта. Это же относится к выбору сорта ионита (можно варьировать степень сшивки, природу фиксированных ионов) и комплексообразующего реагента (при химической кинетике).

Примером, иллюстрирующим важность кинетических факторов при ионообменных процессах, может служить ионообменное разделение смесей РЗЭ в присутствии комплексообразующих агентов, например комплексонов.

В работе [2] показано, что возрастание устойчивости комплексных соединений РЗЭ в результате уменьшения радиуса ионов в ряду от La к Lu приводит к изменению типа кинетики ионного обмена при переходе от цериевых к иттриевым РЗЭ при прочих равных условиях. Так, оказалось, что растворенные комплексы с $EDTA^{4-}$ РЗЭ цериевой подгруппы обмениваются с ионами РЗЭ в фазе ионита по законам пленочной кинетики, тогда как РЗЭ иттриевой подгруппы обмениваются по законам химической кинетики. Именно различная кинетика служит причиной того, что при прочих равных условиях смеси цериевых РЗЭ разделяются лучше, чем иттриевых, даже если равновесные факторы $\alpha^{Ln'/Ln''}$ сравниваемых пар соседних РЗЭ одинаковы. Действительно, соотношения величин констант устойчивости комплексов с $EDTA^{4-}$ для соседних РЗЭ некоторых цериевых и иттриевых РЗЭ имеют близкую величину. Поэтому и равновесные значения коэффициентов разделения одинаковы:

$$\alpha = \frac{K_{уст}^{NdA^-}}{K_{уст}^{PrA^-}} = \frac{K_{уст}^{ErA^-}}{K_{уст}^{HoA^-}} = 2.$$

Однако смесь Er—Ho (иттриевая подгруппа) разделяется, например, намного хуже, чем смесь Nd—Pr (цериевая подгруппа), из-за неблагоприятного кинетического фактора. Для повышения эффективности разделения смесей иттриевых РЗЭ был найден [2] способ ускорения обменных реакций в растворе, состоящий во введении в раствор дополнительных комплексообразующих реагентов. Например, для комплексов РЗЭ с $EDTA^{4-}$ это могут быть оксикислоты, образующие [7] разнолигандные комплексы в фазе раствора. По-видимому, присутствие в координационной сфере РЗЭ двух разноименных лигандов лабилизирует связь РЗЭ—$EDTA^{4-}$, способствует ускорению обмена свободных и закомплексованных РЗЭ. Так, в присутствии добавок лимонной и винной кислот обмен комплексонатов тяжелых РЗЭ с ионитом в РЗЭ-форме подчиняется законам пленочной кинетики, и скорость обмена становится сопоставимой с таковой для систем с комплексонатами цериевых РЗЭ.

Способы ионообменного разделения смесей ионов в динамических условиях

Фронтальный анализ представляет собой разновидность ионообменной хроматографии, отличительной чертой которой является непрерывное (от начала опыта до его завершения) пропускание через колонку с ионообменной смолой раствора, содержащего смесь ионов, подлежащих разделению (B, C, D). При этом должно выполняться следующее соотношение селективностей ионов: ион A, насыщающий ионит до начала анализа, должен иметь меньшее сродство к иониту, чем ионы, подлежащие разделению: $A<B<C<D$.

Вводимые в колонку ионы, содержащиеся в элюанте, вытесняют ион A из ионита. Поэтому в раствор, выходящий из колонки, т. е. в элюат, первым переходит ион A. Из ионов, содержащихся в разделяемой смеси, наименее сорбируемый — ион B. В результате ионит приходит в равновесие с ионом B быстрее, чем с ионами C и D, и первым (после иона A) переходит в элюат. Некоторый объем элюата содержит только ион B. Но, как только ионит приходит в равновесие с ионом C, а потом и с ионом D, они также (последовательно) переходят в элюат. Последовательность перехода разделяемых ионов в элюат характеризуется выходной кривой (рис. II.3.2, *а*). После того как равновесие между ионитом и раствором достигнуто, ионит не изменяет больше состав раствора, и состав элюата перестает отличаться от состава элюанта.

Характерной чертой фронтального анализа является постоянство суммарной эквивалентной концентрации разделяемых ионов в элюате.

Вытеснительная хроматография отличается от фронтального анализа прежде всего тем, что смесь ионов, подлежащих разделению, здесь вводится не непрерывно, а однократно, в виде порции раствора, содержащего смесь ионов B, C и D, которые ионообменно сорбируются в верхней части слоя ионита. Остальная часть слоя ионита сохраняет A-форму (насыщена ионами A). После завершения сорбции смеси разделяемых ионов слой ионита промывают элюантом (раствором, содержащим ионы E). Требование метода вытеснительной хроматографии — самозаостряющийся фронт между вытесняющими и вытесняемыми ионами — удовлетворяется при следующем соотношении селективностей:

$$A<B<C<D<E.$$

При промывании слоя смолы раствором, содержащим ионы E, разделяемые ионы вытесняются из зоны адсорбции, где они первоначально были поглощены ионитом, и перемещаются в ионите со скоростью, зависящей от соотношения селективностей вытесняющего и вытесняемых ионов. В результате в слое ионита образуются зоны, содержащие преимущественно один из компонентов смеси. По мере перемещения зон по слою смолы (под действием вытесняющего иона E) фронт между зонами самозаостряется, и, если колонка достаточно длинная, образуются зоны, содержащие только один компонент разделяемой смеси. На рис. II.3.2, *б* изображена выходная кривая, отвечающая данному случаю вытеснительной хроматографии. Первым в элюат переходит ион A, первоначально насыщавший ионит. За ним в соответствии с рядом селективности ионы B, C и D, и (после вымывания из колонки разделяемой смеси) в элюат «проскакивает» ион E. Так же как во фронтальном анализе, при вытеснительной хроматографии в элюате сохраняется постоянная эквивалентная концентрация разделяемых ионов. В отличие от фронтального анализа каждый из ионов, составляющих разделяемую смесь, может быть выделен в чистом виде — без примеси других ионов. Напротив, при фронтальном анализе в чистом виде, независимо от условий хроматографирования, может быть выделен только один ион — наименее сорбируемый.

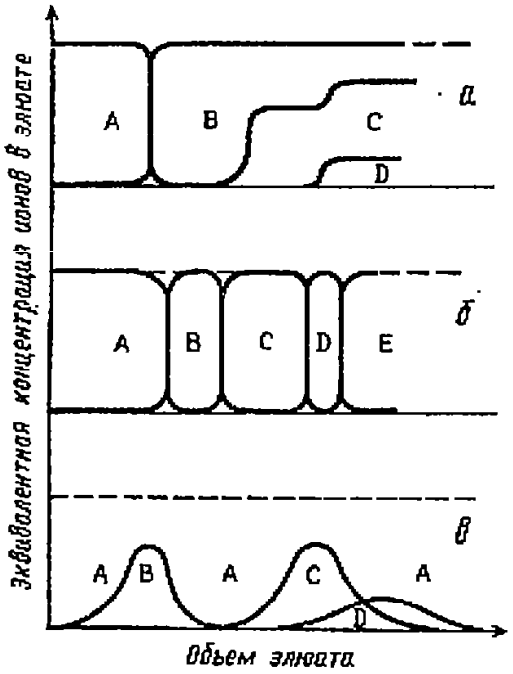


Рис. II.3.2. Выходные кривые при фронтальном анализе (*а*), вытеснительной (*б*) и элюентной (*в*) хроматографии

Надо учитывать, однако, что при вытеснительной хроматографии зоны разделяемых ионов в смоле не отделяются друг от друга «пустыми» зонами, не содержащими разделяемых ионов. Поэтому в элюат разделяемые зоны переходят непосредственно одна за другой, что делает неизбежным получение фракций элюата, содержащих смесь ионов. Количество элюата, приходящегося на эти смешанные фракции, можно сократить до минимума, если отбирать элюат мелкими фракциями. Естественно, что количество элюата в смешанных (переходных) фракциях будет тем меньше, чем острее фронт, чем больше разница в сорбируемости разделяемых ионов.

Метод вытеснительной хроматографии имеет достаточно высокую производительность, так как в элюате содержатся только разделяемые ионы, балластных примесей нет. Он пригоден для препаративных целей. Смесь разделяется таким образом, что большая часть каждого ее компонента может быть выделена в чистом виде. Однако для целей анализа вытеснительная хроматография не вполне пригодна: в чистом виде даже при самых благоприятных условиях выделяется не 100% каждого иона, а меньше, поскольку неизбежны потери вещества в смешанных фракциях.

Элюэнтная хроматография, так же как вытеснительная, позволяет полностью разделить смеси ионов — выделить в чистом виде все ее

компоненты. Разделению подвергается ограниченная порция смеси веществ, которая сорбируется в верхней части слоя ионита и затем размывается по иониту под действием элюирующего раствора (говорят, что «хроматограмма проявляется»). В отличие от вытеснительной хроматографии при элюэнтной хроматографии в состав элюанта входит ион, который обладает меньшей селективностью, чем ионы, составляющие разделяемую смесь. В элюанте может находиться, например, тот же ион A, которым насыщена смола разделяющей зоны ионита. Таким образом, если разделению подвергается смесь ионов B, C и D, а ион A насыщает ионит и одновременно содержится в элюанте, соотношение селективностей при элюэнтной хроматографии должно быть следующим: A<B<C<D.

Как видно из выходной кривой (см. рис. II.3.2, *в*), ионы B, C и D образуют при элюэнтной хроматографии самостоятельные зоны, но, в отличие от вытеснительной хроматографии, эти ионы переходят в элюат в смеси с ионами A. Последний непрерывно вводится в колонку элюантом и, будучи мало сорбируемым, обгоняет ионы B, C и D при их перемещении по слою смолы (саморазмывающийся фронт). Следствием является разрыв зон, содержащих разделяемые ионы. Например, между зонами преимущественного содержания ионов B и C находится зона ионита (соответственно фракции элюата), содержащая преимущественно ион A. Поэтому метод элюэнтной хроматографии позволяет выделить в чистом состоянии 100% компонентов разделяемой смеси — смешанные фракции элюата, содержащие смеси ионов B+C или C+D, при достаточно длинном слое ионита и высокой специфичности сорбции могут отсутствовать. Это делает метод элюэнтной хроматографии очень ценным при анализе смесей ионов. В то же время очевидно, что производительность этого метода ниже, чем метода вытеснительной хроматографии, так как разделяемые ионы насыщают ионит и элюант не на 100% и находятся всегда в смеси с ионом A. В качестве иона A обычно используют реагенты, отделение которых от разделяемых ионов не составляет проблемы. При хроматографии на катионитах это могут быть, например, ионы H^+ и NH_4^+.

Комплексообразовательная хроматография, как видно из названия, связана с участием в хроматографическом процессе комплексных соединений. К введению в элюант комплексообразующих реагентов прибегают, если разница в сорбируемости разделяемых ионов недостаточно велика. Образуя с разделяемыми ионами комплексы неодинаковой устойчивости, комплексообразующий агент повышает селективность разделяемых ионов.

Комплексообразовательная хроматография осуществляется в режиме фронтального анализа, вытеснительной и элюэнтной хроматографии.

Примером может служить разделение смесей РЗЭ с элюирующим агентом — лимонной кислотой (H_3Cit), когда растворы цитратов, используемые в качестве элюантов при катионообменной хроматографии, имеют различную концентрацию и значение pH. Так, при промывании ионообменной колонки раствором 0,1%-ного цитрата с pH 7 получается выходная кривая типа вытеснительной хроматограммы. При использовании же 5%-ного раствора H_3Cit с pH 3,5 возникает элюэнтная хроматограмма с разрывами между зонами преобладающего содержания индивидуальных компонентов смеси.

Градиентная хроматография осуществляется при изменении условий хроматографирования в ходе опыта. Этот прием целесообразно использовать, когда разница в селективности ионов недостаточно ве-

лика для эффективного разделения. Градиентность может достигаться путем изменения таких условий хроматографирования, как температура опыта, концентрация вытесняющего или элюирующего реагента, pH раствора, скорость элюирования и т. д. Например, при разделении сложных смесей РЗЭ могут быть подобраны такие условия (pH и концентрация элюанта), когда происходят комплексообразование и соответственно вымывание из катионита только тяжелых РЗЭ, а цериевые РЗЭ из-за отсутствия комплексообразования при низких pH из ионита в раствор не переходят. Это приводит к очень существенному разрыву зон и к четкому разделению.

Особенно целесообразно применять градиентное элюирование, если в разделяемой смеси находится лишь малая примесь одного из компонентов. Тогда примесь удаляют хроматографически при наиболее мягком режиме элюирования (основной компонент смеси при этом практически не десорбируется). После удаления примеси основной компонент, уже очищенный, можно вымыть из ионита методом «стриппинга». Для этой цели к раствору комплексообразующего реагента добавляют инертный электролит, уменьшающий коэффициент распределения разделяемых ионов и вызывающий быстрое вымывание вещества из ионита.

Практическое применение метода ионного обмена

В промышленности принцип ионного обмена используется очень широко: для удаления катионов и анионов из слишком жесткой питьевой воды и из воды, питающей котельные установки; получения деминерализованной воды; обработки промышленных сточных вод (очистка воды и извлечение из нее ценных примесей); очистки химических реактивов; разделения смесей ионов, близких по свойствам, и т. д. [1].

В научно-исследовательской работе ионный обмен применяют для препаративных целей (синтез-замена катионов и анионов), для определения заряда ионов, констант устойчивости комплексов, для анализа и разделения смесей. В настоящее время практически нет неорганических смесей, которые не могли бы быть разделены с помощью ионитов [1]. При этом, как правило, для решения одной и той же задачи может использоваться как катионообменная, так и анионообменная смола. Естественно, что порядок вымывания ионов, составляющих разделяемую смесь, из катионита и анионита должен быть противоположным.

Например, при вытеснительном хроматографировании на катионите смеси ионов Na^- и K^+ промывание колонки 0,7 н. HCl вызывает переход в раствор сначала Na^+, потом K^+, имеющего меньший радиус гидратированного иона. Но если ионы щелочных металлов сорбируются на аниоките в виде анионных комплексов с $EDTA^{4-}$, то промывание слоя ионита раствором $EDTA^{4-}$ (например, с pH 10,9) приводит к переходу в элюат сначала K^+ (менее прочные анионные комплексы), а потом Na^+. Те же закономерности наблюдаются и при разделении смесей РЗЭ, щелочноземельных металлов, ионов элементов IV, V, VIII групп периодической системы, галогенов и т. д. [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Селявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., 1980.

2. Координационная химия редкоземельных элементов/Под ред. В. С. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., 1974. С. 135—168.

3. Гельферих Ф. Иониты. М., 1962.
4. Мартыненко Л. И.//Ионный обмен. М., 1981. С. 183—201.
5. Мартыненко Л. И., Яшкарова М. Г., Спицын В. И.//Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 2475—2479, 3136—3137.
6. Никитенко С. И., Мартыненко Л. И., Печурова Н. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1984. № 5. С. 967—972.
7. Мартыненко Л. И., Спицын В. И., Артюхина Г. А.//Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 931—934.

Глава II.4

ОЧИСТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ СУБЛИМАЦИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. ЛЕТУЧИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сублимационный и газохроматографический методы очистки и разделения сближает то, что оба этих метода оперируют с веществами, обладающими давлением пара, достаточно высоким, чтобы при нагревании, минуя жидкое состояние, переходить из твердого состояния в парообразное.

Среди неорганических соединений способность сублимироваться проявляют, как правило, вещества, имеющие в твердом состоянии молекулярную структуру. При такой структуре межмолекулярное взаимодействие является слабым и обусловлено главным образом действием ван-дер-ваальсовых сил. В большинстве случаев у неорганических соединений с молекулярной структурой (производных металлов и многих неметаллов) стехиометрический состав таков, что центральный, менее электроотрицательный атом достаточно полно экранирован более электроотрицательными атомами неметалла. Такого рода экранировка обеспечивает сильное электронное отталкивание молекул друг от друга и обусловливает непрочность кристаллической структуры вещества, ее легкую разрушаемость при достаточно низких температурах.

Примером могут быть галогениды TiX_4, SiX_4 и др. Именно достаточно полная экранировка атомов титана и кремния атомами галогена обусловливает молекулярную структуру $ЭX_4$ и соответственно летучесть, несмотря на значительный вклад ионных сил в образование этих соединений. Действительно, разница в величинах электроотрицательности, например, титана и хлора или кремния и хлора близка к такой же разнице в кислородных соединениях TiO_2 и SiO_2, где вклад ионных сил близок к 50%. Тем не менее окислы SiO_2, TiO_2 и им подобные (по стехиометрии и электроотрицательности центрального атома) не имеют молекулярной структуры и характеризуются очень высокими температурами плавления.

Причиной столь большого различия в физических свойствах окислов и галогенидов Si, Ti является координационная ненасыщенность атомов Si и Ti в кислородных соединениях стехиометрического состава $ЭO_2$. Неизбежно возникают мостиковые связи —O—Si—O— или —O—Ti—O, приводящие к образованию очень прочных многомерных каркасных структур. Это не означает, что все окислы стехиометрического состава $ЭO_2$ не могут иметь молекулярной структуры. Напротив, очень многие соединения (CO_2, NO_2, ClO_2, SO_2 и т. д.) имеют молекулярную структуру, но в данном случае речь идет о соединениях с преобладающе ковалентным типом связи. Они, если можно так выразить-

ся, обретают состояние насыщения «внутримолекулярным» способом благодаря высокой электроотрицательности обоих партнеров по связи, маленьким размерам атомов и обусловленным этими факторами сильным перекрыванием орбиталей, а также низкой полярностью образующихся молекул.

Таким образом, мы выделили два типа молекулярных соединений, имеющих высокое давление пара при относительно низких температурах и, следовательно, пригодных для приложения к ним методов газовой хроматографии и сублимации: 1) истинно ковалентные молекулярные соединения, образованные взаимодействием друг с другом элементов-неметаллов (типа H_2O, CO_2 и др.); 2) соединения, построенные с участием как ионных, так и ковалентных сил, но в силу «удачной» стехиометрии имеющие плотную «неметаллическую» экранировку, а поэтому обладающие молекулярной структурой и удовлетворительной летучестью.

Третий тип молекулярных соединений, также достаточно летучих и пригодных для сублимации и газовой хроматографии, включает металлоорганические соединения, карбонилы металлов [1], а также хелатные электронейтральные соединения, такие, как β-дикетонаты металлов состава ML_n (где M — катион металла с зарядом n^+, а L — лиганд, например, однозарядный β-дикетонат-анион). Интересно, что связь металл—лиганд даже у самых «ковалентных» представителей соединений этого класса имеет вклад ковалентности не выше 20%, а в случае β-дикетонатов РЗЭ доля ковалентности связи РЗЭ — β-дикетонат-ион совсем мала [3]. Летучесть такого рода соединений при нагревании их до невысоких температур не объясняется их неполярностью, а тем, что полярная часть хелата «спрятана» внутри молекулы, которая снаружи покрыта углеводородной или фторуглеродной оболочкой, делающей такие молекулы органоподобными и летучими.

2. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ [4, 5]

Среди способов классификации хроматографических методов разделения и очистки рассмотрим тот, в основе которого лежит агрегатное состояние подвижной фазы. С этой точки зрения ионообменная хроматография — *жидкостная*, а метод, основанный на перемещении по колонке паров летучего вещества, — *газовая хроматография*. Иногда выделяют два подвида газовой хроматографии в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы. Если колонка заполнена твердым сорбентом, говорят о *газоадсорбционной* хроматографии, если твердая фаза является носителем жидкой неподвижной фазы — о *газожидкостной* хроматографии. Однако главный фактор, определяющий возможность использования данного метода в том или ином варианте, — это устойчивость и достаточно высокая концентрация разделяемых или очищаемых компонентов в газовой (или паровой) фазе. Поэтому принимая в дальнейшем более общее определение, будем говорить о газовой хроматографии (ГХ) неорганических соединений.

Хотя известны не только колоночные, но и плоскостные варианты хроматографии вообще (бумажная, тонкослойная), рассмотрим только колоночные, поскольку в плоскостном варианте ГХ неосуществима.

ГХ используется для аналитических, препаративных и производственных целей. В зависимости от этого размеры колонок различны — их диаметр может составлять от долей миллиметра до 1—3 м. Производственная хроматография, осуществляемая пока применительно

только к органическим объектам, оперирует с десятками и сотнями тысяч килограммов вещества, очищенного методом ГХ.

Метод ГХ был предложен в 1952 г. Джеймсом и Мартином. С 1955 г. начался промышленный выпуск хроматографов: сейчас во всем мире выпускаются сотни их разновидностей. Ежегодно публикуются результаты более 1000 исследований, из них подавляющая часть работ посвящена ГХ органических соединений. Причиной быстрого распространения ГХ является ее высокая разделительная способность, универсальность, высокая чувствительность и экспрессность анализа, простота аппаратурного оформления. Действительно, с помощью ГХ за один час можно разделить на фракции нефть, содержащую сотни химических индивидов. Разделению поддаются изомеры положения и даже оптические изомеры, а также изотопозамещенные препараты. Интервал изменения свойств хроматографируемых веществ также очень широк: от летучих жидкостей и газов до твердых веществ с т. кип. >500 °С. Аналитическая ГХ позволяет обнаруживать вещества с содержанием 10^{-6}—10^{-9} мг/мл, время анализа можно в ряде случаев уменьшить до 1 мин, а погрешность, обычно составляющую ~5 отн.%, — до 0,01—0,02%.

Хроматографическая колонка является главной частью газового хроматографа. Диаметр, а также длина колонок могут варьироваться в широких пределах в зависимости от свойств объектов эксперимента и количеств разделяемых веществ.

При работе с хелатами металлов применяются, как правило, набивные колонки. В капиллярных колонках, в отличие от набивных, неподвижная жидкая фаза удерживается не специальным носителем, а стенками капилляра. Для ГХ органических соединений чаще используют капиллярные колонки, изготовленные из нержавеющей стали, меди и других металлов. В ходе работы с неорганическими объектами, например с хелатами металлов, эти материалы могут с ними взаимодействовать, что неизбежно исказит результаты разделения и анализа. Поэтому при ГХ хелатов металлов и других неорганических объектов обычно пользуются колонками из тефлона или боросиликатного стекла; они менее прочны, но исключается коррозия колонок.

Набивная колонка заполняется сорбентом, который в газожидкостной хроматографии представляет собой твердый носитель, пропитанный неподвижной жидкой фазой. Роль *твердого носителя* — удерживание неподвижной жидкой фазы в состоянии, удобном для контакта неподвижной жидкой с подвижной газовой фазой.

В качестве твердого носителя используют чаще всего прокаленный диатомит (хромосорбы различных марок, газохромы, целит и т. д.). Он содержит 91% SiO_2, 4,6% Al_2O_3 и примеси окислов Fe, Ca, Mg. К сожалению, такой твердый носитель не всегда достаточно инертен — его природа и способ обработки влияют на время удерживания в колонке компонентов разделяемой смеси, симметричность хроматографических пиков. Зачастую происходит необратимая сорбция хроматографируемого вещества твердым носителем, что искажает результаты ГХ.

Так как диатомит — носитель пористый, на него можно нанести большое количество жидкой неподвижной фазы, до 20 мас.%, при этом частицы носителя не слипаются, колонку легко набивать. Если же в качестве твердого носителя используются малопористые стеклянные шарики, то на них можно нанести не больше 1 мас.% жидкой фазы. Пористость носителей, используемых для газоадсорбционной хроматографии, существенно выше (до 1000 $м^2/г$), чем носителей для газожидкостной хроматографии (до 10 $м^2/г$).

Часто в качестве твердого носителя применяют тефлон (политетрафторэтилен). Его используют при хроматографировании химически агрессивных соединений (фториды и т. д.). Тефлоновая насадка более инертна, чем диатомитовая, но порошок тефлона обладает малой пористостью и легко слипается, поэтому предпочитают работать с диатомитом.

Жидкая неподвижная фаза должна быть нелетучей в условиях хроматографирования, термически стабильной и инертной по отношению к разделяемым веществам. Роль жидкой фазы — обратимо растворять в себе хроматографируемое газообразное вещество (и возвращать его в газовую фазу). Компоненты разделяемой смеси должны неодинаково хорошо растворяться в жидкой неподвижной фазе. Именно это определяет, который из компонентов газовой смеси быстрее покинет колонку и попадет в детектор аналитического хроматографа (где будет зафиксирован) или в сборник препаративного и промышленного хроматографа.

Жидкую неподвижную фазу выбирают эмпирически, однако стремятся избегать жидкостей с функциональными группами, которые могут осложнить хроматографирование сольволизом и комплексообразованием.

Если жидкая фаза инертна, растворимость компонентов газовой смеси в ней зависит от их летучести — содержания в газовой фазе. В тех случаях, когда летучесть компонентов смеси одинакова (или почти одинакова), нужно подбирать жидкую фазу, селективную по отношению к компонентам разделяемой смеси.

Обычно в качестве неподвижной жидкой фазы используют силиконы (полиметилсилоксаны) — силиконовые смазки различных марок. Считают, что такого рода жидкие фазы предпочтительны для ГХ хелатов металлов. Кроме того, применяют высокомолекулярные углеводороды, например апиезон L. От выбора жидкой фазы очень сильно зависят результаты хроматографирования. Описан пример, когда порядок выхода из хроматографической колонки хелатов металлов (производные меди(II) и железа(III) с β-дикетоном-трифторацетилацетоном) обращался, если силиконовую жидкую фазу заменяли на углеводородную.

При хроматографировании веществ с очень высокой температурой кипения в качестве жидкой фазы используют расплавы солей, предпочтительно содержащие общий ион с присутствующим в разделяемой смеси.

При проявительной (элюэнтной) ГХ разделяемый или очищаемый образец вводят в испаритель, температура которого несколько превышает температуру хроматографической колонки, обычно помещаемой в термостат. Во многих типах хроматографов есть устройство для программированного повышения температуры колонки.

Из испарителя вещество в виде пара переносится в собственно колонку током *газа-носителя*. Газ-носитель должен быть инертным (гелий, водород, азот). Ток газа необходимо отрегулировать так, чтобы скорость его была строго постоянной. Поэтому в хроматографах имеются расходомеры (регуляторы и измерители расхода газа). Газ очищают, пропуская его через фильтр. Все эти устройства располагаются в так называемом блоке подготовки газа.

При работе с аналитическими хроматографами анализируемую пробу в виде раствора смеси или смеси жидкостей вводят микрошприцем в дозатор-испаритель, находящийся перед хроматографической колонкой (через самозатекающее резиновое уплотнение). Испаряющаяся

проба уносится газом-носителем в колонку. Газ-носитель смещает равновесие сорбции — десорбции хроматографируемых паров в жидкой фазе, обеспечивает многократный переход разделяемых веществ из фазы пара в неподвижную жидкую фазу.

Если разделяемые вещества существенно различаются по летучести или сорбент селективен (твердый носитель в газосорбционной хроматографии или жидкая фаза на твердом носителе в газожидкостной хроматографии), а колонка достаточно длинна, компоненты смеси в значительной степени разделяются.

Однако при газожидкостной хроматографии обычно так подбирают твердый носитель и жидкую фазу, чтобы они были совершенно инертны по отношению к хроматографируемому веществу. Иначе будет происходить размывание пиков на хроматограмме, и количественный анализ, а также получение чистых препаратов будут затруднены. С этой точки зрения к недостаткам твердого носителя относится также наличие в нем различающихся по активности сорбционных центров (газосорбционная хроматография). При газожидкостной хроматографии активность твердого носителя тоже должна быть минимальной.

Детектирование — завершающий этап ГХ. Разделенные вещества, попадая в детектор, фиксируются тем или иным способом. Соответствующие сигналы подаются на усилитель и затем на самописец, который изображает на бумаге пики всех компонентов смеси в виде хроматограммы. Существуют марки хроматографов, которые выдают результаты анализа сразу в виде цифровых данных о составе смеси. В обычных хроматографах анализ хроматограмм проводится вручную — определяется площадь (планиметром) или масса (вырезанного из хроматограммы) пика. Высота, площадь (или масса) пика пропорциональны массе компонента смеси. Для количественной оценки хроматограммы пользуются предварительно построенными градуировочными графиками.

Выбор детектора определяется природой разделяемых веществ. Так, *электронозахватный детектор* предпочтителен при работе с летучими галогенсодержащими соединениями (например, с летучими хелатами металлов — производными фторированных β-дикетонов). Такой детектор фиксирует уменьшение силы тока через газовую среду из-за захвата электронов (из радиоактивного источника), ионизирующих газ, детектируемым веществом (газ-носитель — азот).

Пламенно-ионизационный детектор, напротив, фиксирует увеличение силы тока через ионизируемый газ (пламя водорода) при попадании в детектор легко ионизирующейся сгорающей примеси детектируемого вещества.

Детектор-катарометр наиболее универсален, хотя и менее чувствителен. Он содержит две нити (из вольфрама или платины), одна из которых находится в атмосфере газа-носителя, а другая — в атмосфере того же газа с примесью детектируемого вещества. Температура нитей выше температуры корпуса детектора. На температуру нитей влияет теплопроводность окружающего их газа. С помощью моста сравнения при выравнивании температуры обеих нитей удается зафиксировать количество примесей, изменивших теплопроводность газа, окружающего одну из нитей.

На выходе из газового хроматографа наряду с перечисленными детекторами часто помещают различные измерительные приборы, позволяющие параллельно с оценкой количества проводить их идентификацию: спектрофотометры, масс-спектрометры («хроматомасс») и т. д., а также сборники фракций анализируемых или разделяемых веществ.

В случае аналитического хроматографа это просто капилляр, где конденсируются хроматографируемые вещества.

Газохроматографическому анализу может предшествовать предварительное обогащение анализируемой или разделяемой смеси одним из методов, например экстракцией. Кроме того, идентификация металлов (при хелатной ГХ) может проводиться с помощью меченых атомов, что одновременно повышает чувствительность метода.

Важной характеристикой хроматографируемого вещества является *время удерживания* — промежуток времени от момента введения вещества в испаритель до момента фиксации максимума хроматографического пика на хроматограмме. Время удерживания — не абсолютная характеристика вещества данного состава. Эта величина зависит от температурного режима работы колонки, скорости пропускания газа-носителя, состава твердой и неподвижной жидкой фаз, длины колонки.

Степень разделения компонентов хроматографируемой смеси зависит именно от разницы в их временах удерживания (Δt_R). Учитывают также разницу в так называемых *объемах удерживания* (ΔV_R).

Как видно из приведенной схемы на рис. II.4.1, разделение смеси веществ методом ГХ зависит не только от величины Δt_R (или ΔV_R), но и от ширины хроматографических пиков (характеризуемой их «полушириной» μ_i), определяющей

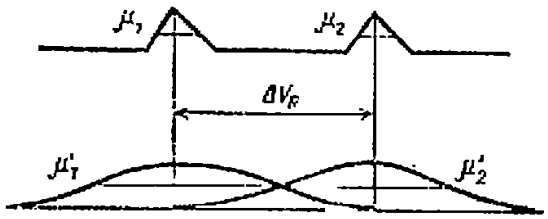


Рис. II 4.1. Схема двух хроматограмм с одинаковой величиной ΔV_R, но разной шириной пиков (μ_1, μ_2; μ_1', μ_2'')

размывание полос. Размывание минимально для узких полос (малая величина μ_i).

Точное теоретическое описание хроматографического процесса не достигнуто из-за трудностей расшифровки механизма разделения: неизвестна структура насадки (с жидкой неподвижной фазой или без нее), очень сложной является также кинетика процесса. Препятствия возникают и при решении дифференциальных уравнений, описывающих размывание полос. Однако определенные успехи в этом направлении уже сделаны с помощью метода математического моделирования.

При полуэмпирическом подходе [4] рассматривают линейную и нелинейную ГХ. В первом случае процесс описывается линейной изотермой сорбции. При этом на хроматограмме проявляются симметричные пики. При нелинейной изотерме (выпуклой или вогнутой) пики, фиксируемые на хроматограмме, несимметричны. Теория *идеальной хроматографии* допускает мгновенное установление равновесия между фазами — предполагается высокая скорость диффузии вещества в обеих фазах. *Неидеальная хроматография* учитывает реальную, установленную экспериментально скорость достижения равновесия.

Чаще всего при описании процессов газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии пользуются теорией *линейной неидеальной хроматографии*, применяя при этом теорию теоретических тарелок, как известно, развитую впервые при изучении процесса ректификации. Как и в других случаях, под высотой эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) понимают длину слоя (в ГХ — сорбента), на котором достигается равновесие между фазами. Понятно, что время удерживания вещества в данной хроматографической колонке (t_R) пропорционально

числу теоретических тарелок (N): $t_R = KN$, где K — коэффициент пропорциональности.

Ширину хроматографической полосы характеризуют величиной μ, которую измеряют у основания полосы или чаще на половине ее высоты ($\mu_{1/2}$). Она следующим образом зависит от числа теоретических тарелок в слое сорбента, пройденном веществом:

$$\mu = K4\sqrt{N}, \text{ отсюда } N = 16\left(\frac{t_R}{\mu}\right)^2 \text{ или для } \mu_{1/2} \text{ получаем } N = 5{,}54\left(\frac{t_R}{\mu_{1,2}}\right)^2.$$

Основную кинетическую характеристику процесса — ВЭТТ — определяют из отношения l/N (где l — длина колонки в мм).

Стремясь работать в условиях линейной хроматографии, экспериментаторы выбирают сорбенты, характеризующиеся большим линейным интервалом рабочих концентраций изучаемого вещества. Если все же этот интервал мал, то для получения симметричных хроматографических пиков в аналитический хроматограф вводят очень малые пробы образцов и используют высокочувствительные детекторы. Расширение линейного участка изотермы происходит при повышении температуры эксперимента благодаря более быстрому достижению равновесия между фазами.

Метод *газожидкостной хроматографии* предпочтительнее, чем *газоадсорбционной*, потому что жидкий сорбент дает линейную изотерму и соответственно симметричные хроматографические пики в широком интервале рабочих концентраций хроматографируемого вещества вследствие более благоприятной кинетики, чем в методе газоадсорбционной хроматографии (твердый сорбент). Однако жидкие сорбенты имеют и недостатки — нанесенная на твердый носитель жидкая фаза имеет заметную летучесть и термически не всегда достаточно устойчива.

Существенный интерес представляет так называемая *«реакционная» хроматография*. Этот вариант ГХ используется главным образом в целях анализа. О количестве анализируемого вещества судят по хроматографическим пикам, принадлежащим не самому анализируемому веществу, вводимому в испаритель, а, например, продуктам реакции его термолиза. С помощью реакционной хроматографии можно изучать продукты и других реакций, например гидролиза [7], если часть таких реагентов летуча и поддается хроматографированию.

Обычно применяют периодическую ГХ, при которой загрузку хроматографа проводят не непрерывно, а в начале каждого цикла. Периодичность ГХ служит препятствием для повышения производительности метода, особенно если речь идет о препаративных и промышленных колонках. При непрерывном хроматографировании осуществляется противоток, который, однако, также имеет свои недостатки. Один из них — возможность получения только двух продуктов (чаще всего это концентраты), тогда как периодическая (полупротивоточная) хроматография разделяет сложнейшие смеси с выделением в чистом виде и идентификацией иногда десятков и даже сотен компонентов сложных смесей. Кроме того, при налаживании непрерывной противоточной ГХ возникают технические трудности из-за истирания перемещаемого сорбента, неравномерности его движения, торможения его движения у стенок хроматографа, нарушения герметичности аппарата при выводе твердого сорбента из хроматографа.

Тем не менее работы по усовершенствованию препаративных и промышленных хроматографов продолжаются [4], особенно большое внимание уделяется автоматизации крупногабаритных хроматографов.

Уже упоминалось, что из неорганических соединений пригодными для разделения и изучения методом ГХ являются сильно различающиеся по составу и строению летучие соединения. Например, даже *металлы* сами по себе можно хроматографировать при высоких температурах. Жидкой фазой при этом являются эвтектические смеси нелетучих в этих условиях хлоридов. Например, смесь Zn и Cd удалось разделить при температуре колонки 620 °С [5].

Летучие гидриды, их пиролиз, окисление широко изучались методом ГХ на примере боранов. Удовлетворительно хроматографируются также германы. Для разделения смесей различных по составу гидридов германия в качестве неподвижной жидкой фазы использовалось силиконовое масло; таким же образом были успешно разделены смеси гидридов Ge и Si.

При ГХ *летучих неорганических хлоридов* [5] возникает много сложностей, связанных с легкой гидролизуемостью большинства из них. При их использовании необходимо помещение дозатора-испарителя в бокс, а также дополнительное осушение газа-носителя. Агрессивность многих неорганических хлоридов повышает требования к материалу насадки и самой колонки. Установлено, что в качестве жидкой фазы при ГХ неорганических хлоридов могут использоваться *н*-гексадекан, *н*-сквалан, *н* октадекан, расплавы эвтектических смесей: $BiCl_3+PbCl_2$; $CdCl_2+KCl$; $AlCl_3+NaCl$; полярных жидких фаз следует избегать.

Методом газожидкостной хроматографии успешно были разделены смеси PCl_3+PCl_5, смеси фторидов ксенона, выполнен анализ UF_6 и сопутствующих агрессивных газов.

Интересно, что, используя летучие хлориды как продукты той или иной реакции, можно проанализировать и очистить многие нелетучие неорганические соединения (исходные реагенты). Так, описан эксперимент, выполненный методом реакционной хроматографии, когда в дозатор-испаритель вводилась запаянная в ампулу смесь реагентов, включающая нелетучий TiO_2 и хлорирующий агент CCl_4. Ампула вскрывалась, когда при 300—400 °С протекала реакция $TiO_2+2CCl_4=TiCl_4+2COCl_2$. По интенсивности (или площади) пика $TiCl_4$ на хроматограмме определяли количество TiO_2 в исходной смеси. Такой подход [4] пригоден для анализа методом ГХ окислов многих металлов.

Элементоорганические соединения (ЭОС) неметаллов и металлов (B, Si, Sn, Pb, P, As), такие, как метилбораны, алкилированные пента- и декабораны, триалкилены бора, а также кремнийорганические соединения (хлорметилсиланы и т. д.), бромалкилгерманы, метилированные германоксилоксаны, а также тетраметильные производные Si, Ge, Sn, Pb, производные фосфина и фосфиноксидов, успешно были проанализированы, разделены и очищены методом ГХ. Однако сложный синтез ЭОС, их легкая гидролизуемость и окисляемость затрудняют эксперимент. Поэтому, если речь идет об анализе на содержание того или иного элемента, перечисленные выше летучие соединения — хлориды, гидриды, ЭОС — мало перспективны для массовой ГХ из-за сложностей при их синтезе и введении этих неустойчивых, часто крайне реакционноспособных соединений в хроматограф. Значительно проще хроматографируются летучие хелаты металлов — наиболее перспективный для ГХ класс неорганических соединений.

Хелаты металлов, и прежде всего их β-дикетонаты (см. с. 534), удовлетворяют следующим важным требованиям ГХ: они синтезируются практически из любых форм неорганических соединений (например, после переведения этих соединений в растворимые соли); синтез проводится в мягких условиях и с количественным выходом (например,

при синтезе экстракционным методом; см. с. 460). Хелаты металлов устойчивы на воздухе (многие из них обладают достаточным для ГХ давлением пара), хорошо сохраняются длительное время, в большинстве случаев хроматографируются без разложения [5].

Синтез наиболее изученных из летучих хелатов металлов — β-дикетонатов — проводят по следующим реакциям (на примере хелатов Al):

$$AlCl_3 + 3NH_4(\beta\text{-дикетон}) \rightleftharpoons Al(\beta\text{-дикетон})_3 + 3NH_4Cl \quad (1)$$

$$\text{или } AlCl_3 + 3H(\beta\text{-дикетон}) \rightleftharpoons Al(\beta\text{-дикетон})_3 + 3HCl. \quad (2)$$

По реакции (2), когда в синтез хелата вводится протонированная форма β-дикетона, а не его соль, как в реакции (1), происходит высвобождение ионов водорода, и pH среды резко понижается. Поэтому при синтезе термодинамически малоустойчивых β-дикетонатов (например, производных РЗЭ) нужно использовать реакцию типа (1): в противном случае конкуренция ионов H^+, выделяющихся по реакции (2), сдвинет равновесие влево и переведение металла в хелат не будет количественным.

Сейчас разработаны методики хроматографирования хелатов практически всех металлов. Примером могут быть анализ и разделение смеси Al(III) и Cr(III) в виде их ацетилацетонатов — AlA_3 и CrA_3 [5].

Как видно из рис. II.4.2, их хроматографические пики симметричны (линейная хроматография) и разница в величинах t_R или V_R настолько велика, что разделение смеси AlA_3 и CrA_3 оказывается полным. Разделение было проведено при температуре колонки 150—200 °С. В колонку длиной 1,22 м и диаметром 6,35 мм с твердым носителем в виде стеклянных шариков, содержащих 1% апиезона L (углеводород), вводили 0,34 мкл раствора AlA_3 и CrA_3 в CCl_4. Скорость газа-носителя (аргон) составляла 43 мл/мин. Хорошие результаты были получены для CuA_2, VO_2A_2, FeA_3. Однако ацетилацетонаты не всех металлов хроматографируются так же успешно, как AlA_3 или CrA_3. Трудности возникли, например, при хроматографировании производных Zr(IV), Hf(IV), Co(III), Th(IV), Ti(IV) [5]. При относительно низкой температуре колонки элюирования ацетилацетонатов этих металлов не происходило, а при повышении температуры испарителя-дозатора и колонки наблюдался термолиз хелатов. В случае CoA_3 удалось, анализируя хроматограмму продуктов разложения, оценить количество исходного ацетилацетоната (пример реакционной хроматографии). Долгое время не могли прохроматографировать ацетилацетонаты РЗЭ, исключением был ScA_3. В последнее время разработаны методики [8] хроматографирования ацетилацетонатов самых тяжелых РЗЭ — Lu, Yb, Tu и Er. Для этой цели в анализируемую пробу бензольного раствора ацетилацетоната РЗЭ вводили добавку ацетилацетона (HA), который, по-видимому, подавляет процессы гидролиза, пиролиза и диссоциации хелата $MA_3 \rightleftharpoons MA_2^+ + A^-$ в ходе хроматографирования.

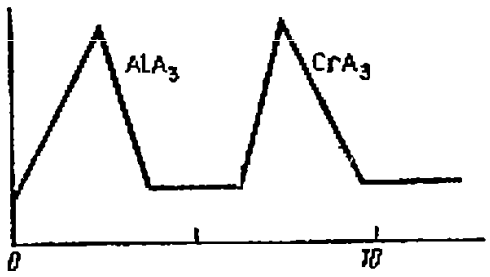
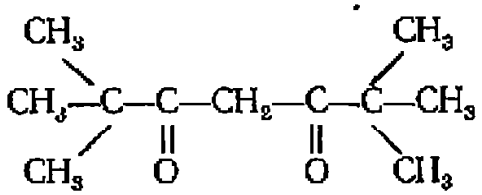
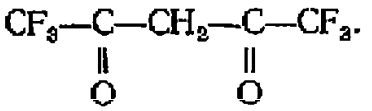


Рис. II.4.2. Хроматограмма ацетилацетонатов Al и Cr(III)

Переход от простейшего из β-дикетонов — ацетилацетона (НА) — к более сложным представителям этого класса, имеющим вместо метильных радикалов (НА) разветвленные углеводородные или фторуглеродные радикалы, повышает летучесть хелатов металлов и улучшает их хроматографические характеристики. Примером могут быть дипивалоилметан (НДПМ)



и гексафторацетилацетон (НГФА)



Производные НДПМ состава $M^{II}(ДПМ)_2$ или $M^{III}(ДПМ)_3$, а также $M^{II}(ГФА)_3$ имеют существенно большее давление пара в условиях, при которых соответствующие производные ацетилацетона мало летучи. Это связано с большей экранировкой «ионной части» молекулы β-дикетоната металла третбутильными радикалами НДПМ, приводящей к очень малому межмолекулярному взаимодействию. В случае НГФА тот же эффект достигается благодаря более сильному электронному отталкиванию $—CF_3$-радикалов соседних молекул β-дикетонатов металлов по сравнению с таким же отталкиванием радикалов $—CH_3$ в случае ацетилацетонатов. Насколько повышается летучесть хелатов при замене $—CH_3$-радикалов β-дикетона на $—CF_3$, показывает такой пример: хелат CrA_3 элюируется из колонки при $t>100\,^{\circ}C$, тогда как $Cr(ГФА)_3$ дает хроматографические пики даже при $t<30\,^{\circ}C$!

Следует отметить, что не все проблемы ГХ неорганических соединений, в том числе ГХ летучих хелатов металлов, сейчас разрешены. В ряде случаев хроматографирование не является количественным — часть вводимого в колонку хелата необратимо сорбируется жидкой фазой, твердым носителем, материалом колонки и не элюируется, что сильно повышает предел обнаружения. Нередко эффект разделения слишком мал. Это, в частности, относится к газовой хроматографии РЗЭ, которая до настоящего времени еще не нашла практического использования [8].

Тем не менее есть надежда, что поиск летучих соединений, в том числе разнолигандных хелатов, изучение механизма хроматографирования с целью оптимизации его режима приведут к тому, что метод ГХ неорганических соединений в промышленном, препаративном и аналитическом вариантах станет одним из основных методов разделения, глубокой очистки и анализа.

3. СУБЛИМАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сублимация, как известно, состоит в переведении твердого вещества в газообразное состояние или в пар, минуя жидкое состояние, с последующим возвращением опять в твердое состояние. Этот процесс может использоваться для очистки летучего вещества от нелетучих (или менее летучих, чем основа) примесей, а также для разделения равноправных в количественном отношении компонентов смеси

твердых веществ, различающихся по летучести. Наконец, возможен вариант, когда примеси более летучи, чем основа, и сублимации прежде всего подвергаются именно примеси.

Обычно сублимационную очистку веществ проводят при атмосферном давлении [9]. Особенностью сублимационного метода разделения и очистки является низкая скорость установления равновесия между твердой фазой и паром. В этом отношении метод сублимации проигрывает по сравнению с методами, которые оперируют с веществом в жидком состоянии, такими, как ректификация и экстракция.

Особенность метода сублимационной глубокой очистки вещества состоит еще и в том, что изменение во времени давления пара примеси происходит незакономерно [9]. Это объясняется тем, что микропримеси в кристаллах основы концентрируются вдоль дислокационных дефектов. Поэтому эффективность очистки вещества обычно оценивают, используя среднюю (во времени) величину коэффициента разделения (см. с. 450), который в данном случае может быть рассчитан как отношение концентраций микропримеси в равновесных фазах твердого тела и пара.

Существует мнение [10], что метод сублимации (или, что то же, возгонки) более эффективен при глубокой очистке вещества, чем другие, используемые с данной целью методы, поскольку при переходе из твердой фазы в газ или пар максимально упорядоченное твердое состояние заменяется на максимально разупорядоченное в газе или паре. С этой точки зрения можно надеяться на получение именно сублимационным методом (в идеальных системах) для данной микропримеси и данной основы максимальной величины коэффициента разделения.

Еще одно из важных достоинств метода сублимационной очистки и разделения неорганических соединений состоит в том, что он оперирует с веществом в конденсированном состоянии [11]. Этот метод высокопроизводителен, не требует использования органических растворителей (экстракция), нуждающихся в регенерации, хранения больших объемов растворов, часто разбавленных (ионообменная хроматография); не стоит также проблема утилизации и сброса отработанных растворов, загрязняющих биосферу.

Однократная сублимация для очистки неорганических веществ применяется при получении йода высокой чистоты. Эффективность очистки I_2 возгонкой повышают, пропуская пары I_2 через обогреваемые фильтры, пропитанные комплексообразователями, улавливающими примеси, увлеченные парами I_2.

Йод особой чистоты получают при вакуумной (1—5 мм рт. ст.) сублимации его в аппаратуре из тантала с фильтрами из стеклянной ткани. Повторение возгонки 2—3 раза позволяет [9, с. 271] получить продукт с количеством микропримесей меньше $10^{-6}\%$ (удаляются примеси металлов, B, P, As), содержание H_2O не превышает $10^{-2}\%$.

Методом сублимации очищают $AlCl_3$, а также монооксиь кремния SiO (вакуум 10^{-4} мм рт. ст., 1400 °C). Очищенные вещества имеют марку «особо чистые».

Большой интерес для разделения и очистки неорганических соединений представляет метод фракционной сублимации [12, 13]. Процесс осуществляется в реакционной трубке, помещенной в печь с градиентом температур. С током инертного газа-носителя или под воздействием «откачки», если процесс осуществляют в вакууме, более летучие компоненты смеси (при разделении) или примеси (при очистке) уносятся в более холодную часть трубки, где и кристаллизуются, образуя зоны кристаллизации. При большой разнице в давлении пара

компонентов смеси фракционирование может дать удовлетворительные результаты в итоге однократной сублимации. Если характеристики разделяемых веществ близки, реакционную трубку и печь перемещают по отношению друг к другу. Это приводит к многократному повторению фракционирования и дает хорошие результаты очистки.

Методом фракционной сублимации были успешно разделены смеси кобальта(II) и никеля(II) [12], а также смеси РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп [13]. С этой целью использовались летучие хелаты указанных элементов. К сожалению, разница в давлении пара β-дикетонатов РЗЭ оказалась слишком незначительной для того, чтобы можно было полностью разделить смеси соседних РЗЭ [13], метод фракционной сублимации в вакууме и в инертной атмосфере позволяет эффективно разделить лишь смеси элементов, далеко отстоящие друг от друга в ряду РЗЭ.

Только введением в сублиматор химически активного реагента, частично разрушающего возгоняющиеся хелаты [14], удалось добиться разделения смесей соседних элементов РЗЭ-ряда. Этот эффект связан с тем, что сублимационные характеристики хелатов металлов зависят главным образом от прочности межмолекулярных контактов в образуемой ими кристаллической структуре молекулярного типа. Эти контакты в свою очередь определяются свойствами углеводородной поверхности молекулы летучего хелата. На них мало влияет прочность внутримолекулярного взаимодействия металл — лиганд. Таким образом, вся специфика отдельных членов ряда РЗЭ оказывается «запрятанной» внутрь молекулы хелата и мало отражается на прочности межмолекулярных контактов, а следовательно, и на таких сублимационных характеристиках, как температура сублимации, давление насыщенного пара, скорость испарения и т. д. Лишь введение в систему реагента, «вскрывающего» замкнутую углеводородоподобную оболочку вокруг иона металла, позволяет металлу проявить свою специфику. Авторы работы [14] в сублиматор вводили кислород, который в большей мере окислял термодинамически менее устойчивые β-дикетонаты легких РЗЭ, имеющих больший ионный радиус и обладающих менее выраженными комплексообразующими способностями. Благодаря присутствию кислорода в атмосфере сублиматов фракционирования сублимация РЗЭ оказалась настолько эффективной, что удалось разделить смеси соседних РЗЭ (Nd—Pr и Er—Ho).

Несомненный интерес для очистки и разделения неорганических соединений представляет «зонная» сублимация. В работе [9] описан зонный сублиматор, состоящий из горизонтальной кварцевой или стеклянной трубки с двумя внутренними пробками-перегородками из графита или фторопласта, способными перемещаться по длине трубки. В пробках-перегородках имеются выемки, позволяющие эвакуировать систему. Подлежащее сублимационной очистке вещество (например, очищаемый от примесей As) помещают в трубку так, что оно полностью заполняет все пространство между пробками. Вдоль трубки медленно перемещают нагреватель. При этом нагреваемая в данный момент часть вещества между пробками сублимируется. Более летучая компонента смеси смещается в направлении движения нагревателя, так как рекристаллизации не подвергается.

После каждого прохода нагревателя пробки-перегородки передвигаются либо к началу, либо к концу трубки. В результате 15 зонных проходов нагревателя со скоростью 4 см/ч менее летучие примеси (Si, Fe, Cu) из мышьяка концентрируются в зоне старта движения нагревателя, а более летучие примеси (Pb, Bi) — в зоне финиша.

В работе [9] отмечается, что метод зонной сублимации в ряде случаев имеет преимущества перед методом зонной плавки. Так, эффективность очистки бензойной кислоты методом зонной сублимации оказалась в 20 раз выше, чем эффективность очистки того же образца зонной плавкой.

Методы очистки и разделения веществ путем газовой хроматографии и сублимации, рассмотренные в настоящей главе, находятся в стадии разработки и усовершенствования. Обладая многими достоинствами, они могут быть эффективно использованы для решения практически важных задач препаративной неорганической химии и технологии. Условием их широкого внедрения в практику является синтез соединений, обладающих необходимой летучестью, термической устойчивостью, селективностью, а также разработка соответствующей аппаратуры, позволяющей повысить эффективность метода благодаря использованию принципа противотока, автоматизации процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко Л. И., Спицын В. И.//Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983. С. 116—140.
2. Малетин Ю.//Проблемы химии и применение β-дикетонатов металлов. М., 1982. С. 5—12.
3. Мартыненко Л. И., Берлянд А. С., Спицын В. И.//Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1971. С. 1100—1103.
4. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М., 1976.
5. Сиверс Р., Мошьер О. Газовая хроматография хелатов металлов. М., 1967.
6. Соколов Д. Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М., 1981.
7. Денлиев Н., Муравьева И. А., Мартыненко Л. И.//Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М., 1978. С. 84—88.
8. Спицын В. И., Муравьева И. А., Мартыненко Л. И. и др.//Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 4. С. 853—857.
9. Степин Б. Д. и др.//Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., 1969. С. 269—271.
10. Аникин Б. А., Мержанов Г. А.//ДАН СССР. 1966. Т. 169, № 5. С. 1132 (цитировано по [9]).
11. Исаев А. Ф., Маргулис В. Б., Петрухин О. М. и др.//Коорд. химия. 1975 Т. 1. С. 384.
12. Григорьев А. Н., Хандаль Вега Э., Мартыненко Л. И. и др.// //Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1982. № 4. С. 792—798.
13. Мартыненко Л. И., Спицын В. И., Муравьева И. А. и др.//β-Дикетонаты металлов. М., 1978. С. 5—14.
14. Кузьмина Н. П., Мартыненко Л. И., Спицын В. И.//ДАН СССР. 1981. Т. 259, № 4. С. 863—866.

Глава II.5

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ-МЕТАЛЛОВ В НЕУСТОЙЧИВЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

В технологии неорганических соединений, а также в препаративном неорганическом синтезе широко используются методы разделения смесей компонентов, близких по свойствам, основанные на переведении одного или нескольких компонентов такой смеси в неустойчивое окислительно-восстановительное состояние. Так, при разделе-

ний смеси Co—Ni кобальт окисляют до трехвалентного состояния, например, хлором и выделяют в осадок в виде $Co(OH)_3$, а никель при этом остается в двухвалентном состоянии в виде растворимых солей [1]. Тот же принцип используется при выделении из смеси трехвалентных РЗЭ различных производных церия в степени окисления +4 и европия, иттербия, самария в степени окисления +2 [2]. Способ перевода в иное валентное состояние только части компонентов смеси дает возможность технологу и экспериментатору применить наиболее радикальный способ разделения: неорганические соединения, переходя в формы с различной степенью окисления, приобретают резко различные химические свойства и могут быть легко разделены. В упомянутом примере разделение смеси Co—Ni из раствора сульфатов Co(II), Ni(II) осуществляют осаждением $Co(OH)_3$ в слабокислой среде по реакции

$$2CoSO_4 + Cl_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Co(OH)_3 \downarrow + 2NaCl + 3CO_2 \uparrow + 2Na_2SO_4$$

Никель(II) в этих условиях не окисляется, не гидролизуется и практически полностью остается в растворе. Переосаждением гидроокиси кобальта(III) получают продукт, содержащий только следовые количества никеля.

Столь же радикальным является отделение церия от суммы РЗЭ, достигаемое переведением Ce(III) в Ce(IV), например, окислением кислородом воздуха или $KMnO_4$ в кислой среде с выделением гидроокиси $Ce(OH)_4$. Остальные редкоземельные элементы сохраняют при этом степень окисления +3 и остаются в виде негидролизованных солей в водном растворе. Такой способ позволяет выделить практически весь церий из смеси с другими РЗЭ [3].

К сожалению, задача переведения компонентов смеси близких по свойствам неорганических соединений в разновалентное состояние не всегда решается просто. Чтобы ее упростить, необходимо найти условия стабилизации части компонентов смеси в неустойчивом валентном состоянии. Рассмотрим основные принципы решения этой задачи для твердофазных систем и жидких растворов.

1. СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕУСТОЙЧИВЫХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ В ТВЕРДОФАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Большинство твердых неорганических соединений имеет кристаллическое строение, причем прочность таких кристаллов определяется прежде всего электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Закон Кулона для одного моля двух взаимодействующих ионов противоположного заряда имеет вид [4]

$$V = -\frac{Ne^2Z_1Z_2}{r},$$

где V — энергия кулоновского взаимодействия; N — число Авогадро ($6{,}023 \cdot 10^{23}$); e — заряд электрона ($4{,}80274 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед); Z_1 и Z_2 — заряды ионов; r — расстояние между противоположно заряженными ионами. Для однозарядных ионов $V = -\frac{332{,}57}{r}$ ккал/моль. Насколько велик вклад кулоновского взаимодействия в образование кристаллической структуры, показывает сравнение величин энергии, затраченной на образование заряженных ионов Cs^+ и Cl^- из нейтральных атомов, и энергии V для такой системы [4]. Затрата энергии на отрыв электрона от атома цезия ($Cs_г^0 = Cs_г^+ + e$) равна 89,4 ккал/моль. Энер-

гия присоединения электрона к нейтральному атому хлора ($Cl^0_г + e = Cl^-_г$) равна 86,5 ккал/моль. Таким образом, энергетический дефицит составляет 2,9 ккал/моль. Чтобы вещество образовалось, этот дефицит должен быть компенсирован энергией кулоновского взаимодействия. Простой расчет показывает, что величина V превысит энергетический дефицит 2,9 ккал/моль при сближении ионов Cs^+ и Cl^- уже на расстояние 114,7 Å. Таким образом, даже при очень большом удалении друг от друга противоположно заряженные однозарядные ионы электростатически взаимодействуют так сильно, что затрата энергии на образование ионов в полной мере компенсируется энергией кулоновского взаимодействия.

Рассмотренный пример учитывает взаимодействие друг с другом только пары противоположно заряженных ионов, что характерно для образования ионных молекул, реализующегося лишь в газовой фазе. В кристалле кулоновское взаимодействие является не только более сильным, но и более сложным, поскольку каждый ион взаимодействует электростатически с несколькими противоположно заряженными ионами, окружающими его в первой, второй и т. д. координационных сферах. На это взаимодействие накладывается отталкивание одноименно заряженных ионов. Например, в кристаллическом NaCl каждый из ионов Na^+ и Cl^- испытывает кулоновское воздействие шести противоположно заряженных ионов, находящихся на расстоянии r; двенадцати одноименно заряженных ионов — на расстоянии $r\sqrt{2}$; восьми противоположно заряженных ионов — на расстоянии $r\sqrt{3}$; шести одноименно заряженных — на расстоянии $2r$ и т. д.

Для учета такого рода взаимодействий в выражение закона Кулона вводят константу Маделунга (A), величина которой зависит от типа кристаллической структуры: $A=1{,}76267$ (тип CsCl); 1,74756 (тип NaCl); 5,03878 (тип CaF_2); 4,816 (цип TiO_2) и т. д. Кроме того, в выражение закона Кулона для кристалла добавляют член, учитывающий взаимное отталкивание электронных оболочек непосредственно соприкасающихся ионов. Эта поправка (B/r^n, где B — неопределенная постоянная, а $n \approx 9$) была предложена Борном в 1918 г. Таким образом, полная энергия кристалла (теплота образования из газообразных ионов) описывается уравнением

$$U = \frac{NAe^2Z_1Z_2}{r} + \frac{B}{r^n}. \qquad (1)$$

Минимальная энергия системы характеризуется выражением

$$\frac{dU}{dr} - 0 = + \frac{NAe^2Z_1Z_2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}}. \qquad (2)$$

Исключив из (1) и (2) константу B, получим уравнение Борна

$$U = -\frac{NAe^2Z_1Z_2}{r}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \qquad (3)$$

Позднее уравнение (3) было модифицировано Борном и Майером с учетом представлений волновой механики, согласно которым электронная плотность убывает по экспоненциальному закону по мере удаления от атомного ядра:

$$U = -\frac{NAe^2Z_1Z_2}{r}\left(1 - \frac{\rho}{r}\right). \qquad (4)$$

Здесь ρ — постоянная для рассматриваемого типа частиц.

Уравнение Борна—Майера можно представить в следующем виде [4]:

$$U = -\left[\frac{A}{N\nu/2}\right]\left[\left(\frac{N\nu}{2}\right)\left(\frac{Ne^2Z_1Z_2}{r}\right)\left(1-\frac{\rho}{r}\right)\right], \qquad (5)$$

где ν — число ионов в стехиометрической формуле вещества. Если принять, что «структурный коэффициент» для одного иона равен $\alpha = \frac{A}{1/2\nu}$, то

$$U = -\left(\frac{\alpha\nu}{2}\right)\left(\frac{Ne^2Z_1Z_2}{r}\right)\left(1-\frac{\rho}{r}\right). \qquad (6)$$

Постоянная Маделунга A пропорциональна ν. Следовательно, величина структурного коэффициента α не зависит от числа ионов в стехиометрической формуле, хотя эта величина не одинакова для разных структурных типов. Согласно Капустинскому, это изменение α при переходе от одного структурного типа к другому компенсируется одновременным изменением расстояния r между ионами. С этой точки зрения для любого структурного типа должно быть пригодно уравнение энергии кристалла, предложенное для какого-либо одного из структурных типов. Капустинским в 1943 г. было выведено такое приближенное уравнение для структуры типа NaCl:

$$U = \frac{-290{,}1\cdot Z_1Z_2}{(r_M + r_X)}\left(1-\frac{0{,}345}{(r_M+r_X)}\right) \text{ ккал/моль}, \qquad (7)$$

где $r_M + r_X$ — сумма радиусов аниона и катиона для структуры типа NaCl (координационное число каждого иона равно 6). Величины r_M и r_X известны в настоящее время для большинства ионов.

Пользуясь уравнением Капустинского, можно, зная только стехиометрический состав соединения, оценить энергию кристаллического вещества с достаточно хорошим приближением. Сравнение экспериментально определенных или полученных из термохимического цикла величин U с рассчитанными по уравнению (7) показало хорошее совпадение:

Вещество		LiF	LiCl	LiBr	LiI	KF	KCl	KBr	KI
Величина U, ккал/моль	цикл Борна—Габера	241,2	198,2	188,5	175,4	191,5	166,8	160,7	151,0
	расчет по Капустинскому	230,0	194,0	185,0	172,1	190,4	164,3	157,8	148,3

Расчет энергии кристалла важен для решения проблемы стабилизации неустойчивых степеней окисления. Из уравнений (1)—(7) ясно, что в общем случае кристаллическая система будет в наибольшей степени термодинамически стабилизирована, если эффективный заряд ионов, составляющих кристаллическую систему, максимален, а расстояние между ионами $(r_M + r_X)$ минимально. С этой точки зрения наиболее стабильными должны быть системы, где ион M^{n+} отвечает наивысшей степени окисления металла. В то же время нужно учитывать и затраты энергии на окисление иона $M^{n-1} \rightarrow M^{n+}$. В целом изменение энергии кристалла при превращении MX_{n-1} в MX_n зависит от величины потенциала ионизации M^{n-1} и соотношения энергии кристаллов

MX_{n-1} и MX_n. Расчет такой системы с использованием термохимического цикла Габера—Борна был проведен Яцимирским [2]. Устойчивость рассмотренных в этой работе галогенидов меди(II) оценивалась по значению энтальпии реакции

$$CuX_{2,к} = CuX_{тв} + {}^1/_2X_{2,тв}.$$

Оказалось, что величина ΔH указанного процесса отрицательна только при X=I (—11,3 ккал/моль), а для Br, Cl и F составляет +7,3; +21,3; +79,4 ккал/моль соответственно. Такой ход величин ΔH указанной реакции в ряду галогенов объясняется наибольшей стабилизацией галогенида Cu(II) в кристаллических галогенидах с малым размером аниона. Действительно, в рассмотренной системе потенциал ионизации $Cu^+ - e \rightarrow Cu^{2+}$ всегда одинаков, разница состоит только в размерах галогенид-ионов (фактор поляризации здесь не учтен). Кулоновское взаимодействие было наименьшим для йодида, и это привело к дестабилизации CuI_2, превращению этого соединения в CuI, где медь имеет более низкую степень окисления.

Таким образом, критерий стабилизации кристалла ионного типа указывает на наибольшую устойчивость систем, содержащих катионы металлов в высшей степени окисления в тех случаях, когда размеры аниона малы, а заряд аниона велик. Таким условиям отвечают прежде всего анионы наиболее электроотрицательных элементов — фтора и кислорода. Именно в кислородных соединениях и во фторидах (простых и комплексных) достигается наивысшая степень окисления металлов. Примеров таких соединений много — это MnO_2, AgO, Co_2O_3, NpO_4^-, PuO_4^-, PrO_2, TbO_2, PrF_4, Cs_3PrF_7 и т. д. Довольно полный перечень фторидов элементов-металлов в высших степенях окисления дает табл. II.5.1.

Таблица II.5.1

Фториды элементов-металлов* в неустойчивых высших степенях окисления [4]

Стехиометрическая формула фторида металла	Элемент-металл
$M^{III}F_4^-$	Mn, Ag, Au
$M^{III}F_6^{3-}$	Mn, Fe, Co, Ni, Cu
$M^{IV}F_6^{2-}$	V, Cr, Mn, Co, Ni, Pu, Rh, Pd, Re, Pt, Cu
$M^{V}F_6^-$	V, Mo, Ru, W, Re, Os, Ir
$M^{IV}F_4$	V, Cr, Mo, Rh, W, Re, Os, Ir
$M^{V}F_5$	Cr, Mo, Ru, Re, Os, Pt
$M^{VI}F_6$	Re, Os, Ir, Pt
$M^{VII}F_7$	Re

* Фториды РЗЭ (IV) в таблице не приведены.

Необходимым условием получения соединений, содержащих металл в высшей степени окисления, является не только правильный подбор аниона, о котором упоминалось, но и использование сильного окислителя, способного преодолеть стремление катиона M^{n-1} удержать свой электрон (что препятствует его переходу в состояние M^{n+}). Вы-

бор окислителя осложняется иногда тем, что он может проявлять свои окислительные свойства в условиях, когда предполагаемый продукт окисления недостаточно стабилен.

Примером может служить синтез тетрафторида празеодима PrF_4, который удалось получить в индивидуальном состоянии совсем недавно благодаря использованию в качестве окислителя фторида криптона KrF_2 [5]. До этого делались попытки получить чистый PrF_4 из PrF_3 и других производных празеодима с использованием газообразного молекулярного F_2, а также фторидов ксенона и других окислителей. В этих условиях не удалось увеличить содержание PrF_4 в смеси с PrF_3 свыше 40%. Оказалось, что причиной была слишком высокая температура, необходимая для того, чтобы упомянутые фторирующие агенты начинали проявлять окислительное действие по отношению к PrF_3. Если PrF_4 образовывался при 300—400 °С (температура фторирования с помощью F_2), то он одновременно подвергался термической диссоциации и превращался в исходный PrF_3. Сместить равновесие

$$PrF_3 \xrightleftarrows{F_2} PrF_4$$

вправо удалось, только применив KrF_2 в качестве фтор-окислителя. Фторид криптона уже при комнатной температуре генерирует атомарный фтор — сильнейший из окислителей. Под его воздействием PrF_3 превращается в PrF_4. Из-за относительно низкой температуры гетерогенный процесс фторирования протекает медленно: для превращения всего PrF_3 в PrF_4 нужно несколько суток. Но обратный процесс перехода PrF_4 в PrF_3 практически не идет, и поэтому возможным оказывается получение PrF_4 100%-ной чистоты.

Выше шла речь только о термодинамических факторах, определяющих возможность получения кристаллических соединений, содержащих ионы металла в высшей степени окисления. Однако следует учитывать не менее важный кинетический фактор. Примером может быть реакция получения высших фторидов РЗЭ состава Cs_3MF_7 для Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Tu [6]. Оказалось, что реакция

$$Cs_3M^{III}F_6 \xrightarrow{XeF_n} Cs_3M^{IV}F_7$$

идет намного медленнее, чем реакция

$$Cs_3M^{III}Cl_6 \xrightarrow{XeF_n} Cs_3M^{IV}F_7.$$

Поэтому для получения фторокомплексов РЗЭ(IV) лучше использовать хлориды РЗЭ(III), а не фториды. Но не всегда кинетические факторы играют только отрицательную роль. Нередко именно кинетическая инертность соединения позволяет стабилизировать неустойчивые степени окисления. Примером может быть стабилизация низких степеней окисления элементов-металлов в их малорастворимых соединениях. Плохая растворимость, связанная, как правило, с высокой прочностью кристаллической структуры соединения, обусловливает медленное течение обменных процессов, плохие контакты с окислителем (если стабилизируется низкая степень окисления) и восстановителем (если стабилизируется высокая степень окисления).

В частности, двухвалентные РЗЭ (Eu, Yb, Sm) довольно легко получить в растворах (неводных и даже водных), например, электрохимическим восстановлением соответствующих РЗЭ(III), а также действием на ионы РЗЭ(III) металлического Mg в кислых средах или

действием амальгамы щелочных металлов. Но удержать образовавшиеся при этом РЗЭ(II) в растворе обычно не удается из-за их быстрого окисления кислородом и водой (в водных растворах) или следами воды (при использовании неводных растворителей). Интересно отметить, что $SmCl_2$, термодинамически менее стабильный, нежели $EuCl_2$ или $YbCl_2$, более продолжительное время не подвергается окислению (при прочих равных условиях), чем $EuCl_2$ и $YbCl_2$, из-за большей растворимости и поэтому большей доступности последних для окислителя. Но если перевести хлориды (Sm, Yb, Eu) (II) в сульфаты $M^{II}SO_4$, одинаково плохо растворимые для этих РЗЭ, их сравнительная окислительно-восстановительная активность определяется термодинамическими факторами, поскольку кинетические факторы выравниваются: красно-коричневый осадок $EuSO_4$ может храниться на воздухе часами, такого же цвета $Sm^{II}SO_4$ в считанные минуты обесцвечивается, превращаясь в $Sm^{III}SO_4OH \cdot aq$, соединение иттербия занимает промежуточное положение.

Низкие степени окисления элементов-металлов, так же как высокие, наиболее стабильны в твердых фторидах и окислах, что связано с максимальной энергией кристалла, содержащего в качестве противоиона (низковалентным катионам металла) маленькие по размеру и несущие отрицательный заряд большой плотности анионы F^- и O^{2-}. Поэтому, в частности, РЗЭ(II) стабилизируются в оксидах состава MO (например, $Sc^{II}O$). То же относится и к другим металлам, так, Fe(II) стабильно в $Fe^{II}O$; Cu(I) — в Cu_2O и т. д.

Здесь отмечены лишь наиболее важные факторы, определяющие возможность стабилизации соединений, включающих элементы (главным образом элементы-металлы) в неустойчивых степенях окисления; 1) присутствие в системе достаточно сильного окислителя или восстановителя, способного перевести данный элемент в неустойчивую (аномальную) степень окисления; 2) закрепление достигнутого результата включением окисленной или восстановленной формы в прочную кристаллическую структуру, стабилизирующую систему и термодинамически и кинетически.

В действительности возможность стабилизации тех или иных неустойчивых валентных форм определяется действием и других факторов. Рассмотрим кратко проблему стабилизации РЗЭ в высшей степени окисления (+4). Из предыдущего материала ясно, что наиболее стабильными из галогенидов РЗЭ(IV) являются фториды. Это действительно так. Для церия, который больше, чем все другие РЗЭ, склонен проявлять валентность (степень окисления) +4, получены вполне стабильный тетрафторид $Ce^{IV}F_4$ и несколько типов фторидных комплексов, в частности $Cs_3Ce^{IV}F_7$. В то же время для других РЗЭ, менее стабильных в четырехвалентном состоянии, например для неодима и диспрозия, синтезированы только цезиевые фторокомплексы, а тетрафториды NdF_4 и DyF_4 до сих пор не получены [7]. Более того, для церия(IV) синтезирован хлорокомплекс состава $M_2^{I}Ce^{IV}Cl_6$ (где M^I=Cs^+ или большие по объему однозарядные органические катионы типа тетрабутиламмония) [8]. Соединения типа Cs_2CeCl_6 интересны тем, что в них сосуществуют сильный окислитель Ce^{4+} и сильный восстановитель Cl^-. А вот тетрахлорид $CeCl_4$ получить не удалось даже в самых жестких условиях (жидкий хлор, высокие температура и давление хлора).

В чем причина большей стабильности Ce(IV) и других РЗЭ(IV) в галогенидных комплексах, нежели в тетрагалогенидах? Почему внешнесферный катион в галогенидных комплексах должен иметь размеры

не меньшие, чем у Cs^+? (Например, рубидиевая соль гексахлорцерат-аниона состава Rb_2CeCl_6 в твердом состоянии не получена, тогда как $CsCeCl_6$ стабилен, отличается низкой растворимостью [8].)

Чтобы ответить на эти вопросы, сравним хорошо изученные структуры CeF_4 и Rb_3CeF_7. Тетрафторид церия CeF_4 кристаллизуется по типу UF_4, координационный полиэдр церия(IV) состоит из восьми ионов фтора и представляет собой архимедову антипризму с расстояниями Ce—F, равными 2,35 (максимальное) и 2,23 Å (минимальное). Важно отметить при этом, что все ионы F^- выполняют мостиковую функцию — принадлежат двум ионам Ce(IV). Фторокомплекс Rb_3CeF_7 кристаллизуется по типу $(NH_4)_3ZrF_7$, координационный полиэдр церия(IV) состоит из семи «собственных» (т. е. концевых, немостиковых) ионов фтора и представляет собой пентагональную бипирамиду. Расстояние Ce—F в таком полиэдре равно 2,16 (максимальное) и 2,11 Å (минимальное). Анионы CeF_7^{3-} имеют структуру пентагональной пирамиды и изолированы друг от друга объемистыми катионами Rb^+, Cs^+ или другими большими по размеру однозарядными катионами.

Таким образом, можно констатировать существенную разницу в строении CeF_4 и Rb_3CeF_4. Первое соединение имеет цепочечную структуру, второе — островную. Цепочечные связи Ce—F—Ce в CeF_4 возникают в результате координационной ненасыщенности Ce(IV) в гипотетической островной структуре CeF_4 (если предположить, что стехиометрическая и структурная формулы CeF_4 эквивалентны). Поскольку расстояния Ce—F в CeF_4 существенно длиннее, чем в CeF_7^{-}, можно предположить, что бо́льшая энергия связи Ce—F в комплексном анионе является основной причиной большей термодинамической устойчивости фторокомплексов (островная структура) РЗЭ(IV) по сравнению с тетрафторидами (цепочечная структура).

Наложение кулоновского и ковалентного взаимодействия в неорганических кристаллах может быть очень существенным и часто определяет самую возможность существования соединения. О влиянии ковалентных сил на стабильность вещества в неустойчивом валентном состоянии речь идет ниже. В частности, в упомянутом гексахлороцерате состава Cs_2CeCl_6 такой вклад ковалентного взаимодействия оказался очень большим [8]. Полуэмпирический квантовохимический расчет (с учетом данных оптической спектроскопии) показал, что эффективный заряд на атоме Ce(IV) не превышает +1,8. Это говорит о существенном перекрывании орбиталей церия и хлора в изолированном анионе $CeCl_6^{2-}$ и делает понятным сосуществование сильного окислителя Ce(IV) и сильного восстановителя Cl^- в одном соединении: ионов Ce^{4+} и Cl^- как таковых в $CeCl_6^{2-}$ по существу нет. Они в процессе взаимодействия видоизменили свои электронные оболочки, и, хотя необратимого переноса электрона с Cl^- на Ce^{4+} не произошло, установилась стабильная окислительно-восстановительная ситуация [8].

2. СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕУСТОЙЧИВЫХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

Как известно, термодинамика окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах, определяется величиной окислительно-восстановительного потенциала E, который в свою очередь рассчитывается по формуле Нернста [4]

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{Z} \lg \frac{[\text{восстановленная форма}]}{[\text{окисленная форма}]},$$

где E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; Z — число электронов, участвующих в процессе восстановления.

Рассмотрим в соответствии с работой [4] три примера влияния различных факторов на равновесие окислительно-восстановительных процессов.

Влияние кислотности среды на величину E полуреакции $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ показывает формула Нернста, которая для этой реакции имеет вид

$$E = +1{,}52 - \frac{0{,}059}{5} \lg \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \right).$$

Под знаком lg здесь находится константа равновесия восстановительной реакции, концентрация H_2O принята равной единице. Из формулы Нернста видно, что увеличение концентрации водородных ионов в системе приводит к росту величины $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$, т. е. смещает равновесие реакции в сторону образования восстановленной формы. Напротив, уменьшение кислотности среды будет приводить к стабилизации Mn(VII) — формы MnO_4^- (уменьшение $[H^+]$ в знаменателе второго члена формулы Нернста приведет к росту абсолютной величины второго члена, а это соответственно уменьшит величину $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ по сравнению с величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала).

Повышение стабильности высоких степеней окисления элементов-металлов в щелочных средах и, напротив, падение стабильности окисленных форм в кислых средах являются общим правилом для всех переходных и «запереходных» металлов, способных проявлять в кислородных соединениях высокую степень окисления. Такую закономерность можно легко объяснить, если принять, что в кислых средах образуются протонированные интермедиаты типа $\{[H^+ \cdot aq][MnO_4^-]\}$, вероятно, короткоживущие, но являющиеся необходимым звеном в цепи взаимодействий, приводящих в конце концов к ослаблению и разрыву ковалентных связей металл — кислород (в данном случае Mn^{VII}—O) и образованию восстановленной ионной формы типа $Mn^{2+} \cdot aq$.

Другой способ смещения окислительно-восстановительного равновесия в растворах состоит в *образовании малорастворимых соединений.*

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для реакции $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$ составляет величину +0,76 В, т. е. равновесие смещено в сторону Fe(II). Если в такую систему ввести щелочь, то образуются гидроокиси (гидроксиды) железа(II) и железа(III), растворимость которых существенно различается:

$$ПР_{Fe(OH)_2} = 10^{-14}; \quad ПР_{Fe(OH)_3} = 10^{-36}.$$

Примем, что $[OH^-]$ в системе равна 1, тогда $[Fe^{2+}]$ в растворе, равновесном с осадком $Fe(OH)_2$, составит 10^{-14} моль/л, а $[Fe^{3+}]$ в равновесии с $Fe(OH)_3$ будет равна 10^{-36}. Введем концентрации окисленной и восстановленной форм для данной системы в выражение формулы Нернста

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}76 - \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{10^{-14}}{10^{-36}} = -0{,}54.$$

Таким образом, отклонение от стандартных условий, переход в щелочную среду, сопровождающийся образованием малорастворимого осадка $Fe(OH)_3$, привели к стабилизации окисленной формы — же-

леза (III), к смещению редокс-равновесия в противоположную от стандартного состояния сторону. В общем случае выпадение малорастворимого осадка всегда стабилизирует ту форму редокс-системы, растворимость которой ниже.

Комплексообразование — один из важнейших методов смещения редокс-равновесия в растворах и, следовательно, один из способов стабилизации в растворе той или иной степени окисления.

Пусть ион металла в более высокой степени окисления образует комплекс ML_n^{x+}, а ион того же металла в более низкой степени окисления образует с тем же лигандом комплекс ML_n^{y+}, причем $x>y$. Тогда полуреакция восстановления закомплексованного иона M^{x+} до M^{y+} будет иметь вид

$$ML_n^{x+} + (x-y)\,e = ML_n^{y+}.$$

Если константы устойчивости обеих форм комплексов имеют вид

$$K^{ML_n^{x+}} = \frac{[ML_n^{x+}]}{[M^{x+}]\,[L]^n}, \quad K^{ML_n^{y+}} = \frac{[ML_n^{y+}]}{[M^{y+}]\,[L]^n},$$

то концентрации окисленной и восстановленной форм металла в растворе, равновесном с их комплексными соединениями, выразятся так:

$$[M^{x+}] = \frac{[ML_n^{x+}]}{K^{ML_n^{x+}}\,[L]^n}, \quad [M^{y+}] = \frac{[ML_n^{y+}]}{K^{ML_n^{y+}}\,[L]^n}.$$

Уравнение Нернста для такой системы примет вид

$$E_{M^{x+}/M^{y+}} = E^0 - \frac{0{,}059}{(x-y)}\lg\frac{[M^{y+}]}{[M^{x+}]} = E^0 - \frac{0{,}059}{(x-y)}\lg\frac{[ML_n^{y+}]\,K^{ML_n^{x+}}}{[ML_n^{x+}]\,K^{ML_n^{y+}}}.$$

Если комплекс иона металла в более высокой степени окисления прочнее, чем такой же комплекс иона металла в низкой степени окисления, то $K^{ML_n^{x+}} > K^{ML_n^{y+}}$ и соответственно $[M^{x+}]<[M^{y+}]$. В этом случае комплексообразование будет уменьшать величину окислительно-восстановительного потенциала системы и смещать равновесие влево — в сторону окисленной формы. Таких примеров в координационной химии громадное количество. Однако термодинамическая устойчивость комплексных соединений не всегда достаточно просто коррелирует с величиной заряда центрального иона. Только когда природа комплексного соединения в основном ионная (а это верно для координационных соединений щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов), можно быть уверенным в том, что комплекс данного металла с (данным лигандом) будет тем более термодинамически устойчивым, чем выше степень окисления металла. И именно в таких случаях комплексообразование можно использовать для смещения равновесия в сторону окисленной формы.

Если же природа связи в комплексном соединении такова, что вклад ковалентного взаимодействия существен, комплексообразование может практически стабилизировать как высшую, так и низшую степень окисления данного металла.

Рассмотрим на примере соединений Fe и Mn стабилизацию комплексообразованием ионов металлов в различных степенях окисления.

Как видно из табл. II.5.2, в системе Fe(III)/Fe(II) равновесие, судя по величине стандартного окислительно-восстановительного потенциала, сдвинуто в сторону восстановленной формы. Исключение составляют системы с плохо растворимыми $Fe(OH)_3$ и Fe_2S_3, где в соответствии с правилом Нернста (см. с. 545) стабилизируется состояние Fe(III). Бо́льшая термодинамическая стабильность соединений Fe(II) в растворе, как мы знаем, связана с d^6-электронной конфигурацией иона Fe^{2+}, которая делает выгодным образование низкоспиновых октаэдрических комплексов [9]. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) или полем лигандов (ЭСПЛ) для таких комплексных соединений очень велика.

Таблица II.5.2

Окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций в системах Fe (III)/Fe (II) и Mn (III)/Mn (II) [4]

Полуреакция	E^0, В
$Fe^{3+} \cdot aq + e = Fe^{2+} \cdot aq$	+0,77
$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	—0,56
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
$Fe(Dipy)^{3+} + e = Fe(Dipy)^{2+}$	+1,10
$Fe(Phen)^{3+} + e = Fe(Phen)^{2+}$	+1,14
$Fe_2S_3 + 2e = 2FeS + S^{2-}$	—0,7
$Mn^{3+} \cdot aq + e = Mn^{2+} \cdot aq$	+1,51
$Mn(OH)_3 + e = Mn(OH)_2 + OH^-$	+0,1
$Mn(CN)_6^{3-} + e = Mn(CN)_6^{4-}$	—0,22
$Mn(EDTA)^- + e = Mn(EDTA)^{2-}$	+0,824

При сравнении величин E^0 для различных комплексов железа обращает на себя внимание тот факт (см. табл. II.5.2), что равновесие сильнее сдвинуто в сторону Fe(II) для системы с аквакомплексами, чем с цианидами.

Этот факт противоречит практическим наблюдениям, согласно которым Fe(II) в водных растворах простых солей быстро подвергается окислению до Fe(III), а раствор желтой кровяной соли $K_4Fe^{II}(CN)_6$ сколь угодно долгое время не окисляется. Объяснение этому противоречию ищут в кинетических особенностях указанных систем: если акваионы Fe(II) и Fe(III) подвержены быстрому обмену лигандами, то комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$ инертен в кинетическом отношении, так как принадлежит к числу низкоспиновых октаэдрических комплексов сильного поля (с вкладом π-дативной связи).

По-видимому, играет роль не только разница в термодинамической стабильности комплексов окисленной и восстановленной форм иона-комплексообразователя, но и абсолютная величина этой устойчивости, которая в ряде случаев коррелирует с кинетической инертностью комплексных соединений.

В системах с Mn(III)/Mn(II), упомянутых в табл. II.5.2, так же как в системах с железом(II) и (III), равновесие в сторону восстановленной формы Mn(II) сдвинуто в максимальной степени в случае акваионов. Это можно объяснить высокой стабильностью электронной d^5-конфигурации, характерной для иона Mn^{2+}. Существенная дестабилизация состояния $Mn^{2+} \cdot aq$, так же как для $Fe^{2+} \cdot aq$, наблюдается в щелочных средах из-за образования малорастворимого гидроксида в соответствии с предсказаниями правила Нернста.

Однако в отличие от цианидной системы Fe(III)/Fe(II) равновесие в цианидной системе для марганца смещено в сторону комплекса Mn(III). Можно объяснить это различие тем, что Mn(II), обладая устойчивой конфигурацией d^5, не проявляет склонности образовать

низкоспиновые комплексы (преобладающе ковалентной природы). Поэтому для системы с марганцем действует правило, пригодное для комплексных соединений с преимущественно ионным типом связи, — более термодинамически устойчив цианид Mn(III), а не Mn(II) из-за большего кулоновского взаимодействия в $Mn(CN)_6^{3-}$, чем в $Mn(CN)_6^{4-}$. По той же причине некоторая дестабилизация состояния Mn(II) по сравнению с $Mn^{3+}\cdot aq/Mn^{2+}\cdot aq$ имеет место и в других системах, например в растворах этилендиаминтетраацетатов Mn(III)/Mn(II) (см. табл. II.4). Здесь также определяющим оказывается более высокий заряд иона-комплексообразователя в $[Mn^{III}EDTA]^-$, а не стабильность d^5-электронной конфигурации в $[Mn^{II}EDTA]^{2-}$, поскольку комплексы Mn(II) относятся к числу высокоспиновых и имеют ионный характер [2].

Априорный анализ стабильности разновалентных катионов металлов в системах с комплексообразующими агентами достаточно сложен. Он должен учитывать изменение типа связи металл — лиганд при изменении степени окисления центрального иона, устойчивость электронной конфигурации M^{n+} и M^{n-1} и склонность этих ионов к образованию низко- и высокоспиновых комплексов в системах с лигандами слабого и сильного полей. Немаловажным фактором является также разница в термодинамической устойчивости комплексов металла в различных степенях окисления, а не только абсолютная величина этой устойчивости.

Уже упоминалось, что комплексообразованием в растворах можно стабилизировать и высшие и низшие степени окисления металла-комплексообразователя. Совершенно очевидно, что стабилизация низших степеней окисления (M^{n-1}) возможна лишь в тех случаях, когда определяющим в образовании комплекса является вклад ковалентных сил. Напротив, для ионных (или преимущественно ионных) комплексов в соответствии с правилом Нернста должна стабилизироваться высшая степень окисления металла. Как и в твердофазных системах, при стабилизации высших степеней окисления преимущество имеют маленькие высокозаряженные анионы-лиганды типа F^--ионов, а также лиганды типа фосфиноксидов, сульфоксидов с «жесткими» кислород-донорными атомами и др. Действительно, дефицит электронов на ионе в высшей степени окисления делает его нестабильным. Поэтому лиганд должен выполнить эту недостачу электронов на атоме металла, передав свои электронные пары на свободные орбитали центрального иона. Ясно, что такой лиганд должен быть достаточно электроотрицательным, чтобы этот перенос электрона не был необратимым.

Мощным средством стабилизации высших степеней окисления являются и полидентатные лиганды (например, комплексоны), чаще всего образующие высокоспиновые комплексы, также подчиняющиеся правилу Нернста.

Если задачей экспериментатора является стабилизация комплексообразованием низких степеней окисления, то здесь надо ориентироваться на системы с преимущественно ковалентным типом связи. Только энергетический выигрыш за счет ковалентных сил, а также кинетическая инертность ковалентного комплекса могут препятствовать стремлению металла окислиться (в соответствии с правилом Нернста).

Лиганды, пригодные для стабилизации ионов металлов в низких степенях окисления, должны обладать рядом особенностей, и прежде всего иметь электронный дефицит, а также свободные орбитали, чтобы принять на них «лишние» электроны, делающие ион металла в низкой степени окисления нестабильным. Наиболее известны среди таких лигандов CO, CN^- и др., имеющие свободные π-разрыхляющие орбитали,

способные принять «лишние» электроны металла. Такими же свойствами обладают лиганды типа циклопентадиенила $C_5H_5^-$, а также Dipy и Phen, производные фосфина и т. д. Обычно в этих случаях одновременно осуществляются и донорно-акцепторная и π-дативная связи, что приводит к созданию совершенной электронной системы, обладающей, как правило, к тому же и большой кинетической инертностью. Примером такой стабилизации может быть Fe(II) в ферроцене [9].

Закономерности стабилизации неустойчивых степеней окисления очень важны для разработки новых эффективных методов синтеза, разделения, очистки в неорганической технологии и препаративной химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ежовска-Тшебятовска Б., Копач С., Микульский Т. Редкие элементы. М., 1979.
2. Печурова Н. И.//Координационная химия редкоземельных элементов/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., 1979. С. 132—165.
3. Рябчиков Д. И., Скляренко Ю. С., Сенявин М. М.//Редкоземельные элементы. М., 1959. С. 16.
4. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., 1968.
5. Спицын В. И., Киселев Ю. М., Прусаков В. Н. и др.//ДАН СССР. 1974. Т. 219. С. 621—625.
6. Киселев Ю. М., Горяченков С. А., Мартыненко Л. И.//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 1. С. 34—38.
7. Spitzin V. I., Martynenko L. I., Kiselev Yu. M.//Z. anorg allg Chem. 1982. Bd 495. S. 39—51 (J. A. Barth, Leipzig).
8. Brandt A., Kiselev Yu. M., Martynenko L. I.//Z. anorg. allg. Chem. 1981. Bd 474. S. 233—240.
9. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983. С. 140—164.

Глава II.6

МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ АКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ

Общим для воздействия на вещество каким-либо из видов высокой энергии [1] является создание неравновесного состояния, которое затем быстро «закаливается». В частности, в пространстве, пронизаемом лазерным лучом, осуществляется очень резкий температурный градиент. Соединения, образующиеся в зоне луча, мгновенно «замораживаются», когда в силу теплового движения покидают эту зону. Поэтому методами лазерной химии могут быть получены вещества, другими способами не синтезируемые [2]. Это относится и к взрывным реакциям, при которых одновременно и (на очень короткое время) резко повышаются и температура и давление [3]. Химия высоких энергий позволяет получить новые интересные соединения, открывает совершенно новые прикладные направления химии [1, 3].

1. АКТИВАЦИЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Перед лазерной химией стоят две задачи: создание веществ, пригодных для генерирования монохроматического когерентного излучения с высокой плотностью энергии [3], и применение лазерного излучения для решения задач научной и прикладной химии.

Первым был создан твердотельный рубиновый лазер. В настоящее время в рубины для лазерных целей, а также в лазерные стекла вво-

дят 0,035% хрома и еще меньше неодима [3]. К числу твердотельных относятся и лазеры на основе арсенида галлия. Такие полупроводниковые лазеры могут иметь мощность до нескольких сот ватт.

Лазеры с жидким рабочим телом позволяют генерировать излучение с постепенно меняющейся длиной волны («лазерное пианино») [3]. Плавное изменение длины волны излучения жидкотельных лазеров достигается путем изменения концентрации раствора, его температуры и толщины слоя. Активными веществами являются хелаты европия, трифторацетат неодима в оксихлориде фосфора, а также некоторые красители для тканей.

Среди газовых лазеров наиболее широко используют гелий-неоновый. С помощью тока высокой частоты или постоянного тока в нем возбуждается газовый разряд. Наиболее перспективны газодинамические лазеры, способные развивать мощность до 100 кВт [3].

Большое внимание уделяется созданию «химических» лазеров [3], в которых энергия для «накачки» не подводится извне, а получается в результате химической реакции взаимодействующих газов, играющих одновременно роль рабочего тела.

Например, в случае системы H_2+F_2/HF источником фтора является инертный газообразный фторид серы SF_6, который для получения F_2 вводят в нагретый до 1000 °С ток N_2. Смешивая F_2 и H_2, получают HF в возбужденном состоянии, его прокачивают со сверхзвуковой скоростью через резонатор оптической системы. В резонаторе — между двумя позолоченными медно-бериллиевыми вогнутыми зеркалами — HF отдает свою энергию, превращающуюся в луч лазера [3].

Преимущества химического лазера: выход энергии равен 12% (вместо 2% у обычных лазеров), он работает автономно — не тратит энергию извне на накачку, и, кроме того, это лазерная система непрерывного действия (а не импульсная). Однако в реальных системах полной автономии, по-видимому, не достигается — нужна энергия извне для диссоциации SF_6, а также установка для прокачивания смеси газов со сверхзвуковой скоростью.

Использование лазеров в химических целях основано на резонансном и нерезонансном поглощении веществом лазерного излучения [2].

Резонансное воздействие позволяет получить высокую селективность при фотохимических превращениях, фотодиссоциации и фотоионизации. Этим методом удается разделить изотопы и смеси веществ, близких по свойствам. Описано разделение изотопов U, S, B, N и др. в их газообразных соединениях. Считают [2], что метод экономически оправдан на начальной стадии обогащения смесей, очень бедных по содержанию целевого продукта, а также в тех случаях, когда однократное облучение дает полное разделение (пример — разделение изотопов серы).

Использование лазеров для разделения смесей изотопов основано на том, что частота колебаний молекул, одинаковых по стехиометрии и строению, но различающихся по изотопному составу, несколько различна. Показано [3], что метанол CH_3OH и дейтерометанол CD_3OD нагреваются лазером неодинаково. В результате обычный метанол бромируется значительно быстрее, чем дейтерированный, оставшийся «холодным». Бромированный и небромированный продукты химически разделяются очень легко. Таким способом всего за 60 с отделяется 95% CD_3OD.

Лазерным излучением, резонирующим с колебаниями газообразных молекул хелатов, можно разделять смеси элементов-близнецов: РЗЭ, Zr—Hf, Nb—Ta.

Если облучаемое вещество не резонирует с лучом лазера, в мишени возникают физические и химические процессы только теплового характера [2]. Благодаря высокой плотности излучения лазер способен очень быстро нагреть вещество с последующим столь же быстрым его охлаждением — закаливанием, градиент температуры по длине образца может составить 10^6 град/см. Примером может быть синтез стеклообразных (а не обычных кристаллических) окислов РЗЭ [2].

Большой интерес представляет лазерный нерезонансный нагрев реагентов с последующим возникновением самораспространяющейся экзотермической реакции (например, синтез карбида циркония: $Zr + xC = ZrC_x$, где т. пл. продукта составляет 3190 К).

2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПЛАЗМЕ [3]

В плазме (четвертое агрегатное состояние) присутствуют не нейтральные атомы или молекулы, а ионы и отщепившиеся от них электроны. Плазменный газ в целом нейтрален, но обладает электропроводностью. При 3000—6000 К (температура дуги) в плазме сосуществуют радикалы, ионы и электроны. Если температура плазмы выше температуры поверхности Солнца (6000 К), в ней присутствуют только атомы, ионизированные атомы и электроны. При температуре 10 000 К плазма — единственно возможное состояние вещества. Звезды, в том числе Солнце, и таким образом почти все вещество, составляющее Вселенную, находится в состоянии плазмы.

Нет твердого материала, который не разрушался бы при температуре плазмы: даже наиболее жаростойкие из созданных человеком веществ выдерживают только 2000—3000 К (Al_2O_3 — 2200 К; графит, ThO_2, ZrO_2, металлические W, Mo — до 3300 К).

На практике плазму получают в дуге и в магнитном поле. Например, для создания плазмы с температурой 5000 К используют дугу между угольными электродами, к которым подведен ток большой силы, и высокое давление газа. Такая «горячая» плазма содержит нейтральные частицы, электроны и ионы в состоянии термического равновесия. Все эти частицы имеют примерно одинаковую удельную энергию. В «холодной» плазме термическое равновесие между составляющими ее частицами нарушено. Например, в тлеющем разряде неоновых трубок электронам можно приписать температуру 25 000 К, тогда как температура нейтральных атомов, молекул и ионов близка к температуре окружающей среды.

Используемая в химическом эксперименте плазма разрушает в исходных реагентах все или почти все химические связи, прочность которых препятствует возникновению новых химических соединений.

Например, именно высокая прочность связи O=O в O_2 и особенно N=N в N_2 служит причиной того, что воздух даже при достаточно высоких температурах не превращается в окислы азота. Только активация N_2 и O_2 в условиях плазмы делает такую реакцию возможной. Сейчас делаются попытки использовать получение NO в дуге для промышленного синтеза азотной кислоты [13]. Для этой цели током высокой частоты мощностью 8 кВт возбуждают газовый разряд в воздушной атмосфере при давлении воздуха 0,02 бар. Выход NO составляет 21%, т. е. 32 г NO на 1 кВт/ч затраченной энергии.

Считают [3], что в будущем получение аммиака плазменным способом будет самым выгодным методом синтеза NH_3.

Кислородную плазму используют для получения озона [3]. Азот в состоянии плазмы применяют для получения тетрафторида азота N_2F_4

и нитрида титана TiN. Водородную плазму используют для восстановления железорудных окатышей до металлического железа (минуя стадии получения чугуна и последующего его передела в сталь).

Высокотемпературную (горячую) плазму успешно применили для получения жаропрочных керамических материалов: окислов, боридов, карбидов, нитридов различных металлов. Карбид урана взаимодействием UO_2 с углеродом синтезируют плазменным методом в количестве многих тонн/год. В промышленном масштабе получают в горячей плазме пигмент TiO_2 сжиганием $TiCl_4$ в O_2. Применяется метод вскрытия циркона в плазме с температурой 11 000 К. При этом 99% циркония переходит в ZrO_2, размер частиц которого удивительно однороден, что важно для получения керамики, огнеупоров.

Холодная плазма с температурой ниже 400 К (тлеющий разряд) применяется для азотирования металлических поверхностей. В этих условиях на поверхности стальных изделий (прокатные валы, шарики для шариковых ручек) образуется нитрид железа, упрочняющий поверхностный слой металла.

Холодная плазма особенно важна для получения термически неустойчивых соединений. Методом холодной плазмы получают гидразин с выходом 20 г гидразина на 1 кВт затраченной энергии [3]. Предполагают, что сероуглерод CS_2 в будущем также будут синтезировать в холодной плазме. Экономика этого процесса будет в два раза более «экономной», чем при современном каталитическом способе получения.

Химические реакции в высокотемпературной плазме протекают с громадной скоростью. Поэтому даже небольшие по размерам плазмотроны имеют высокую производительность. Например, плазмотрон длиной 65 см и диаметром 15 см превращает метан в ацетилен при 5000 К за 10^{-5} с на 80% и имеет производительность 25 000 т ацетилена в год [3].

3. АКТИВАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДАМИ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ [1, 3]

В радиационной химии используют γ- и β-излучение, энергия которого превышает энергию химической связи в 100 тыс. раз. Лучи действуют неспецифично — они атакуют любую молекулу, в том числе и продукты уже происшедшей реакции. Образующиеся при этом осколки, радикалы, возбужденные молекулы и ионы также взаимодействуют друг с другом. Поэтому в результате облучения возникает большое число различных соединений. «Неорганическим» примером служит радиолиз воды на АЭС, если в качестве охлаждающего и теплопередающего вещества используют H_2O. При этом образуются радикалы $OH^{\cdot}$, «странного» состава соединения O_2H, перекись водорода H_2O_2, кислород и озон, а также гидратированный электрон $\bar{e}\cdot aq$ и другие неустойчивые соединения или ассоциаты.

Обилие и непредсказуемость продуктов радиации затрудняют использование радиации в синтетической химии. Однако низкие температура и давление, пригодность для этой цели объектов в любом агрегатном состоянии (благодаря высокой проникающей силе γ-радиации), а также дешевизна радиационного облучения делают задачу использования этого источника активации в химической технологии очень важной.

Практическое применение нашло несколько десятков методов радиационного воздействия на химические процессы, ~90% всего применяемого излучения — это радиационно-химическое модифицирование

полиэтилена и поливинилхлорида [3]. Облучение полимеров приводит к «сшиванию» полимеров, возрастают твердость и термостойкость материала. Обработанный таким образом полиэтилен используют для изоляции высокочастотных кабелей вместо дорогостоящего тетрафторэтилена (тефлона) и для промышленного получения полимербетона, который в 4 раза прочнее обычного, водонепроницаем, термостабилен и т. д.

4. ФОТОХИМИЯ [1, 3]

Одним из самых широкомасштабных практических приложений активации реагентов светом является фотография. Светочувствительность галогенидов серебра, лежащая в основе фотографии — черно-белой и цветной, как известно, объясняется [4] дополнительным эффектом поляризации, действующим в системе Ag^+—галогенид-ион. Взаимная деформация электронных оболочек катиона и аниона настолько усиливается даже малыми потоками световой энергии, что становится возможным переход электрона с аниона на катион с образованием зародышей кристаллов металлического серебра.

Галогениды серебра поглощают только голубой свет определенной длины волны. Поэтому, чтобы изображение соответствовало оригиналу, в фотоэмульсию добавляют сенсибилизаторы — вещества, которые поглощают, например, зеленую и красную составляющие солнечного света и затем безызлучательно передают ее галогенидам серебра. В связи с дефицитом серебросодержащих фотоматериалов постоянно ведутся поиски других светочувствительных материалов, но пока еще не найдены полноценные заменители.

В неорганическом синтезе активация взаимодействия реагентов видимым, а также УФ- и ИК-светом широко используется. Один из хорошо известных примеров — инициирование взаимодействия газообразных H_2 и Cl_2 — освещение реакционной смеси приводит к развитию цепной реакции синтеза HCl, сопровождающейся взрывом. Инициирование освещением применяется при получении фторидов инертных газов, в реакциях восстановления $U(VI) \rightarrow U(IV)$ и т. д. Во всех случаях инициирование химических реакций светом объясняется ослаблением под действием света связей в исходных реагентах и повышением вследствие этого их реакционной способности. Преимущества инициирования химических реакций фотометодом перед обычным способом инициирования — нагреванием — несомненны. Показано [3], например, что при «зеленом» фотосинтезе крахмала поглощение ультрафиолетового излучения с длиной волны 253,7 мкм по его активирующему действию на смесь CO_2+H_2O эквивалентно нагреванию реагентов до температуры 40 000 К.

В промышленном масштабе фотосинтез в настоящее время используется при хлорировании с помощью Cl_2 и сульфировании с помощью SO_2 различных органических соединений (получение «гексахлорана» — гексахлорциклогексана, сульфамидов и т. д.).

5. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Очень большое число реакций с участием неорганических реагентов протекает с заметной скоростью только в присутствии катализаторов. Кроме того, сами неорганические соединения, простые и сложные, как правило, обладают каталитическими свойствами и ускоряют или замедляют те или иные химические процессы, в том числе

неорганические реакции. Принцип катализа хорошо известен. Он одинаков для неорганических и органических систем и состоит в образовании промежуточных соединений, в которых химические связи реагентов ослаблены взаимодействием с катализатором и, таким образом, их реакционная способность повышена. Катализ, следовательно, изменяет реакционную способность реагентов таким же образом, как и уже рассмотренные выше виды химии высоких энергий.

Как известно, катализ может быть гомогенным и гетерогенным [4, с. 423], это относится и к неорганическому катализу. Исчерпывающей теории катализа пока не создано, однако, благодаря интенсивным исследованиям, выявлены некоторые эмпирические закономерности, которые облегчают выбор катализаторов как в гомогенном, так и гетерогенном катализе.

Гетерогенный катализ. Наиболее «старыми» неорганическими катализаторами являются металлы, такие, как Ni, Pd, каталитическая активность которых в реакциях гидрирования была обнаружена еще в XIX в. [5]. В дальнейшем было установлено каталитическое действие громадного количества твердых неорганических соединений — металлов, окислов, солей и т. д. При гетерогенном катализе первой стадией процесса является сорбция на катализаторе по крайней мере одного из реагирующих веществ. В результате возникновения дополнительных химических связей катализируемого вещества (реагента) с катализатором реакционная способность реагента возрастает. Например, увеличивается химическая активность N_2 и H_2 при сорбции их на железном (с добавками) катализаторе в ходе синтеза аммиака. Активированное катализатором соединение взаимодействует с другим реагентом; в результате его связь с катализатором ослабевает, и оно десорбируется, уходит с катализатора, освобождая его активный центр для сорбции новых порций реагента.

К сожалению, до сих пор не разработана теория, связывающая свойства и строение химических соединений с их каталитической активностью. Поэтому подбор катализаторов обычно проводят опытным путем или используют некоторые эмпирические закономерности. Примером корреляций, облегчающих поиск катализаторов, может быть зависимость между скоростью катализируемой реакции и каким-либо физико-химическим свойством предполагаемого промежуточного соединения, образующегося на поверхности гетерогенного катализатора.

На рис. II.6.1 изображена зависимость [5, с. 287] между скоростью термолиза муравьиной кислоты ($HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$) на различных металлических катализаторах и величиной энтальпии образования формиата металла, который, как предполагают, образуется на поверхности металла-катализатора при сорбции на нем реагента — муравьиной кислоты. Как видно из рисунка, температура, обеспечивающая заданную скорость термолиза HCOOH (ось ординат), закономерно изменяется в зависимости от величины энтальпии образования соответствующего формиата $M(HCOO)_n$ по реакции $HCOOH + 1/nM \rightarrow 1/nM(HCOO)_n + 1/2H_2$ (ось абсцисс). Если заданная скорость термолиза достигается при минимальной температуре, это означает, что каталитическая активность металла-катализатора максимальна. Наличие указанной корреляции позволяет предположить, что термолизу подвергается не собственно муравьиная кислота, а соответствующий формиат (соль муравьиной кислоты):

I стадия: $HCOOH + 2M \rightarrow HCOOM + MH$,

II стадия: $HCOOM \rightarrow CO_2 + 1/2\,H_2 + M$.

Замена одного атома водорода в HCOOH на металл (HCOOM), по-видимому, делает формиат-ион более реакционноспособным. Именно поэтому скорость термолиза HCOOM увеличивается по мере роста абсолютной величины энтальпии образования формиата в изученном ряду переходных металлов при переходе от наименее прочных формиатов к более прочным. В то же время образование слишком прочного формиата замедляет термолиз. Поэтому график обсуждаемой корреляции имеет максимум: малоустойчивые формиаты слабо ускоряют термолиз муравьиной кислоты, слишком прочные формиаты также мало активны в катализе —

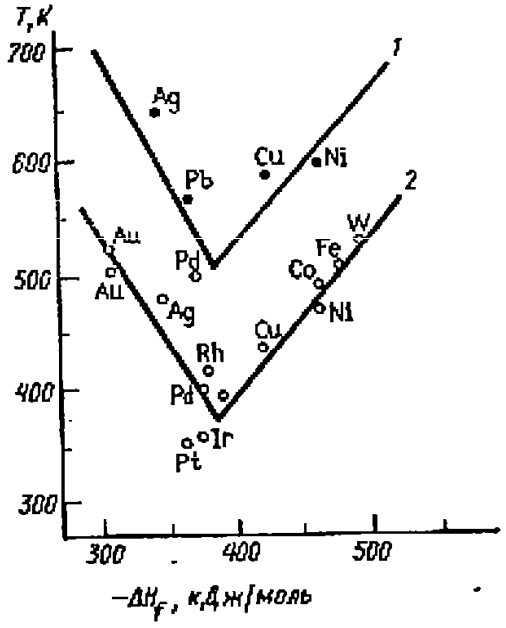


Рис. II.6.1. Корреляция скорости термолиза HCOOH и величин энтальпии образования формиатов металлов (в расчете на 1 моль $HCOO^-$). Логарифм константы скорости термолиза составляет 1 (кривая *1*) и —0,8 (кривая *2*)

по-видимому, высокая термодинамичекая устойчивость промежуточного соединения уменьшает реакционную способность катализируемого реагента (в данном случае муравьиной кислоты). Оптимальными свойствами обладают металлы-катализаторы, образующие формиаты «средней» термодинамической устойчивости.

Установлена корреляция и между каталитической активностью окислов металла в реакциях окисления кислородом различных соединений ($CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$, $H_2+1/2O_2=H_2O$ и др.) и величиной теплоты десорбции кислорода с поверхности катализатора [5, с. 288]. Оказалось, что энергия активации процесса окисления тем меньше, чем слабее сорбируется катализатором-оксидом окислитель-кислород. Отсюда сделан вывод, что лимитирующей стадией катализируемой реакции окисления является разрыв связи M—O, образуемой атомом металла оксидного катализатора и атомом кислорода молекулы O_2, сорбированной катализатором. Таким образом, и в данном случае химическая связь реагента и катализатора не должна быть слишком прочной — это уменьшает каталитическую активность системы.

При изучении механизма гетерогенного катализа реакций гидрирования было установлено, что молекулярный водород, сорбированный на поверхности катализатора, имеет ослабленную (по сравнению с газообразным H_2) связь H—H. Это было доказано путем измерения скорости обмена H_2—D_2 в отсутствие и в присутствии катализатора (в последнем случае скорость обмена растет). Установлено также, что сорбированный твердым катализатором олефин, подвергаемый гидрированию, меняет свое электронное состояние (фотоэлектронные спектры), что облегчает его взаимодействие с H_2. В некоторых случаях адсорбция водорода поверхностью катализатора сопровождается полным разрывом связи H—H. Образовавшийся атомарный водород чрезвычайно активен при гидрировании. Установлено, что катализаторы типа ZnO

вступают в реакцию с атомарным водородом: методом ИК-спектроскопии идентифицированы такие продукты гидрирования катализатора, как ZnH и ZnOH [5, с. 289].

Для поиска гетерогенных катализаторов, активных в тех или иных системах, главным образом газофазных, важными являются корреляции некоторых свойств катализаторов с их способностью к адсорбции газов. Рис. II.6.2 [5, с. 289] иллюстрирует зависимость начальной теплоты адсорбции различных газов на поверхности металлов от теплоты образования высшего оксида того же металла. Как видно из рисунка, разброс данных невелик, что служит доказательством сходного (по-видимому, адсорбционно-активационного) механизма катализа для газов различной химической природы.

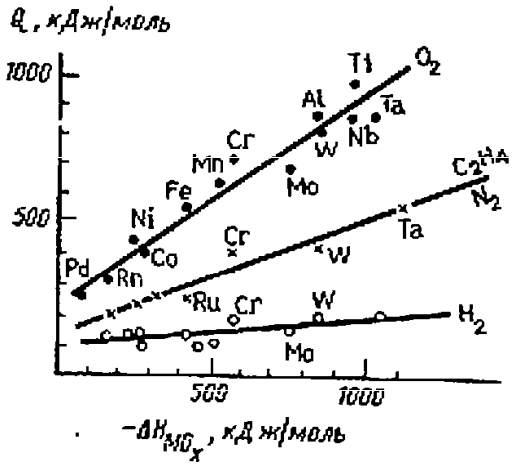
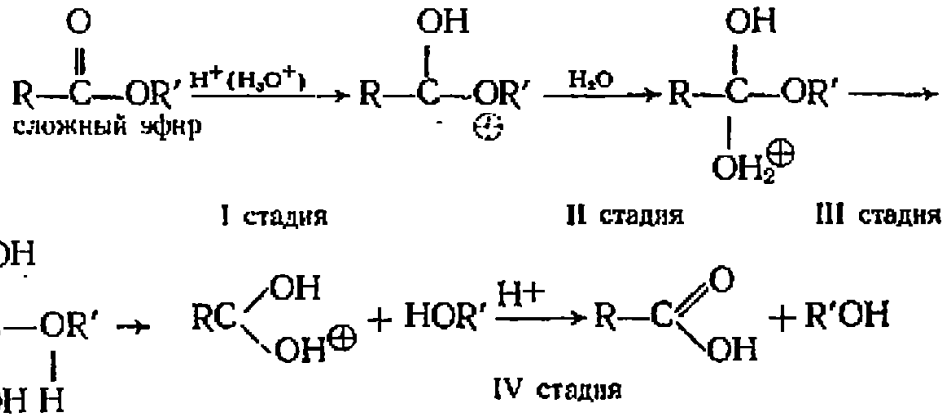


Рис. II.6.2. Корреляция сорбционной способности различных газов на металлах-катализаторах и термодинамических характеристик высших окислов тех же металлов

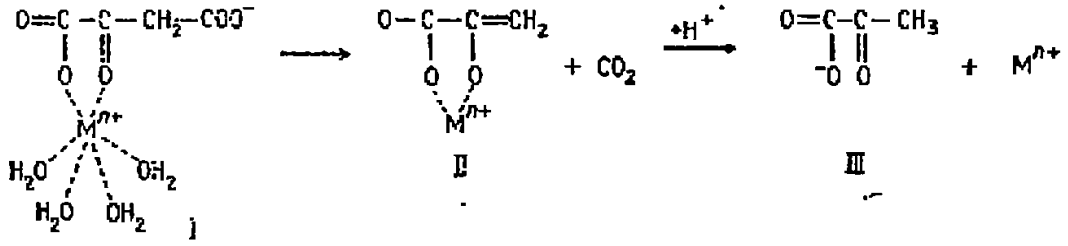
Гомогенный катализ основан на активации реагентов путем образования, так же как и в гетерогенном катализе, промежуточных соединений, обладающих повышенной реакционной способностью. В отличие от гетерофазных каталитических систем в данном случае промежуточные активные соединения присутствуют в системе в виде раствора в жидкой или газовой фазе.

Гомогенный катализ тесно связан с процессами комплексообразования. Часто действие катионов металлов, обладающих каталитическими и комплексообразующими свойствами кислоты Льюиса, объясняют, проводя аналогию в их поведении со свойствами протонов.

Примером [5, с. 283] может быть механизм каталитического действия протонов в кислотно-основном катализе реакции гидролиза сложного эфира. На первой стадии процесса протон H^+ (видимо, в форме гидроксония H_3O^+ или в какой-либо другой гидратной форме) приближается к молекуле сложного эфира и взаимодействует с карбонильной группой (см. схему). В результате электронная плотность на атоме углерода уменьшается, что приводит к атаке H_2O (нуклеофильный агент) на углерод (II стадия). На III стадии происходит перемещение одного из протонов H_2O к группе — OR' с последующим разрывом связи C—OR' и образованием спирта R'—OH.



В случаях, когда катализирующий эффект осуществляет не протон, а кислота Льюиса M^{n+}, так же, как на приведенной для протонного катализа схеме, образуется промежуточное соединение иона M^{n+} и соединения, распад которого катализируется. Например, для реакции декарбоксилирования кетокарбоновой кислоты установлены следующие стадии [5, с. 283]:



Как видно из приведенной схемы, на первой стадии катализа образуется координационное соединение кислоты Льюиса M^{n+} с кетокислотой. Это вызывает перераспределение электронной плотности в молекуле кетокислоты и приводит к ослаблению связи карбоксильной группы с остальной частью молекулы. Следствием являются декарбоксилирование и возникновение двойной связи $\rangle C{=}CH_2$. Последующее перемещение электронов со связи C=C на связь C—O приводит к образованию карбонильной группы, ослабляет связь реагента с кислотой Льюиса и высвобождает ион M^{n+} для дальнейшего каталитического действия.

В гомогенном катализе используются практически все катионы металлов, способные к комплексообразованию. Во многих случаях (реакции декарбоксилирования, гидролиза и др.) каталитическая эффективность катионов металлов хорошо коррелирует с последовательностью изменения комплексообразующей активности этих катионов. Так, последовательность, установленная рядом Ирвинга—Вильямса для комплексообразования двухзарядных катионов, соблюдается и в каталитических реакциях. «Сила» катализаторов типа кислот Льюиса зависит не только от плотности положительного заряда на комплексообразующем катионе металла, но и от лабильности возникающего (чаще всего хелатного) комплекса.

Например, полагают [5, с. 284], что последовательность изменения каталитической активности катионов металлов в реакции декарбоксилирования оксиглутаровой кислоты ($HOOC—CH_2—CO—CH_2—COOH$). $H^+ > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > La^{3+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Mg^{2+}$ определяется в значительной мере тем, с какой скоростью происходит обмен лигандами в образующихся промежуточных комплексах. Ионы Cu^{2+}, как известно, очень быстро обменивают лиганды даже в хелатных комплексах. Поэтому производные меди(II) принадлежат к числу самых активных гомогенных катализаторов.

Механизм гомогенного катализа особенно сложен в системах, где активными являются катализаторы жидкофазной полимеризации типа комплексов Циглера—Натта: $TiCl_3 \cdot AlR_3$ (метод Натта), $TiCl_4 \cdot Al(C_2H_5)_3$ (метод Циглера) [5, с. 286] и другие комплексные соединения «невернеровского» типа. Примером может быть жидкофазное гидрирование олефинов, катализируемое фосфиновыми комплексами железа, рутения и других переходных металлов: $Fe[P(C_6H_5)_3]_4$; $Ru[P(C_6H_5)(OC_2H_5)_2]$ и др. Катализ, как установлено [5, с. 290], вклю-

част стадию присоединения H_2 к катализирующему комплексу, стадию обмена части лигандов на олефин (возникает связь $M \rightarrow \overset{C}{\overset{\|}{C}}$), стадию переноса атома водорода на олефин, причем образуется σ-связь $M \rightarrow \overset{C}{\overset{|}{C}}$. Затем следует присоединение второго атома водорода, сопровождающееся образованием насыщенного углеводорода, который уже не может быть удержан металлом в комплексе. После высвобождения парафинового углеводорода лиганд, вытесненный олефином на I стадии катализа (обмен на H_2), возвращается на свое место и, таким образом, регенерируется исходный комплекс, способный снова катализировать процесс гидрирования.

Очевидно, что каталитическая активность комплексов, в частности вернеровских, может проявляться лишь при условии кинетической лабильности комплекса. Чаще всего в качестве катализаторов типа Циглера—Натта используют координационно ненасыщенные соединения — число валентных электронов в каталитически активных комплексах типа ML_4 может составлять 16 (а не 18, как по правилу «инертного газа» [4, с. 161]). Тем не менее и комплексы с 18 валентными электронами могут быть активными в катализе, конечно, при условии их лабильности.

Например, кинетически инертный ферроцен $FeCp_2$ [с. 599], строение которого отвечает правилу инертного газа, не является катализатором. Однако менее симметричный и кинетически лабильный комплекс $[TaH(P(C_2H_5)_3Cp_2)]$, также отвечающий правилу инертного газа, активен при катализе обмена H—D в ароматических углеводородах (например, бензола). Обмен включает промежуточные стадии окислительного присоединения бензола, отщепления фосфиновых лигандов, присоединения дейтерия координированным ионом тантала, восстановительное отщепление дейтерированного бензола с одновременным возвращением фосфинового лиганда на свое первоначальное место.

Интересно, что ценные каталитические свойства проявляют «постпереходные» металлы, координирующие лиганды за счет внешних *s*- и *p*-орбиталей, а также ионы редкоземельных элементов, комплексы которых характеризуются высокой лабильностью (благодаря ионному типу связи) и координационной ненасыщенностью (благодаря высокому и переменному координационному числу РЗЭ(III) — от 3 до 12) [6].

Таким образом, и в гомогенном катализе и в гетерогенном каталитическая активность достигается чаще всего в условиях, когда промежуточное соединение не является слишком устойчивым как в термодинамическом, так и в кинетическом отношении. Большое значение имеют также стереохимические характеристики промежуточного комплексного соединения. Селективно действующие катализаторы (особенно это относится к ферментам) часто имеют сходные термодинамические и кинетические характеристики, а специфичность их действия сводится к, казалось бы, не слишком существенным различиям в строении фермента на уровне «дальнего порядка» [с. 616].

6. ХИМИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ [3, 7]

Для химиков привычным является представление о том, что, изменяя давление в системе, содержащей газы, можно влиять на скорость реакции и смещать положение равновесия. Уже давно в химиче-

ской промышленности применяется высокое давление (100—350 бар): при многотоннажном синтезе аммиака, метанола и др. Полимеризацию этилена проводят при давлении 1500—2500 бар. Однако в последние десятилетия стало возможным создание и применение сверхвысоких давлений, которые, как установлено, могут оказывать очень сильное модифицирующее воздействие на строение электронных оболочек атомов, а через это воздействие — и на строение вещества в целом, на его свойства, в том числе на его реакционную способность. Если при давлении 10^2—10^3 бар исчезает разница между жидкостью и газом, то при 10^3—10^5 бар уже нет различий между твердым и жидким состояниями. Воздействие сверхвысокого давления на электронные оболочки атомов столь велико, что существующие при обычных условиях химические связи разрушаются — как бы «раздавливаются». Интересно, что прежде всего модифицируются ионные связи — сближение атомов приводит к перекрыванию электронных орбиталей и связи становятся в большей степени ковалентными. При давлении 1 Мбар единственный вид устойчивых химических связей — это металлическая связь. При еще более высоких давлениях химические связи перестают существовать: вещество становится плазмоподобным — это неупорядоченный конгломерат электронов и атомных ядер.

Техника создания сверхвысоких давлений очень сложна. Чем выше давление, тем меньше объем вещества, к которому удается приложить это давление. Например, давление 10^5 бар может быть осуществлено в объеме 1 мл, а давление $6 \cdot 10^5$ бар — уже только в «точечном» объеме. Однако с помощью ударных волн, возникающих при взрывах, на короткие мгновения (10^{-6} с) можно получить давление даже в несколько Мбар в большем реакционном объеме. Еще выше давление и объемы, которые реализуются при ядерных взрывах.

Техника сверхвысоких давлений предъявляет жесткие требования к оборудованию. Для проведения реакций при сверхвысоких давлениях используют многослойные металлические реакторы — на центральную трубу реактора «натягивают» концентрические оболочки. Наиболее устойчивыми к действию высоких давлений (до 150 000 бар) при низких температурах являются карбиды W и Co. При высоких температурах (2300 К) этот же материал может выдержать давление 100 000 бар в течение лишь нескольких часов. Ведутся поиски новых материалов и конструкций, устойчивых в условиях сверхвысоких давлений. При этом проявляется тенденция к замене обычных материалов на Ta, Ag и другие ценные металлы.

Одно из замечательных достижений химии сверхвысоких давлений — синтез веществ в металлическом состоянии. Получены металлоподобные йод, азот и, возможно, ксенон [4, с. 221]. Особенно важно было бы синтезировать металлоподобный водород. Сверхвысокое давление должно разрушить ковалентные связи H—H в молекулярном водороде, в результате возникнет металлоподобный водород, в котором связи делокализованы. Предполагают, что водород-металл обладает замечательными свойствами. Прежде всего это самый легкий из всех возможных металлов. Кроме того, как установлено предварительными экспериментами, он обладает свойствами сверхпроводника до температуры 100 К. Другие металлы сохраняют сверхпроводимость до значительно более низких температур (~20 К). Если в будущем удастся «закаливать» металлоподобное состояние водорода и других неметаллов, полученных в такой форме методами сверхвысокого давления, то это позволит использовать «металлические неметаллы» на практике в условиях обычных давлений и температур.

Особые физические и химические свойства материалов, полученных при сверхвысоких давлениях, характерны практически для всех изученных систем. Установлено, например, что сталь при 12 000 бар является ковкой и гибкой, а при 20 000 бар — эластичной, как каучук. Сера, обладающая в обычных условиях свойствами изолятора, при давлении 40 000 бар становится проводником электричества. При высоких давлениях растворимость солей в воде в 3—4 раза выше, чем при обычных условиях. Синтез аммиака из N_2 и H_2 при давлении 4500 бар и 800 °С проходит на 97%, причем катализаторами являются CO и H_2S. При 13 000 бар и 800 °С из O_2, N_2 и CaO получается нитрат кальция. Цинк при давлении 9000 бар перестает растворяться в H_2SO_4. SiO_2 при сверхвысоких давлениях не взаимодействует с HF.

Наибольший успех практической химии сверхвысоких давлений — синтез искусственных алмазов. Его впервые удалось осуществить в 1954 г. (в США и Швеции одновременно). В наши дни ежегодно во всем мире изготовляется несколько тонн искусственных алмазов, отличить которые от природных можно только точными физическими методами. Первое место по производству и использованию искусственных алмазов принадлежит нашей стране. На мировом рынке 70% из всего количества алмазов — искусственные.

В промышленности алмазы получают из графита, к которому в качестве катализатора добавляют Ni, Fe, Fe_3C. Раствор графита в катализаторе для получения алмазов подвергают кристаллизации при давлении ~50 000 бар и температуре 1400—1600 °С.

Разрабатываются методы получения алмазов, использующие взрывные волны. В момент взрыва на какой-то момент в растворе создается давление до 70 000 бар. При этом получаются мелкие кристаллы алмаза (алмазный порошок), вполне пригодный для технических целей (режущие инструменты).

Выращивание крупных (до 6 мм в диаметре) алмазов достигается путем переплавления мелких кристаллов (раствор в расплавленном катализаторе при высоком давлении и температуре выдерживают в течение нескольких суток). Более крупные кристаллы алмаза производить искусственно невыгодно: алмаз массой 50—60 г (250—300 карат) стоит столько же, сколько 1 тонна золота.

Черные алмазы «карбонадо», обладающие особенно высокой твердостью и поэтому чрезвычайно ценные для изготовления режущего и бурового оборудования, также получены искусственно. Карбонадо получают спеканием алмазного порошка при 1000 °С и 30 000—80 000 бар. Карбонадо столь тверды, что их применяют при обработке самих алмазов.

Еще более твердое, чем алмаз, вещество «боразон» получено также с помощью сверхвысокого давления (100 000 бар, 2000 °С).

Таким образом, химия высоких давлений становится важной ветвью практической и экспериментальной неорганической химии. Это один из самых многообещающих способов получения и закалки (мгновенным снятием давления) новых соединений с необычными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калязин Е. П.//Химия нашими глазами. М., 1981. С. 159—176.
2. Видавский Л. М., Богородский М. М.//Химические реакции под действием лазерного излучения. М., 1984. С. 176—190.
3. Поллер З. Химия на пути в третье тысячелетие. М., 1982.

4. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
5. Химия и периодическая таблица/Под ред. К. Сайто. М., 1982. С. 1—314.
6. Координационная химия редкоземельных элементов/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., 1979. С. 5—23.
7. Структурные фазовые переходы в кристаллах при воздействии высокого давления/Под ред. К. С. Александрова. Новосибирск, 1982.

Глава II.7

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Мы уже познакомились [1, с. 322—329] с основными положениями теории кристаллического поля (ТКП). В настоящей главе будет дано развитие положений, представленных в ч. I учебника, прежде всего путем рассмотрения конкретных задач координационной химии.

а. Факторы, влияющие на величину расщепления в кристаллическом поле

Одной из важных характеристик комплексообразования, используемых в ТКП, является величина расщепления (рис. II.7.1), ука-

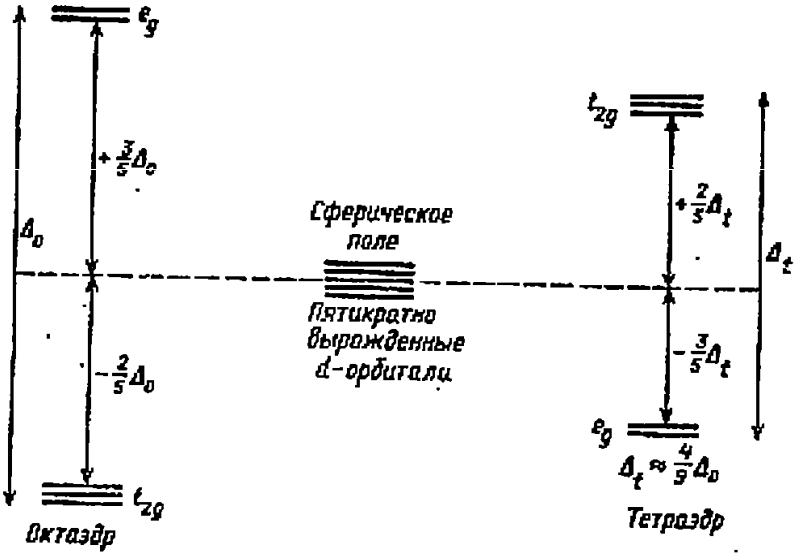


Рис. II.7.1. Расщепление *d*-орбиталей в тетраэдрическом и октаэдрическом кристаллическом поле

зывающая на энергетическую разницу электронных состояний, возникающих при снятии вырождения *d*-орбиталей в кристаллическом поле (обозначается Δ [1] или 10Dq [2, с. 255]).

Рассмотрим факторы, влияющие на эту величину.

1. Чем больше заряд катиона-комплексообразователя при прочих равных условиях (одинаковая электронная конфигурация, размеры ионов, одинаковое лигандное окружение, симметрия, число и природа лигандов), тем больше величина расщепления. Экспериментально найдено, что катионы M^{n+} 3*d*-переходного ряда имеют Δ_o в среднем 7500—12 500 $см^{-1}$ (M^{2+}) и 14 000—25 000 $см^{-1}$ (M^{3+}).

Теоретически [2, с. 263] также показано, что увеличение заряда M^{n+1} на единицу приводит к увеличению расщепления ~ на 50%. Объясняется это усилением электростатического отталкиваний лигандов от орбиталей центрального иона по мере роста его заряда. Чем сильнее отталкивание, тем больше разница в энергии t_{2g}- и e_g-состояний.

В качестве примера рассмотрим октаэдрические гексааквакомплексы изоэлектронных ионов Cr^{2+} и Mn^{3+}, имеющие соответственно синюю и вишнево-красную окраску. Их электронная конфигурация $3d^4$. Красное окрашивание $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ свидетельствует (с. 571) о поглощении комплексом более коротких волн, т. е. о большей энергии расщепления, чем у комплекса $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, который поглощает более длинные волны (красно-зеленая часть спектра видимого света), следовательно, имеет более низкую энергию расщепления. Такое объяснение, как мы видим, хорошо согласуется с теоретическим прогнозом большей энергии расщепления комплексов высокозаряженных ионов по сравнению с комплексами центральных ионов с низким зарядом.

2. Для данного заряда (и электронной конфигурации) катиона-комплексообразователя, принадлежащего к ряду d-переходных элементов, при заданном лигандном окружении расщепление тем больше, чем больше атомный номер элемента, образующего центральный ион. Например, гексааммиакаты катионов M^{3+} с d^6-электронной конфигурацией в ряду $3d$—$4d$—$5d$ следующим образом изменяют величину Δ_0:

Комплекс:	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$
Δ_0, $см^{-1}$	23 000	34 000	41 000

Объясняется это тем, что протяженность d-орбиталей растет в ряду $3d$—$4d$—$5d$. Это приводит к усилению электростатического отталкивания между лигандами и электронами d-орбиталей центрального иона, что увеличивает неравноценность энергетического состояния электронов на t_{2g}- и e_g-орбиталях, т. е. величина расщепления увеличивается.

3. Расщепление в октаэдрическом поле (Δ_0) больше при прочих равных условиях, чем в поле тетраэдрически расположенных лигандов (Δ_t), причем $\Delta_t \approx 4/9\,\Delta_0$.

Объяснение состоит в том, что при одинаковом расстоянии металл—лиганд суммарный заряд лигандов и их суммарное отталкивание от d-орбиталей больше в октаэдре, чем в тетраэдре. Поэтому больше выигрыш энергии при размещении электронов на t_{2g}-уровне в октаэдре (чем на e_g-уровне в тетраэдре), соответственно возрастает величина расщепления.

4. Величина расщепления зависит от природы лиганда, что определяется положением лиганда в спектрохимическом ряду (СХР):

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN <$$

$$< NH_3 < py < en < dipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO.$$

Принято считать, что левее аммиака в СХР располагаются лиганды «слабого» поля, а правее — лиганды «сильного» поля, дающие при прочих равных условиях бо́льшую величину расщепления.

Для разных центральных ионов СХР не одинаков — обычно приводят усредненный ряд ионов-комплексообразователей $3d$-переходного ряда.

Удовлетворительного обоснования расположению лигандов в СХР с точки зрения ТКП дать нельзя, поскольку эта теория учитывает

лишь электростатическое взаимодействие центральных ионов и лигандов. Например, простая электростатическая модель не объясняет, почему более полярные лиганды (в частности, H_2O, $\mu=1{,}85$ D) дают более слабое поле, чем менее полярные (например, NH_3, $\mu=1{,}47$ D).

б. Зависимость энергии спаривания электронов от электронного строения центрального атома (иона)

Значение энергии спаривания электронов P определяют экспериментально для так называемых газообразных ионов M^{n+}, т. е. ионов, не участвующих в каком-либо химическом взаимодействии. Как показывает табл. II.7.1, величина энергии спаривания существен-

Таблица II.7.1

Расщепление Δ_0 и энергия спаривания электронов P для ионов $3d$-переходных элементов [3, т.3, с. 58]

Ион M^{n+}	Электронная конфигурация	P, $см^{-1}$	Лиганды	Δ_0, $см^{-1}$	Спиновое состояние комплекса
Cr^{2+}	d^4	25 500	H_2O	13 900	высокоспиновый
Mn^{3+}		28 000	H_2O	21 000	»
Mn^{2+}	d^5	25 500	H_2O	7 800	»
Fe^{3+}		30 000	H_2O	13 700	»
Fe^{2+}	d^6	17 600	H_2O	10 400	»
			CN^-	33 000	низкоспиновый
Co^{3+}		21 000	F^-	13 000	высокоспиновый
			NH_3	23 000	низкоспиновый
Co^{2+}	d^7	22 000	H_2O	9 300	высокоспиновый

но зависит от электронной структуры иона. Чем ближе d-электронная оболочка к завершению (или к заполнению наполовину, как в случае Mn(II) или Fe(III)), тем больше энергия спаривания из-за высокой устойчивости «замкнутых» электронных оболочек. Напротив, для электронных структур, в которых заполнение первой или второй половины d-уровня только начинается, характерна относительно низкая энергия спаривания электронов. Например, переход от железа(III) с d^5-электронной конфигурацией к железу(II) с d^6-конфигурацией сопровождается уменьшением величины P от 30 000 до 17 600 $см^{-1}$ (почти в два раза).

в. Влияние соотношения величин P и Δ на вероятность реализации тетраэдрической (высокоспиновой) или октаэдрической (низко- или высокоспиновой) системы координации лигандов

Вероятность образования в заданной системе M^{n+}—лиганд комплексов с тетраэдрической (всегда высокоспиновой) или октаэдрической (высоко- или низкоспиновой) координацией в рамках ТКП определяется величиной ЭСКП. Эту величину рассчитывают как разницу между суммарной энергией всех электронов, находящихся на более высоком (в октаэдре — e_g) и более низком (в октаэдре — t_{2g}) уровне.

При тетраэдрической координации лигандов каждый электрон, размещающийся на более высоком энергетическом t_{2g} уровне, дает энергетический вклад $+2/5\,\Delta_t$ (или $+2$ Dq), а на низком (e_g энергетическом уровне $-\frac{3}{5}\Delta_t$ (соответственно, -3 Dq). В октаэдрическом комплексе каждый электрон на высоком e_g энергетическом уровне деста-

билизирует систему, внося энергетический вклад $+3/5\,\Delta_0$ (или $+3\,Dq$), и каждый электрон на низком t_{2g} уровне увеличивает стабильность системы на $-\frac{2}{5}\Delta_0(-2Dq)$. Суммирование стабилизирующего и дестабилизирующего энергетических вкладов дает величину ЭСКП для данного комплекса (табл. II.7.2).

Таблица II.7.2

Энергия стабилизации кристаллическим полем в октаэдрических комплексах [2] (без учета энергии спаривания электронов)

d^{0-10}	Октаэдрическое поле					
	слабое поле лигандов			сильное поле лигандов		
	t_{2g}^x	e_g^y	ЭСКП	t_{2g}^x	e_g^y	ЭСКП
d^0	$x=0$	$y=0$	0	$x=0$	$y=0$	0
d^1	$x=1$	$y=0$	—2/5	$x=1$	$y=0$	—2/5
d^2	$x=2$	$y=0$	—4/5	$x=2$	$y=0$	—4/5
d^3	$x=3$	$y=0$	—6/5	$x=3$	$y=0$	—6/5
d^4	$x=3$	$y=1$	—3/5	$x=4$	$y=0$	—8/5
d^5	$x=3$	$y=2$	0	$x=5$	$y=0$	—10/5
d^6	$x=4$	$y=2$	—2/5	$x=6$	$y=0$	—12/5
d^7	$x=5$	$y=2$	—4/5	$x=6$	$y=1$	—9/5
d^8	$x=6$	$y=2$	—6/5	$x=6$	$y=2$	—6/5
d^9	$x=6$	$y=3$	—3/5	$x=6$	$y=3$	—3/5
d^{10}	$x=6$	$y=4$	0	$x=6$	$y=4$	0

При расчете ЭСКП в октаэдрических *высокоспиновых* комплексах (слабого поля) и в тетраэдрических комплексах не учитывают энергетические затраты на спаривание электронов, поскольку в таких комплексах сохраняется электронная конфигурация, характерная для центрального иона в газообразном состоянии (в том числе не изменяется количество электронных пар).

Это объясняется относительно малой величиной расщепления в тетраэдрическом поле и в слабом октаэдрическом поле: результатом является низкая величина ЭСКП, не компенсирующая затраты энергии на спаривание электронов при образовании низкоспиновых комплексов. Напротив, в октаэдрическом поле сильных лигандов такое спаривание возможно (см. табл. II.7.1, II.7.2). Поэтому при расчете ЭСКП в этом случае нужно учитывать величину энергии спаривания P.

— Примером влияния ЭСКП на вероятность реализации тетраэдрической и октаэдрической координации (слабое поле) может быть рассмотренный ранее [1, с. 327] случай кислотно-основного равновесия в растворе комплексных соединений Co(II). Как видно из приведенной здесь схемы, смена розовой окраски на синюю в системе Co^{2+}—H_2O—OH^-—H^+—Cl^- происходит неоднократно (она изменяется в зависимости от соотношения компонентов):



только при равенстве Δ_0 и P. Рассмотрим эту задачу для d^5-, d^6- и d^7-электронных конфигураций, когда в сильном и слабом поле распределение электронов по подуровням не одинаково (см. табл. II.7.2). Например, для d^5-электронной конфигурации центрального иона в октаэдрическом слабом поле реализуется $t_{2g}e_g^2$-распределение электронов, т. е. в этом случае ЭКСП$=-\frac{6}{5}\Delta_0+\frac{6}{5}\Delta_0=0$. В сильном октаэдрическом поле происходит спаривание электронов, появляются две электронные пары, на что затрачивается дополнительная энергия, равная $2P$. Поскольку электронная конфигурация центрального иона в этих условиях имеет вид $t_{2g}^5e_g^0$, величина ЭСКП равна $-\frac{10}{5}\Delta_0+2P$, т. е. $-2\Delta_0+2P$. Приравняем величины ЭСКП для катиона с d^5-электронной структурой в сильном и слабом октаэдрическом поле:

$$0=-2\Delta_0+2P.$$

Из этого уравнения видно, что образование высоко- и низкоспинового октаэдрического комплекса для d^5-ионов может быть равновероятно только при условии, что $\Delta_0=P$. В табл. II.7.3 показано, что и для других электронных конфигураций это условие также выполняется.

Очевидно, что при условии $\Delta_0<P$ может реализоваться только высокоспиновая электронная конфигурация центрального иона, а при обратном соотношении, т. е. при $\Delta_0>P$, энергетические возможности системы позволяют реализовать низкоспиновую электронную конфигурацию.

г. Условия проявления эффекта Яна-Теллера

Согласно теореме Яна-Теллера [1, с. 328], высокосимметричное координационное окружение центрального иона подвергается искажению, причем понижение симметрии сопровождается дополнительным расщеплением орбиталей (снятие вырождения), дающим положительный энергетический эффект.

Проявлением эффекта Яна-Теллера объясняют тетрагональное искажение (рис. II.7.2) октаэдрических комплексов, которое чаще всего рассматривают как вытягивание или, наоборот, сплющивание октаэдра вдоль оси z (табл. II.7.4). Пре-

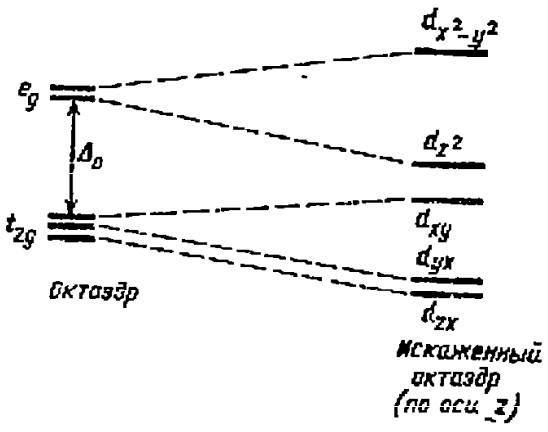


Рис. II.7.2. Слабое тетрагональное искажение октаэдрического поля

дельным случаем тетрагонального искажения октаэдра является превращение его в квадрат (рис. II.7.3), например, в комплексе $[CuX_4X_2']$ вследствие потери связи центрального иона с лигандами X′, занимающими положение на оси z.

Наиболее ярко эффект Яна-Теллера проявляется у комплексов, образованных лигандами сильного поля: в этом случае энергетическая выгода от дополнительного снятия вырождения особенно велика.

Согласно формулировке теоремы, эффект Яна-Теллера может проявляться только в тех случаях, когда электронная структура центрального иона допускает двоякое распределение электронов по подуровням. Тогда есть возможность разместить электроны на более энергетически выгодных подуровнях, появившихся вследствие снятия вырождения с нерасщепленных уровней, а менее выгодные уровни оставить вакантными или менее заселенными.

Обычно [3, т. 3, с. 73] ян-теллеровский эффект рассматривают на примере гексакоординационных комплексов меди(II), которые склонны к тетрагональ-

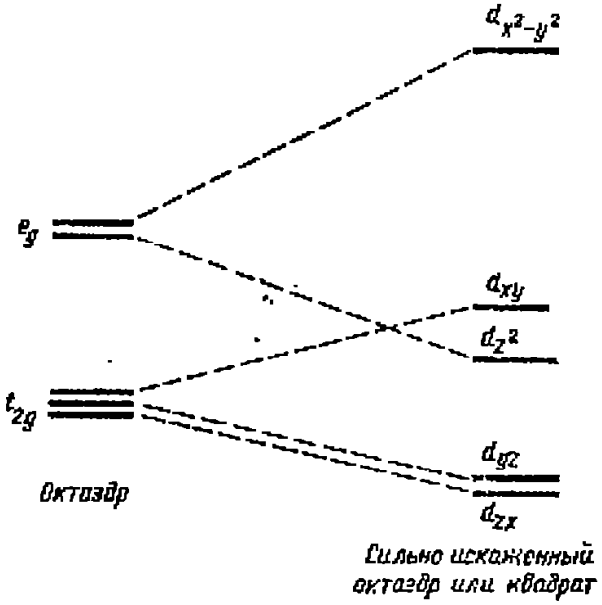


Рис. II.7.3. Сильное тетрагональное искажение октаэдрического комплекса с превращением его в квадратный комплекс

Таблица II.7.4

Тетрагональное искажение октаэдрических комплексов меди (II) [3, т. 3, с. 318]

Комплекс	Длина связи, Å	Тип тетрагонального искажения
$CuCl_2$	4(Cu—Cl) — 2,30; 2(Cu—Cl) — 2,95	вытянутый октаэдр
$CsCuCl_3$	4(Cu—Cl) — 2,30; 2(Cu—Cl) — 2,65	«—»
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	2(Cu—O) — 2,01; 2(Cu—Cl) — 2,31	
	2(Cu—Cl) — 2,98	«—»
$CuBr_2$	4(Cu—Br) — 2,40; 2(Cu—Br) — 3,18	«—»
CuF_2	4(Cu—F) — 1,93; 2(Cu—F) — 2,27	«—»
$[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]SO_4$	4(Cu—N) — 2,05; (Cu—O) — 2,59	
	(Cu—O) — 3,37	«—»
K_2CuF_4	2(Cu—F) — 1,95; 4(Cu—F) — 2,08	сплющенный октаэдр

ному искажению. Действительно, электронная конфигурация центрального иона Cu^{2+} как в слабом, так и в сильном октаэдрическом поле имеет вид $t_{2g}^6 e_g^3$. Такое состояние допускает двоякое распределение электронов на e_g-подуровне: либо $d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$, либо $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^2$, т. е. уровень является дважды вырожденным, и понижение симметрии должно вызвать расщепление этого уровня, что даст тот или иной энергетический эффект.

Важным является то обстоятельство, что ян-теллеровское расщепление в октаэдрическом поле существенно больше при снятии вырождения с e_g-орбиталей, нежели с t_{2g}. Больший эффект для e_g-уровня объясняется тем, что составляющие его d_{z^2}- и $d_{x^2-y^2}$-орбитали направлены в октаэдрическом комплексе непосредственно на лиганды, тогда как составляющие t_{2g}-уровень d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}-орбитали, не направленные на лиганды, в случае неравномерного заполнения их электронами дают лишь малозаметное искажение октаэдра и соответственно малую энергетическую выгоду при снятии с них вырождения.

Сильный эффект Яна-Теллера фиксируется для электронных конфигураций центрального иона $t_{2g}^6 e_g^3$ (d^9-электронная конфигурация) и $t_{2g}^6 e_g^1$ (d^7-электронная конфигурация, сильное поле), $t_{2g}^5 e_g^2$ (d^9-конфигурация, сильное поле).

Более слабый эффект наблюдается в высокоспиновых системах $t_{2g}^1 e_g^0$ (d^1); $t_{2g}^2 e_g^0$ (d^2); $t_{2g}^4 e_g^2$ (d^6, слабое поле).

Легко видеть, что во всех перечисленных системах возможно энергетически выгодное перераспределение электрона по подуровням в случае дополнительного снятия вырождения с двукратно вырожденного (в поле правильного октаэдра) подуровня e_g или трехкратно вырожденного t_{2g}-подуровня.

Не может проявляться эффект Яна-Теллера в высокоспиновых комплексах, образованных центральными ионами с электронной конфигурацией d^5 ($t_{2g}^3 e_g^2$) — ионы Mn^{2+}, Fe^{3+}; d^3 ($t_{2g}^3 e_g^0$) — ион Cr^{3+}; d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$) — ион Ni^{2+}; в этих случаях перераспределение электронов невозможно, поскольку внутри t_{2g}- или e_g-подуровня нет свободных или неэквивалентных позиций, а изменение электронной конфигурации возможно лишь при условии спаривания электронов, т. е. только в случае перемещения центрального иона в сильное кристаллическое поле. Эксперимент подтверждает, что для указанных электронных конфигураций октаэдрические комплексы не искажены.

Искажение октаэдрического комплекса вследствие эффекта Яна-Теллера может привести к его вытягиванию или, напротив, к сплющиванию (например, в направлении оси z). Примером «уплощенного» октаэдрического комплекса являются комплексы иона Ti^{3+}, имеющего d^1-электронную конфигурацию. Поскольку единственный d-электрон (неспаренный и поэтому очень сильно отталкивающий лиганды) может разместиться на наиболее низком по энергии t_{2g}-уровне, вполне вероятно его нахождение на d_{xy}-орбитали. В этом случае октаэдрически расположенные вокруг Ti^{3+} шесть лигандов (обозначим их X) окажутся в неравноценном положении, поскольку аксиальное направление в октаэдре, совпадающее с направлением оси z и орбитали d_{z^2}, не будет содержать электронов центрального иона Ti^{3+}, и отталкивание лигандов от оси z поэтому будет минимальным (по сравнению с их отталкиванием от плоскости, в которой располагаются взаимодействующие друг с другом орбиталь d_{xy}, несущая электрон, и орбиталь $d_{x^2-y^2}$.

Это приведет к сокращению аксиальных расстояний Ti—X и, напротив, к относительному удлинению экваториальных связей Ti—X в рассмотренном комплексе; в результате произойдет «уплощение» октаэдра.

Противоположный эффект — удлинение аксиальных расстояний в октаэдре — должен иметь место, если единственный e_g-электрон Ti(III) будет находиться на d_{z^2}-орбитали (но не на $d_{x^2-y^2}$-орбитали). Сильное экранирование электронами положительного заряда центрального атома неспаренным электроном на d_{z^2}-орбитали будет в этом случае вызывать наибольшее ослабление связи центрального иона с лигандом именно в данном аксиальном направлении. Удлинение (т. е. ослабление) аксиальных связей центрального иона с лигандом можно объяснить в этом случае и тем, что нахождение неспаренного d-электрона на d_{z^2}-орбитали усиливает электростатическое отталкивание лигандов от центрального иона именно в направлении оси z (т. е. другими словами, ослабляет взаимодействие лигандов с d_{z^2}, d_{zx}-, d_{zy}-орбиталями).

Надо отметить, что теорема Яна-Теллера не предсказывает механизма тетрагонального искажения октаэдрических комплексов. Так, в случае комплексов меди(II) равновероятным [2, с. 274] является размещение неспаренного (девятого) электрона на орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. В то же время известно, что «уплощение» октаэдра дает в два раза больший энергетический выигрыш, нежели его удлинение [2, с. 274]. С этой точки зрения можно было бы ожидать, что комплексы меди(II), имеющей d^9-электронную конфигурацию, будут сжаты в аксиальном направлении. В действительности чаще происходит обратное: четыре связи медь(II)—лиганд обычно бывают короче, чем две другие, т. е. происходит удлинение октаэдра.

Это объясняется, по-видимому, тем, что, в отличие от титана(III), имеющего только один d-электрон, который выгодно расположить в координационном полиэдре с симметрией уплощенного октаэдра, медь(II) имеет еще четыре электронные пары. Поэтому электронами заняты в той или иной мере все d-орбитали. Так как орбиталь $d_{x^2-y^2}$ лежит в искаженном октаэдре выше, чем d_{z^2}-орбиталь, медь(II) посылает неспаренный e_g^1-электрон на высоколежащую $d_{x^2-y^2}$-орбиталь, а на d_{z^2}-орбитали оказывается [2, с. 279] электронная e_g^2-пара. Это вызывает очень сильное отталкивание лигандов от центрального иона именно в направлении оси d_{z^2}, т. е. происходит вытягивание октаэдра.

Явление тетрагонального искажения октаэдрических комплексов для случая d^9-электронной конфигурации центрального иона (см. табл. II.7.4) хорошо изучено. Имеются многочисленные данные структурного анализа, указывающие на тетрагональное искажение гексакоординационных комплексов меди(II). Например, сильное аксиальное вытягивание координационного октаэдра надежно установлено в хелатных комплексах Cu(II) с комплексонами и в аддуктах β-дикетонатов [2, с. 278]. На аномальное в случае Cu(II) ослабление связи центрального иона с третьей молекулой этилендиамина (лиганд слабого поля) в хелате $[Men_3]^{2+}$ указывает изменение последовательных констант устойчивости для этих комплексов в ряду двухзарядных катионов 3d-переходных металлов [2, с. 277]. Если от Mn^{2+} до Cu^{2+} величины $K'_{уст}$ и $K''_{уст}$, отвечающие образованию $[Men]^{2+}$ и $[Men_2]^{2+}$, монотонно растут (рис. II.7.4), то симбатное возрастание этих величин для $[Men_3]^{2+}$ прерывается на $[Nien_3]^{2+}$—$K'''_{уст}$ аналогичного комплекса меди(II) на четыре порядка ниже, чем у комплекса Ni(II).

Симбатный ход последовательных констант устойчивости $K'_{уст}$, $K''_{уст}$, $K'''_{уст}$ трис-этилендиаминовых комплексов, образованных двухзарядными катионами элементов 3d-переходного ряда (см. рис. II.7.4), нарушается в случае меди(II), лишь когда

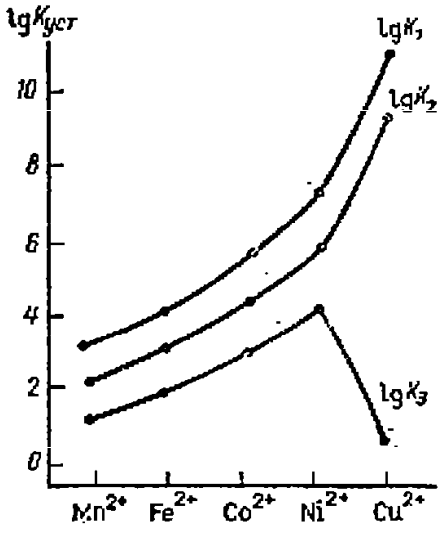


Рис. II.7.4. Последовательные константы устойчивости этилендиаминовых комплексов двухзарядных катионов элементов-металлов 3d-переходного ряда

образуется именно трехлигандный комплекс $[Cu(en)_3]^{2+}$, т. е. аномально низкую величину имеет только константа $K'''_{уст}$. Это объясняется тем, что третий бидентатный лиганд — этилендиамин (en) — должен занять в координационной сфере иона Cu^{2+} энергетически невыгодное

место на оси z. Действительно, из-за того, что d_{z^2}-орбиталь несет два из трех e_g-электронов, происходит сильное электростатическое отталкивание лиганда от центрального иона именно в направлении z, и связь Cu^{2+} с третьим лигандом в комплексе $Cu\,en_3^{2+}$ оказывается непрочной.

У предшествующего иону Cu^{2+} в ряду 3d-элементов иона Ni^{2+} эффект Яна-Теллера, выражающийся в ослаблении связи с лигандами по аксиальному направлению, в поле слабых лигандов не проявляется: октаэдрические комплексы Ni^{2+} (d^8-конфигурация в слабом поле), как правило, не искажены (данные рентгеноструктурного анализа).

Однако в сильном поле лигандов или в случае центральных ионов, дающих при комплексообразовании большую величину расщепления Δ_0 для d^8-электронной конфигурации, происходит спаривание электронов; на d_{z^2}-орбитали появляется сильно отталкивающая электронная пара, и комплекс, теряя два лиганда из шести, превращается в квадрат.

Предельный случай ян-теллеровского искажения с превращением октаэдра в квадрат изображен на рис. II.7.3. Уменьшение КЧ от 6 до 4 наступает вследствие очень большого удаления от центрального иона лигандов, расположенных по оси z. Типичными являются квадратные комплексы центральных ионов с d^8-электронной конфигурацией, особенно для 4d- и 5d-переходного ряда. Для этих элементов величина Δ_0 максимальна, что обеспечивает компенсацию энергетических затрат на спаривание электронов даже в случае лигандов слабого поля. Поэтому комплексы типа $[PdCl_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, не говоря уже о комплексах лигандов сильного поля типа $[Pt(CN)_4]^{2-}$, являются низкоспиновыми (спинспаренными), диамагнитными. У Ni(II) — центрального иона с d^8-электронной конфигурацией 3d-переходного ряда — величина Δ_0 существенно меньше (как показано выше), чем в таких же комплексах Pd(II) и Pt(II). Превращение октаэдра в квадрат достигается только в случае лигандов сильного поля. К числу таких комплексов относится, например, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, имеющий желтую окраску. Напротив, лиганды слабого и «среднего» поля, как правило, дают парамагнитные высокоспиновые (сине-зеленого цвета) с различной степенью тетрагонального искажения: $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[NiCl_4]^{2-}$ и др.

Уже упоминалось, что эффект Яна-Теллера сильнее всего выражен в системах с большой величиной Δ_0. С этой точки зрения можно объяснить явление диспропорционирования соединений двухвалентного золота: $2Au(II) \rightleftharpoons Au(I) + Au(III)$ [2, с. 282].

В самом деле, поскольку величина расщепления у комплексов 5d-элемента больше — на 80%, чем у таких же комплексов 3d-элемента, для d^9-электронной конфигурации создается в случае Au крайне невыгодная ситуация из-за очень высоко лежащего уровня $d_{x^2-y^2}$, удерживающего девятый электрон на d-уровне в сильно тетрагонально искаженном комплексе. Это является энергетической причиной диспропорционирования Au(II), приводящего к «несуществованию» для золота d^9-конфигурации — происходит электронный «перескок» с образованием более устойчивых d^8- и d^{10}-конфигураций.

Аналогичное объяснение можно предложить и хорошо известному факту окислительно-восстановительной дестабилизации центральных ионов с d^7-электронной конфигурацией в сильном кристаллическом поле. Действительно, для Co(II), имеющего d^7-электронную конфигурацию, в слабом кристаллическом поле реализуется $t_{2g}^5 e_g^2$ — распределение электронов. Высокоспиновые комплексы Co(II), в том числе и ок-

таэдрические, вполне стабильны в слабом поле. Примером может быть гексааквакатион $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, присутствующий в водных растворах хлорида, нитрата, сульфата и других солей, являющихся самыми обычными и широко употребляемыми препаратами Co(II). Октаэдрические высокоспиновые комплексы Co(II) слабо искажены (из-за неодновариантности распределения электронов на t_{2g}^5-подуровне они несколько подвержены эффекту Яна-Теллера). Но, попадая в сильное кристаллическое поле, они приобретают $t_{2g}^6e_g^1$-электронную конфигурацию, подвергающуюся уже сильному ян-теллеровскому искажению. Неспаренный валентный (седьмой) электрон Co(II), попадая в процессе перераспределения электронов на очень высоко лежащую $d_{x^2-y^2}$-орбиталь, сильно дестабилизирует систему. Поэтому он может быть потерян вследствие взаимодействия с окислителем. В результате происходит окисление Co(II)→Co(III). Таким образом, комплексообразование с лигандами сильного поля дестабилизирует Co(II).

д. Окраска комплексных соединений (с позиций ТКП)

Важнейшим достижением ТКП является в ряде случаев удовлетворительное (иногда даже хорошее, близкое к адекватному) объяснение причин той или иной окраски комплексных соединений. Окраска комплекса, конечно, зависит от его состава и строения и определяется *длиной волны* λ_{max}, отвечающей максимуму полосы поглощения (так называемое положение полосы); *интенсивностью полосы*, зависящей от того, запрещен ли квантовохимически соответствующий электронный переход; *размытостью полосы* поглощения, зависящей от ряда параметров, таких, как электронная структура комплекса, интенсивность теплового движения в системе, степень искажения правильной геометрической формы координационного полиэдра и др. Рассмотрим основные факторы, определяющие окраску комплексного соединения.

Положение полосы поглощения в соответствии с ТКП определяется [1, с. 322] величиной расщепления (Δ_0 или Δ_t) в кристаллическом поле. Значение энергии расщепления и соответственно положение полос поглощения могут изменяться в широких пределах. Изъятие из потока света, падающего на поглощающее свет вещество, части энергии, отвечающей поглощенной длине волны, приводит к тому, что возникает окрашивание, соответствующее действию на глаз человека непоглощенных длин волн. Например, из солнечного спектра раствором $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ «изымаются» (поглощаются) «зеленые» волны, поэтому мы воспринимаем растворы комплексов Ti(III) как имеющие красно-фиолетовое окрашивание. Рассмотрим несколько конкретных задач, связанных с объяснением цвета вещества.

1. Как объяснить, почему окраска диамагнитных комплексов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(NO_2)_6]^{3+}$ оранжевая, тогда как у парамагнитных комплексов $[CoF_6]^{3-}$, $[CoF_3(H_2O)_3]^0$ окраска голубая?

Ответ. Оранжевое окрашивание комплексов указывает на поглощение в сине-фиолетовой части спектра, т. е. в области коротких волн. Таким образом, расщепление для этих комплексов — большая величина, что и обеспечивает их принадлежность к низкоспиновым комплексам ($\Delta > P$). Спаривание электронов (d^6-конфигурация, все 6e на t_{2g}-подуровне) связано с тем, что лиганды NH_3, en, NO_2 принадлежат к правой части спектрохимического ряда. Поэтому они при комплексообразовании создают сильное поле. Окрашивание второй группы комп-

лексов в голубой цвет означает, что они поглощают энергию в желто-красной, т. е. длинноволновой, части спектра. Так как длина волны, при которой комплекс поглощает свет, определяет величину расщепления, можно сказать, что значение Δ_0 в этом случае относительно мало ($\Delta < P$). Это и понятно: лиганды F^- и H_2O находятся в левой части спектрохимического ряда и образуют лишь слабое поле. Поэтому энергии Δ_0 в данном случае недостаточно для компенсации энергетических затрат на спаривание электронов Co(III), и электронная конфигурация в этом случае — $t_{2g}^4 e_g^2$, а не $t_{2g}^6 e_g^0$.

2. Как объяснить, почему смешаннолигандные октаэдрические комплексы транс-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ — зеленый, цис-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ — синий, тогда как однородно-лигандный $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ желто-оранжевый?

Ответ. Оранжевый однородно-лигандный гексааммиакат Co(III) поглощает энергию в сине-зеленой части спектра, тогда как комплексы, в которых аммиак частично замещен на ионы Cl^-, окрашены в зелено-голубой цвет, т. е. поглощают в темно-красной части спектра. Отсюда следует, что энергия расщепления Δ_0 в кристаллическом октаэдрическом поле для однородно-лигандного комплекса выше, чем Δ_0 для хлороаммиакатов. Это соответствует положению лигандов в спектрохимическом ряду аммиак—лиганд средней силы поля, ион Cl^-—лиганд слабого поля. Кроме того, введение в координационную сферу Co(III) разнородных лигандов неизбежно усиливает тетрагональное искажение комплекса октаэдрической симметрии. Можно ожидать в соответствии с ТКП, что в трансизомере произойдет вытягивание октаэдра по оси z, на которой будут располагаться отрицательно заряженные лиганды Cl^-. По всей видимости, ослабление связи металл—лиганд будет бо́льшим в цисизомере, нежели в трансизомере, поскольку в последнем экваториальная плоскость октаэдра не будет затронута искажением. С этой точки зрения цисизомер должен быть более «голубым», чем трансизомер.

3. Как и почему различаются окраска, геометрия и магнитные свойства комплексов $NiCl_4^{2-}$ и $PtCl_4^{2-}$?

Ответ. Поскольку Cl^- — лиганд слабого поля, то по крайней мере для Ni(II) тетрахлоридный комплекс $NiCl_4^{2-}$ должен быть тетраэдрическим, а не квадратным.

Так как Δ_t для Pt(II) на $\sim 80\%$ больше, чем для Ni(II), можно ожидать, что комплекс Ni(II) будет поглощать более длинные волны, чем комплекс Pt(II), именно поэтому комплекс Ni(II) будет пропускать сине-зеленые волны, а комплекс Pt(II), поглощая в более коротковолновой части спектра, будет пропускать желто-красные волны. Однако нужно учесть, что для Pt(II) вследствие большой пространственной протяженности 5*d*-орбиталей реализуется очень большая величина расщепления, что делает выгодным дополнительное снятие вырождения с *d*-орбиталей и превращение тетраэдра в квадрат. При этом происходят спаривание электронов и перестройка комплекса Pt(II) в низкоспиновый, диамагнитный; комплекс же $[NiCl_4]^{2-}$ остается тетраэдрическим, высокоспиновым, парамагнитным. Квадратная геометрия комплекса $[PtCl_4]^{2-}$ увеличивает величину расщепления в кристаллическом поле и еще более сдвигает поглощение в синюю часть спектра. Поэтому, вероятнее всего, комплекс $[PtCl_4]^{2-}$ — желтый.

Интенсивность полос поглощения зависит от степени «запрещенности» электронных переходов. Среди квантовохимических правил отбора наибольшее значение имеет запрет электронных переходов «по спину» и «по симметрии».

Спиновое правило отбора запрещает любой электронный переход, сопровождающийся изменением суммарного спина системы. Так, например, запрещен d-d-переход в октаэдрических высокоспиновых комплексах с электронной конфигурацией центрального иона $d^5 (t_{2g}^3 e_g^2)$. Примером могут быть комплексы $[FeF_6]^{3-}$ и $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, интенсивность окрашивания которых столь мала, что они могут считаться практически бесцветными.

Спиновый запрет действует и в октаэдрических низкоспиновых комплексах, например, с электронной конфигурацией центрального иона $d^6 (t_{2g}^6 e_g^0)$. Действительно, любой одноэлектронный переход в этой системе будет сопровождаться изменением суммарного спина системы, т. е. будет запрещен.

Правило отбора по Лапорту ограничивает возможность электронного перехода требованиями к симметрии комплексов. Разрешены электронные переходы только в нецентросимметричных системах, в частности в тетраэдрических комплексах. Напротив, в октаэдрическом поле такие переходы запрещены [2, с. 313], поскольку октаэдр — центросимметричная фигура. Действие запрета по симметрии объясняет, почему для данного центрального иона тетраэдрические комплексы сильнее окрашены, чем октаэдрические. Примером могут быть комплексы Fe(III) состава: $[FeF_6]^{3-}$ (бесцветный, октаэдрический) и $[FeCl_4]^-$ (интенсивно окрашенный, тетраэдрический), а также комплексы Co(II): $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (мало окрашенный, октаэдрический), $[CoCl_4]^{2-}$ (интенсивно-синий, тетраэдрический).

В реальных системах происходит частичное снятие запрета d-d-перехода как по спину, так и по симметрии. Например, запрет по спину может быть частично снят за счет спин-орбитального взаимодействия. Снятие запрета по симметрии происходит в результате искажения правильных центросимметричных полиэдров, например октаэдрических комплексов, за счет эффекта Яна-Теллера, из-за возмущающего воздействия теплового движения комплексов и молекул растворителя, а также вследствие межмолекулярного взаимодействия, особенно сильного в концентрированных растворах и конденсированных системах.

Важным признаком наличия запрета электронных переходов является слабая окраска комплексных соединений, проявляющаяся в относительно малой интенсивности полос поглощения в электронных спектрах. Количественной характеристикой интенсивности поглощения служит коэффициент поглощения (или, что то же, коэффициент погашения или экстинкции). Он обозначается ε_0 и связан с интегральной оптической плотностью (A) раствора или кристалла. Измеряется интенсивность поглощения экспериментально с помощью различного рода спектрографов и выражается простым соотношением Ламберта—Бугера—Бэра

$$A = \varepsilon_0 c l,$$

где l — длина поглощающего слоя; c — молярная концентрация. При $l=1$ и $c=1$ имеем, что $A=\varepsilon_0$, т. е. ε_0 — удельная оптическая плотность, зависящая только от природы поглощающего вещества.

В зависимости от строения комплексных соединений, в том числе от электронного строения центрального иона, значения ε_0 изменяются в широких пределах. В случае d-d-переходов, запрещенных по спину или по симметрии, или одновременно по нескольким критериям, поглощение октаэдрических комплексов характеризуется величиной ε_0 от 5 до 100 *л*/(моль·см) [2, с. 314]. Например, октаэдрический комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет $\varepsilon_0=5$. Снятие запрета по симметрии увеличивает ε_0

до 500—5000 л/(моль·см). Такие значения ε_0 характерны, в частности, для нецентросимметричных тетраэдрических комплексов *d*-переходных элементов.

Еще более высокие значения, ε_0 — до 10^4—10^5 л/(моль·см) — имеют окрашенные соединения *d*-переходных элементов типа MnO_4^-, CrO_4^{2-} и другие, которые в ТКП также можно рассматривать как комплексы. Большая интенсивность поглощения объясняется в данном случае так называемым переносом заряда (с. 583). Чаще всего электронный переход в таких системах осуществляется по схеме $p_\pi \to d_\pi$, т. е. под действием света происходит перемещение электрона с лиганда (в данном случае с атомов кислорода) на центральный ион Mn(VII), Cr(VI). Такой переход не запрещен, поэтому интенсивность поглощения очень велика.

Поскольку очевидно, что в анионах MnO_4^-, CrO_4^{2-} и других природа связи ковалентная, для описания таких систем более чем ТКП пригоден метод ТПЛ, учитывающий образование ковалентных связей и рассматривающий распределение электронной плотности не только на центральном атоме (ионе), но и на лиганде. В частности, ТПЛ учитывает π-перекрывание орбиталей, принципиально важное при решении вопроса о переносе заряда и возникающих при этом спектрах поглощения. Поэтому к спектрам с переносом заряда мы еще вернемся (с. 583).

Интересно отметить, что даже в такой классической для ТКП системе, как одноэлектронный излучатель Ti(III) в его октаэдрическом эквакомплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, реализуется перенос заряда с лиганда (кислород гидратной воды) на центральный ион Ti^{3+}. Этот перенос есть следствие не чисто ионной связи Ti^{3+}—H_2O [3]. Ковалентный вклад здесь не вызывает сомнения — слишком велика поляризующая сила маленького по размерам и несущего высокий положительный заряд катиона Ti^{3+}. Ненулевой ковалентный вклад проявляется, в частности, в сильном гидролизе соединений Ti(III) и приводит к частичному снятию запрета на *d*-*d*-электронные переходы. Рассмотрим конкретную задачу, связанную с этой проблемой.

1. Как объяснить практически полное отсутствие окраски у следующих комплексных соединений:

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+},\ [Au(CN)_4]^-,\ [Co(CN)_6]^{3-},\ [Cu(NH_3)_2]^+,\ [Zn(NH_3)_4]^{2+}?$$

Ответ. Отсутствие окраски или ее низкая интенсивность объясняются квантовохимическим запретом *d*-*d*-электронных переходов, если нет снятия запрета вследствие ян-теллеровского искажения координационного полиэдра или наложения на *d*-*d*-переход переноса заряда. Октаэдрические комплексы Mn(II) практически все бесцветны, поскольку для d^5-электронной конфигурации эффект Яна-Теллера не проявляется, и поэтому центросимметричная структура не искажается. То же относится к комплексам Cu(I) и Zn(II), в которых центральный ион имеет замкнутую электронную оболочку (d^{10}-конфигурация). Цианидные комплексы Au(III) и Co(III), как и многие другие цианиды, не окрашены, поскольку принадлежат к числу низкоспиновых комплексов (CN^--лиганд сильного поля). В этих системах реализуются соответственно d^8- и d^6-электронные конфигурации, для которых *d*-*d*-переход запрещен по спину.

Ширина полосы поглощения также существенно влияет на окраску. Хотя главной характеристикой является длина волны, отвечающая максимуму поглощения ($\lambda_{макс}$), все же окраска соединения зависит от того, размыта полоса или является узкой. Действительно, из набора

частот колебаний, например солнечного света, в зависимости от ширины полосы поглощения «изымаются» не только колебания, отвечающие $\lambda_{макс}$, но и колебания с меньшей и большей длиной волны, что влияет на окраску соединения.

Ширина полосы поглощения зависит от многих факторов. Уширение полосы поглощения происходит в результате наложения на поглощение, резонансное энергии *d-d*-электронных переходов, также энергии, отвечающей колебательному движению в комплексном соединении. Часто размытость полосы связана с проявлением слабого эффекта Яна-Теллера, результатом которого является появление нескольких, близко лежащих, плохо разрешенных полос, воспринимаемых визуально как одна широкая полоса.

Сужение полос поглощения в электронных спектрах, как правило, происходит, если удается уменьшить влияние колебательных вкладов. Это достигается путем замораживания растворов или охлаждения кристаллов и других конденсированных форм — жидкостей, стекол — до низких, например «азотных», температур. Полосы поглощения в спектрах таких замороженных образцов всегда более узкие, лучше разрешены и легче поддаются интерпретации.

Наиболее узкие полосы поглощения фиксируются в электронных спектрах координационных соединений лантанидов [4] и актинидов, лишь формально принадлежащих к переходным элементам[1]. Полосы поглощения в спектрах таких соединений принадлежат *f-f*-электронным переходам. Поскольку *f*-электронные облака не являются наружными и в значительной степени экранируются (в случае лантанидов $5s^25p^6$-, а в случае актинидов $6s^26p^6$-электронами), влияние на *f-f*-переходы внешнесферных воздействий, в том числе теплового движения частиц системы, является слабым. Поэтому полосы поглощения в электронных спектрах лантанидов и актинидов очень узкие. Их полуширина не превышает нескольких ангстремов (долей нм), тогда как полуширина полос поглощения для *d*-электронных переходов часто составляет сотни нм (тысячи ангстремов). То же относится и к сдвигу полос поглощения при замещении лигандов различной силы в координационной сфере центрального иона. В случае лантанидов, например для одного из самых прочных комплексов неодима(III) с лигандом — восьмидентатной диэтилентриаминпентауксусной кислотой (H_5DTPA) ($K_{уст}=10^{23}$ [4]), такой сдвиг по сравнению с полосой поглощения акваиона $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$ составляет у $[Nd(DTPA)]^{2-}$ всего 3 нм. В то же время такое же изменение значения λ_{max} для комплексов Cu(II) по сравнению с $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ обычно составляет сотни нм.

Таким образом, ширина полосы поглощения может изменяться в широких пределах и зависит от природы электронного перехода, условий съемки спектра (температуры, концентрации) и других факторов. Поскольку ширина полосы поглощения сильно влияет на окраску соединения и на адекватность интерпретации электронных спектров, эта важная характеристика всегда учитывается в электронной спектроскопии.

е. Магнитные свойства комплексов и ТКП

Как метод валентных связей [1, с. 319], так и теория кристаллического поля [1, с. 322] во многих случаях правильно предсказывают магнитные свойства координационных соединений, причем со-

[1] Формализм состоит в том, что электронные оболочки только некоторых лантанидов и актинидов содержат *d*-электроны.

ответствие эксперимента и теоретических предсказаний служит доказательством адекватности используемых теоретических представлений. Уже упоминалось, что в ТКП для предсказания магнитных свойств комплекса сопоставляют величину расщепления в кристаллическом поле и величину энергии спаривания электронов. При $P<\Delta$ более вероятна низкоспиновая электронная конфигурация, при $P=\Delta$ низкоспиновая и высокоспиновая конфигурации равновероятны.

Чтобы проверить справедливость теоретических предсказаний МВС и ТКП, важно определить величину магнитного момента закомплексованного иона металла и того же иона в «свободном» состоянии. Как правило, магнитные свойства комплексов сравнивают со свойствами акваионов $M^{n+}\cdot aq$, полагая, что, поскольку вода является лигандом слабого поля, координация H_2O не сильно изменяет магнитные свойства центрального иона по сравнению с действительно свободным от всяких взаимодействий ионом в «газообразном» состоянии.

Экспериментально определяют величину молярной магнитной восприимчивости (χ_M), а затем, используя найденное значение χ_M, в соответствии с теорией магнитной и электрической поляризации вычисляют величину магнитного момента; $\mu_{эксп}$:

$$\mu_{эксп} = 2{,}84\sqrt{\chi_M \cdot T},$$

где T — абсолютная температура.

Величину $\mu_{эксп}$ сравнивают с расчетной величиной магнитного момента $\mu_{расч}$, которую вычисляют по уравнению квантовой механики

$$\mu_{расч} = 2\sqrt{s(s+1)},$$

где значение суммарного спина системы рассчитывают по формуле $s = n \times \frac{1}{2}$ для заданного числа «n» неспаренных электронов. Значение $\mu_{расч}$ для числа «n» неспаренных электронов, равного 1; 2; 3 и т. д., изменяется соответственно в ряду 1,73; 2,83; 3,87; 4,90; 5,92 магнетонов Бора (μ_B). Например, для иона Cu^{2+}, имеющего d^9-электронную конфигурацию, в акваионе $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ можно предположить наличие только одного неспаренного электрона. Теоретическое предсказание дает для $Cu^{2-}\cdot aq$ магнитный момент, равный 1,73 μ_B; эксперимент показывает 1,95 μ_B, что близко к теоретически предсказанному. Высокоспиновые комплексы Mn(II), например $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, должны иметь 5 неспаренных электронов (d^5-конфигурация), поэтому величины $\mu_{расч}$ (5,92 μ_B) и $\mu_{эксп}$ (5,86 μ_B) должны быть близкими, что и реализуется в действительности [3, т. 3, с. 22].

От того, ведут ли себя неспаренные электроны каждого атома (или иона) в изучаемом веществе независимо друг от друга, зависит выполнение *закона Кюри* $\chi_M^{corr}\cdot T = \text{const}$, «обязательного» для парамагнитных соединений, которые «втягиваются» в приложенное извне магнитное поле.

Согласно закону Кюри, справедливому для «простого парамагнетика», *произведение молярной магнитной восприимчивости вещества и абсолютной температуры есть величина постоянная* (называемая константой Кюри). В уравнении закона Кюри величина молярной магнитной восприимчивости обозначается χ_M^{corr}, где верхний индекс «*corr*» означает, что введена поправка к магнитной восприимчивости вещества на диамагнетизм. Последний всегда имеет место, даже если электронные оболочки атомов являются «замкнутыми», т. е. полностью (например, d^{10}) или наполовину (например, d^5) заняты электронами. Диамаг-

нетизм частиц с замкнутыми электронными оболочками объясняется тем, что компенсация спинового и орбитального моментов, приводящая к $\mu=0$, во внешнем магнитном поле нарушается. Поэтому возникает небольшой по величине магнитный момент, направленный против поля, приложенного извне. Противоположная направленность индуцированного и приложенного поля приводит к выталкиванию диамагнетика из магнитного поля. Для диамагнетиков — веществ, не содержащих неспаренных электронов, — характерна отрицательная магнитная восприимчивость (абсолютная величина которой к тому же не зависит от приложенного напряжения и температуры [5, с. 432]).

Если вещество содержит неспаренные электроны и по этой причине проявляет свойства парамагнетика, магнитная восприимчивость его, найденная экспериментально, положительна, но несколько меньше по абсолютной величине, чем рассчитанное значение χ_M. Разница эта составляет ~10% от величины χ_M, рассчитанной для парамагнетика по числу содержащихся в нем неспаренных электронов, и связана с наложением диамагнетизма на эффект парамагнетизма. Такая экспериментально определенная величина молярной магнитной восприимчивости и обозначается χ_M^{corr}, поскольку она по сути своей уже скорректирована с учетом диамагнетизма.

Эффект парамагнетизма — положительная магнитная восприимчивость — резко возрастает (рис. II.7.5), если в структуре вещества парамагнитные ионы (или атомы) взаимодействуют друг с другом, сближаясь на короткие расстояния. Такой эффект носит название *ферромагнетизма*, он фиксируется не только в металлах (т. е. в простых веществах, образованных элементами-металлами), но и в сложных соединениях.

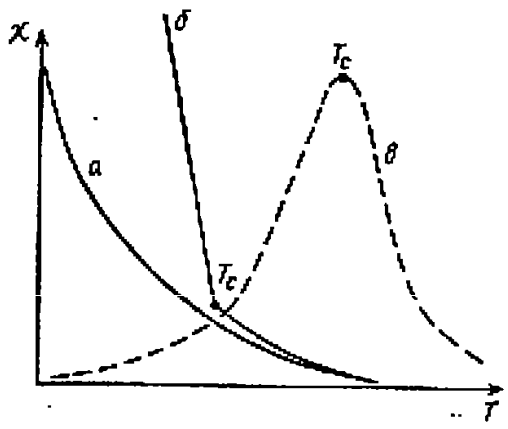


Рис. II.7.5. Зависимость от температуры магнитной восприимчивости парамагнетиков (*а*), ферромагнетиков (*б*); антиферромагнетиков (*в*) [5, с. 433]

Эффект *антиферромагнетизма* возникает, когда парамагнитные ионы, сближаясь на короткое расстояние, ориентируют свои магнитные поля в противоположном направлении. В таком взаимодействии, как правило, участвуют не только катионы, но и анионы, поэтому антиферромагнетизм исчезает при растворении твердых веществ в жидкостях из-за ослабления в этих условиях связи катионов с анионами. Вследствие антиферромагнетизма многие соединения таких сильных парамагнетиков, как Gd(III) (f^7-электронная конфигурация, 7 неспаренных электронов), Fe(III), Mn(II) (d^5-конфигурация, 5 неспаренных электронов), имеют существенно более низкую положительную магнитную восприимчивость, чем можно ожидать, исходя из числа неспаренных электронов в таких ионах.

Как показано на рис. II.7.5, монотонный ход зависимости χ_M от T, характерный для парамагнетизма, при определенной температуре (так называемой температуре Кюри T_c) для некоторых веществ резко нарушается. Если переход в область более низких температур фиксирует резкое возрастание магнитной восприимчивости, это означает, что проявляется ферромагнетизм. При антиферромагнетизме нагревание вещества до T_c дает возрастание χ_M, при более высоких температурах — падение χ_M с ростом T.

Таким образом, в магнетохимии разработаны физические методы фиксации электронного состояния вещества, позволяющие проверить справедливость выводов и предсказаний строения комплексных соединений теоретической координационной химией.

ж. Достоинства и недостатки ТКП

В предыдущих параграфах были показаны предсказательные возможности ТКП при рассмотрении окраски и магнитных свойств комплексных соединений. Были также приведены примеры, иллюстрирующие применение основных положений ТКП для оценки наиболее предпочтительного варианта геометрии и спинового состояния комплекса (и иногда степени окисления данного центрального атома для того или иного лиганда).

Приведем еще несколько примеров эффективного использования ТКП в химии переходных элементов [3, т. 3, с. 71—91].

На рис. II.7.6 представлено изменение экспериментально определенных величин «октаэдрических» радиусов катионов M^{2+} в $3d$-переходном ряду (от Ca^{2+} до Zn^{2+}).

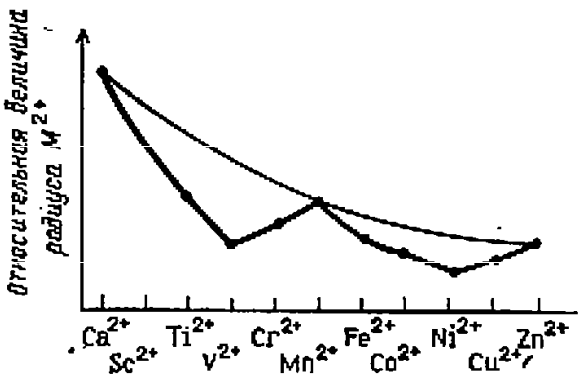


Рис. II.7.6. Изменение октаэдрических радиусов двухзарядных катионов элементов-металлов $3d$-переходного ряда [5, с. 437]

Хорошо видно, что рассчитанные для сферического поля лигандов и экспериментально полученные для октаэдрических комплексов значения ионных радиусов совпадают только в случаях Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5) и Zn^{2+} (d^{10}), т. е. для ионов с замкнутой (в слабом поле) электронной оболочкой, когда Δ_0 и соответственно ЭСКП=0. Однако, если ЭСКП отлична от нуля, наблюдается отрицательное отклонение величин ионных радиусов от значений, рассчитанных для сферического кристаллического поля. При этом экспериментально определенный радиус катиона тем меньше, чем ближе к катиону подходит лиганд, а также сближение с точки зрения ТКП наиболее вероятно, когда электроны центрального иона в октаэдрическом поле располагаются на t_{2g}-подуровне. Максимальная величина ЭСКП в слабом октаэдрическом поле реализуется для d^3- и d^8-электронной конфигурации центрального иона. Из рис. II.7.6 видно, что как раз в этих случаях (V^{2+}, Ni^{2+}) радиус ионов минимальный и в наибольшей степени отклоняется от рассчитанной величины. Заполнение электронами орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ приводит, напротив, к возрастанию отталкивания между центральным ионом и лигандами: рассчитанные для сферического распределения заряда и экспериментально найденные величины $r_{M^{2+}}$ при этом сближаются.

Интересно, что изменение в $3d$-переходном ряду радиусов катионов происходит периодически («двугорбая» кривая). Зависимость $r_{M^{2+}}$ от числа d-электронов в первом (d^0-d^5) и втором (d^6-d^{10}) периодах аналогична. Этим подчеркивают, что истинная октаэдрическая геометрия координационного полиэдра для этих конфигураций не реальна из-за ян-теллеровского искажения (см. с. 566—571).

Аналогичная зависимость вполне вероятна для радиусов трехзарядных катионов в октаэдрическом поле, а также для катионов d-переходных элементов M^{2+} и M^{3+} в тетраэдрическом кристаллическом поле и для лантанидов (II, III) в том или ином кристаллическом окружении.

Термодинамические характеристики комплексообразования также поддаются трактовке с позиций ТКП. Интерес представляет, например [3, т. 3, с. 79], изменение энергии реакции гидратации, а также энергии процесса образования кристаллической структуры для катионов M^{n+} $3d$-переходного ряда. Как видно из рис. II.7.7 и II.7.8, экспериментально определенные с помощью термодинамического цикла значения энергий упомянутых реакций для всех электронных конфигураций, отличных от d^0, d^5 и d^{10} (т. е. во всех случаях, когда ЭСКП≠0), лежат выше кри-

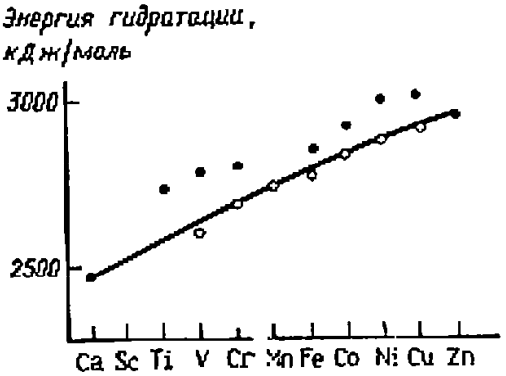


Рис. II.7.7. Изменение в $3d$-переходном ряду энергии гидратации катионов M^{2+} [5, с. 441]. Экспериментальные данные (●); значения, исправленные на ЭСПЛ (○)

вой, соединяющей точки с ЭСКП=0. Если рассчитать ЭСКП (используя величины Δ_0, определенные из спектров поглощения) и вычесть эти величины из экспериментальных значений энергии, то полученные значения ложатся на кривую для ЭСКП=0. Это подтверждает правильность позиции ТКП. Интересно, что возможен и обратный ход — можно, зная, например, энергию кристаллической структуры хлоридов $3d$-элементов (рис. II.7.8), определить отклонение этих величин от значений, отвечающих хлоридам ионов M^{n+} с замкнутой электронной оболочкой, а затем, приравняв эту величину энергии стабилизации кристаллическим полем, оценить Δ_0 и соот-

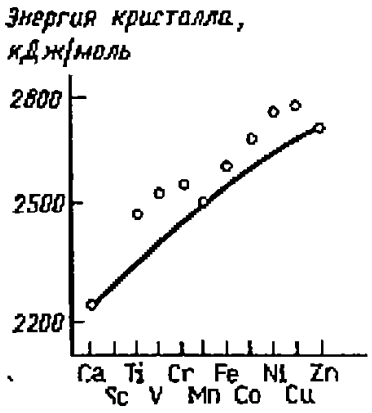


Рис. II.7.8. Энергия кристаллической структуры MCl_2 в $3d$-переходном ряду [5, с. 442]

ветственно значение $\lambda_{макс}$, т. е. окраску соединения. Такой подход во многих случаях дал положительный результат [3, т. 3, с. 79].

Несмотря на успешное в ряде случаев использование ТКП для решения задач координационной химии, очевидно, что этот теоретический подход не позволяет объяснить многих важных явлений, связанных с комплексообразованием. Например, ТКП не в состоянии дать трактовку закономерного изменения силы лигандов, фиксируемого спектрохимическим рядом.

Нельзя также с позиций ТКП объяснить происхождение спектров переноса заряда и других явлений, несомненно, связанных с ковалентным взаимодействием центрального иона и лигандов. Наличие такого взаимодействия подтверждают методы ЭПР, ЯМР, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, магнетохимии, данные рентгеноструктурного анализа, кинетические исследования [6].

2. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ (ТПЛ)

Основные положения ТПЛ и несколько примеров использования подхода ТПЛ к описанию комплексных соединений уже были рассмотрены [1, с. 329—333]. Здесь мы приведем дополнительные сведения, демонстрирующие возможности ТПЛ и преимущества этого теоретического подхода по сравнению с ТКП.

а. π-Взаимодействие металл—лиганд

Из самых общих положений неорганической и координационной химии следует, что чисто электростатический подход, основанный на модели отталкивания орбиталей центрального иона от отрицательных точечных зарядов лигандов, недостаточен. В частности, ТКП не учитывает поляризационные эффекты, приводящие к возникновению ковалентных связей, вносящих значительный, а иногда и определяющий вклад в энергию взаимодействия центрального иона и лигандов. Наиболее важной в ТПЛ является возможность рассмотрения π-донорно-акцепторного и π-дативного взаимодействия. На схеме рис. II.7.9, *а* показано [7], что величина расщепления и соответственно энергия стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ) уменьшаются, если π-связывание происходит по донорно-акцепторному механизму. В этом случае связывающие молекулярные орбитали (МО) формируются на основе π-симметричных атомных орбиталей (АО) лиганда, несущих электронные пары, а разрыхляющие МО — на основе АО центрального иона. На рис. II.7.9, *а* показано, что результатом является повышение энергии «бывших» t_{2g}-орбиталей (играющих роль несвязывающих МО [1, с. 331], если в описании комплекса не учитываются донорно-акцепторные π-связи).

Когда π-связывание осуществляется по π-дативному механизму (рис. II.7.9, *б*), величина расщепления и соответственно ЭСПЛ возрастают по сравнению с комплексом, в котором π-связывание во взаимодействии металл—лиганд отсутствует или не учитывается. π-Дативное взаимодействие приводит к формированию связывающей МО на основе АО центрального иона. В результате, как показано на рис. II.7.9, *б*, энергия несвязывающей t_{2g}-орбитали центрального иона понижается, так как она превращается в связывающую МО. Разрыхляющая МО в данном случае формируется на основе π-орбитали лиганда.

Так как e_g-орбитали центрального иона имеют σ-симметрию, они не участвуют в π-донорно-акцепторном и π-дативном взаимодействии, поэтому энергия этих орбиталей не изменяется. Таким образом, величина Δ (и ЭСПЛ) определяется смещением t_{2g}-орбиталей по оси энергий.

Очевидно, что π-связывание по донорно-акцепторному механизму, уменьшающее Δ и ЭСПЛ, делает комплексообразование менее энергетически выгодным процессом по сравнению со случаем «чистого» σ-связывания. Напротив, π-дативное взаимодействие увеличивает расщепление в поле лигандов и энергетическая выгодность комплексообразования возрастает.

Именно учет π-взаимодействия во многом определяет положение лигандов в спектрохимическом ряду: лиганды начала ряда (F^-, H_2O и т. д.) способны быть только π-донорами (но не π-акцепторами) и создают поэтому слабое поле, а лиганды правой части спектрохимического ряда (CN^-, CO и т. д.) проявляют свойства π-акцепторов и,

участвуя в π-дативном взаимодействии, создают сильное поле; поэтому соответствующие комплексные соединения имеют высокую устойчивость.

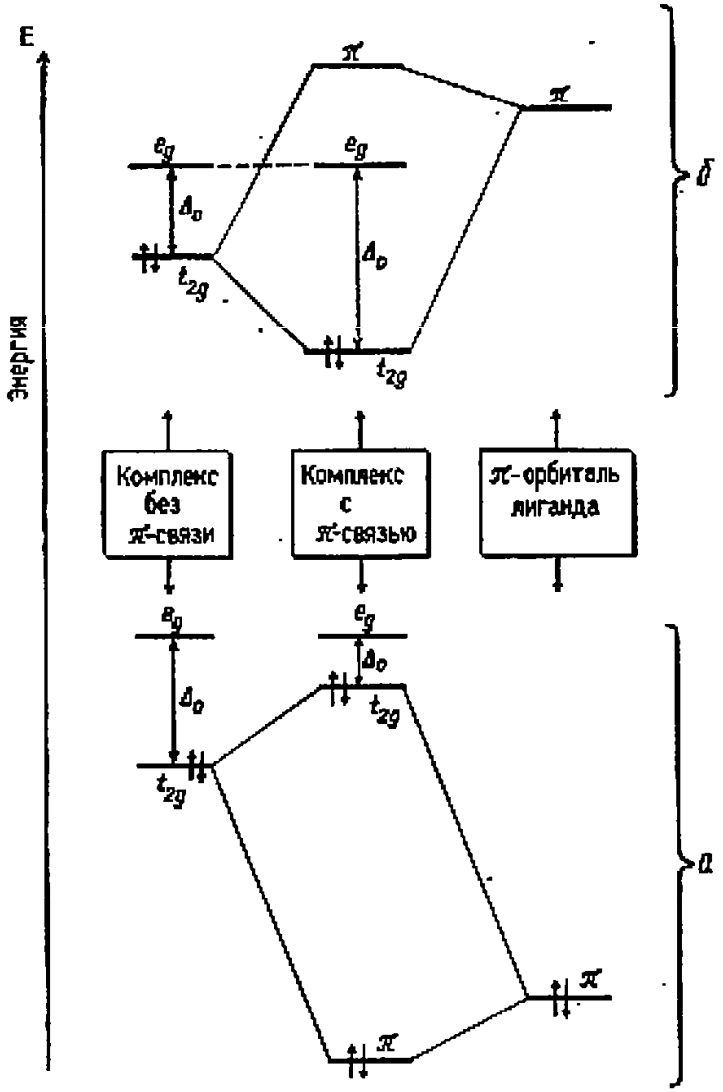


Рис. II.7.9. Образование π-донорно-акцепторной (*а*) и π-дативной (*б*) связи [7]

Классическим примером комплексных соединений с прочной π-дативной связью являются карбонилы металлов, такие, как $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ и др. [1, с. 160]. Физико-химические методы исследования подтверждают перенос электронов с центрального атома на разрыхляющие орбитали лиганда. Так, метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) фиксирует на атоме металла положительный заряд. Методы ИК-спектроскопии и структурного анализа устанавливают ослабление связи С—О в молекуле окиси углерода, координированной атомом металла: смещение полосы валентного колебания связи С—О в окиси углерода, координированной атомом никеля в $Ni(CO_4)$, по сравнению со «свободной» СО составляет большую величину: $\Delta\nu(CO) = 2143-1730=413$ см$^{-1}$. Смещение полосы поглощения в коротковолновую часть спектра указывает на уменьшение силовой постоянной; следовательно, прочность связи С—О вследствие координации атомом металла понижается. Поскольку метод РЭС показывает наличие на атоме металла в карбониле положительного заряда, можно утверждать, что координация СО осуществляется главным образом за счет

π-дативного, а не донорно-акцепторного механизма: именно перенос электронов с атома Ni на вакантные разрыхляющие орбитали CO уменьшает прочность связи в оксиде углерода(II) и одновременно создает на атоме металла положительный заряд.

6. Нефелоауксетический эффект

Один из способов оценки в рамках ТПЛ ковалентной составляющей связи металл—лиганд в комплексных соединениях состоит в определении нефелоауксетического эффекта [3, т. 3, с. 88]. В переводе с греческого это означает эффект «расширяющегося облака». Полагают, что перекрывание атомных орбиталей центрального атома и лигандов приводит к уменьшению электронной плотности в пространстве атомных орбиталей и, одновременно, к увеличению объема пространства, занятого электронами, осуществляющими координационную связь (МО).

Собственно такой же подход «работает» при рассмотрении геометрии ковалентных молекул — например, обсуждая величину угла между связями OH в воде (~105°), можно объяснить отклонение его от тетраэдрического (~109°) тем, что неподеленные электронные пары в большей мере локализованы в пространстве, чем «поделенные», и поэтому сильнее отталкивают соседние связи, чем электронные пары, осуществляющие химическую ковалентную связь O—H. Бóльшая размытость последних в пространстве приводит к относительно малому отталкиванию других орбиталей, поэтому угол между двумя связями O—H в H_2O относительно мал, а угол между направлением орбиталей неподеленных электронных пар велик.

В методе ТПЛ образование химических связей рассматривается как наложение кулоновского взаимодействия (кулоновский интеграл) и ковалентных связей, прочность которых характеризуется величиной так называемого интеграла перекрывания. Перекрывание орбиталей центрального иона и лиганда, а также электростатическое взаимодействие приводят к увеличению межэлектронного отталкивания в пространстве d-орбиталей и влекут за собой расширение электронного облака — фиксируется нефелоауксетический эффект. Оценку этого эффекта проводят, используя параметры Ракá (B и C), которые представляют собой линейную комбинацию кулоновского и обменного интегралов; на практике эти параметры не рассчитывают, а получают эмпирически из спектров поглощения [3, т. 3, с. 93]. Значения параметров Ракá для «свободных» (газообразных) ионов всегда больше, чем для закомплексованных.

Если целью исследования является изучение электронных переходов, не сопровождающихся изменением спинового состояния (возбужденное состояние) системы, то обычно рассматривают только параметр B. Нефелоауксетическое соотношение $\beta = B'/B$ указывает на различие в межэлектронном отталкивании для данного иона M^{n+} в «свободном» (B) и закомплексованном (B') состояниях. Величина β всегда меньше единицы, причем отклонение β от единицы зависит от нефелоауксетических параметров «h» для лиганда и «k» для центрального иона:

$$(1-\beta) = hk.$$

Очевидно, что ковалентный вклад в координационную связь тем больше, чем больше произведение hk.

Очевидно также, что величина $(1-\beta)=hk$ в значительной степени определяется поляризующим действием и поляризуемостью цент-

рального иона и лиганда, поскольку именно сильная взаимная поляризация дает значительное перекрывание орбиталей, которое в свою очередь приводит к большой разнице в величинах B и B^1 и проявляется в относительно больших параметрах h и k. В табл. II.7.5 представлены эти величины для некоторых типичных катионов элементов-металлов и лигандов. Хорошо видно, что сочетание наибольших по величине параметров h и k дает максимальный нефелоауксетический эффект.

Таблица II.7.5

Нефелоауксетические параметры некоторых ионов-комплексообразователей k и лигандов h [2, с. 282]

Лиганд	h	Катион	k
F^-	0,8	Mn(II)	0,07
H_2O	1,0	V(II)	0,1
Диметилформамид	1,2	Ni(II)	0,12
Мочевина	1,2	Mo(III)	0,15
NH_3	1,4	Cr(III)	0,20
Этилендиамин	1,5	Fe(III)	0,24
$C_2O_4^{2-}$	1,5	Rh(III)	0,28
Cl^-	2,0	Ir(III)	0,28
CN^-	2,1	Tc(IV)	0,3
Br^-	2,3	Co(III)	0,33
N_3^-	2,4	Mn(IV)	0,5
I^-	2,7	Pt(IV)	0,6
Диэтилтиофосфат-ион	2,8	Pd(IV)	0,7
Диэтилселенофосфат-ион	3,2	Ni(IV)	0,8

Представленная в табл. II.7.5 последовательность лигандов, в которой возрастают их нефелоауксетические параметры, составляет так называемый нефелоауксетический ряд. Он не совпадает со спектрохимическим рядом лигандов (с. 562), например ион I^- здесь располагается в конце ряда, тогда как в спектрохимическом ряду — в начале; ион CN^- находится в середине ряда, а не в конце и т. д. Такая разница неизбежна, поскольку критерии и принципы, положенные в основу построения обоих рядов, существенно различаются: в нефелоауксетическом ряду наиболее важными являются параметры, сопряженные с поляризационными эффектами.

Поляризационные соотношения, хорошо иллюстрируемые нефелоауксетическим рядом (табл. II.7.5), уже давно используются для полуколичественной оценки прочности химической связи и ее характера. Такие взгляды высказывались А. А. Гринбергом [2, с. 367] и многими зарубежными химиками. Последнее время эта закономерность, вытекающая, вообще говоря, из поляризационной теории Фаянса [т. 1, с. 292], широко используется под флагом правила Пирсона [2, с. 213], согласно которому предпочтительно соединяются в химическом соединении жесткий катион и жесткий анион («жесткое»—«жесткое») или мягкий катион с мягким анионом («мягкое»—«мягкое»). Нефелоауксетические параметры дают хорошую возможность выбора пары катион—лиганд, составленной из частиц одинаковой степени «жесткости», что позволяет получить желаемый энергетический эффект при их сочетании в комплексном соединении.

в. Спектры с переносом заряда

С позиций ТПЛ и с учетом нефелоауксетических параметров полезно, как мы и собирались (с. 574), вернуться к проблеме спектров с переносом заряда. Уже шла речь о том, что перенос электронов с лиганда на центральный ион в комплексе приводит во многих случаях к интенсивному окрашиванию соединения, поскольку такой перенос не запрещен квантовохимическими правилами отбора (по спину, по симметрии). Как правило, спектры переноса заряда фиксируются для со-

единений, в которых анион, способный легко деформировать свою электронную оболочку, передаст электрон на орбитали центрального иона металла. В нефелоауксетическом ряду (см. табл. II.7.5) лиганды, наиболее способные к переносу электрона, находятся в конце ряда. Это «мягкие» ионы типа I^-, N_3^- или сложные — диэтилтио- и диэтилселенофосфат-ионы, содержащие «мягкие» донорные атомы серы, селена. Обычно осуществляется перенос электрона с имеющих π-симметрию p-орбиталей атомов кислорода, серы, селена и других на вакантные π-орбитали иона металла. В комплексах постпереходных металлов электроны лиганда обычно принимаются наружными s-орбиталями центрального атома. Например, в случае аурипигмента As_2S_3 и реальгара As_2S_4 осуществляется переход p_π-электронов атомов серы на $4s$- или $4p$-орбитали атомов постпереходного элемента — мышьяка. $5s$-ион или $5p$-орбитали сурьмы в минеральном красителе $Pb(SbO_4)_2$ («неаполитанский желтый») принимают электроны p_π-орбиталей кислорода. У переходных элементов с завершенной d^{10}-электронной оболочкой окраска сульфидов (CdS, HgS) связана с переносом p_π-электронов «мягкой» серы на соответственно $5s$- и $6s$-орбитали «мягких» катионов Cd^{2+} и Hg^{2+}. Интенсивная желтая окраска $PbCrO_4$ объясняется переносом заряда p_π-электронов кислорода на незавершенную $3d$-орбиталь хрома(VI), имеющую π-симметрию.

Чаще всего перенос заряда реализуется как донорно-акцепторное π-взаимодействие. Полосы поглощения, отвечающие такому переносу, обычно расположены в синей части спектра или в ближнем ультрафиолете. Поэтому окраска таких соединений, как правило, оранжево-красная. π-Дативное взаимодействие, связанное с переносом электронов с π-орбиталей металла на π-разрыхляющие орбитали лиганда, также рассматривается как перенос заряда, и тоже, будучи незапрещенным переходом, может служить причиной интенсивного окрашивания соединений (например, ферроцен, с. 598).

Ясно, что только метод молекулярных орбиталей, в том числе его простейший вариант — ТПЛ, способен учесть π-связывание в обоих его вариантах. Ни МВС, ни тем более ТКП такими возможностями не располагают. В то же время важность рассмотрения в ТПЛ π-взаимодействия не вызывает сомнений — это позволяет дать трактовку закономерностям расположения лигандов в спектрохимическом и нефелоауксетическом рядах; объяснить спектры переноса заряда; понять, как соотносятся электростатический и ковалентный вклады в координационную связь металл—лиганд, в частности как они влияют на термодинамические, кинетические и структурные аспекты химии комплексных соединений; дать соответствующий прогноз для еще не изученных веществ.

Вот несколько примеров задач, решаемых ТПЛ.

1. Как объяснить разницу в окраске VO_4^{3-} (желто-оранжевая) и VS_4^{3-} (фиолетовая)?

Ответ. Фиолетовый VS_4^{3-} поглощает в желтой части спектра, т. е. резонирует с более длинными волнами света, нежели желтый VO_4^{3-}, поглощающий в фиолетовой части спектра. Это говорит о меньшей энергии связи V—S по сравнению со связью V—O в анионах EO_4^{3-}. Разница в значениях энергии световых волн, поглощаемых этими анионами, объясняется тем, что перенос заряда с «жесткого» кислорода на ванадий в анионе VO_4^{3-} требует большей энергии возбуждения, чем перенос заряда (электрона) с рыхлой серы на ванадий в анионе VS_4^{3-}.

2. Почему октаэдрический комплекс $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ окрашен менее интенсивно, чем анион MnO_4^-?

Ответ. Электронные d-d-переходы для $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ запрещены по спину и по симметрии (d^5-конфигурация в слабом поле, центросимметричный октаэдр). Для MnO_4^- эти запреты сняты, так как анион имеет нецентросимметричную тетраэдрическую структуру, и, главное, окраска MnO_4^- связана с переносом заряда (с кислорода на марганец), который запрету по спину не подчиняется.

3. Объясните с позиций ТПЛ расположение лигандов в спектрохимическом ряду. Почему лиганды с бóльшим зарядом или диполем могут дать меньшую величину расщепления в поле лигандов, чем лиганды с меньшим зарядом или диполем? Сопоставьте силу лигандов на примере пары Cl^-—CN^- и пары H_2O (μ=1,85 D) — NH_3 (μ=1,47 D).

Ответ. Положение лигандов в СХР определяется не только энергией кулоновского взаимодействия центрального иона и лиганда, но и вкладом ковалентных сил, зависящих от их поляризационных характеристик.

Большое значение при этом имеет образование π-дативных и π-донорно-акцепторных связей, определяющих нефелоауксетический эффект, а поэтому влияющих на величину расщепления в поле лигандов и на положение лиганда в СХР.

Ион Cl^- способен образовывать из π-связей только π-донорно-акцепторные связи, что понижает величину расщепления и смещает Cl^- в СХР в сторону слабого поля. Напротив, анион CN^- способен к π-взаимодействию с центральным ионом как дативного, так и донорно-акцепторного типа. π-Дативное взаимодействие увеличивает величину расщепления и смещает лиганд CN^- в СХР в сторону, где расположены самые сильные лиганды.

Вода и аммиак не способны к образованию сколько-нибудь прочных π-связей. Их взаимодействие с центральным ионом осуществляется главным образом за счет донорно-акцепторных связей σ-симметрии. Так как донорный атом аммиака — азот — «мягче», чем кислород — донорный атом воды, орбитали с донорными электронными парами аммиака сильнее перекрываются с вакантными σ-орбиталями центрального иона. Это усиливает взаимодействие центрального иона с лигандом, величина расщепления растет, поэтому аммиак находится в СХР среди более сильных лигандов, чем вода, несмотря на ее бóльшую полярность по сравнению с аммиаком.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. М., 1991. Ч. I.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М., 1987.
3. Коттон Ф. А., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Т. I—III.
4. Координационная химия/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М., 1979.
5. Коттон Ф. А., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М., 1979. С. 432, 433.
6. Мартыненко Л. И.//Успехи химии. 1991. Т. 60, № 9. С. 1969—1998.
7. Драго Р. Физические методы в химии. М., 1981. Т. 2. С. 97.

Глава II.8

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Почти для всех элементов периодической системы Менделеева известны соединения со связью элемент — углеводородный ради-

кал. Соединения такого типа, в состав которых входит элемент-неметалл, изучаются в органической химии (амины, эфиры, галогеналкилы и др.). В то же время соединения, состоящие из углеводородных радикалов и атомов металлов, чаще рассматриваются в рамках неорганической химии; их называют металлоорганическими (МОС) и относят к ним вещества со связью металл — углерод. При этом считают, что обязательной принадлежностью МОС является включение углерода, образовавшего связь с атомом металла, в состав углеводородного радикала (алкильного, арильного и т. д.). Таким образом, карбиды, карбонилы, цианиды не могут быть отнесены к МОС, хотя и содержат связь металл — углерод. Не являются МОС соли металлов и карбоновых кислот (в том числе аминокислот), а также комплексные соединения, образованные ионами металлов с органическими лигандами различной дентатности, так как непосредственная связь металл — углерод в них отсутствует. К числу МОС из комплексных соединений металлов относят обычно только π-комплексы, поскольку в них осуществляется непосредственный контакт атомов или ионов металла с углеводородным радикалом.

Элементоорганические и, в частности, металлоорганические соединения характерны для большинства элементов периодической системы, их свойства и строение важны для характеристики химических свойств каждого элемента в отдельности, а изменение свойств МОС в периодах и группах периодической системы — важный критерий для оценки свойств элементов той или иной части периодической системы.

Строение и свойства элементоорганических соединений, и в том числе МОС, весьма разнообразны. Среди них есть соединения очень стабильные и, напротив, крайне реакционноспособные, синтезировать и изучать которые можно только в условиях полной изоляции от окислителей и влаги. Есть производные насыщенных и ненасыщенных углеводородов, соединения с ионной связью и ковалентные образования, вещества, имеющие только теоретическое значение и, напротив, важное и многообразное применение.

Четкой границы между элементоорганическими соединениями, образованными углеводородными радикалами с металлами и неметаллами, обычно не проводят. Многие важные закономерности в строении и свойствах элементоорганических соединений наиболее надежно и полно установлены на примере производных кремния, фосфора, бора. Поэтому наряду с «настоящими» МОС в ряде случаев рассматриваются свойства элементоорганических соединений, образованных фосфором, кремнием, бором и др.

Первые МОС были синтезированы более 100 лет тому назад. В 1827 г. Цейзе синтезировал соль $K^+[PtCl_3C_2H_4]^-$, названную позже его именем. В 1841 г. Бунзен описал какодил $As_2(CH_3)_4$, при этом он рассматривал радикал CH_3 как «органический элемент». Франкланд в 1845 г. получил первое цинкорганическое соединение взаимодействием металлического цинка с алкилгалогенидом. Как правило, ранние исследования металлоорганических соединений проводились для определения валентности металла: состав этил- или метилпроизводных того или иного соединения было легче определить, чем состав неорганических соединений. Кроме того, обычно получалось только одно металлоорганическое соединение для данного металла, тогда как, например, окислов могло быть несколько (для элементов с переменной валентностью). Наконец, летучие металлоорганические соединения легко очищались перегонкой, и существовали хорошо разработанные методы для определения их молекулярной массы.

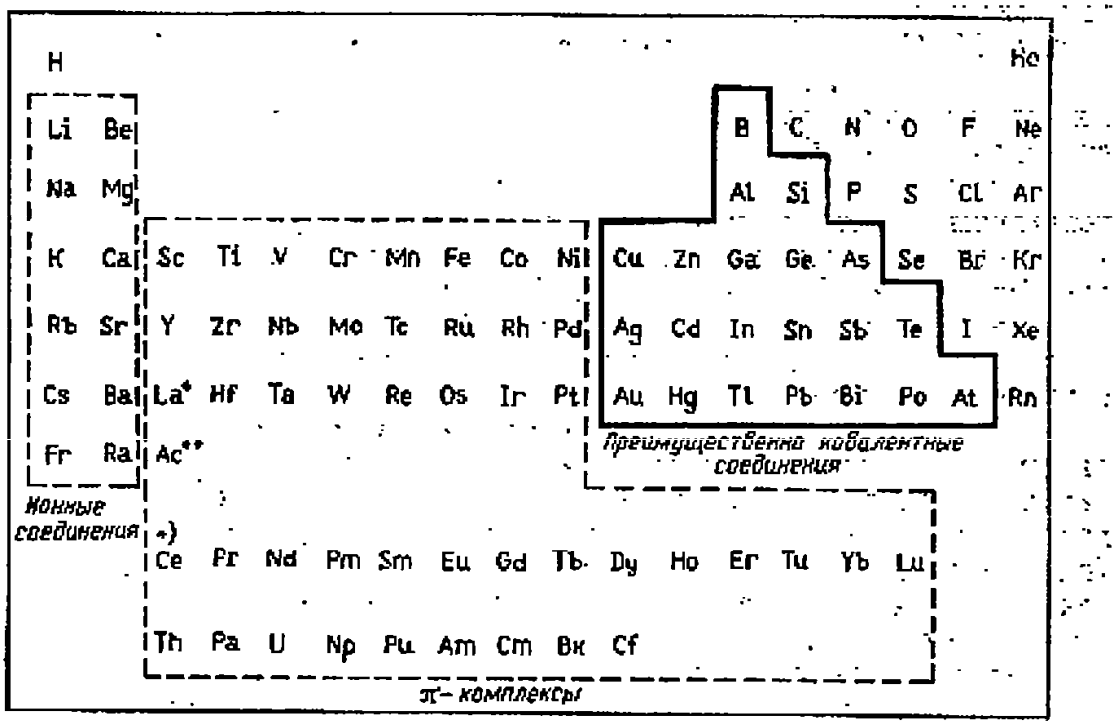
На стыке XIX и XX вв. в области химии МОС были выполнены блестящие работы Гриньяром, Шленком и другими, повлиявшие на развитие химии в целом. Применение реактивов Гриньяра привело к созданию химии и промышленности силиконов — кремнийорганических соединений. МОС — производные ртути, мышьяка — имели большое значение для развития химиотерапии. Синтез тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ был одним из важных этапов развития химии МОС. Уже накануне второй мировой войны производство тетраэтилсвинца, применявшегося как антидетонаторная присадка к моторному топливу, составляло 20 000 т в год. Во время и после войны производство $Pb(C_2H_5)_4$ возросло настолько, что мировые запасы свинца сейчас почти исчерпаны.

В 1951 г. в трех независимо работавших лабораториях США одновременно был синтезирован ферроцен — удивительное по химической устойчивости металлоорганическое соединение. За этим последовали широкие исследования МОС, в них приняли самое активное участие советские химики, главным образом школа академика А. Н. Несмеянова.

В наши дни исследования МОС проводятся во всех развитых странах. МОС нашли разнообразнейшее применение главным образом в качестве катализаторов специфического действия, ускоряющих или ингибирующих реакции окисления, полимеризации и т. д.

1. ПРИРОДА СВЯЗИ В МОС И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА МЕНДЕЛЕЕВА

На представленной ниже таблице выделены участки периодической системы, включающие элементы, которые образуют МОС с различным типом связи:



Таким образом, щелочные и щелочноземельные металлы как наиболее электроположительные элементы периодической системы образуют МОС с ионной связью металл — углеводород. Ионные МОС не-

растворимы в органических растворителях, очень реакционноспособны: быстро реагируют с O_2, H_2O и т. д. Углеводородный радикал в ионных МОС играет роль аниона — это так называемый карбоанион. Стабильность ионных МОС в большой степени определяется стабильностью именно карбоаниона. Наиболее стабильны карбоанионы на основе циклопентадиена и бензола, например $C_5H_5^-$ или $(C_6H_5)_3C^-$; их устойчивости способствует делокализация электронной плотности в карбоанионе. Наименее стабильны (наиболее реакционноспособны) МОС, включающие алкильные карбоанионы типа $C_nH_{2n+1}^-$.

Другой важной группой МОС являются МОС с ковалентной σ-связью металл — углеводород. К ковалентным МОС такого типа принадлежат соединения, образованные элементами подгруппы меди, цинка, галлия, германия, мышьяка, а также производные бора, алюминия, кремния, теллура, полония, астатия.

Общим свойством для большинства элементов этой группы является почти полностью или полностью завершенный *d*-электронный уровень. Наличие 18-электронной «подкладки» придает атомам (и ионам) большинства элементов данной группы способность поляризоваться и поляризовать электронные оболочки атомов-партнеров по химической связи. Именно проявление дополнительного эффекта поляризации приводит к ковалентной связи металл — углеводород. Исключение составляют B, Al и Si, которые не имеют *d*-электронов, но обладают большой склонностью к образованию ковалентных связей благодаря относительно малому размеру их атомов и характерному для них «электронному дефициту».

Переходные металлы, т. е. элементы с незавершенным *d*-электронным уровнем, образуют, вообще говоря, ковалентные МОС с σ-связью. Однако соединения такого типа менее характерны для них, чем для непереходных металлов, и отличаются низкой устойчивостью.

К числу ковалентных МОС с σ-связью можно отнести производные лития и бериллия. Они отличаются по свойствам от остальных ионных МОС и по ряду своих особенностей ближе к МОС с σ-связью. Часто эти соединения рассматривают как содержащие мостиковую многоцентровую двухэлектронную связь. Сходным строением (как у гидридов бора) обладают и некоторые МОС алюминия.

В отдельную группу МОС выделяют соединения, образованные переходными металлами с непредельными углеводородными радикалами: алкенами, алкинами, циклопентадиенильными радикалами и бензолом. Это так называемые π-комплексы, которые в последние десятилетия широко изучаются. В соединениях такого типа осуществляется ковалентная π-связь. Она может быть как донорно-акцепторной, так и π-дативной связью.

В приведенной выше периодической системе отдельно выделены актиниды и лантаниды. Они не имеют (так же как и переходные металлы) устойчивых МОС с алкильными радикалами. Однако с углеводородными радикалами, содержащими делокализованные электроны (например, циклопентадиенильный радикал и его производные), получены МОС и актинидов и лантанидов. Эти соединения очень реакционноспособны, однако сомнений в их существовании нет, они подробно охарактеризованы, возможности их практического использования обсуждаются. Выделение среди МОС соединений с ионной и ковалентной связью, конечно, очень условно. Очевидно, что «ионные» МОС существуют не только за счет ионной, но и за счет ковалентной связи. В свою очередь в химическую связь «ковалентных» МОС значительный вклад вносит электростатическое взаимодействие «металл — угле-

водородный радикал». Вместе с тем вклад электростатической связи максимален в случае МОС наиболее электроположительных элементов. Это положение подтверждается расчетом «процента ионности» связи металл—углерод, в основу которого положено сопоставление величин электроотрицательности углерода и элемента, образующего МОС:

Элемент, образующий МОС	% ионности связи	Элемент, образующий МОС	% ионности связи
As	6	Mg	34
Si	12	Li	43
Sn	15	Na	47
Ti	18	Cs	57
Al	22	H	4
Sc	30	Cl	6

Разница в электроотрицательности — не единственный фактор, влияющий на природу связи в МОС. Однако приведенные выше цифры показывают, что тип связи в МОС изменяется очень существенно в зависимости от природы элемента. Интересно, что химическая связь мышьяка, хлора и водорода с углеводородным радикалом почти одинакова (с точки зрения процента ионности связи), в данном случае она близка к чисто ковалентной. Наибольшая ионность связи, как и следовало ожидать, характерна для МОС, образованных цезием, но даже в этом случае электростатическая связь не является единственной формой взаимодействия металл—углерод.

Рассмотрим несколько подробнее основные виды металлоорганических соединений, положив в основу классификации строение углеводородного радикала (производные алкильных, олефиновых радикалов и π-комплексы с циклопентадиеном).

2. МОС — АЛКИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Наиболее устойчивыми и соответственно лучше изученными являются две группы МОС, содержащих алкильные радикалы. Это производные щелочных и щелочноземельных металлов (с преимущественно ионной связью металл—алкил), а также производные непереходных металлов (с преимущественно ковалентной связью металл—алкил). Кроме того, иногда выделяют группу МОС, в которых алкильные радикалы выполняют роль мостиков (производные B, Al и Li). Актиниды, лантаниды и переходные металлы сколько-нибудь устойчивых алкильных МОС не образуют.

Неметаллы, как уже указывалось, с алкильными радикалами образуют стабильные ковалентные соединения (органические сульфиды, амины, эфиры и др.), но они рассматриваются в органической химии.

Синтез алкильных МОС

Получение алкильных металлоорганических производных сопряжено с рядом трудностей. Синтез необходимо вести в вакууме или атмосфере сухого инертного газа (без CO_2, O_2, H_2O), так как во влажном воздухе алкильные МОС разлагаются. Кроме того, необходимо соблюдать жесткие требования техники безопасности, поскольку большинство алкильных МОС токсичны и самовоспламеняются на воздухе.

Почти все алкильные МОС можно синтезировать несколькими способами. Например, получение метиллития обычно осуществляют непо-

средственным взаимодействием металлического лития с раствором хлористого метила в абсолютном диэтиловом эфире:

$$CH_3Cl + 2Li \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} CH_3Li + LiCl.$$

Оба компонента, получающиеся в результате реакции, являются твердыми веществами, нерастворимыми в неполярных растворителях, поэтому очистить CH_3Li от LiCl трудно. Для многих практических целей можно использовать CH_3Li в смеси с LiCl. Однако для получения CH_3Li без примесей можно использовать другой метод синтеза — взаимодействие диметилртути с этиллитием:

$$Hg(CH_3)_2 + 2C_2H_5Li = Hg(C_2H_5)_2 + 2CH_3Li.$$

При этом получается хорошо растворимая в неполярных растворителях диэтилртуть, которую поэтому легко отделить от метиллития, нерастворимого в органических жидкостях. Для этой же цели можно использовать и реакцию

$$2Li + Hg(CH_3)_2 = 2CH_3Li + Hg$$

с последующим отделением ртути от метиллития.

Таким образом, алкильные производные того или иного металла можно получить непосредственным взаимодействием металла (щелочные и щелочноземельные металлы, Zn, Cd) с алкилгалогенидами, а также путем обмена с алкильными производными ртути и других металлов, для которых МОС получаются наиболее легко. В частности, для синтеза алкильных МОС широко используют реактивы Гриньяра, а также литийалкилы:

а) получение реактива Гриньяра:

$$Mg + CH_3I \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} CH_3MgI;$$

б) взаимодействие реактива Гриньяра с галогенидом металла:

$$ZnCl_2 + 2CH_3MgI = Zn(CH_3)_2 + MgI_2 + MgCl_2,$$

$$VOCl_3 + 3(CH_3)_3SiCH_2MgCl = VH(CH_2Si(CH_3)_3)_3 + 3MgCl_2.$$

Возможен и другой способ синтеза алкильных МОС: взаимодействие гидридов (например, диборана) с ненасыщенными углеводородами, сопровождающееся превращением алкенов или алкинов в радикалы насыщенных углеводородов, а также реакции «окислительного присоединения»

$$RhCl(PPh_3)_3 + CH_3I = RhClI(CH_3)(PPh_3)_2 + PPh_3.$$

Свойства некоторых алкильных МОС

Рассматривая свойства алкильных МОС, интересно проследить за изменением свойств этих соединений в подгруппах и периодах периодической системы. Как и следовало ожидать, в случае алкильных МОС с ковалентной связью металл—углерод для соединений одного и того же стехиометрического состава температура кипения МОС растет по подгруппе сверху вниз. Например, для элементов V и IV подгрупп периодической системы наблюдается закономерное повышение температуры кипения метильных производных в рядах азот — висмут и углерод — свинец соответственно:

Элементы (Э) V группы	Т. кип., °С соединения $(CH_3)_3$ Э	Элементы (Э) IV группы	Т. кип., °С соединения $(CH_3)_4$ Э
N	3,5	C	9,5
P	42	Si	26,5
As	52,8	Ge	43,4
Sb	80,6	Sn	78
Bi	110	Pb	110

Причин такого изменения температуры кипения несколько. Прежде всего это ослабление внутримолекулярной ковалентной связи по мере роста радиуса атома элемента, образующего МОС, и наряду с этим усиление межмолекулярных контактов за счет роста ионности связи металл—углерод в подгруппе при переходе к тяжелым металлам. Кроме того, конечно, играют роль утяжеление молекулы из-за роста атомной массы элемента сверху вниз по подгруппе и другие факторы.

В горизонтальных рядах периодической системы свойства МОС также изменяются закономерно. Например, для элементов II периода характерно следующее изменение температур кипения и плавления метильных и этильных МОС:

Состав МОС	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Состав МОС	Т. пл., °С	Т. кип., °С
CH_3Li	разлаг.	разлаг.	C_2H_5Li	95	70 возг.
$(CH_3)_2Be$	разлаг.	200 возг.	$(C_2H_5)_2Be$	—12	195
$(CH_3)_3B$	—161	—20	$(C_2H_5)_3B$	—93	95
$(CH_3)_4C$	—19	9,4	$(C_2H_5)_4C$	—41	139
$(CH_3)_3N$	—124	3,5	$(C_2H_5)_3N$	—115	89
$(CH_3)_2O$	—138	—25	$(C_2H_5)_2O$	—120	34
CH_3F	—142	—79	C_2H_5F	—143	—38

Из приведенных данных видно, что элементы начала периода (I и II группы) образуют МОС, плавящиеся и кипящие (или возгоняющиеся) при относительно высокой температуре. Это связано с довольно большим вкладом электростатических сил в образование МОС лития и бериллия, атомы которых имеют малые размеры. При дальнейшем продвижении по периоду наблюдаются нерегулярные изменения в температуре плавления и кипения в связи с неодинаковым составом и строением (различная симметрия) МОС. Однако очевидна общая тенденция к понижению температур плавления и кипения, поскольку при переходе к неметаллам вклад ковалентных сил в образование МОС увеличивается.

Естественно, что на свойства МОС при прочих равных условиях влияет природа алкильного радикала: с удлинением углеводородной цепи алкила, как правило, растет температура плавления и кипения. Например, для алкильных производных кремния получены следующие величины температур кипения:

Состав МОС	$(CH_3)_4Si$	$(C_2H_5)_4Si$	$(C_3H_7)_4Si$	$(C_4H_9)_4Si$	$(C_5H_{11})_4Si$
Т. кип., °С	26,5	153	212	275	318

Такая же закономерность характерна для алкильных МОС — производных бериллия:

Состав МОС	$(CH_3)_2Be$	$(C_2H_5)_2Be$	$(C_3H_7)_2Be$	$(C_4H_9)_2Be$
Т. кип., °С	возгоняется при $t > 200$°С	195	245	293

Как известно, углеводороды с разветвленной цепью имеют более низкие температуры плавления и кипения, чем углеводороды с нормальной цепью. Это объясняется меньшим межмолекулярным взаимодействием из-за большей компактности молекул разветвленных углеводородов и, следовательно, меньшей протяженностью межмолекулярных контактов. Температура кипения для МОС, включающих алкильные радикалы с нормальной и разветвленной углеводородной цепью, изменяется таким же образом:

МОС	$(н\text{-}C_4H_9)_2Hg$	$(изо\text{-}C_4H_9)_2Hg$	$(н\text{-}C_5H_{11})_4Si$	$(изо\text{-}C_5H_{11})_4Si$
Т. кип., °С/мм Hg	105/10	86/10	318/760	275/760

О реакционной способности МОС обычно судят по скорости присоединения металл-углеродной связи к двойной связи карбонилсодержащих соединений (связь C=O), олефинов (связь C=C) или к тройной связи в нитрилах (N≡C). В подгруппе элементов реакционная способность однотипных МОС с ростом атомной массы элемента, как правило, возрастает. В горизонтальных рядах периодической системы при переходе от металлов к неметаллам реакционная способность элементоорганических соединений, естественно, падает (увеличивается прочность внутримолекулярной ковалентной связи). Большое влияние на реакционную способность МОС оказывает строение электронной оболочки металла. Так, сильно различаются по устойчивости МОС одинакового стехиометрического состава, образованные серебром, проявляющим дополнительный эффект поляризации, и оловом, мало склонным к дополнительной поляризации: тетраметилолово $(CH_3)_4Sn$ можно перегнать без разложения (при 78 °С), а тетраметилсеребро $(CH_3)_4Ag$ разлагается уже при —40 °С.

Остановимся более подробно на свойствах отдельных представителей алкильных МОС.

Литийалкилы по свойствам сходны с реактивами Гриньяра, но более реакционноспособны — все они самовоспламеняются на воздухе, разлагаются водой. По своей летучести литийалкилы отличаются от алкильных производных других щелочных металлов и более похожи на ковалентные соединения, чем на ионные соли типа $M^+CH_3^-$. За исключением метиллития, который при обычных условиях является кристаллическим, все алкильные производные лития — жидкости или легкоплавкие вещества, растворимые в неполярных растворителях. Для алкильных МОС лития характерна ассоциация как в кристаллах, так и в растворах. Доказано, например, что метиллитий представляет собой тетрамер $[Li(CH)_3)]_4$ тетраэдрического строения (атомы Li в вершинах тетраэдра); радикалы CH_3 играют роль мостиков.

Натрий(калий)алкилы существенно отличаются по свойствам от литийалкилов. Хотя они так же, как литийалкилы, реакционноспособ-

ны и быстро реагируют с влажным воздухом и H_2O, эти МОС не растворяются в органических жидкостях и не обладают летучестью. Таким образом, они проявляют свойства соединений с ионной связью.

К числу алкильных соединений Mg, Zn, Cd относят реактивы Гриньяра, т. е. МОС типа RMgГ, а также соединения типа MgR_2 или ZnR_2. Для раствора реактива Гриньяра характерно равновесие

$$RMg\begin{matrix}\Gamma\\ \Gamma\end{matrix}MgR \xrightleftharpoons{\text{эфир}} R_2Mg + MgГ_2.$$

Реактивы Гриньяра стабильны только в присутствии сольватирующего их диэтилового эфира.

Алкильные производные ртути широко используются для синтеза алкильных производных других металлов. Их получают обычно с помощью реактивов Гриньяра, например:

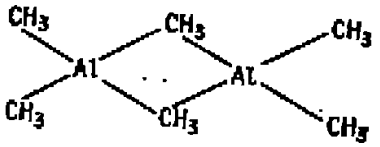
$$2RMgГ + HgГ_2 = R_2Hg + 2MgГ_2.$$

Ртутьалкильные производные относятся к числу МОС с ковалентной связью.

Алкильные производные алюминия получают с помощью алкильных производных лития, ртути и реактивов Гриньяра. Например:

$$RMgГ + AlГ_3 = RAlГ_2 + MgГ_2.$$

Алкильные производные алюминия имеют димерное мостиковое строение (аналогичное строению метиллития):



По-видимому, в $[Al(CH_3)_3]_2$ осуществляется трехцентровая двухэлектронная связь, как в молекуле диборана B_2H_6. В данном случае две электронные пары осуществляют связь двух атомов алюминия и двух атомов углерода метильных радикалов между собой. И алюминий и углерод находятся в состоянии sp^3-гибридизации.

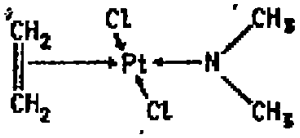
Алкильные производные Al по свойствам являются промежуточными между наиболее ковалентными и наиболее ионными алкильными МОС (по растворимости в неполярных жидкостях, летучести). Реакционная способность алюминийалкилов очень высока — они взрывают при взаимодействии с H_2O, самовоспламеняются на воздухе.

Применение алкильных МОС

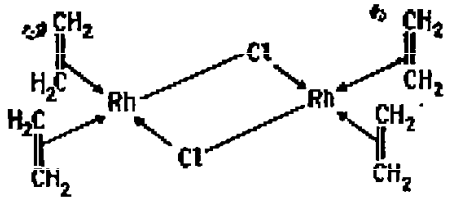
Алкильные МОС широко используются в органическом синтезе как алкилирующие агенты. Многие из них имеют и самостоятельное применение. Например, литийалкилы используются как стереоспецифические катализаторы; введение их в реакцию полимеризации изопрена приводит к получению 1,4-цисполиизопрена с 90%-ным выходом. Алюминийалкилы используются как катализаторы полимеризации этилена и пропилена. Дилаурат дибутилолова используется в качестве ингибитора в процессе деструкции поливинилхлоридных пластмасс. Тетраэтилсвинец по-прежнему используется как антидетонаторная присадка к моторному топливу.

3. МОС — ПРОИЗВОДНЫЕ ОЛЕФИНОВ

Металлоорганические соединения — производные олефинов принадлежат к числу π-комплексов. Соль Цейзе $K^+[C_2H_4PtCl_3]^- \cdot H_2O$ относится к числу такого рода π-комплексов, однако природа связи в олефиновых комплексах была установлена сравнительно недавно. Сейчас считается доказанным, что одно из мест в координационной сфере металла, входящего в состав олефинового π-комплекса, занимает центр двойной связи олефина. Например, строение этилендиметиламин-трансдихлорплатины может быть схематически изображено следующим образом:



Желтая кристаллическая соль Цейзе $K^+[PtC_2H_4Cl_3]^- \cdot H_2O$ представляет собой аналогичное по симметрии координационного полиэдра построение — искаженный квадрат. Часто такого рода соединения полимеризованы, например, бис-этиленовый комплекс хлорида родия:



Получают олефиновые МОС взаимодействием олефинов с растворами солей металлов. Например, соль Цейзе синтезируют путем пропускания тока газообразного этилена через водный раствор тетрахлороплатината(II) калия.

Синтез можно проводить и в органических растворителях. Так, реакция этилена с безводным хлоридом Pt(IV) или Pd(II) в безводном растворителе приводит к получению олефинового МОС. Замещение части ионов Cl^- в координационной сфере металла на олефин в водном растворе протекает по уравнению

$$PdCl_4^{2-} + C_2H_4 = [Pd(\pi\text{-}C_2H_4)Cl_3]^- + Cl^-.$$

Константа равновесия этой реакции для 25 °С и ионной силы $\mu=2$ равна

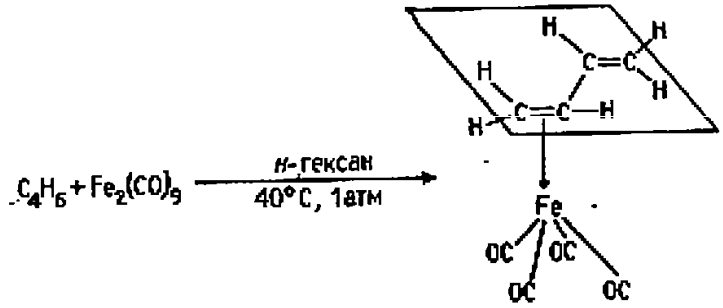
$$K = \frac{[Pd(\pi\text{-}C_2H_4)Cl_3^-]\,[Cl^-]}{[PdCl_4^{2-}]\,[C_2H_4]} = 17{,}4.$$

Таким образом, равновесие реакции замещения сильно сдвинуто вправо. Неводные растворители для синтеза олефиновых МОС применяют, когда исходные реагенты нестабильны или не растворяются в воде, например, если используются циклопентадиенильные производные ряда переходных металлов.

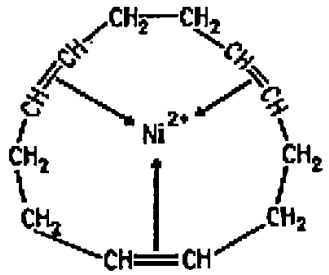
Для получения π-олефиновых МОС можно использовать обменные реакции (в частности, обмен групп CO в карбонилах на олефин)

$$[Rh(CO)_2Cl]_2 + 2C_8H_{12} \xrightarrow[\text{ампула}]{\text{20 атм}} [Rh(C_8H_{12})Cl]_2 + 4CO.$$

При атмосферном давлении под влиянием бутадиена происходит деполимеризация карбонилов типа $Fe_2(CO)_9$ с присоединением двойной связи олефина по месту разрыва связи в дикарбониле:

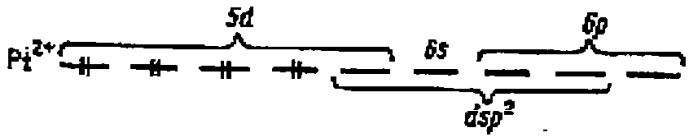


Как линейные, так и циклические олефины могут предоставлять для координации центральным ионом (или атомом) металла как одну, так и несколько электронных (донорных) пар. Так, молекулы бутадиена часто проявляют свойства бидентатного лиганда, а неплоский 1,5,9-циклододекатриен может служить тридентатным лигандом:

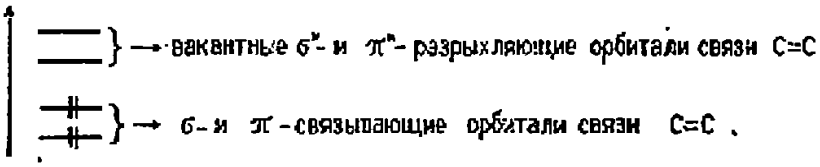


Обычно в упрощенных структурных формулах π-комплексов металлов с олефинами указывают стрелками образование только донорно-акцепторной связи за счет координации металлом электронной пары двойной связи олефина. Однако в действительности одновременно осуществляется и π-дативное взаимодействие, приводящее к оттягиванию электронной плотности с заполненных электронами π-орбиталей металла на разрыхляющие орбитали углерода олефина. Доказательством π-дативного взаимодействия служит значительное смещение в низкочастотную область полос валентных колебаний связи C=C олефинов в колебательных спектрах олефиновых МОС по сравнению с их положением в спектрах некоординированных олефинов. Как правило, понижение частоты ν (C=C) для координированной двойной связи составляет 140—160 $см^{-1}$, при этом расстояние C—C увеличивается: вместо 1,34 Å для «свободного» олефина в π-комплексах оно составляет 1,5 Å. Ослабление (понижение кратности) связи углерод—углерод в координированных олефинах объясняют ростом концентрации электронов на разрыхляющих орбиталях олефина вследствие его π-дативного взаимодействия с металлом.

Для аниона $[Pt(\pi\text{-}C_2H_4)Cl_3]^-$ соли Цейзе можно следующим образом представить образование донорно-акцепторной и π-дативной связей: ион Pt^{2+} имеет d^8-электронную конфигурацию и в сильном поле лигандов образует, как правило, квадратные комплексы (dsp^2-гибридизация орбиталей):

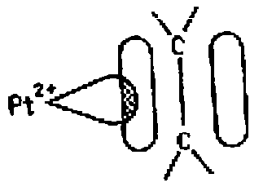


На приведенной схеме фигурной скобкой объединены свободные орбитали, которые согласно МВС ион Pt^{2+} предоставляет для заполнения электронными парами донорных атомов. Очевидно, что в соли Цейзе на свободные орбитали Pt^{2+} три электронные пары посылают три иона Cl^-, а четвертое место занимает электронная пара олефина. Для этилена принята следующая упрощенная энергетическая диаграмма:

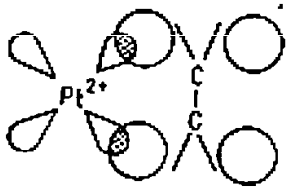


(Четыре электронные пары, соответствующие в этилене четырем σ-связям С—Н, на диаграмме для наглядности не указаны.)

Образование донорно-акцепторной связи в этиленовом комплексе можно изобразить таким образом:



Заштрихованная область — это перекрывание вакантной *d*-орбитали Pt^{2+} с заполненной электронами связывающей π-орбиталью C_2H_4; π-дативную связь схематически можно представить так:

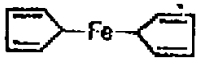


Заштриховано перекрывание π*-разрыхляющей вакантной орбитали C_2H_4 с заполненной двумя электронами *d*-орбиталью Pt^{2+}.

Следовательно, в олефиновых комплексах переходных металлов осуществляется кратная связь, что обусловливает их стабильность. Непереходные металлы не склонны к такому взаимодействию из-за отсутствия незавершенных электронных орбиталей, способных к образованию устойчивых связей как донорно-акцепторного, так и π-дативного характера.

4. «САНДВИЧЕВЫЕ» МОС

Выше уже упоминалось, что первым МОС сандвичевого типа, синтезированным и изученным (1951), был ферроцен Cp_2Fe, где Ср — радикал циклопентадиена $C_5H_5^-$. Вначале предполагалось, что в ферроцене имеются две обычные σ-связи металл—лиганд, такие, как в алкильных МОС:



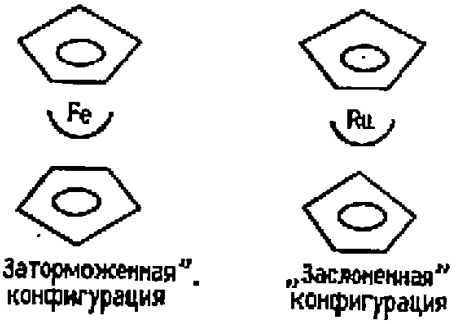
Однако рентгеноструктурные исследования показали, что ферроцен имеет структуру сэндвича: два пятичленных кольца $C_5H_5^-$ расположены параллельно друг другу, и между ними размещен атом железа. Сэнд-

вичевая структура предполагала существование в ферроцене системы делокализованных π-связей, что и было позднее подтверждено.

В настоящее время получены Ср-производные большинства металлов. Для щелочных, щелочноземельных, а также редкоземельных элементов и актинидов в Ср-производных (циклопентадиениды) характерна преимущественно ионная связь металл—Ср. Напротив, атомы переходных металлов в циклопентадиенильных производных образуют преимущественно ковалентную связь металл—лиганд. Она носит π-донорный и, часто одновременно, π-акцепторный характер, что делает многие циклопентадиенильные π-комплексы чрезвычайно устойчивыми и относительно мало реакционноспособными. В этом они сильно отличаются от циклопентадиенидов щелочных, щелочноземельных металлов и РЗЭ, имеющих ионный характер и чрезвычайно неустойчивых, в частности, по отношению к кислороду и влаге воздуха.

Ниже будут рассмотрены в основном циклопентадиенильные производные металлов как наиболее изученные и практически важные.

Рентгеноструктурные исследования показали, что π-Ср-производные металлов могут иметь сэндвичевую структуру двух типов:



В первом случае, характерном для кристаллического ферроцена, вокруг атома железа образуется координационный полиэдр, представляющий собой пентагональную антипризму. В случае рутеноцена реализуется координационный полиэдр типа пентагональной призмы — атомы углерода верхнего и нижнего пятичленного кольца π-Ср находятся один под другим. Установлено, что переход из «заслоненной» в «заторможенную» конформацию протекает с очень небольшой затратой энергии. «Выбор» конформации, по-видимому, определяется «упаковочными» соотношениями, т. е. выгодностью упаковки «металлоценов» той или иной конформации в кристаллической структуре.

Первой стадией получения металлоценов, как правило, является синтез циклопентадиенида натрия. Циклопентадиен предварительно мономеризуют (перегоняют технический вязкий циклопентадиен с большим дефлегматором и получают легкоподвижную жидкость — низкокипящий мономер), затем проводят реакцию с металлическим натрием:

$$2C_5H_6 + 2Na = 2Na^+ + 2C_5H_5^- + H_2.$$

Протекание этой реакции говорит о проявлении циклопентадиеном «кислотных» свойств. Действительно, циклопентадиен C_5H_6 можно рассматривать как очень слабую кислоту: для водных растворов $pK_{дис}^{HC_5H_5} \approx \approx 20$.

Полученный циклопентадиенид натрия затем вводят в обменную реакцию с солью двухвалентного железа, при этом получается ферроцен:

$$2C_5H_6Na + FeCl_2 = Cp_2Fe + 2NaCl.$$

Другой метод синтеза состоит во взаимодействии циклопентадиена с солью железа(II) в присутствии избытка органического амина, связывающего выделяющийся при обмене хлористый водород:

$$FeCl_2 + 2C_2H_6 = Cp_2Fe + 2HCl.$$

Реакция имеет вид

$$2C_5H_6 + 2(C_2H_5)_2NH + FeCl_2 = Cp_2Fe + 2(C_2H_5)_2NH_2Cl.$$

Обычно синтез металлоценов ведут в растворах, используя в качестве растворителя тщательно высушенный тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан или другие низкокипящие, относительно малополярные растворители.

В настоящее время синтезированы и изучены металлоценовые производные всех 3*d*-переходных металлов: Cp_2Cr, Cp_2Ni и т. д. Однако только ферроцен совершенно устойчив на воздухе. Реакционная способность (химическая неустойчивость) соединений состава Cp_2M растет в следующем ряду:

$$Cp_2Fe < Cp_2Ni < Cp_2Co < Cp_2V < Cp_2Cr < Cp_2Ti.$$

Химическая стабильность ферроцена совершенно уникальна. Ферроцен имеет температуру кипения 249 °С (при нормальном давлении), его пары могут быть нагреты до 470 °С без разложения. Ферроцен не разлагается под действием концентрированной соляной кислоты и щелочей. Почти такой же химической устойчивостью обладает изоэлектронный с ферроценом катион дициклопентадиенил кобальта. Катион Cp_2Co^+ не разрушается даже при нагревании с концентрированными азотной и серной кислотами.

Экспериментально установлено, что порядок связи С—С в циклопентадиенильных кольцах «ценовых» соединений практически такой же, как в бензоле. Это объясняет проявление металлоценовыми соединениями свойств ароматических углеводородов. В частности, ферроцен подобно ароматическим углеводородам ацилируется (по Фриделю — Крафтсу), металлируется под действием литийалкилов, сульфируется и т. д.

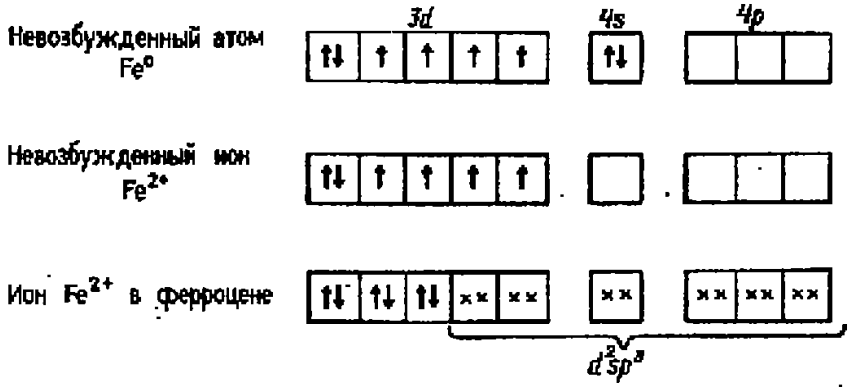
Исследования показали, что связь Ср—металл в соединениях типа ферроцена не является ионной: при электронной конфигурации железа $3d^6$-ионное соединение обладало бы ярко выраженными магнитными свойствами (благодаря наличию четырех неспаренных 3*d*-электронов). В действительности ферроцен диамагнитен, что предполагает существенное изменение электронной конфигурации атома железа при взаимодействии его с ионами $C_5H_5^-$ (или радикалами $C_5H_5^{\cdot}$). По условиям получения ферроцена из циклопентадиенида натрия более реален ион $C_5H_5^-$, нежели радикал $C_5H_5^{\cdot}$.

Экспериментальными и теоретическими исследованиями установлено, что кольцо $C_5H_5^-$ представляет собой правильный плоский пятиугольник, в котором атомные орбитали атомов углерода sp^2-гибридизованы (несущие по одному электрону гибридные орбитали 2*s*, $2p_x$ и $2p_y$). Орбитали $2p_z$ каждого из пяти атомов углерода $C_5H_5^-$, также несущие в изолированных атомах по одному электрону, взаимодействуют друг с другом. В результате образуется пять молекулярных орбиталей симметрии π—*p*, на которых располагаются пять электронов пяти атомов углерода и один «лишний» электрон, оставшийся на ионе

Cp^- после потери протона молекулой циклопентадиена, например, при взаимодействии $C_5H_6 + Na$.

Шесть электронов распределяются на пяти МО таким образом, что три электронные пары занимают три наиболее низко в энергетическом отношении расположенных МО, а две МО остаются вакантными.

При взаимодействии с центральным ионом Fe^{2+} электронная плотность ионов Cp^- перераспределяется таким образом, что шесть электронов от каждого из двух Cp^--колец размещаются на вакантных орбиталях железа. В терминах метода валентных связей такое размещение может быть изображено следующим образом:



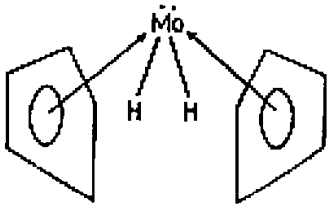
Крестиками обозначены электроны, поставленные на гибридизованные орбитали железа двумя ионами Cp^- (по три пары электронов от каждого Cp^--иона). Как видно из приведенной схемы, возникшая электронная конфигурация чрезвычайно совершенна. Именно d^6-конфигурация (она же характерна для иона Co^{3+}, образующего упомянутый стабильный катион Cp_2Co^+) необходима для создания наиболее устойчивой электронной конфигурации комплекса.

Установлено также, что кроме донорно-акцепторной связи $2Cp^-—Fe^{2+}$ в ферроцене и его аналогах имеет место и π-дативное взаимодействие: происходит перекрывание заполненных электронами $3d$-орбиталей железа с вакантными π-орбиталями $2Cp^-$. Показано, что π-дативное взаимодействие менее существенно, чем ДАС, для образования π-комплекса. Известны, в частности, металлоценовые соединения (типа $CpTaH_3$), в которых центральный ион металла не имеет заполненных d-орбиталей, которые можно было бы использовать для π-дативного взаимодействия, тем не менее такие вещества обладают достаточно высокой стабильностью. Хотя название «сэндвичевые комплексы» предполагает параллельное расположение двух Ср-колец по обе стороны от центрального иона металла, образующего ценовое соединение, в последнее время установлено, что существуют металлоценовые соединения, не имеющие сэндвичевой структуры. Примером могут служить соединения Cp_2ReH, Cp_2MoH_2 и другие разнолигандные комплексы переходных металлов, в координационную сферу которых наряду с ионами Cp^- входят атомы водорода, карбонильные группы и другие лиганды. Непараллельное (несэндвичевое) расположение двух циклопентадиенильных колец в таких соединениях установлено косвенным путем. Показано, в частности, что соединение Cp_2MoH_2 обладает сильно выраженным основным характером, что проявляется в его способности присоединять протон в кислой среде:

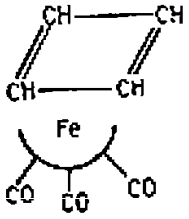
$$Cp_2MoH_2 + H^+ \cdot aq \rightarrow [Cp_2MoH_3]^+ \cdot aq.$$

Такое взаимодействие, как полагают, возможно лишь при наличии неподеленной электронной пары на атоме молибдена в Cp_2MoH_2.

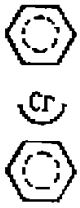
С этой точки зрения строение комплекса должно быть пирамидальным (аналогично аммиаку), что исключает возможность параллельного расположения циклопентадиенильных радикалов:



π-Комплексы металлов могут быть образованы не только циклопентадиенильными радикалами, но и другими циклическими углеводородами с делокализованными π-электронами. В частности, известны комплексы металлов с циклобутадиенилом, хотя сам по себе этот углеводород (в незакомплексованном состоянии) не выделен:



Известны также производные циклогептатриенила и бензола — так называемые ареновые комплексы, которые получили практическое применение. Наиболее известен дибензолхром, имеющий строение сэндвича и получаемый взаимодействием $CrCl_3$ с C_6H_5MgBr:



или с C_6H_6 в присутствии Al (восстановитель и акцептор галогенид-ионов). Дибензолхром менее устойчив на воздухе, чем ферроцен, хотя бензол C_6H_6 и циклопентадиенильный ион $C_5H_5^-$ содержат одинаковую π-электронную делокализованную систему. Применение $(C_6H_6)_2Cr$ основано на использовании его летучести и способности разлагаться на металл и бензол при незначительном нагревании. Образующиеся при этом хромовые покрытия обладают высокими техническими качествами.

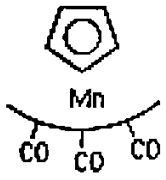
Уже упоминалось, что непереходные металлы не склонны к образованию устойчивых π-комплексов. Надо отметить, однако, что лантаниды и актиниды могут быть получены в виде соединений с циклическими углеводородами типа Ср. Так, для лантана характерна реакция

$$LaCl_3 + 3CpNa \xrightarrow{\text{ТГФ}} Cp_3La + 3NaCl.$$

Образующийся при этом трис-циклопентадиенид лантана представляет собой кристаллическое твердое бесцветное вещество, быстро окисляющееся и гидролизующееся на воздухе. В условиях изоляции от кислорода и влаги циклопентадиениды РЗЭ, имеющие в общем ионный характер связи РЗЭ—Ср, возгоняются без разложения. Давление пара, возникающее при этом, сравнимо с тем, которое возникает при субли-

мации β-дикетонатов РЗЭ (не выше 10 мм рт. ст.). Причина относительно легкой возгоняемости циклопентадиенидов РЗЭ (а также β-дикетонатов РЗЭ) состоит не в ковалентном характере связи металл—лиганд, а в слабом межмолекулярном взаимодействии соседних молекул Cp_3Ln, имеющих углеводородную поверхность.

Хотя известны циклопентадиенильные производные почти всех металлов, достаточно хорошо изучены только соединения Fe, Ti, Zr(Hf). Производные Os, Ru, V, Co, Ni изучены мало. Для ряда металлов более хорошо исследованы смешанно-лигандные π-комплексы. Примером могут служить циклопентадиенил-марганец-трикарбонил (так называемая «табуретка»):



и аналогичное по составу соединение рения.

Моноциклопентадиенильное производное марганца предложено использовать как антидетонаторную добавку к моторному топливу (вместо токсичного тетраэтилсвинца).

Области применения металлоорганических соединений, например π-комплексов металлов, быстро расширяются. Известно, в частности, об использовании Ср-производных в качестве термо- и светостабилизаторов, катализаторов различных химических процессов, красителей, светочувствительных фотоматериалов, присадок к топливу и маслам, антидымных присадок, изоляторов, редокс-систем, антидетонаторов моторного топлива, регуляторов скорости горения, ферромагнитных материалов, образующихся на основе термолиза ферроцена, ингибиторов окисления, ускорителей распада полимеров, антистатических присадок к топливу, лекарств (Cp_2Fe и его аналоги — средство против анемии), ионообменных материалов, полупроводниковых материалов и т. д. Таким образом, МОС перестали быть экзотическими соединениями. Они широко изучаются и используются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969. Ч. 3. С. 162—203.
2. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М., 1972.

Глава II.9

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Бионеорганическая химия — одно из самых новых направлений неорганической химии. Задачей бионеорганической химии являются выявление неорганических соединений, участвующих в различного рода биологических процессах, их изучение, математическое и химическое моделирование биологических систем с участием этих соединений и, наконец, управление этими системами и их оптимизация. В курсе неорганической химии при систематическом рассмотрении свойств элементов периодической системы необходимо наряду с други-

ми аспектами останавливаться и на проблемах бионеорганической химии, в том числе отмечать биологическую роль тех или иных неорганических соединений.

1. БИОНЕМЕТАЛЛЫ И БИОМЕТАЛЛЫ

В биологических процессах участвует большое число химических соединений, образованных различными элементами периодической системы. Организмы животных и растений состоят из сложных веществ, включающих в свой состав как элементы-неметаллы, так и элементы с металлическими свойствами. Из неметаллов особенно важную роль играют углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, галогены. Из металлов в состав животных и растительных организмов входят натрий, калий, кальций, магний, железо, цинк, кобальт, медь, марганец, молибден и некоторые другие.

Для того чтобы оценить соотношение количеств химических элементов, входящих в состав живых организмов, полезно рассмотреть содержание биоэлементов в организме «среднего» здорового человека (вес 70 кг). Установлено, что на 70 кг массы человека приходится 45,5 кг кислорода (т. е. больше половины массы), углерода — 12,6, водорода — 7,0, азота — 2,1 кг, примерно столько же фосфора. Кальция в человеке 1,7 кг, калия — 0,25, натрия — 0,07 кг, магния — 42 г, железа — только 5 г (химики шутят, что железа в человеке хватит лишь на один гвоздь), цинка — 3 г. Остальных металлов в сумме меньше, чем 1 г. В частности, меди — 0,2 г, марганца — 0,02 г.

Интересно, что вхождение химических элементов в состав живых организмов не зависит каким-либо простым образом от их распространенности. Действительно, хотя наиболее распространенный на земле элемент — кислород — является важнейшей составной частью соединений, слагающих растительные и животные организмы, такие распространенные элементы, как кремний и алюминий, в их состав не входят, а относительно мало распространенные кобальт, медь и молибден выполняют важную биологическую роль. Следует отметить также, что среди биоэлементов, т. е. элементов, играющих важную роль в построении живого организма и в процессах поддержания его жизни (обмен веществ, метаболизм), находятся очень сильно различающиеся по своим химическим свойствам, размерам частиц и электронному строению металлы и неметаллы. Например, среди биометаллов (их часто называют «металлами жизни») есть элементы, образующие ионы с благородногазовой электронной «подкладкой», несклонные к проявлению переменной валентности (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}). Наряду с этим есть среди биометаллов и элементы с 18-электронной (Zn^{2+}) или недостроенной 18-электронной «подкладкой» (Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mo(V), Mo(VI)). Последние склонны изменять степень окисления в ходе обмена веществ.

Среди перечисленных биометаллов есть элементы, образующие преимущественно ионные (Na, K) и ковалентные связи (Mo, Zn); сильные комплексообразователи, такие, как Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}. Однако и менее прочные комплексы, образованные, например, ионами Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, играют важную биологическую роль, и даже ионы щелочных металлов (Na^+, K^+) в метаболических процессах вовлекаются в образование комплексов (с участием макроциклических лигандов). Установлено, что большое значение имеют размеры ионов металлов, участвующих в процессах метаболизма.

Так, например, не очень большая разница в величинах ионных

радиусов Na^+ (0,98 Å) и K^+ (1,33 Å) обусловливает очень большую разницу в радиусах гидратированных ионов. Это приводит к неодинаковой роли ионов Na^+ и K^+ в процессе метаболизма: Na^+ — внеклеточный, а K^+ — внутриклеточный ионы. Именно размеры ионов, а также характерный для данного иона тип химической связи определяют, на какие ионы может замещаться тот или иной ион в процессе метаболизма. Установлено, что ионы K^+ могут замещаться в живых тканях на крупные однозарядные катионы щелочных металлов (Rb^+, Cs^+), а также на сходные по размерам ионы NH_4^+ и Tl^+. Напротив, относительно маленький ион Na^+ может замещаться только на Li^+. Интересно, что обмен на ионы Cu^+ не происходит, видимо, из-за склонности Cu^+ к образованию ковалентных связей, хотя размеры Cu^+ и Na^+ сходны.

Очень важно, что ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в биосистемах не замещают друг друга. Это связано, как полагают, с большей ковалентностью связи Mg^{2+} с лигандами по сравнению с Ca^{2+}. Еще более ковалентные связи с лигандами образует Zn^{2+}, он не замещается на Mg^{2+}, хотя близок к нему по величине ионного радиуса.

Согласно К. Б. Яцимирскому, оценку ионности и ковалентности связей ионов биометаллов с лигандами целесообразно проводить следующим образом. Ионность связи пропорциональна отношению квадрата заряда иона к величине ионного радиуса. Это отношение для большинства ионов находится в пределах от 1 до 5. Только для бериллия это отношение аномально велико и составляет 11,7. Именно с этим связывают высокую токсичность иона Be^{2+}.

Ковалентность связи металл—лиганд, по Яцимирскому, можно оценить как отношение

$$\frac{I_M S_{ML}^2}{I_M - I_L},$$

где I_M и I_L — потенциалы ионизации (валентных состояний) металла и лиганда соответственно; S_{ML} — интеграл перекрывания орбиталей, взаимодействующих при образовании ковалентной связи. Ковалентность биометаллов, охарактеризованная таким способом, обычно изменяется в интервале 20—135. При малой ковалентности связи наиболее устойчивыми оказываются соединения ионов металлов с кислородом. По мере роста ковалентности все более устойчивыми оказываются соединения со связью металл—азот и особенно со связью металл—сера. Такую же корреляцию дает классификация Пирсона, согласно которой «жесткая» кислота соединяется с «жестким» основанием, а «мягкая» кислота — с «мягким» основанием.

Бионеорганическая химия рассматривает не только те элементы и их соединения, которые присутствуют в нормально функционирующем живом организме, но и те элементы (и их соединения), которые, не являясь составной частью здорового организма, могут оказывать на него то или иное воздействие, попадая в организм извне. Речь идет о взаимодействии живого организма с ядовитыми веществами, попавшими в организм случайно или накопившимися в нем, например, в результате неправильной работы тех или иных органов (производные свинца, кадмия, ртути и др.).

Надо учитывать, что очень важной является дозировка различных элементов и их соединений в живом организме. Доказано, что один и тот же элемент может положительно влиять на организм в целом и одновременно быть сильным ядом в случае его передозировки. Уже

упоминалось, что цинк принадлежит к числу важнейших биометаллов: ионы Zn^{2+} входят в состав нескольких десятков ферментов, катализирующих протекание жизненно важных процессов. В то же время установлено, что при слишком высоком содержании Zn^{2+} в тканях он оказывает канцерогенное действие.

Примером того же типа может быть селен, который, вообще говоря, не причисляют к биометаллам. Однако в последнее время установлено, что уменьшение содержания селена в пище, потребляемой человеком за день, с 0,3—0,5 мг (Япония) до 0,1—0,2 мг (США, ФРГ) приводит к резкому возрастанию числа раковых заболеваний грудной железы у женщин (более чем в 5 раз). Полагают, что низкое содержание селена в пищевых продуктах, вырабатываемых в странах с высокоразвитой химической промышленностью, связано с большим содержанием в атмосфере соединений серы, вытесняющих селен из природных объектов. В Японии нехватка селена в пище меньше, так как многие пищевые продукты, извлекаемые из моря, содержат большое количество селена.

В задачи бионеорганической химии входит изучение строения и биологической роли неорганических соединений. Эти исследования проводят различными физико-химическими методами, а также методами биологии и биохимии, включающими и математическое моделирование. Бионеорганические исследования имеют первостепенную важность для решения задач медицины, охраны окружающей среды, неорганической технологии. Далее мы кратко рассмотрим свойства и строение некоторых лигандов, играющих важнейшую роль в биологии, в частности соединения, закомплексовывающие биометаллы, а затем перейдем к характеристике свойств важнейших бионеорганических соединений и их роли в процессах жизнедеятельности животных и растений.

2. ВАЖНЕЙШИЕ БИОЛИГАНДЫ

К числу биолигандов относятся главным образом органические соединения. Однако и неорганические лиганды, хотя их существенно меньше, играют в процессах метаболизма важную и незаменимую роль. Это неорганические анионы, такие, как галогенид-ионы (F^-, Cl^-, I^-), сульфат- и нитрат-ионы, а также гидроксил-, фосфат- и карбонат-ионы, образование и гидролиз которых вносят немалый вклад в энергетическую «копилку» живого организма. Это, наконец, нейтральные молекулы H_2O, O_2, CO_2, NH_3. Без этих лигандов метаболизм, питание и сама жизнь организма невозможны.

Поэтому исследование взаимодействия с упомянутыми неорганическими веществами ионов биометаллов, а также других катионов, попадающих в организм извне, — важнейшая задача биохимии. Взаимодействия, реализующиеся в биосистемах, не являются специфическими и рассматриваются в рамках обычных курсов неорганической химии. Поэтому ниже будут представлены сведения лишь о лигандах, характерных именно для биосистем или моделирующих эти системы.

Комплексы с полидентатными и макроциклическими лигандами

Основной особенностью биолигандов является их принадлежность к числу полидентатных и (очень часто) макроциклических лигандов.

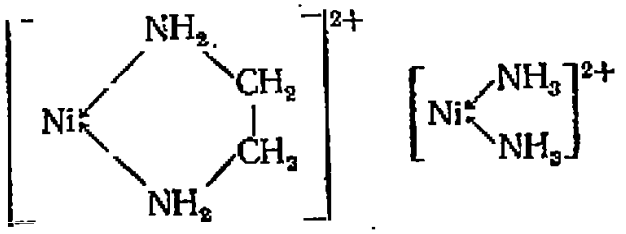
Как известно, особая устойчивость комплексных соединений, об-

разованных ионами металла с полидентатными лигандами, объясняется образованием одной молекулой (или ионом) лиганда с данным центральным ионом (катионом металла) одного или нескольких хелатных циклов. Согласно правилу Чугаева, наиболее устойчивыми являются пятичленные хелатные циклы (для систем без кратных связей) и шестичленные циклы (для систем с сопряженными двойными связями). Напомним, что энергетическая выгодность замыкания хелатных циклов (хелатный эффект) определяется как энтропийным, так и энтальпийным факторами. Рассмотрим в качестве примера комплексообразование Ni^{2+} с аммиаком и этилендиамином (en):

$$Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_2]^{2+}, \quad \lg K_{уст}^{[Ni(NH_3)_2]^{2+}} = 5{,}0,$$

$$Ni^{2+} + en \rightleftarrows [Ni\ en]^{2+}, \quad \lg K_{уст}^{[Ni\ en]^{2+}} = 7{,}5.$$

В обоих комплексах ион Ni^{2+} координирует два атома азота. Бо́льшая величина $K_{уст}$ в случае этилендиаминового комплекса, несомненно, связана с хелатным эффектом: в комплексе $[Ni\ en]^{2+}$ имеется пятичленный хелатный цикл, тогда как у комплекса $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$ — «открытое» строение:



Координационно насыщенные аммиакаты Ni^{2+} имеют состав $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Установлено, что разница в величинах констант устойчивости этих двух комплексов ($\Delta \lg K_{уст}=2{,}5$) определяется энтальпийным ($\Delta H=-1{,}9$ ккал/моль) и энтропийным вкладом ($\Delta S=6{,}2$ кал/град·моль). Разницу в величинах энтальпии образования этих соединений объясняют тем, что в случае $[Ni\ en]^{2+}$ двум атомам азота, входящим в координационную сферу Ni^{2+}, не нужно преодолевать взаимного отталкивания (в отличие от комплекса $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$). Атомы азота этилендиамина уже включены в состав одной молекулы («сближены» друг с другом). Кроме того, при образовании $[Ni\ en]^{2+}$ меньше энергии требуется для дегидратации лиганда, чем в случае $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$: молекулы аммиака меньше по размеру, чем en, они сильнее гидратируются.

Разница в величинах энтропийных факторов при образовании хелатного и «открытого» комплексов обусловлена увеличением числа частиц при протекании реакции

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en \rightleftarrows [Ni\ en(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O,$$

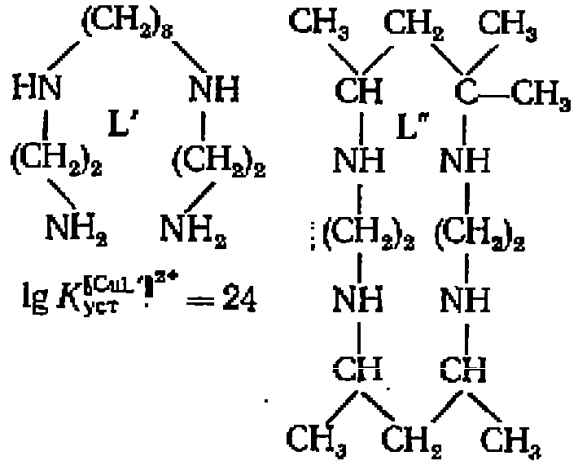
тогда как при синтезе в водном растворе диаммиаката никеля(II) в результате комплексообразования число частиц не меняется:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O,$$

что связано с бидентатностью en и монодентатностью NH_3.

Как указывает Яцимирский, кроме хелатного эффекта в природных металлокомплексах, образованных биолигандами, часто осуществляется макроциклический эффект. В качестве примера рассматриваются термодинамические характеристики комплексов меди с лиган-

дами L′ и L″ одинаковой дентатности и сходной природы, но только в L″ цепь замкнута в макроцикл:

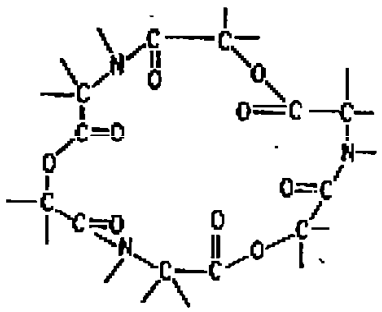


$\lg K_{уст}^{[CuL']^{2+}} = 24$

$\lg K_{уст}^{[CuL'']^{2+}} = 28.$

Как видно из приведенных данных, тетрадентатный лиганд L″, представляющий собой макроцикл, при прочих равных условиях образует с Cu^{2+} комплекс, в 10^4 раз более устойчивый, чем такой же тетрадентатный лиганд L′, имеющий незамкнутое цепочечное строение. Природа макроциклического эффекта в полной мере еще не раскрыта, однако можно полагать, что вхождение центрального иона металла в готовую «полость» макроциклического лиганда приносит существенную энергетическую выгоду по сравнению с ситуацией, когда такой готовой полости нет и ее нужно создавать в процессе комплексообразования.

Одним из простейших среди природных макроциклических лигандов является энниатин — 18-членный гексадентатный лиганд, включающий кислотные остатки N-метил-валина и *о*-гидроксивалерианата:

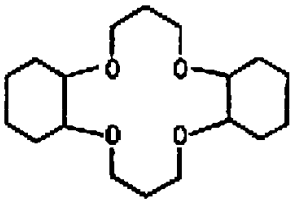


Энниатин и подобные ему макроциклические лиганды выполняют в живых организмах роль «ионофоров»: они включают в свою полость те или иные ионы металлов и в таком закомплексованном виде переносят их через биомембраны, регулируя, таким образом, содержание ионов металлов во внеклеточном пространстве и внутри клеток.

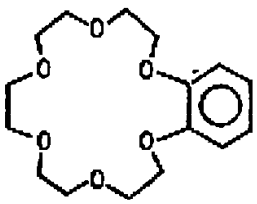
В последнее время выполнены важные работы по моделированию природных систем с металлокомплексами, образованными макроциклическими лигандами. В качестве «модельных» лигандов использовались так называемые «короны» (или краун-эфиры) и «криптаты».

Примером простейших корон, являющихся двухмерными (плоскостными) лигандами, могут служить следующие[1]:

[1] Атомы углерода и водорода на схеме для простоты изображения опущены.



Дициклогексил-14-корона-4

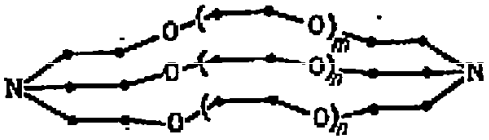


Бензо-18-корона-6

Номенклатура краун-эфиров, как видно из приведенных названий и формул, указывает на общее число атомов в макроцикле и число гетероатомов, формирующих полость короны и выполняющих функции доноров.

Экспериментально установлено, что устойчивость комплексных соединений ионов металлов с коронами определяется соотношением размеров иона металла и полости короны. Наибольшая прочность макроциклических комплексов достигается, когда полость плотно «обхватывает» ион металла. Если полость слишком велика или мала, устойчивость комплексов уменьшается.

Те же закономерности были установлены для систем, в которых комплексообразование ионов металлов осуществляется с помощью макроциклических лигандов — криптатов, представляющих собой трехмерные лиганды с полостью, обрамленной тремя углеродными цепями, включающими гетероатомы. Общая формула криптатов имеет вид



Таким образом, криптаты можно рассматривать как бициклические кислород-донорные лиганды с концевыми атомами, роль которых выполняют третичные атомы азота.

Полагают, что криптаты могут обладать большой избирательностью (селективностью) по отношению к биометаллам, например природный макроциклический лиганд валиномицин селективен к ионам K^+. Ниже приведены значения $\lg K_{уст}$ комплексов криптатов и ионов щелочных металлов, образованных лигандами различной дентатности. Число донорных атомов в криптате влияет на размеры полости этого трехмерного макроциклического лиганда и, следовательно, на соотношение размеров комплексообразующего иона металла и полости, а значит, и на устойчивость образующегося комплекса:

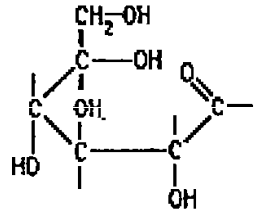
Диаметр полости криптата, Å	Число донорных гетероатомов	$\lg K_{уст}$				
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
1,6	5	5,3	2,8	2	2	2
2,2	6	2,5	5,4	3,9	2,55	2
2,8	7	2	3,9	5,4	4,33	2
3,6	8	2	2	2,2	2,1	2,2
4,2	9	2	2	2	2	2
4,8	10	2	2	2	2	2

Интересно, что оптимальный лиганд для Li^+ содержит в полости макроцикла пять донорных атомов. Увеличение числа донорных ато-

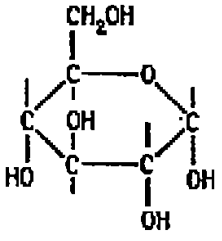
мов и соответственно размеров полости приводит к уменьшению стабильности криптата лития. Для иона Na^+ оптимальные размеры полости криптата отвечают 6-дентатному лиганду, для иона K^+ — 7-дентатному. Для иона Rb^+ устойчивость комплекса в оптимальных условиях ниже, чем для K^+, и еще более она падает в случае иона цезия — самого большого по размерам среди ионов щелочных металлов. По-видимому, независимо от размеров полости для большого иона Cs^+ прочность связи с лигандом мала из-за уменьшения энергии электростатического взаимодействия Cs^+ — лиганд. Итак, исследование криптатов щелочных металлов показывает, что, регулируя состав и геометрию макроциклических лигандов, можно добиться их высокой селективности по отношению к ионам металлов, входящих в состав комплексов. Состав и строение природных ионофоров, упрощенными моделями которых являются краун-эфиры и криптаты, сложны и многообразны. Понятно поэтому, что в биосистемах может быть достигнута высокая селективность действия макроциклических лигандов, это и определяет их «узкую специализацию» в процессах метаболизма.

Биополимеры, на основе которых строится комплексообразование в биологических системах

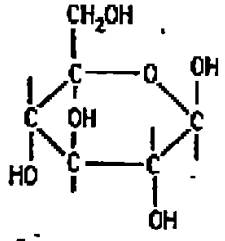
Наиболее важными биополимерами, обеспечивающими процессы обмена веществ в животных и растительных организмах, в том числе процессы, протекающие с участием комплексных соединений металлов, являются полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты.



Среди полисахаридов наибольшее значение имеют крахмал, гликоген и целлюлоза. Основным звеном в построении полимерных цепей полисахаридов являются остатки D-глюкозы. Нециклическая D-глюкоза легко циклизуется, образуя две равновесные формы:

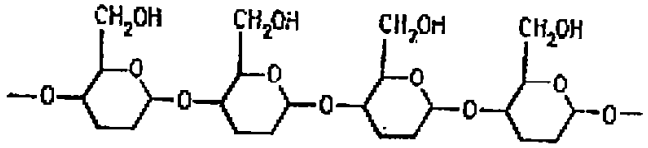


α-глюкопираноза



β-глюкопираноза

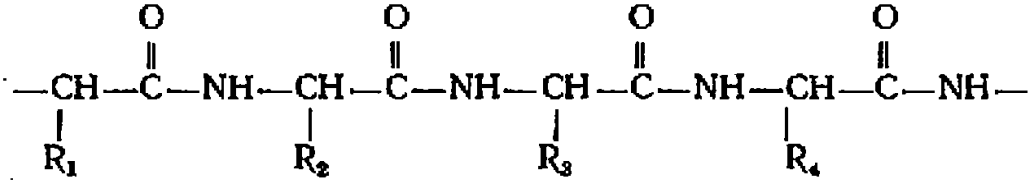
При полимеризации α- и β-формы D-глюкопиранозы соединяются в полимерную цепь через кислородные мостики:



Если полимеризуется α-форма, то цепь полимера оказывается разветвленной — получаются крахмал и гликоген. При полимеризации β-формы образуется цепочечный неразветвленный полимер — целлюлоза, которая, как известно, обладает волокнистым строением.

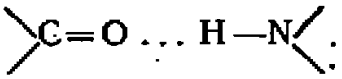
Полисахариды, как видно из приведенных формул, имеют в своем составе кислородные атомы, способные проявлять донорные функции. Таким образом, полисахариды, в виде которых организм запасает углеводы (крахмал, гликоген) и которые используются для построения оболочек растительных клеток, являются полимерными лигандами.

Другой тип биополимерных лигандов — белки (протеины). Белки представляют собой полимерные образования, в которых в том или ином порядке чередуются 23 α-аминокислоты. Строение всех аминокислот может быть описано формулой $H_2N—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—COOH$. Различаются они только природой радикала R. α-Аминокислоты, вступая в реакцию полимеризации, образуют пептидную цепь



Подобно тому как из 32 букв алфавита путем их различного сочетания можно составить огромное количество слов, так из 23 α-аминокислот посредством их сочленения в том или ином порядке получается все многообразие белковых тел, существующих в природе, образуется так называемая первичная белковая структура. Кроме того, рассматривают вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Вторичная структура (α- и β-конформации) возникает в результате взаимодействия полипептидных цепей друг с другом. α-Конформация имеет спиралеобразное строение, каждый виток спирали содержит от трех до семи аминокислотных фрагментов. Взаимодействие между соседними полипептидными цепями в такой спирали осуществляется посредством водородных связей, образованных карбонильным кислородом одной цепи с иминогруппой другой цепи:

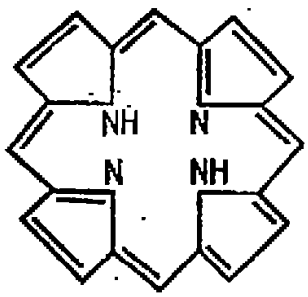


Редко встречающаяся β-конформация содержит вытянутые друг возле друга неспиральные полипептидные цепи.

Третичная структура белка — это глобулы, образованные α-вторичной структурой в результате свертывания полипептидных цепей в клубки. Свертывание α-спиралей в глобулы происходит в результате взаимодействия друг с другом гидрофобных участков спирали, электростатического взаимодействия заряженных участков цепи, образования сульфидных мостиков и водородных связей.

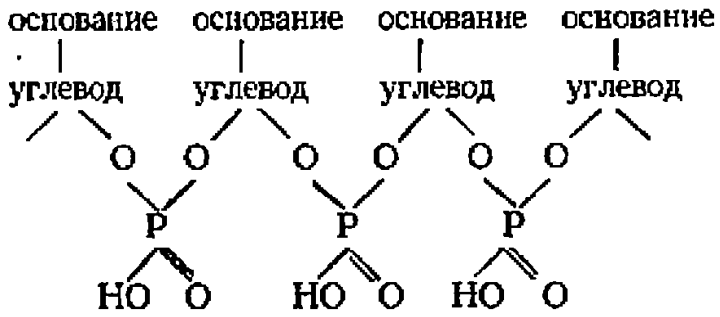
Четвертичная структура возникает в результате объединения глобул в еще более сложную структуру.

Свойства белков как биолигандов определяются содержанием в полипептидных цепях донорных атомов азота и кислорода, которые могут участвовать в образовании хелатных циклов и макроциклических комплексов. Кроме того, к полипептидным цепям через различные функциональные группы могут быть привязаны порфириновые кольца, содержащие четыре пиррольных ядра (с различными заместителями):

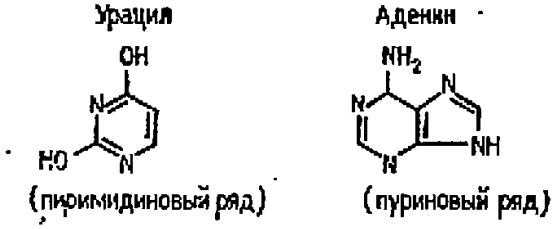


Как видно из схемы, порфирин представляет собой пример макроциклического лиганда с четырьмя донорными атомами азота, которые координируются ионами металла, если создаются условия для вытеснения двух протонов порфирина и замещения их на ионы металла. Размер полости порфирина составляет около 2 Å (диаметр). Порфирин принадлежит к числу «жестких» лигандов, структура которых (и размер полости) мало зависит от природы координируемого иона металла. Порфириновые металлоциклы содержатся в хлорофилле и гемоглобине. Строение порфиринсодержащих комплексов биометаллов будет рассмотрено дальше.

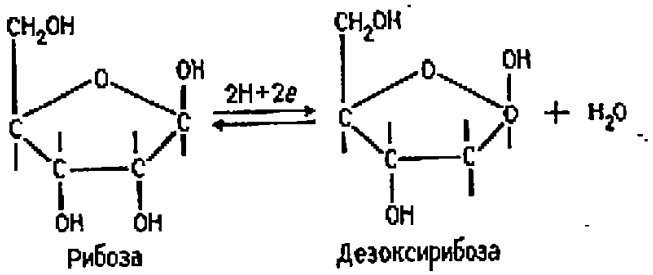
Нуклеиновые кислоты — третий вид наиболее важных биополимерных лигандов. Роль нуклеиновых кислот в биосистемах состоит в хранении и передаче информации о строении синтезируемых организмом белков. Нуклеиновые кислоты состоят из мономеров — нуклеотидов. Каждый нуклеотид содержит фрагменты углевода, гетероциклического основания и остаток фосфорной кислоты. Нуклеотиды соединяются в нуклеиновые кислоты по следующей схеме:



Примером гетероциклических оснований могут служить аденин и урацил:



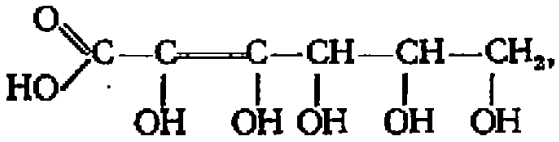
В качестве углеводного компонента нуклеиновых кислот выступают рибоза и продукт ее восстановления — дезоксирибоза:



В зависимости от природы углеводного фрагмента нуклеиновые кислоты делятся на две группы: рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК) кислоты. ДНК в растворах имеют строение двойных спиралей. Внутрь спирали обращены гетероциклические основания, скрепленные друг с другом водородными связями, наружу обращены фосфатные группировки. Совершенно ясно, что ДНК и РНК

обладают свойствами лигандов: донорные атомы имеются во всех фрагментах нуклеиновых кислот.

Кроме белков, полисахаридов и нуклеиновых кислот в биосистемах обычно присутствует большое число других химических соединений, проявляющих свойства лигандов и обладающих биологической активностью. Среди них особенно важную роль играют различные органические кислоты, как насыщенные, так и ненасыщенные, например аскорбиновая кислота:



производные фосфорной кислоты (такие, как аденозинфосфаты, липиды) и др.

3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Биологическая роль неорганических веществ (O_2, CO_2, N_2 и т. д.), а также ионов металлов и соединений, включающих эти ионы и атомы металлов, связанные ковалентно, чрезвычайно важна и многообразна. Один из основных процессов, связанных с участием неорганических соединений, — процесс фотосинтеза. Именно взаимодействие двух неорганических соединений H_2O и CO_2 приводит (при катализирующем действии хлорофилла — магниевого комплекса порфирина) к синтезу крахмала $C_6H_{12}O_6$ с выделением кислорода:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2.$$

Эта реакция проходит через большое число стадий, но суть фотосинтеза состоит все же в соединении неорганических веществ в углевод. Углеводы, синтезируемые в растениях, потребляются травоядными животными. В результате пищеварения и дальнейших сложных превращений в организме травоядных образуются белки и жиры, служащие пищей для хищников и всеядных животных. К числу последних может быть отнесен и человек. Источником энергии, необходимой для жизнедеятельности человека и животных, являются белки, жиры и углеводы, содержащиеся в продуктах питания растительного и животного происхождения. Окисляясь (неорганическим) молекулярным кислородом, эти вещества, вернее продукты их деструкции, дают организму энергию, затрачиваемую на другие жизненно важные химические процессы и превращаемую в механическую энергию (движение), электрическую энергию и др.

Уже упоминалось, что важнейшую роль в процессах метаболизма играют ионофоры, регулирующие содержание акваионов щелочных и щелочноземельных металлов во внеклеточном и внутриклеточном пространстве, а также ферменты. Ферменты — всегда белковые вещества. Они ускоряют или ингибируют важнейшие процессы в организме, способствуют переносу в тканях кислорода и углекислого газа, переносу электронов, ускорению гидролитических процессов.

Роль акваионов металлов и металлсодержащих комплексов в живых организмах состоит в регуляции процессов, связанных с получением, преобразованием и распределением в организме энергии, выделением вредных для организма продуктов реакции.

Рассмотрим на ряде примеров биологическую роль акваионов металлов и их комплексов с биолигандами.

Транспорт ионов металлов и других неорганических компонентов в растительных и животных организмах

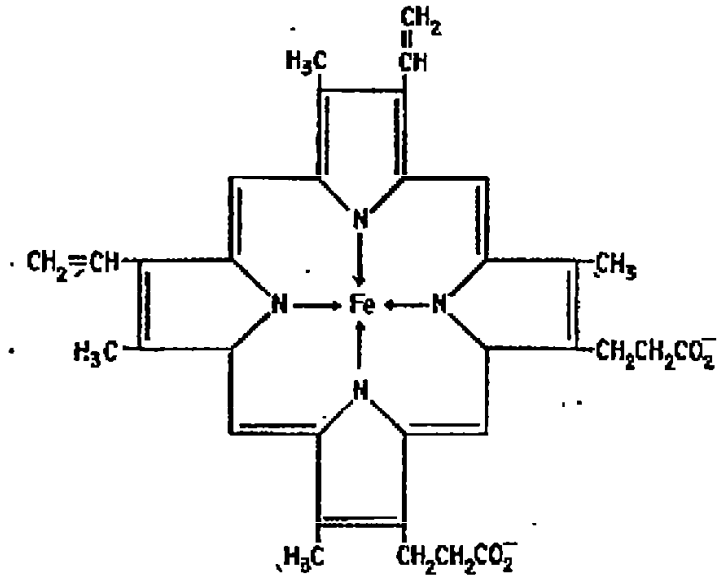
Для нормального функционирования живых организмов необходимо строго определенное распределение химических веществ по различным частям организма. В тканях млекопитающих действует система транспорта ионов натрия или калия, получившая название «натриевый (или калиевый) насос». Важнейшую роль играет также транспорт железа и других биометаллов.

Натриевый насос обеспечивает необходимое соотношение концентраций ионов Na^+ и K^+ во внеклеточном и внутриклеточном пространстве. Установлено, что в большинстве клеток животного организма $[K^+]$ составляет 0,12—0,16 моль/л, тогда как $[Na^+]$ в тех же клетках не превышает 0,01 моль/л. Во внеклеточной жидкости соотношение обратное: $[Na^+] \approx 0{,}15$ моль/л, а $[K^+]$ меньше чем 0,004 моль/л. Таким образом, существует значительный градиент концентраций ионов K^+ и Na^+ между внеклеточным и внутриклеточным пространством. Такое распределение не может быть самопроизвольным, очевидно, требуется затрата энергии, чтобы ионы K^+ накапливались внутри клеток, а ионы Na^+ оттуда выводились. Установлено, что «насос», накачивающий ионы K^+ в клетки и выкачивающий оттуда ионы Na^+, т. е. действующий против концентрационного градиента, работает с помощью фосфатопротеина, который образует с ионами K^+ более прочные соединения (в силу соответствия размеров иона K^+ и полости ионофора), чем с ионами Na^+. В составе комплекса с фосфатопротеином ион K^+ проходит через клеточную мембрану. Во внутриклеточном пространстве фосфатопротеин взаимодействует с аденозинтрифосфатом. Новый лиганд образует более прочное соединение с ионами Na^+, нежели с ионами K^+, и выводит ионы Na^+ из клетки во внеклеточное пространство.

Железо в виде ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} и биокомплексов необходимо организму животных и человека для выполнения важнейших жизненных функций, таких, например, как перенос кислорода и катализ окислительно-восстановительных процессов, служащих одним из главных источников энергии. В организме животных и человека железо накапливается и сохраняется в печени, селезенке и костном мозге в виде белковых образований — ферритина и гемосидерина. Белковая часть ферритина представляет собой сферическое образование (внешний диаметр около 120 Å) с внутренней полостью диаметром около 75 Å. В полости ферритина находится мицелла, состоящая из гидратированного и гидролизованного фосфата Fe(III). Масса сухого остатка, содержащего железо, составляет 23% от массы ферритина (в гемосидерине железа еще больше).

Транспорт железа от ферритина к красным кровяным тельцам происходит с помощью белка трансферрина, очень прочно связывающего Fe(III) в хелат. Установлено, что хелаты Fe(III), образованные белками типа трансферрина, переносят железо через биомембраны, тогда как сам по себе фосфат железа, содержащийся в ферритине и гемосидерине, преодолеть эти преграды не может.

Транспорт O_2 в организме животных и человека осуществляется железосодержащими комплексами — гемоглобином и миоглобином. Оба этих белка содержат «гем-группы», представляющие собой порфириновый комплекс железа:



Гемовая группа присоединяется к белковой части молекулы гемоглобина и миоглобина путем координации гистидинового атома азота белка ионом железа гемовой группы. Таким образом, в координационную сферу иона железа входит пять атомов азота (четыре атома азота порфирина, один атом азота белкового гистидина). Шестое координационное место занимает H_2O или O_2.

Гемоглобин имеет молекулярную массу 64 500 и включает четыре гем-группы. Миоглобин сходен с гемоглобином по строению, но содержит только одну гем-группу. Гемоглобин почти так же хорошо, как миоглобин, связывает кислород при высоком давлении кислорода, но, когда давление кислорода падает, преимущество в связывании O_2 имеет миоглобин. Падение давления O_2 наблюдается в тканях мышц, потребляющих кислород. Результатом использования кислорода является накопление в мышцах CO_2 и, как следствие, понижение pH. Это еще более способствует высвобождению O_2 из гемоглобина и передаче кислорода миоглобину. Таким образом, и гемоглобин и миоглобин участвуют в переносе кислорода.

Теряя кислород, железо в гемоглобине (форма дезоксигемоглобина, КЧ железа = 5) переходит в высокоспиновое состояние. Ослабление связи с атомами азота порфирина приводит к выходу атома железа из плоскости кольца порфирина (на 0,7—0,8 Å). Напротив, вследствие присоединения кислорода к гемоглобину образуется низкоспиновый октаэдрический комплекс, железо в котором находится в плоскости порфиринового кольца (КЧ железа = 6). Хотя связывание молекулярного кислорода гемоглобином и миоглобином сопровождается ослаблением связи O=O в молекулярном кислороде из-за размещения π-дативных электронов железа на разрыхляющих орбиталях O_2, этот процесс сам по себе не сопряжен с необратимым переносом электрона, поэтому его обычно не причисляют к ферментативным окислительно-восстановительным реакциям. Отметим, однако, что разрыхление связи O=O в O_2 не может не активировать окислительные реакции.

Например, можно рассматривать взаимодействие активированной формы O_2 с восстановленной формой субстрата StH_2, сопровождающееся переходом его в окисленную (дегидрированную) форму St:

$$StH_2 + O_2 = 2St + 2H_2O$$

или

$$StH_2 + O_2 = St + H_2O_2.$$

При этом O_2 превращается в H_2O или H_2O_2 с выделением энергии.

Металлсодержащие ферменты

Далеко не все ферменты, катализирующие биологически важные процессы в организме животных и растений, содержат ионы металлов. Однако металлсодержащих ферментов только в организме человека несколько сотен, и их биологическая роль чрезвычайно важна. Нарушение структуры или удаление из организма даже одного из них приводит к тяжелым расстройствам функций организма, а затем и к его гибели.

Металлсодержащие ферменты представляют собой координационные соединения, и поэтому их исследованием занимается неорганическая химия или, точнее, координационная химия.

Рассмотрим строение и биологическую роль нескольких металлоферментов.

Каждый фермент состоит из двух частей: кофермента и апофермента. Кофермент — это легко отделимая часть фермента. В металлоферментах ион металла составляет основную часть кофермента. Апофермент — остальная часть фермента, которая в отсутствие кофермента не проявляет ферментативной активности.

Обычно рассматривают две группы металлоферментов, различающихся по типу катализируемых ими реакций: ферменты, катализирующие реакции гидролиза, и ферменты, катализирующие протекание окислительно-восстановительных реакций.

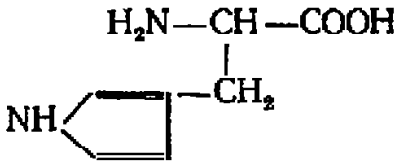
Ферментативный катализ реакций гидролиза

Реакции, протекающие в организмах животных и растений с участием воды, играют важнейшую роль в процессе обмена веществ и служат одним из основных источников энергии, запасаемой организмом.

Реакции гидролиза катализируются обычно теми металлоферментами, которые содержат ионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} и Mn^{2+}. Хотя ион Mn^{2+} легко вступает в окислительно-восстановительные реакции, в ходе гидролитических реакций он, как и все упомянутые ионы, не меняет степени окисления.

Наиболее хорошо изучены строение и биологическая роль двух из металлоферментов, катализирующих гидролитические процессы, — цинксодержащих ферментов карбоангидразы и карбоксилазы. Отметим, однако, что только в организме человека содержится несколько десятков цинксодержащих ферментов, различающихся по своему строению и функциям.

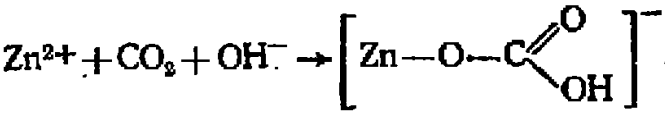
Карбоангидраза состоит из больших белковых молекул с молекулярной массой 430 000. Каждая из таких макромолекул содержит 260 аминокислотных остатков. Форма молекулы карбоангидразы — эллиптическая, размеры ее (40×45×55) Å. Эллиптическая молекула карбоангидразы имеет полость, причем аминокислоты, составляющие белок апофермента, расположены так, что гидрофобные их части как бы выстилают внутреннюю полость макромолекулы. В одной молекуле фермента содержится только один ион Zn^{2+}, который находится вблизи центра полости карбоангидразы. Координационный полиэдр комплекса, центральным ионом которого является Zn^{2+}, представляет собой искаженный тетраэдр. Три положения в координационной сфере Zn^{2+} занимают донорные атомы азота из имидазольных групп аминокислоты гистидина:



Четвертое координационное место занято молекулой H_2O или ионом OH^-. Фермент карбоангидраза содержится в красных кровяных тельцах. Установлено, что карбоангидраза примерно в 10^6 раз ускоряет реакцию образования бикарбонат-иона и обратную ей реакцию распада HCO_3^-:

$$CO_2 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-.$$

Рассмотрим предполагаемый «концертный» механизм действия карбоангидразы. Ион Zn^{2+}, входя в состав несимметрично построенного координационного соединения (имеющего по этой причине напряженную структуру), обладает высокой реакционной способностью. Столкновение на активном центре карбоангидразы иона Zn^{2+}, CO_2 и иона OH^- в полости карбоангидразы приводит к активации всех участвующих в реакции веществ, в результате чего быстро образуется бикарбонат цинка:

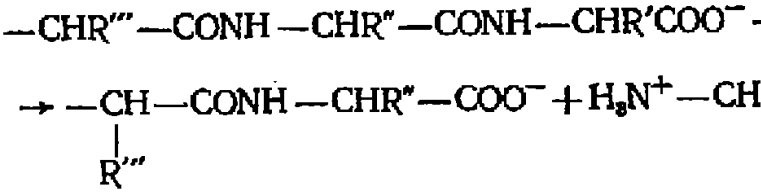


Следующий этап процесса состоит в обмене образовавшегося бикарбонат-иона на H_2O или OH^-, т. е. в высвобождении активного центра фермента для последующих актов катализа.

Установлено, что ингибирование реакции синтеза и распада бикарбонат-ионов достигается введением в координационную сферу иона Zn^{2+} лигандов, образующих более прочную связь с Zn^{2+}, чем с HCO_3^-, H_2O или OH^-. Такими являются ионы CN^-, N_3^-, $S_2O_4^{2-}$ и др. Так как в некатализируемых условиях (в присутствии CN^-, N_3^- и т. д.) синтез HCO_3^- и его распад протекают слишком медленно, физиологические требования не выполняются, нормальное состояние организма нарушается.

Каталитическая активность карбоангидразы не понижается при замене Zn^{2+} на ион Co^{2+}, в других случаях активность фермента либо падает, либо исчезает.

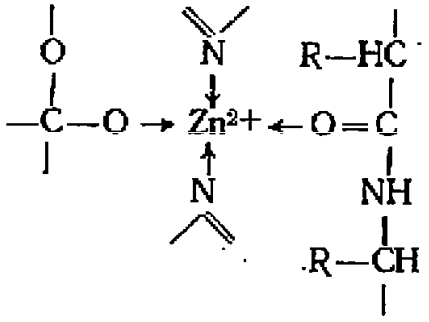
Карбоксипептидаза представляет собой фермент, вырабатываемый поджелудочной железой млекопитающих. Так же как карбоангидраза, этот фермент содержит один ион Zn^{2+} на одну белковую макромолекулу, молекулярная масса которой 34 300. Биологическая роль карбоксипептидазы заключается в катализе процесса гидролиза пептидов — разрыве пептидной связи на карбоксильном конце пептидной цепи:

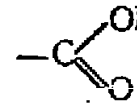


Ион Zn^{2+} в карбоксипептидазе, так же как в карбоангидразе, находится в полости активного центра фермента, но только два места в его координационной сфере заняты азотом имидазольных остатков

гистидина. Третье место занято кислородом другой аминокислоты — глутамина. Четвертое координационное место в координационной сфере Zn^{2+} принадлежит молекуле воды. Таким образом, и в этом ферменте координационная сфера Zn^{2+} несимметрична, что, по-видимому, обусловливает напряженность структуры фермента и является обязательным условием каталитической активности комплексных соединений.

Предполагают, что одной из важных стадий каталитического процесса, протекающего с участием карбоксипептидазы, является координация ионом Zn^{2+} атома кислорода карбонила пептидной цепи



с вытеснением H_2O, занимающей одно место в координационной сфере. Координация цинком карбонильного кислорода ослабляет связь C—N в пептидной цепи, что облегчает ее разрыв, сопровождающийся гидролизом. Гидролиз разорванной цепи приводит к ослаблению координации карбонильного кислорода пептидной цепи ионом Zn^{2+}. Происходит вытеснение  молекулой H_2O, затем вновь следует координация ионом Zn^{2+} карбонильного кислорода неразорванной цепи и т. д.

Ферментативная активность карбоксипептидазы сохраняется, если Zn^{2+} заменить на ион Co^{2+}, так же как в случае карбоангидразы. По-видимому, это связано с очень близкими величинами констант устойчивости (т. е. сходными термодинамическими характеристиками) аналогичных комплексов Zn^{2+} и Co^{2+}, а также одинаковыми размерами этих ионов. Замена Zn^{2+} в карбоксипептидазе на Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} приводит к исчезновению каталитической активности фермента.

К группе ферментов, катализирующих процессы гидролиза, относятся также киназы, ускоряющие перемещение различных фрагментов биолигандов (например, ионы PO_3^-) от одного биополимера к другому. Все киназы содержат ионы M^{2+}. Аминопептидазы (ионы Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} — кофермент) катализируют гидролиз пептидов, при этом каждый из большого числа ферментов, входящих в эту группу, ускоряет разрыв пептидной связи именно для данного сочетания разноименных аминокислот в пептидной цепи. Фосфатазы катализируют гидролиз сложных эфиров на основе ортофосфорной кислоты.

Ферментативный катализ окислительно-восстановительных реакций

Окислительные реакции, протекающие в живом организме с участием молекулярного кислорода, вносят основной вклад в накопление организмом энергии. Окислительно-восстановительные реакции в отсутствие катализатора всегда протекают медленнее, чем реакции обмена ионов (тоже некатализируемые), например реакции гидролиза.

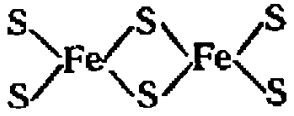
Поэтому роль ферментативного катализа в ускорении окислительно-восстановительных процессов, протекающих в живых организмах, является особенно важной. Окислительно-восстановительные реакции в организме катализируются ферментами, содержащими ионы цинка, железа, меди, молибдена, кобальта. Роль металлсодержащих групп в ферментах, катализирующих окислительно-восстановительные процессы, изучена недостаточно. Однако ясно, что ион металла в ферменте не всегда входит в активный его центр. В ряде случаев ионы металла определяют лишь третичную и четвертичную структуры белка, образующего апофермент, а сам по себе кофермент ионов металла не содержит. Тем не менее роль металла остается крайне важной — замена ионов одного металла на другой меняет структуру фермента и его активность.

Из металлсодержащих ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы, наиболее изучены цинксодержащие дегидрогеназы, а также железосодержащие ферменты.

К числу ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, относятся гемсодержащие ферменты — цитохромы. Атомы железа в цитохромах, так же как в гемоглобине и миоглобине, координируют пять атомов азота (порфирина и гистидина), шестое координационное место занимает атом серы аминокислоты — метионина. Известно 50 видов ферментов этого типа, несколько различающихся по составу органической его части. Железо в цитохромах играет роль переносчика электронов — оно принимает электроны от восстановителя и передает их окислителю. Окислителем может быть и кислород, но он не участвует в координации железа, входящего в состав цитохромов, поскольку железо в цитохроме имеет полностью насыщенную координационную сферу.

Среди гемсодержащих ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, также большое значение имеют гембелки — каталаза и пероксидаза, ускоряющие распад перекиси водорода. Последняя образуется в результате катализируемого ферментами взаимодействия восстановленных форм субстратов с молекулярным кислородом.

Кроме гемсодержащих ферментов известно большое число металлсодержащих ферментов, имеющих «негемовое» строение. К их числу принадлежат ферредоксины, играющие в живых организмах, подобно цитохромам, роль переносчиков электронов. Ферредоксины имеют молекулярную массу от 6000 до 12000. Атомы железа в них окружены четырьмя атомами серы:



Концевые атомы серы принадлежат цистеиновому фрагменту белка. Считают, что важную роль источника (или «ловушки») электронов играет группировка Fe_4S_4, содержащаяся в каждом из ферредоксиновых белков.

Окислительно-восстановительные реакции катализируются также металлоферментами, включающими медь и другие металлы. Важное значение имеет оксидаза аскорбиновой кислоты, содержащаяся в растениях и микроорганизмах. Молекулярная масса оксидазы 140000, на одну такую белковую глобулу приходится восемь атомов меди. Как показывает название, оксидаза катализирует переход аскорбиновой кислоты в дегидроаскорбиновую кислоту. Медь также содержится в белке-гемоцианине, который способен связывать молекулярный кисло-

род (O_2 на два атома меди). Используется гемоцианин для транспорта кислорода в организмах низших животных.

К числу ферментов, катализирующих перенос электронов, т. е. окислительно-восстановительные процессы, относится нитрогеназа, содержащаяся в азотистых бактериях. Нитрогеназа катализирует связывание атмосферного азота. С использованием меченого азота ($^{15}N_2$) показано, что бактерии восстанавливают N_2 в первую очередь до аммиака. Этот процесс происходит только в присутствии Mo, Fe и Mg. Установлено, что нитрогеназа состоит из двух белков (молекулярная масса 250 000 и 70 000), каждый из которых по отдельности не активен. Только в совместном присутствии эти белки проявляют каталитический эффект. В одном из белков содержится на одну глобулу один-два атома Mo, 15 атомов Fe, большое количество серы; во втором — молибдена нет, имеются два атома железа и два атома серы (неорганической, не входящей в состав белка).

Хлорофилл в зеленых растениях играет важнейшую роль, связанную с энергетическим обеспечением окислительно-восстановительных процессов при фотосинтезе. Установлено, что хлорофилл, т. е. порфириновый комплекс Mg^{2+}, содержащийся в хлоропласте зеленых частей растения, поглощает световую энергию. Длина волны поглощаемого света (~700 нм) определяется системой сопряженных связей в порфириновом комплексе. Вхождение Mg^{2+} в порфириновый комплекс делает лиганд более жестким, что уменьшает рассеяние энергии в результате колебательных движений.

Световая энергия, запасенная хлорофиллом, расходуется на протекание эндотермической реакции, которая называется реакцией фотосинтеза:

$$6H_2O + 6CO_2 = C_6H_{12}O_6 + 6O_2.$$

Механизм фотосинтеза в полной мере не изучен. Известно только, что в стадиях фотосинтеза принимают участие комплексы четырех металлов (включая магний хлорофилла). Так, установлено, что в стадии переноса электрона, завершающейся отщеплением молекулярного кислорода, участвует комплекс марганца; на последующих стадиях в реакции вступают комплексы железа (ферредоксин, цитохромы) и меди (пластоцианины).

Таким образом, роль хелатных комплексов металлов в регулировке сложнейших процессов, протекающих в животных и растительных организмах, чрезвычайно важна и многообразна. Отметим еще некоторые из биологически важных процессов, связанных с участием неорганических соединений или ионов.

Другие биологические функции неорганических соединений

Роль ионов Ca^{2+} в организмах животных и растений сложна. Больше всего кальция содержится в костной ткани. Кристаллы кости имеют приблизительный состав $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и, таким образом, относятся к числу гидроксилапатитов. Минеральная часть кости включает, кроме того, карбонаты, фториды, цитраты и гидроокиси металлов, среди которых кроме Ca^{2+} есть Mg^{2+}, Na^+ и K^+. Неорганическая часть кости составляет только 1/4 ее массы — остальное органические компоненты.

Среди наиболее важных функций Ca^{2+} — его роль в ферментативных системах, в том числе как регулятора сокращения мышц, передатчика нервного импульса, а также в системе свертывания крови.

В организм кальций вводится в виде среднего фосфата, содержащегося в пище. В пищеварительном тракте под влиянием кислой среды средний фосфат преобразуется в хорошо растворимые кислые фосфаты $CaHPO_4$ и $Ca(H_2PO_4)_2$. Именно кислые фосфаты всасываются в кишечнике и переходят в плазму крови.

Концентрация ионов Ca^{2+} в крови человека составляет обычно 0,0022—0,0028 моль/л. Примерно половина кальция находится в виде аквакатионов, способных проходить через мембраны. Другая часть связана с белком (альбумин) и через мембраны не проходит. Интересно, что концентрацию кальция можно определить, используя биологический тест — по частоте сокращения сердца лягушки (или черепахи). Этот способ определения концентрации незакомплексованного Ca^{2+} был использован для определения $K_{уст}$ хелатных комплексов кальция в неорганических исследованиях.

Ионы Ca^{2+} наряду с ионами K^+ и Mg^{2+} влияют не только на частоту сокращения мышц, в том числе сердечной мышцы, но и на действие сердечных гликозидов (типа наперстянки шерстистой — *Digitalis*). Известно, что при передозировке гликозидов сердце останавливается. Введение при этом ионов K^+ и Mg^{2+} в мышцу сердца ослабляет действие гликозидов, а введение Ca^{2+} — усиливает. Однако ионы Ca^{2+} можно связать в прочный комплекс, например с $EDTA^{4-}$. Так, если вовремя ввести $EDTA^{4-}$ в мышцу остановившегося сердца, оно вновь начинает биться.

Переизбыток Ca^{2+} оказывает нежелательные воздействия на организм — происходит «образование камней», «отложение солей» и т. д. Так как ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} входят в состав ткани стенок бактериальных клеток, изменение содержания ионов Ca^{2+} в системе может привести к гибели микроорганизма. Такой эффект наблюдается, в частности, если в систему ввести $EDTA^{4-}$ или другой комплексон высокой дентатности. $EDTA^{4-}$, связывая Mg^{2+} и Ca^{2+} в прочный комплекс, разрушает стенки бактериальных клеток, что и приводит к гибели микроорганизмов. Вымывание из организма ионов Ca^{2+} и других полезных ионов происходит при использовании комплексонов и других хелатообразователей для удаления ионов токсичных металлов, таких, как Hg^{2+}, Pb^{2+} и др. Чтобы уменьшить вымывание ионов Ca^{2+} при лечении тех или иных заболеваний, в организм вводят $EDTA^{4-}$ в виде кальциевого комплекса $CaEDTA^{2-}$.

Ионы щелочных металлов, как уже упоминалось, выполняют в живых и растительных организмах многообразные функции. Это относится не только к ионам Na^+ и K^+. Установлено, что прием препаратов, содержащих ионы Li^+ и Rb^+, облегчает состояние больных, у которых обнаружен маниакально-депрессивный синдром.

Передозировка в организме ионов металлов, принадлежащих к числу «металлов жизни», а также случайное введение ионов других металлов (например, Hg^{2+}, Be^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}) вызывают тяжелые нарушения жизнедеятельности организма. В этих случаях лечение проводят, используя медикаменты (детоксиканты), проявляющие свойства лигандов специфического действия.

Предложено использовать для выведения из организма ионов металлов, проявляющих токсический эффект, следующие лиганды.

Этилендиаминтетраацетат ($EDTA^{4-}$) — в виде соли кальция — выводит из организма Pb^{2+}, V(IV), V(V). Если $EDTA^{4-}$ применяют для регулировки свертывания крови, то вводят натриевую соль, чтобы понизить $[Ca^{2+}]$.

Ауринтрикарбоксилат или салицилат (натрия) вводят в организм

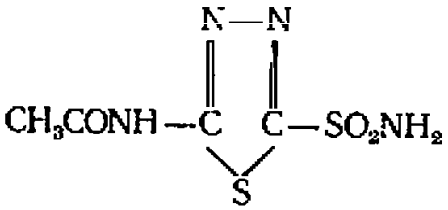
для закомплексовывания бериллия. Комплексы Be^{2+} с этими лигандами проходят через биомембраны, и таким образом Be^{2+} может быть удален из организма.

D-пенициламин ($HSC(CH_3)_2—CHNH_2—COOH$) используют для специфического связывания Cu^{2+} и выведения меди из организма, в частности, если в результате передозировки или неправильного функционирования организма в печени, мозге и почках накапливается медь (болезнь Вильсона, лейкемия и др.).

Димеркаптал $CH_2OH—CHSH—CH_2SH$ закомплексовывает и выводит из организма Hg, As, Te, Tl, Au.

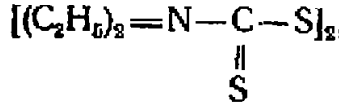
Ферриоксимин-В-полигидроксамовая кислота используется для специфического связывания и выведения из организма избытка железа при заболевании «сидерозис».

Многие лекарства, применяемые в медицинской практике, представляют собой лиганды, ингибирующие действие активных центров металлоферментов путем координационного насыщения ионов металлов. Например, введение в организм диакарба



приводит к подавлению ферментативной активности карбоангидразы, катализирующей реакцию связывания воды и CO_2 в бикарбонат-ион. Ингибирование карбоангидразы диакарбом достигается вследствие координации ионом Zn^{2+} атома серы диакарба. В результате координация H_2O и CO_2 цинком прекращается, вода не связывается в HCO_3^- и выводится из организма — достигается диуретический эффект.

К той же группе лекарств относится дисульфурам



который блокирует ионы Cu^{2+} в ферменте, катализирующем окисление ацетальдегида. Это лекарство используется при лечении алкоголизма, поскольку накопление ацетальдегида в организме вызывает неприятные ощущения и отвращение к алкоголю.

Многие яды действуют по аналогичному механизму. Например, угарный газ и цианиды блокируют ионы железа в гемоглобине и делают невозможным перенос O_2 от легких к периферийным тканям. Организм «обескислороживается» и гибнет.

Действие многих лекарств основано на способности комплексных соединений ионов металлов проходить через биомембраны, тогда как акваионы и лиганды, взятые в отдельности, такой способностью обладают в очень малой степени либо вообще не обладают. Примером могут быть антибиотики, активность которых существенно возрастает в присутствии ионов металлов. То же относится к противогрибковым препаратам типа 8-оксихинолината Fe(III). Установлено, что только совместное присутствие акваионов $Fe^{3+}\cdot aq$ и 8-оксихинолина дает антигрибковый эффект. Очевидно, что образующийся комплекс железа(III) проходит через стенки клеток грибков и вызывает их гибель.

Интересные данные получены в последнее время о катионных комплексах типа $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5O_2^{2+}$ и комплексах железа, ру-

тения и других переходных металлов с нейтральными лигандами типа фенантролина и дипиридила. Оказалось, что эти (вероятно, и другие) катионные комплексы переходных металлов сходны по геометрии и плотности положительного заряда с «головкой» ацетилхолина $[(CH_3)_3N^+](CH_2)_2COOCH_3$. Ацетилхолин является действующим началом яда кураре, вызывающего паралич нервных окончаний. Указанные катионные комплексы вызывают подобное действие, об этом следует помнить, когда в практикумах по неорганической, аналитической и координационной химии проводится синтез такого рода комплексных соединений.

Изучение биологической активности неорганических соединений только начинается. Интерес к испытанию их биологической активности резко возрос после открытия в 1969 г. противораковой активности соли Пейроне — цисдихлородиамминплатины(II). Было замечено, что электролиз раствора NH_4Cl с использованием платиновых электродов приводит к потере способности воспроизводства у кишечной палочки *E. Colli*. Это отнесли к положительному действию соли Пейроне, присутствующей в растворе. Поскольку антираковое и антимикробное действие симбатны, соль Пейроне была испытана на антираковое действие и показала высокую эффективность. Сейчас проводятся поиски столь же эффективных, но менее токсичных медикаментов. Установлено, что антираковое действие зависит от строения комплексов платины (и других металлов). В частности, трансизомер дихлородиамминплатины(II) не проявляет антиракового действия. Замена атомов Cl на Br и I делает неактивным и цисизомер.

Бионеорганическая химия и охрана окружающей среды

Бионеорганические аспекты экологии имеют большое значение. В частности, внедрение в химическую технологию и сельское хозяйство реагентов, способных закомплексовывать ионы металлов, вызывает нежелательные сдвиги природных равновесий. Можно упомянуть, например, действие комплексонов, сбрасываемых в больших количествах в природные водоемы предприятиями, применяющими эти реагенты для «умягчения» воды: фотопромышленностью, красильной (текстильной и полиграфической) промышленностью, энергетикой (введение в воду паровых котлов и отопительной сети комплексонов для предотвращения осадкообразования), нефтяной и цементной промышленностью (предотвращение солеотложений в трубах, замедление схватывания бетона), сельским хозяйством (для борьбы с хлорозом и анемией вводят железо в почву или в пищу животных в виде комплексонатов, не подвергающихся гидролитическому разрушению и легко усвояемому животными, в отличие от акваионов Fe(II), Fe(III) в растворах простых солей). Комплексоны, попадая в природные водоемы, вызывают растворение осадков токсичных металлов, десятилетиями накапливающихся на дне морей и океанов. Переходя в раствор в виде комплексонатов, ионы Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и других токсичных металлов проникают через биомембраны и отравляют живые организмы. Присутствие комплексонатов в природных водах вызывает гипоксию (недостаток кислорода), а вследствие этого гибель планктона и в конце концов гибель высших животных, стоящих в конце экологической цепи. Кислород тратится на окисление ионов металлов, например на переведение Fe(II) в Fe(III). Комплексоны этому способствуют, так как стабилизируют высшие степени окисления металлов, которым от-

вечают наиболее устойчивые комплексы. Поэтому нельзя не отметить важность работ, посвященных синтезу, исследованию и разработке методов использования комплексообразующих агентов, которые легко бы обезвреживались, попадая в условия сброса. Интерес, на наш взгляд, представляют комплексоны типа этилендиаминдиянтарной кислоты. Эти соединения, обладая высокой комплексообразующей способностью, в природных средах быстро дезактивируются и не смещают установившегося равновесия.

В плане охраны окружающей среды могут рассматриваться и работы по моделированию процесса связывания атмосферного азота. Замена энергоемкого производства синтезом азотсодержащих соединений в мягких условиях (подобно условиям связывания N_2 азотистыми бактериями) приведет в конечном итоге к сбережению природных ресурсов и охране биосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уайт А., Фендлер Ф., Смит Э. Основы биохимии. М., 1981.
2. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, 1976.
3. Биологические аспекты координационной химии/Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев, 1979.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М., 1979.
5. Макаров К. А. Химия и медицина. М., 1981.

Оглавление

Предисловие 3

Раздел I

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-МЕТАЛЛОВ

Глава I.1. Главная подгруппа I группы периодической системы — щелочные элементы 8

Глава I.2. Главная подгруппа II группы периодической системы — бериллий, магний, щелочноземельные элементы 26

Глава I.3. Элементы главной подгруппы III группы периодической системы — алюминий и подгруппа скандия (редкоземельные элементы) . . . 54

Глава I.4. Элементы побочной подгруппы IV группы периодической системы — подгруппа титана 96

Глава I.5. Элементы побочной подгруппы V группы периодической системы — подгруппа ванадия 116

Глава I.6. Элементы побочной подгруппы VI группы периодической системы — подгруппа хрома 146

Глава I.7. Элементы побочной подгруппы VII группы периодической системы — подгруппа марганца 202

Глава I.8. Элементы VIII группы периодической системы — триада железа и платиновые элементы 233

Глава I.9. Элементы побочной подгруппы I группы периодической системы — подгруппа меди 289

Глава I.10. Элементы побочной подгруппы II группы периодической системы подгруппа цинка 338

Глава I.11. Элементы побочной подгруппы III группы периодической системы — подгруппа галлия 365

Глава I.12. Элементы главной подгруппы IV группы периодической системы — подгруппа германия 381

Глава I.13. Элементы главной подгруппы V группы периодической системы — подгруппа мышьяка 409

Глава I.14. Обзор химии элементов-металлов 439

Раздел II

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава II.1. Получение неорганических соединений высокой чистоты. Методы глубокой очистки 444

Глава II.2. Экстракционный метод синтеза, концентрирования, очистки и разделения неорганических соединений 466

Глава II.3. Метод ионообменного разделения, очистки и концентрирования неорганических соединений 500

Глава II.4. Очистка неорганических соединений и разделение их смесей методами сублимации и газовой хроматографии 525

Глава II.5. Методы очистки и разделения, основанные на использовании неорганических соединений элементов-металлов в неустойчивых степенях окисления 537

Глава II.6. Методы синтеза, использующие активирующее действие различных видов энергии 549

Глава II.7. Строение комплексных соединений 561

Глава II.8. Металлоорганические соединения 585

Глава II.9. Бионеорганическая химия 601

Учебное издание

СПИЦЫН Виктор Иванович,

МАРТЫНЕНКО Лариса Ивановна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Ч. II

Зав. редакцией *И. И. Щехура*

Редактор *Л. И. Чиркова, О. В. Апентьева*

Художественный редактор *Ю. М. Добрянская*

Переплет художника *Ю. И. Артюхова*

Технические редакторы: *Т. Л. Корнеева, Г. Д. Колоскова*

Корректоры *Н. И. Коновалова, Н. В. Иванова*

ИБ № 6276

ЛР № 040414 от 27.03.92

Сдано в набор 02.08.93
Подписано в печать 28.12.94.
Формат 70×100$^{1}/_{16}$. Бумага тип. № 2.
Гарнитура литературная. Высокая печать.
Усл. печ. л. 50,7 Уч.-изд. л. 50,99
Тираж 5000 экз. Заказ № 112. Изд. № 1947
Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Воробьевы горы.