



**«УНИВЕРСИТЕТСКАЯ СРЕДА ДЛЯ  
УЧИТЕЛЕЙ» В МОСКОВСКОМ  
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ ИМЕНИ  
М.В.ЛОМОНОСОВА**

**Трудные вопросы школьного курса  
химии - методические подходы и  
рекомендации  
А.А. Дроздов**

**13 ОКТЯБРЯ 2018 ГОДА**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**



*ПРОЕКТ «УНИВЕРСИТЕТСКАЯ СРЕДА ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ» – НОВЫЙ ПРОЕКТ ДЕПАРТАМЕНТА ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОДА МОСКВЫ, НАПРАВЛЕННЫЙ НА УКРЕПЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОСКОВСКИХ ШКОЛ И ВУЗОВ В СТОЛИЧНОМ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ И СОЦИОКУЛЬТУРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ С ЦЕЛЬЮ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА В ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЯХ. В РАМКАХ ДАННОГО ПРОЕКТА В МОСКОВСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА ПРОВОДЯТСЯ ЛЕКЦИИ, МАСТЕР-КЛАССЫ, КРУГЛЫЕ СТОЛЫ ДЛЯ ПЕДАГОГОВ МОСКВЫ.*

*АННОТАЦИЯ МЕРОПРИЯТИЯ*

*«Трудные вопросы школьного курса химии - методические подходы и рекомендации»: А.А.Дроздов*

В формате круглого стола предполагается обсудить с учительской аудиторией некоторые неоднозначно трактуемые понятия школьного курса химии. Будет продемонстрировано, что одни и те же явления по-разному принято рассматривать в заданиях ЕГЭ и олимпиадах высокого уровня. Занятие будет включать в себя разбор некоторых олимпиадных задач и заданий ЕГЭ.

Подготовленный к лекции раздаточный материал посвящен неизвестным широкой учительской аудитории свойствам одного из самых широко распространенных металлов - алюминия. Часть представленных материалов опубликована автором в журнале "Потенциал" в 2016 - 2018 гг.

А.А. Дроздов - доцент кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, автор учебников для средней и высшей школы

ПОДРОБНЕЕ УЗНАТЬ О ДРУГИХ МЕРОПРИЯТИЯХ ПРОЕКТА «УНИВЕРСИТЕТСКАЯ СРЕДА ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ» МОЖНО НА САЙТЕ ГОРОДСКОГО МЕТОДИЧЕСКОГО ЦЕНТРА Г. МОСКВЫ: [HTTP://MOSMETHOD.RU](http://mosmethod.ru) И [HTTP://KONKURS.MOSMETHOD.RU](http://konkurs.mosmethod.ru).

## Часть 1. Алюминий - известный и неизвестный

В свободном состоянии алюминий – легкий и пластичный легкоплавкий серебристо-белый металл (рис. 1), кристаллизующийся в кубической гранцентрированной решетке с ребром 0,405 нм (рис. 2). Она представляет собой куб с центрированными гранями, то есть куб, в котором атомы металла расположены не только в вершинах, но и в центре каждой грани. Такая упаковка атомов характеризуется максимальной плотностью: каждый атом металла окружен 12 соседями, шесть из которых расположены в одной с ним плоскости, три находятся выше, а три – ниже.



Рис. 1. Алюминий

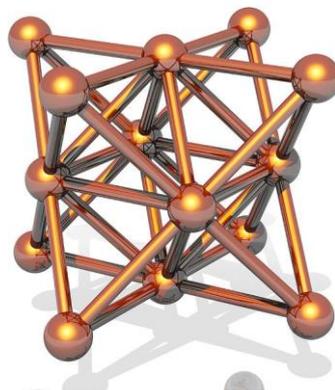


Рис. 2. Элементарная ячейка алюминия

Звонкость (Sonorite).

Очень любопытное свойство алюминия, которое он проявляет тем сильнее, чем более он чист, заключается в том, что если слиток металла, подвешенный на проволоке, резко ударить, то он издает звук, подобно хрустальному колокольчику. Месье Лиссажу, который вместе со мной обнаружил это свойство, делает успехи, подбирая диапазон, в котором алюминий звучит наиболее сильно.

Сент-Клер Девилль. Об алюминии... 1859 год, с. 14

Плотность алюминия, рассчитанная из параметров его кристаллической решетки, составляет 2698,72 кг/м<sup>3</sup>. Измеренная при 25°C плотность металла чистоты 99,996% немного ниже и составляет 2698,0 кг/м<sup>3</sup>, что соответствует наличию примесных атомов размер которых превышает размер атома алюминия. При нагревании плотность металла уменьшается, что объясняется расширением тела. При 660°C алюминий плавится, превращаясь в подвижную серебристую жидкость.

Если алюминиевую фольгу просто внести в пламя, то она изменяет свою форму. Алюминий плавится, но при этом не вытекает. Как это объяснить? Алюминий химически активен, поэтому покрыт с поверхности тончайшей пленкой оксида толщиной всего  $2 \cdot 10^{-5}$  см, которая надежно защищает металл от окисления кислородом воздуха и от взаимодействия с водой. В наличии оксидной пленки легко убедиться на опыте. Между двумя металлическими стержнями натянем алюминиевую проволоку и соединим стержни через трансформатор с источником переменного тока. При постепенном повышении напряжения алюминиевая проволока раскалется добела. Алюминий плавится, но проволока не рвется, так как расплавленный металл находится в тонкой, но

прочной оболочке из оксида. Лишь при длительном проведении опыта расплавленный металл постепенно стекает в середину проволоки, она прогибается по центру, и наконец происходит разрыв.

Оксидная пленка надежно защищает металл от окисления. Электронографические исследования показали, что первые слои оксидной пленки по своей структуре воспроизводят кристаллическую решетку металла, этим и объясняется прочное соединение пленки с поверхностью металла, сопровождающееся искажением пограничных слоев алюминия и его оксида. Еще одним важным свойством пленки является ее высокое электрическое сопротивление, которое слабо зависит от температуры. Это неудивительно, ведь оксид алюминия – диэлектрик. Напряжение пробоя даже для тонкой пленки составляет около 500 В.

Вязкость расплавленного алюминия быстро уменьшается с ростом температуры – в температурном интервале 670 – 700 °С она изменяется более чем в два раза. При температуре 2494 °С алюминий закипает. Заметим, что температуры плавления и кипения зависят от чистоты металла. Так, по температурной шкале 1968 г. температура плавления алюминия считается равной 660,37 °С – именно это значение принято в качестве реперной точки при калибровке термометров. В то же время высокочистый металл (99,996 % Al) плавится на одну десятую градуса ниже – при 660,3 °С, то есть примеси немного повышают температуру плавления металла. Причина этого станет понятна из последующего рассказа о свойствах дуралюмина. Температура плавления первичного алюминия, содержащего всего 95 % Al, составляет 658 °С, а технический 92 % алюминий плавится при 657 °С.

Обычно считают, что газы в металлах нерастворимы. Это не так. В жидком серебре, например, прекрасно растворим кислород. В расплавленном же алюминии из газов растворим только водород, причем его растворимость возрастает при нагревании. Так, в точке плавления в 100 г алюминия может быть растворено 0,46 мл водорода, а при температуре 850 °С уже 1,66 мл.

По важности алюминий находится на втором месте после железа, от которого его отличают легкость (почти в три раза легче стали), высокая тепло- и электропроводность и стойкость к коррозии. Тепло- и электропроводность металла резко снижаются при нагревании, причем скачком – в точке плавления. Электропроводность алюминия в зависимости от его чистоты составляет 62 – 65 % от электропроводности меди. Однако алюминий в 3,3 раза легче меди, поэтому при создании проводов с заданной электропроводностью алюминия требуется в 2,6 раз меньше, чем меди. Именно поэтому алюминиевые провода экономичнее медных, хотя и имеют свои недостатки. Как пишет академик И.Н. Фридляндер, «использование алюминиевых электрических проводов позволяет сооружать опорные мачты на большом расстоянии друг от друга, а электрическая обмотка роторов электрических машин облегчает их вес».

Электропроводность алюминия сильно зависит от степени чистоты металла и понижается с увеличением содержания в нем примесей. Так, если электропроводность алюминия чистотой 99,997 % составляет 65,45 % от электропроводности меди, то для алюминия чистотой 99,5 % это число уменьшается до 62,5 %. Еще более негативное влияние на электропроводность металла оказывают добавки в него магния, титана и ванадия.

Кубическая решетка, как правило, открывает большие возможности для пластической деформации металла. И действительно, алюминий легко может обрабатываться давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Он поддается прокатке, штамповке. Ковкость алюминия весьма высока: из него можно изготовить листочки толщиной 0,638 микрон и тончайшую проволоку. Д.И. Менделеев в «Основах химии» пишет, что ковкость алюминия максимальна при 100 – 150 °С, когда он «легко прокатывается даже в фольгу; выше 500 °С он делается хрупким и может быть истолчен».

Алюминиевую проволоку получают путем волочения, то есть протягиванием металла на особых инструментах (волоках) через узкое отверстие, которые в технике называют "очком". Чтобы сделать проволоку малых диаметров, используют несколько волоков, постепенно уменьшающихся в диаметре.

Отражательная способность алюминия очень высока, поэтому он используется в производстве зеркал, рефлекторов, больших телевизионных экранов. Однако отражательная способность металла быстро уменьшается при появлении оксидной пленки, то есть уже при первом контакте с кислородом воздуха. Уже при толщине оксидной пленки в 0,1 микрон отражательная способность алюминия уменьшается на 20 – 30 %.

Мелкий порошок алюминия, получаемый распылением жидкого металла, находит применение в алюминотермии, а в смеси с минеральным маслом служит серебряной краской («серебрянкой»). Если такой порошок металла смешать с оксидом алюминия и сжать в прессе при температуре чуть ниже температуры плавления алюминия, получится композитный (то есть составленный из разных частей) материал, в несколько раз более прочный, чем чистый металл. Особенно перспективно создание композитов на основе тончайших волокон оксида алюминия, равномерно распределенных в металле (рис. 3.). Они сочетают легкость, характерную для алюминиевых сплавов, с высокой твердостью, что делает их перспективными материалами в автомобиле- и самолетостроении.

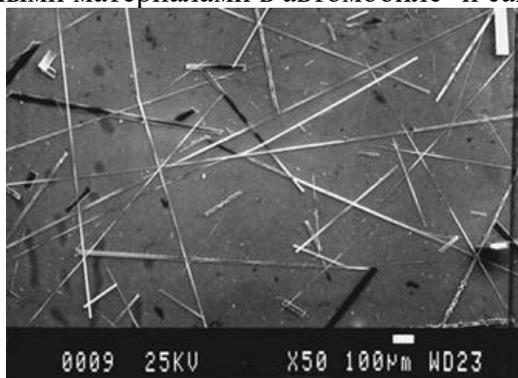


Рис. 3. Микрофотография волокон оксида алюминия при увеличении<sup>1</sup>

Алюминию свойствен белый цвет, подобный олову, т. е. он более серого цвета, чем серебро; блеск же его напоминает слабый матовый блеск олова, но сравнительно с оловом и чистым серебром алюминий весьма тверд. Плотность его равна 2,67, то есть алюминий почти в четыре раза легче серебра и почти в три раза легче меди. Плавится он при начале калильного жару (658,7 °С, Дэй и Сосман, 1912) и при этом мало окисляется. На воздухе при обыкновенной температуре он тускнеет от образования на его поверхности тонкой пленки окиси алюминия, а загорается при накаливании только с большим трудом, если взят в сплошных массах, но в тонких листах, в которые он способен выковаться, или в весьма тонкой проволоке, он горит, издавая сильный белый свет, потому что образует неплавкую и нелетучую окись, причем на  $Al_2O_3$  (102 г) выделяется около 350000 мал. кал. Сам он нелетуч в жару печей. Эти свойства Al делают его отличным восстановителем; так, Н.Н. Бекетов показал, что восстанавливает оксиды щелочных металлов”

Д.И. Менделеев. Основы химии.

Если жидкий алюминий, нагретый до температуры 750 °С, распылить струей азота, содержащей несколько процентов кислорода, или при помощи ультразвука, то алюминий образуется в виде мелкого порошка. Составляющие его частицы имеют размер от одного до тысяч микрон, а в среднем 150 микрон. С поверхности частицы алюминиевого порошка всегда окислены. Для получения более твердого порошка используют сплав, содержащий, помимо алюминия, марганец, кремний, никель. Интересно, что при давлении в 6 тысяч

атмосфер порошок алюминия сплавляется уже при комнатной температуре, образуя компактный слиток.

Важной областью использования алюминиевого порошка является алитирование. Так называют защиту поверхности стальных изделий от окисления путем ее насыщения металлическим алюминием. Для алитирования берут смесь, состоящую из порошка алюминия (49 %), оксида алюминия (49 %) и хлорида аммония (2 %), и обрабатывают ей изделие, нагретое до температуры 1000 °С.

При вытачивании изделий из алюминиевых заготовок остается мелкая стружка. Чтобы предохранить ее от окисления, к месту обработки фрезой через форсунку подают керосин. Такую стружку далее используют в химической промышленности и при производстве минеральных красок.

При помоле алюминиевого порошка в шаровой мельнице с добавлением в нее небольшого количества стеарина получают алюминиевую пудру. В отличие от порошка алюминия, она легко пачкает руки – ее мельчайшие кристаллы остаются на неровностях кожного покрова. Такую пудру называют пигментной. Она очень легкая – в стакане объемом 200 мл ее уместится всего 40 г. Пигментная пудра состоит из тонких алюминиевых чешуек размером менее одного микрона. Такую пудру используют при приготовлении краски-серебрянки, в производстве «серебряных» красок, эмалей, резиновых клеев. Незаменима она и в пиротехнике!

Если при помоле вообще не используют стеарин, то пудра получается в виде комков неправильной формы диаметром до 900 микрон. Ее так и называют – комкованная алюминиевая пудра. Она более плотная, чем пигментная – ее плотность близка плотности жидкой воды. При нагревании без доступа воздуха она превращается в спеченную алюминиевую пудру.



*Рис. 4. Алюминиевая пудра*

### **Сплавы алюминия.**

На основе алюминия создано большое число сплавов. Введение в алюминий различных легирующих добавок приводит к увеличению его твердости и других важных свойств. По способу изготовления изделий алюминиевые сплавы подразделяют на литейные и деформируемые. Литейные сплавы служат для отливки изделий в формы, а из деформируемых получают изделия прокаткой или волочением.

Литейные алюминиевые сплавы по их химическому составу подразделяют на содержащие в качестве основных легирующих добавок кремний и магний, кремний и медь, медь, магний, никель. Для их обозначения используют символы, состоящие из буквы А (алюминий) и букв, обозначающих важнейшие легирующие элементы (К – кремний, М – медь, Мг – магний, Н – никель). После обозначения каждого легирующего элемента приведена цифра, указывающая его содержание в сплаве в процентах. Так, например, сплав АК5М4 содержит алюминий, легированный кремнием (5 %) и медью (4%).

Среди литейных сплавов наибольшее значение имеют сплавы с кремнием – силумины. Они характеризуются хорошей текучестью в жидком состоянии, то есть быстро и полностью заполняют форму, мало склонны к образованию пустот, трещин, раковин. Различные марки силуминов используют для изготовления картеров и головок двигателей, блоков цилиндров, корпусов насосов, топливной арматуры, бытовых изделий

– щеколд, крючков для одежды. Если попытаться согнуть такой крючок плоскогубцами, то он обязательно треснет – многие литейные сплавы, в отличие от деформируемых, хрупкие!

Кремний не образует с алюминием химических соединений, а дает с ним твердый раствор. Самая низкая точка плавления такого сплава (577 °С, точка эвтектики) достигается при содержании 11,6 % кремния. Так как растворимость кремния в алюминии незначительна, а мелкие кристаллы кремния не способствуют упрочнению сплавов, двойные силумины, не содержащие других легирующих добавок, характеризуются низкими механическими свойствами. Для увеличения прочности в них добавляют магний, при этом образуются кристаллы силицида магния  $Mg_2Si$ , которые и упрочняют структуру. Некоторые из таких сплавов, например, содержащие магний АК7 и АК9, сохраняют прочность и при нагревании до 400 °С, их называют жаропрочными. Они идут на отливку картеров двигателей и других изделий, работающих в условиях больших нагрузок.

Алюминий, легированный кремнием и медью, обладает повышенной твердостью и прочностью. Это объясняется образованием, наряду с силицидом магния, фазы интерметаллида  $CuAl_2$ . Такие сплавы, например, АК5М4 и АК8М, обладают повышенной твердостью и прочностью. Из них изготавливают корпуса приборов, детали авиационных и автомобильных двигателей.

Деформируемые алюминиевые сплавы легко поддаются обработке – они пластичны, прочны. В то же время, в отличие от литейных, они обладают плохой смачиваемостью и не полностью заполняют форму. Для обозначения деформируемых сплавов пользуются особой маркировкой, состоящей из букв и цифр. Буква, стоящая в начале маркировки, указывает на тип сплава: Д – сплав типа дуралюмина, К – ковочный сплав, В – высокопрочный сплав. Технический алюминий обозначают буквой А. Для некоторых сплавов особая буква указывает тип основной легирующей добавки (Мц – марганец, Мг – магний). Цифрами обозначен условный номер сплава.

Одним из самых распространенных деформируемых сплавов является алюминий-марганцевый сплав АМц. Структура его состоит из твердого раствора марганца в алюминии и фазы  $MnAl_6$ . Этот сплав мягкий, пластичный, но недостаточно прочный материал. Небольшая примесь железа, которое попадает в алюминий еще на стадии его производства (вспомните, что бокситы всегда содержат примесь соединений железа), ухудшает механические свойства сплава, так как при этом вместо интерметаллида  $MnAl_6$  образуется сложная тройная фаза  $MnFeAl_6$ , практически нерастворимая в алюминии. Сплав АМц широко используют в строительстве и отделке зданий, из него делают торговое оборудование, прилавки, кухонную посуду.

Алюминий-магниевые сплавы АМг называют магнилиями. Самый прочный из них (АМг6) содержит около 6 % магния, а также небольшие добавки марганца, титана и бериллия. Сплав выпускают в виде разнообразных деформируемых полуфабрикатов – листов, плит, прутков, профилей. Он обладает высокой вязкостью, устойчив к коррозии. Сплав АМг6 хорошо сваривается в атмосфере аргона контактной сваркой. Из него делают топливные баки ракет, трубопроводы для бензина и масла, корпуса и мачты судов, лифты, узлы подъемных кранов, рамы вагонов, кузова автомобилей. Алюминий-магниевые сплавы были опробованы даже в качестве брони на боевых машинах пехоты: снаряд застревает в ней благодаря высокой вязкости.

Дуралюмины (дюралюмины) можно по праву назвать самыми старыми алюминиевыми сплавами, которые и сейчас активно используются в современной технике. Они обладают хорошим сочетанием прочности и пластичности, однако хрупки и недостаточно устойчивы к коррозии. Первым такой сплав (Д1), открытый Вильмом еще в 1909 году, и сейчас используется в технике. До недавнего времени из него делали лопасти винтов самолетов. Наиболее известен сплав Д16, состоящий из алюминия, содержащего интерметаллиды  $Al_2Cu$  и  $Al_2CuMg$ , называемый S-фазой. Дуралюмины широко применяют в авиации. Так, сплав Д16 – важнейший материал для самолетостроения. Идет

он и на производство строительных конструкций, корпусов автомобилей. А из сплава Д18 изготавливают заклепки.

Прочность дуралюминов существенно возрастает при старении. Различают естественное и искусственное старение. При естественном старении сплав выдерживают длительное время на открытом воздухе. В процессе старения медь собирается в дискообразных участках толщиной всего в 1–3 атомных слоя и диаметром 9 нм. Их назвали зонами Гинье-Престона по имени двух исследователей, которые независимо друг от друга открыли скопления меди в структуре состаренного алюминий-медного сплава (рис. 5). Концентрация меди в зонах Гинье-Престона существенно выше, чем в окружающем их твердом растворе. В одном кубическом сантиметре сплава число этих зон достигает колоссальной величины –  $5 \cdot 10^{17}$ . А так как атомный радиус меди меньше, чем у алюминия, то вблизи зон Гинье-Престона происходит деформация кристаллической решетки, что и приводит к упрочнению. Для естественного старения характерны средняя прочность, низкая текучесть, высокая вязкость и коррозионная стойкость. Искусственное старение проводят путем нагрева сплава до температуры 500 °С. При нагревании фаза интерметаллида активно растворяется в твердом растворе, дополнительно легируя его. При дальнейшем охлаждении интерметаллид выделяется в виде мелких частиц, равномерно распределенных в сплаве.

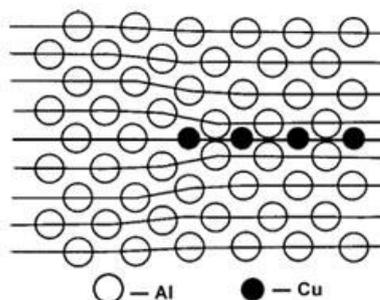


Рис. 5. Структура зоны Гинье-Престона

Отдельно следует отметить сплавы, в которых алюминий выступает в роли важнейшего легирующего элемента. К их числу относят алюминиевую бронзу, алюминиевую латунь, алюминиевый чугун. Алюминиевая бронза была первым алюминиевым сплавом и использовалась для замены традиционной оловянистой бронзы. В настоящее время промышленное значение имеют бронзы, содержащие от 4 до 11 % алюминия. Сплавы, содержащие до 7 % алюминия, пластичны, их обрабатывают давлением. Бронзы с более высоким содержанием алюминия характеризуются низкой пластичностью, их относят к литейным. По многим свойствам алюминиевые бронзы превосходят оловянистые. Так, они характеризуются высокой коррозионной стойкостью, в том числе в морской воде, однако с трудом поддаются пайке. Изделия из алюминиевых бронз применяют в судостроении и авиационной промышленности, в химическом машиностроении, электротехнике. Аналогичное применение находят и алюминиевая латунь – медно-цинковый сплав, содержащий от 1 до 4 % алюминия.

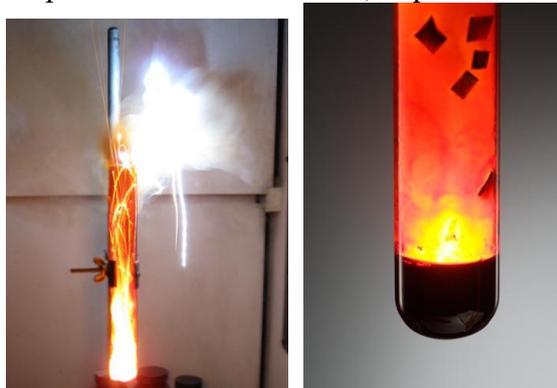
Алюминий входит и в некоторые никелевые сплавы, например, алюмель (основа – Ni, легирован Al 1,6 – 2,4 %, Si 0,9 – 1,5 %, Mn 1,8 – 2,7 %, Co 0,6 – 1,2 %, Fe < 0,3 %). Он характеризуется жаростойкостью, пластичностью, легко поддается ковке и волочению, магнитен. На основе алюмеля и хромсодержащего сплава хромеля с 1930-х годов стали изготавливать термопары, применяющиеся для измерения температуры.

## Часть 2. Алюминий реагирует

Алюминий обладает заметной химической активностью, которую скрывает от нас тонкая оксидная пленка, покрывающая металл на воздухе. Поэтому алюминий может храниться на воздухе без изменений, а выполненные из него массивные предметы, например, кастрюли, можно нагревать на открытом пламени, не опасаясь начала химической реакции. В то же время мелкий порошок алюминия при внесении в пламя

горелки сгорает ярким пламенем, образуя белый дым оксида  $Al_2O_3$ . При этом выделяется большое количество теплоты и развивается очень высокая температура (при замене воздуха на кислород она составляет  $3500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Именно на этом основано применение порошка алюминия в смеси с порошком железа в качестве «топлива» для «огненного ножа». Он представляет собой стальную трубу, в которую под давлением кислорода подается смесь порошков двух металлов. При помощи такого «ножа» удастся разрезать трехметровые бетонные блоки. Незаменим порошок алюминия и в пиротехнике, например, в некоторых смесях для фейерверков.

Очень энергично происходит взаимодействие алюминия с галогенами. Реакция с хлором энергично протекает лишь при нагревании, а с бромом и йодом – уже при комнатной температуре. Очень эффектно протекает реакция алюминия с бромом. Для проведения опыта в лапке штатива укрепим тугоплавкую пробирку, закрытую пробкой со вставленной в нее длинной прямой газоотводной трубкой (рис. 1). Под штативом поместим поддон с кварцевым песком на случай, если пробирка треснет. Пинцетом возьмем кусок алюминиевой фольги или пластинки и опустим его в пробирку с бромом. Через некоторое время начнется бурная реакция: от выделяющейся теплоты алюминий плавится, превращаясь в белый раскаленный шар, который движется кругами по поверхности брома, испуская белые искры. Бром в пробирке закипает, образуя бурый пар, выделяющийся из отверстия трубки. На стенках пробирки постепенно оседает желтоватый порошок. Это бромид алюминия  $AlBr_3$ , образовавшийся в результате реакции.



*Рис. 1. Взаимодействие алюминия с бромом*

Взаимодействие алюминия с йодом инициируют внесением в свежеприготовленную смесь алюминиевой пудры и порошка йода нескольких капель воды. Вода растворяет небольшое количество йода и смачивает алюминий, тем самым ускоряя реакцию. Процесс протекает бурно, с выделением теплоты и большого количества фиолетовых паров йода. Иногда алюминий воспламеняется.

При нагревании алюминий энергично реагирует и с некоторыми другими неметаллами, например, серой и селеном. Смешаем порошок алюминия с серой, положим его горкой на асбестовую пластинку и подожжем при помощи длинной лучины. Происходит ослепительная вспышка. На месте смеси остается белый порошок сульфида алюминия  $Al_2S_3$ .

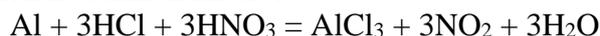
Реакция алюминия с азотом протекает лишь при высоких температурах – выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Ее продуктом является нитрид  $AlN$  белого цвета. При сжигании смеси порошка алюминия и красного фосфора образуется рыхлая желтая масса фосфида  $AlP$ , которая легко разлагается водой, кислотами и щелочами, выделяя фосфористый водород – фосфин  $PH_3$ .

Взаимодействие алюминия с углеродом приводит к образованию карбида  $Al_4C_3$ . Интересно, что впервые карбид алюминия был приготовлен нагреванием в угольном тигле кусков алюминия с углем, полученным обугливанием сахара. Следы образующегося карбида обнаруживаются уже при температуре  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , однако полного развития реакция достигает при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Введение в реакционную смесь криолита позволяет понизить температуру протекания процесса примерно на  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

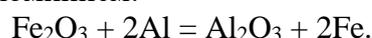
С водородом алюминий напрямую не взаимодействует.

В ряду напряжений алюминий находится среди наиболее электроотрицательных элементов. Поэтому неудивительно, что он легко выделяет водород из растворов кислот – серной, и особенно соляной. Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду пассивируют металл. Известно, что при взаимодействии некоторых металлов с крепкими растворами азотной кислоты на поверхности металла возникают адсорбционные слои или плёнки, которые образуют плотный, почти непроницаемый барьер, благодаря чему взаимодействие металла с раствором сильно тормозится или полностью прекращается. Пленка, покрывающая поверхность алюминия, состоит из оксида  $Al_2O_3$ .

Азотная кислота средней концентрации восстанавливается алюминием до оксида азота (II). Реакция протекает энергично при нагревании. Легко окисляет алюминий царская водка – смесь азотной и соляной кислот.



Являясь сильным восстановителем, алюминия замещает менее активные металлы в оксидах. На этом основана алюминотермия – метод получения металлов и сплавов восстановлением их оксидов алюминием:

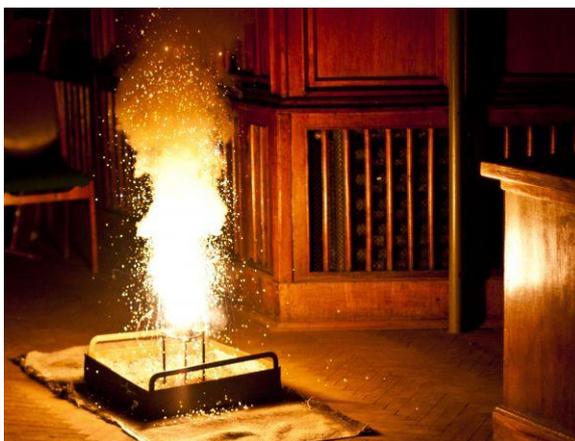


В промышленности ее используют для получения ванадия, хрома, марганца. При алюминотермии выделяется большое количество теплоты. На этом основано применение термита – смеси железной окалины ( $Fe_3O_4$ ) с порошком алюминия – для сварки труб, рельсов и других металлических конструкций. Помимо этого термит можно использовать для переплавки стальной стружки в слиток.

Для проведения алюминотермии в лабораторных условиях готовят смесь из тщательно высушенного оксида железа и алюминия. Ее помещают в шамотовый тигель (рис. 2), закрепленный на треноге, которая помещена в большой поддон с песком. Сверху в тигель горкой насыпают зажигательную смесь, состоящую из порошка алюминия и пероксида бария. В нее и вставляют длинную магниевую ленту. По сторонам горки помещают порошок фторида кальция, который, плавясь от теплоты реакции, изолирует алюминий и образующийся металл от окисления. При поджигании сначала мы видим, как горит магний, затем ослепительно вспыхивает зажигательная смесь, которая, в свою очередь, воспламеняет термит. Восстановление протекает бурно, с разбрасыванием целого снопа искр (рис. 3). Тигель часто трескается, и расплавленная смесь вытекает в поддон. После остывания в песке, куда вылился расплав, находят королек восстановленного металла. При помощи молотка его отделяют от флюса.



Рис. 2. Тигель для алюминотермии



*Рис. 3. Восстановление железа алюминием*

Реакция алюминотермии была открыта выдающимся русским химиком Н.Н. Бекетовым. Проведенные им опыты по восстановлению алюминием (глинием – как тогда говорили) бария и калия ученый изложил в публикации 1859 года «О некоторых явлениях восстановления» и затем более подробно в диссертации, которую он защитил в Харькове в 1865 году. Открытый им способ Бекетов применял и для получения других активных металлов. Так, 3 марта 1888 года он сообщил на заседании Отделения химии Русского физико-химического общества в Петербурге о получении металлического рубидия восстановлением его гидроксида алюминием. Реакция проводилась в железном цилиндре с железной газоотводной трубкой, которая была соединена со стеклянным резервуаром-приемником. Цилиндр был установлен вертикально в газовой печи, где он был нагрет до красного каления. Выделились пары металлического рубидия, который конденсировался в виде капель, похожих на ртуть. Позже ученый аналогичным образом получил и самый активный щелочной металл – цезий. В 1894 году Гольдшмидт в Германии впервые осуществил восстановление алюминием железа прямо из железной руды. Для поджигания смеси он использовал специальные патроны, очень сильно и быстро горящие. Однако приоритет открытия алюминотермии всецело принадлежит русскому ученому.

Идея введения алюминия как восстановителя, путь теоретических обоснований этого процесса – все это всецело принадлежит Н.Н. Бекетову. Эта идея относится еще к шестидесятым годам прошлого столетия; плодотворность же ее понятна только в наше время.

Из доклада проф. В.В. Курилова на заседании Физико-химического общества при Харьковском университете в апреле 1912 года

### **Восстановление бария и калия глинием**

Довольно замечательно отношение глиния к соединениям бария; убедившись, что цинк восстанавливает барий из его хлористого соединения, но не действует на хлористый глиний, можно было подумать, что глиний в свою очередь и может быть еще с большей легкостью восстановит барий. Для опыта я взял прокаленный, истертый в порошок хлористый барий и положил его с кусками глиния в угленой тигель; наполненный таким образом тигель помещен был для защиты от окисления в другой, глиняный, и обсыпан порошком угля; потом все это накаливало в продолжение нескольких часов. В остывшем тигле я нашел сплавленный металлический королек, который оказался чистым, не изменившимся глинием без всякой примеси бария. Итак, очевидно, что глиний не разлагает хлористого бария. По особенным соображениям я, однако, был убежден, что глиний, если и не восстанавливает бария из его хлористого и вероятно также бромистого и йодистого, то будет восстанавливать его из кислородного соединения, т.е. из окиси. Чтобы убедиться в этом опытом, я взял безводную окись бария и, прибавив к ней некоторое количество хлористого бария как плавня, положил эту смесь вместе с кусками глиния в

угленной тигель и таким же образом накаливал его несколько часов. По охлаждении тигля я нашел в нем металлически сплав уже совсем другого вида и физических свойств, нежели глиний. Этот сплав имел крупнокристаллическое строение, очень хрупок, свежий излом имеет слабый желтоватый отблеск; анализ показал, что он состоит на 100 ч. из 33,3 бария и 66,7 глиния или, иначе, на одну часть бария содержал две части глиния; химически его свойства соответствуют его составу, он легко разлагает воду уже при обыкновенной температуре, отделяя водород, причем образуется белый студенистый осадок, но вода не делается щелочною, – это я объясняю тем, что барий и глиний окисляются одновременно, и окиси их соединяются, по мере образования, в нерастворимый осадок. Таким же образом я действовал глинием на хлорокись кальция, но сплавленный после реакции металл не показал и следов кальция.

Как легко восстанавливается барий глинием, так же легко в свою очередь глиний восстанавливается магнием из своего фтористого соединения (из криолита, искусственно мною приготовленного), в чем я также убедился особенным опытом.

Если глиний восстанавливает металл из окиси, то можно было бы ожидать и подобного его действия на окись калия: я произвел опыт в изогнутом ружейном стволе, в закрытый конец которого были положены куски едкого кали и глиния; при довольно высокой температуре показались пары калия, большая часть которых стучалась в холодной части ствола, из которой я добыл несколько кусочков мягкого металла, плавающего на воде и горящего фиолетовым пламенем, имеющего, одним словом, все характерные свойства чистого металлического калия. В большом виде я этого опыта не повторял, а может быть он окажется удобным для практики, так как цена глиния невысока, а восстановление идет, по-видимому, гораздо легче и при низшей температуре, чем восстановление калия железом»

Н.Н. Бекетов «Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими», Диссертация, Харьков, 1865

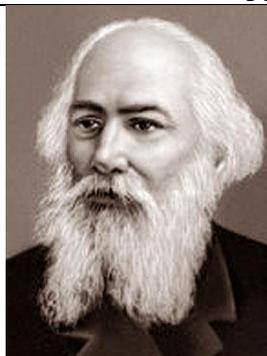
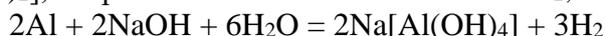


Рис. 4. Н.Н. Бекетов

В отличие от наиболее типичных металлов – щелочных и щелочноземельных – алюминий реагирует с растворами и расплавами щелочей с выделением водорода. Реакция алюминия с водным раствором щелочи вначале протекает крайне медленно и требует подогрева. Однако, начавшись, она сильно ускоряется, поэтому, если вовремя не прекратить нагревание, сильный ток водорода выбрасывает реакционную смесь из сосуда. От выделяющейся теплоты водород может загореться. Продуктами реакции алюминия со щелочами являются алюминаты. В растворе щелочи образуются комплексные соли, например,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , а в расплаве оксоалюминаты  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$  и другие.

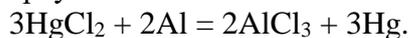


Раствор соды вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию среды, поэтому он растворяет алюминий подобно щелочи. Об этом нужно помнить – алюминиевую посуду нельзя мыть с содой!

Если очистить алюминий от оксидной пленки, он энергично реагирует с водой. Расплавленный металл реагирует с водой со взрывом! Поэтому технологи, отбирающие металл из электролизера, тщательно следят, чтобы поблизости не было влаги!

Свеженапиленный порошок алюминия легко выделяет водород из кипящей воды. А можно ли добиться растворения в воде куска алюминия или, например, алюминиевой ложки?

Зачистка поверхности металла напильником не приводит к желаемому результату – на воздухе тончайшая пленка оксида образуется практически мгновенно. Удобным способом удаления оксидной пленки служит амальгамирование – обработка поверхности металла раствором соли ртути. Натрем алюминиевую пластинку ватой, смоченной в растворе сулемы – хлорида ртути (II). Поверхность металла темнеет – это в результате реакции замещения выделяется ртуть:



На амальгамированной, покрытой ртутью, поверхности пленка оксида не удерживается, она легко отслаивается. Утративший оксидную пленку металл начинает быстро окисляться на воздухе уже при комнатной температуре, покрываясь белыми волокнами оксида, напоминающими бороду. Заметим, что, вступая в контакт с ртутью, алюминий образует гальваническую пару, которая также ускоряет окисление металла. За счет выделяющейся в ходе реакции теплоты металл нагревается. Если амальгамированный алюминий опустить в стакан с водой, наблюдается выделение пузырьков газа и образование белого хлопьевидного осадка гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который при прокаливании теряет воду, превращаясь в оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Вместо ртути можно воспользоваться солью другого малоактивного металла, например, меди. Хорошо известно, что алюминий, помещенный в водный раствор, содержащий сульфат меди и хлорид натрия, легко вступает в реакцию с водой, выделяя водород. При этом хлорид-ионы разрушают оксидную пленку, а ионы меди восстанавливаются до металла, образуя на его поверхности гальваническую пару. Так же в растворе сульфата меди кислотная среда, которая дополнительно ускоряет реакцию. Отечественные ученые обнаружили, что алюминий, легированный галлием, индием и оловом, не образует оксидной пленки, то есть оказывается беззащитным не только перед таким сильным окислителем, как кислород, но и по отношению к воде. Энергично реагируя с водой, каждый грамм такого сплава вытесняет из воды более одного литра водорода! При этом легирующие добавки по мере того, как алюминий растворяется, оказываются на дне сосуда. Они не реагируют с водой, так как менее активны и могут быть использованы для создания новой порции сплава. Так, имея в своем распоряжении алюминий и небольшое количество олова, галлия и индия, можно получать из воды значительные количества водорода.

При обыкновенной температуре металлический алюминий воды не разлагает, но если к ней прибавить немного йода, или йодистого водорода и йода, или йодистого алюминия и йода, водород в обилии выделяется. Понятно, что здесь реакция идет за счет временного образования  $\text{AlI}_3$ , который с водой дает гидрат глинозема и  $\text{HI}$ , а он с  $\text{Al}$  развигает водород, вновь образуя  $\text{AlI}_3$ ...

В виде примера легкой окисляемости алюминия укажем на то, что если на металлическую поверхность алюминия попадает ртуть, особенно же, если ртуть втирать в алюминий, смоченный слабой кислотой, то происходит быстрое окисление  $\text{Al}$  (образование  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); оно сопровождается очень примечательным появлением как бы шерсти (или пуха) из вырастающих на металле нитей окиси алюминия... Это поучительное и легко воспроизводимое явление ведет к образованию глинозема. В атмосфере азота оно не совершается, на воздухе же происходит в несколько минут

Д.И. Менделеев, «Основы химии»

А можно ли усилить пленку на поверхности металла, не повредив изделие? Ученые говорят – да! Эту операцию в технике называют анодированием. Если при электролизе разбавленного раствора серной кислоты в качестве анода взять алюминий, то его поверхность окисляется за счет выделяющегося при электролизе кислорода. Толщина «оксидной брони» при этом может достигь 0,15 мм!

В присутствии влаги алюминий вступает в реакцию и с некоторыми органическими веществами – хлорпроизводными углеводов, например, хлороформом. Выделяющийся в ходе этого взаимодействия хлороводород еще более ускоряет протекание реакции.

Несмотря на то, что в химических соединениях алюминий обычно проявляет лишь единственную степень окисления +3, он образует большое число гидроксидов и оксигидроксидов. При действии на раствор соли алюминия, например, сульфата, водного раствора аммиака образуется золь – коллоидный раствор гидроксида алюминия. При действии хлорида аммония он превращается в гель – белый студенистый осадок гидроксида  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , содержащий неопределенное количество воды. Это вещество, ранее называемое технологами гидратированным глиноземом, не имеет регулярной кристаллической структуры – оно рентгеноаморфно. Гель гидроксида алюминия обладает высокой площадью поверхности, он легко обволакивает коллоидные частицы и способствует их осаждению из раствора. На этом основано применение гидроксида алюминия для очистки питьевой воды от различных примесей. В качестве источника алюминия на водоочистных станциях используют его соли, например, сульфат алюминия или квасцы. Попадая в воду вместе с содой, они постепенно разрушаются, превращаясь в студенистый осадок гидроксида.

Порошок гидроксида алюминия в виде препарата алгельдрат назначают больным при повышенной кислотности желудочного сока, а также при повреждении слизистой оболочки желудка и двенадцатиперстной кишки. Из-за способности понижать кислотность медики называют их антацидами.

Более эффективен созданный в 1960-е годы антацидный препарат алмагель. Он представляет собой суспензию, в каждой 5 мл которой содержится 4,75 мл геля гидроксида алюминия и 0,1 г гидроксида магния. Алмагель представляет собой вязкую белую жидкость сладкого, слегка вязющего вкуса. Сладкий вкус препарату придает добавка подсластителя сорбита, который способствует усилению отделения желчи. В отличие от порошка алгельдрата, гель равномерно распределяется по слизистой оболочке желудка, что увеличивает срок его действия. Гель гидроксида алюминия наряду с гидроксидом магния и подсластителем сорбитом входит в состав препарата Маалокс. В 100 мл суспензии маалокса содержится 3,49 г гидроксида алюминия и 3,9 г гидроксида магния. Новый антацидный препарат магальдрат близок по действию к маалоксу. Его название образовано комбинацией корней слов, обозначающих вещества, входящие в его состав: *магния* гидроксид, *алюминия* гидроксид, и суффикса *-ат*. Гидроксид алюминия входит и в состав ряда других антацидных средств. Препарат гастал представляет собой таблетки, содержащие 0,45 г гидроксида алюминия в смеси с оксидом и гидроксидом магния. В лекарственном средстве протраб, помимо гидроксидов алюминия и магния, содержится органический сорбент, а препарат алюмаг представляет собой комбинацию гидроксида алюминия и гидроксохлорида магния.

Благодаря развитой поверхности гидроксид алюминия при его образовании способен захватывать из раствора содержащиеся в нем окрашенные вещества. При этом образуются окрашенные осадки гидроксида алюминия, называемые лаками (рис. 5). Так, краситель алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты  $C_{22}H_{14}O_9$ ) образует с солями алюминия ярко-красный лак, ализарин – розовый, хинализарин – фиолетовый. Образование лаков ранее использовали при крашении тканей.



*Рис. 5. Ализариновый лак<sup>2</sup>*

Было замечено, что при кипячении шерсти со слабым раствором протравы – квасцов или сульфата алюминия – на волокнах прочно оседает гидроксид алюминия, который не извлекается обратно при промывке ткани холодной водой. Волокна хлопка не могут соединяться с протравой таким образом, как шерсть. В этом случае гидроксид алюминия осаждают, предварительно пропитывая ткань раствором соли алюминия, а затем опуская ее в раствор соды или силиката натрия. После протравливания шерсть промывают, а затем окрашивают, погружая в раствор красителя, который медленно фиксируется на протравленной ткани. В основе крашения, таким образом, лежит реакция образования лака – поглощение красителя поверхностью гидроксида алюминия, осевшего на ткани. При крашении волокна пряжи или ткани окрашиваются в один и тот же цвет. Для получения тканей с рисунком используют технику печатания – нанесения цветного узора на белую или уже окрашенную ткань. Технология печатания также включает в себя предварительное нанесение протравы, в роли которой раньше часто выступал и гидроксид алюминия.

Окрашенные осадки глинозема, содержащие красящие органические вещества, носят название лаков, употребляющихся в красильном деле для окрашивания тканей и для составления различных красок, например, пастельных, масляных и т. п. Так, если к раствору какой-либо соли глинозема прибавить органических красок, напр., кампешевого дерева, краптовых красок и т. п., а потом прибавить щелочи, так, чтобы глинозем выделился, то в осадок перейдет глинозем, окрашенный этими красильными веществами, которые сами по себе в воде растворимы. Это показывает, что глинозем способен соединяться с красильными началами, и такое соединение водою не разлагается; краски тогда становятся нерастворимыми водою. Это своего рода твердые растворы. Если краску замешать с крахмальным клейстером и с уксусноглиноземной солью, а потом посредством форм, имеющих выпуклый рисунок, нанести такой рисунок на ткань и ткань нагреть, то уксусноглиноземная соль оставит гидрогель глинозема, который связывает краски, и тогда вода уже не отмывает краски от ткани, т. е. получается, как говорят, не линяющая при мытье окраска. Для сплошного окрашивания, ткани сперва пропитываются раствором уксусноглиноземной соли, а потом высушиваются; при этом высушивании уксусная кислота выделяется, а гидрогель глинозема пристаёт к волокнам. Если такую ткань теперь провести через раствор краски в воде, то краски притянутся в местах, покрытых глиноземом, и будут плотно им удерживаться. Если некоторые места при этом будут защищены нанесением на них кислот, таковы винная  $C_4H_6O_6$ , щавелевая, лимонная и т. п. (эти кислоты нелетучи), то глинозем на этих местах растворяется и краска не пристанет, а при промывании ткани с этих мест краска сбежит, так что получится белый рисунок на тех местах, которые были предварительно покрыты подобными кислотными веществами. Чтобы получить уксусноглиноземную соль в растворе, в красильнях чаще всего употребляют раствор квасцов, который смешивают с раствором уксусносвинцовой соли. При этом осаждается серносвинцовая соль, а в растворе остается уксусноглиноземная соль вместе с сернокалиевой или уксуснокалиевой солью, смотря по тому, в каком количестве взята уксусносвинцовая соль. Д.И. Менделеев, «Основы химии»

Свежеосажденный гидроксид легко вступает в химические реакции – он может быть переведен в раствор действием как кислоты, так и щелочи. Способность оксида и гидроксида взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями в химии называют амфотерностью. При растворении гидроксида алюминия в растворах кислот образуются соли алюминия – например, сульфат, нитрат, хлорид. Действием на гидроксид алюминия растворов щелочей получают гидроксоалюминаты. При избытке щелочи в растворе присутствуют ионы  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , а при менее щелочной среде – ионы  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  и более сложные оксогидроксокомплексы. Например, получен твердый оксогидроксоалюминат состава  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]$ , который состоит из восьмичленных циклов, образованных четверками из алюминийкислородных тетраэдров, соединенных атомами кислорода (оксо-мостиками). Каждый атом алюминия связан с только с одной гидроксо-группой. При выпаривании горячих водных растворов гидроксида алюминия в едком натре выделяются бесцветные кристаллы алюмината  $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ , которые содержат в своем составе слои из тетраэдров  $\text{AlO}_4$ , соединённых общими вершинами. В промежутках между слоями находятся ионы натрия и молекулы воды.

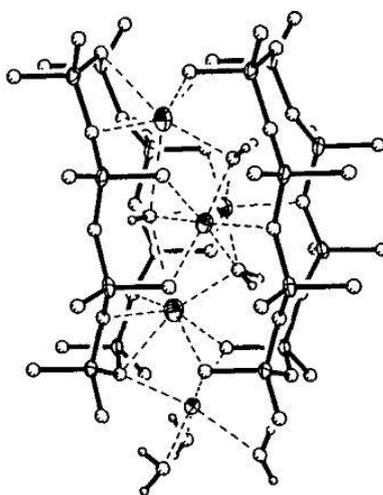


Рис. 6. Строение алюмината  $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$  (из статьи J.A. Kaduk, S.Pei, *Journal of Solid State Chemistry* 115, 126-139, 1995 )

При подкислении раствора алюмината из него выделяется гидроксид алюминия. Если подкисление проводить постепенно, например, медленно пропуская через раствор углекислый газ, то образуется кристаллический осадок  $\gamma$ -модификации гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , называемый гиббситом (в честь американского минералога Д. Гиббса) или гидраргиллитом (рис. 7). При быстром пропускании углекислого газа сначала образуется другая кристаллическая модификация гидроксида – байерит  $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , названный в честь немецкого химика Фридриха Байера. Он неустойчив и со временем превращается в гиббсит. Аморфный гидроксид алюминия со временем (быстрее – при кипячении) также кристаллизуется, переходя в гиббсит через стадию байерита. Известна еще одна кристаллическая модификация гидроксида алюминия – нордстрандит  $\beta$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Все три кристаллические модификации гидроксида алюминия имеют сходное строение и состоят из алюминийкислородных октаэдров, объединенных общими ребрами в слои (рис. 8). Их структуры отличаются друг от друга лишь способом наложения слоев. Если одинаково расположенные слои обозначать одной и той же буквой алфавита, то в структуре гиббсита чередование слоев можно передать последовательностью ВААВВА, в структуре байерита ВАВАВА, в структуре нордстрандита АВВАВА. Среди трех модификаций наиболее устойчив гиббсит, кристаллизующийся из растворов в виде очень тонких гексагональных пластинок. Гиббсит встречается в природе как в виде мелких бесцветных пластинчатых кристаллов, так и образуя белые скрытокристаллические массы с перламутровым

отливом. Заметим, что байерит, в отличие от гиббсита, образует вытянутые кристаллы, напоминающие стержни.



Рис. 7. Гиббит<sup>3</sup>

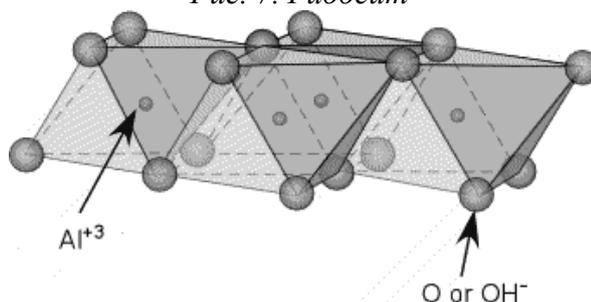


Рис. 8. Вид одного слоя в структуре гидроксида алюминия

При нагревании гидроксид алюминия, независимо от его кристаллической формы, разлагается, отщепляя воду и превращаясь в оксогидроксид  $\text{AlOОН}$ . Разложение гиббсита при  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию  $\gamma\text{-AlOОН}$ , называемого бёмитом. При дальнейшем нагревании он превращается в оксид алюминия. При низких температурах образуется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  или другие сходные с ним фазы, обозначаемые греческими буквами  $\eta$ ,  $\chi$ ,  $\rho$ . Они устойчивы примерно до температуры  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего превращаются в высокотемпературные фазы ( $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ) и наконец в корунд, то есть  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Бёмит в зависимости от условий может иметь как игольчатую форму с поверхностью до  $600\text{ м}^2$  на грамм, так и кристаллизоваться в виде ромбоэдрических пластинок. Иногда в особую форму выделяют псевдобёмит, или микрокристаллический бёмит, который структурно подобен бёмиту, но имеет некоторые отличия, возможно, вызванные вхождением в пространство между слоями молекул воды. Псевдобёмит характеризуется слабой кристаллическостью и, как правило, образуется в виде очень тонких неровных пластинок. Известна еще одна кристаллическая модификация оксогидроксида алюминия. Это диаспор, или  $\alpha\text{-AlOОН}$ , названный так из-за растрескивания на мелкие кусочки при нагревании: греческое слово «диаспора» переводится как «рассыпаться». Диаспор образует пластинчатые, чешуйчатые образования, напоминающие объединенные в общую массу полупрозрачные тонкие листочки. В лабораторных условиях диаспор получают разложением алюминатов в автоклавах при давлении в несколько сот атмосфер. Из-за примесей природный минерал может иметь серую, желтовато-бурую, красную и даже зеленую окраску. Диаспор Саранского месторождения (Свердловская область) из-за присутствия хрома способен менять окраску при искусственном освещении подобно александриту. Бёмит и диаспор имеют сходное строение, будучи образованными из слоев алюминийкислородных октаэдров, образующими гофрированные слои, удерживаемые друг около друга системой водородных связей (рис. 9). Диаспор структурно связан с корундом и при нагревании сразу превращается в него. Для превращения бёмита в корунд требуется значительная перестройка структуры, которая осуществляется последовательно через целый ряд переходных форм оксида алюминия.

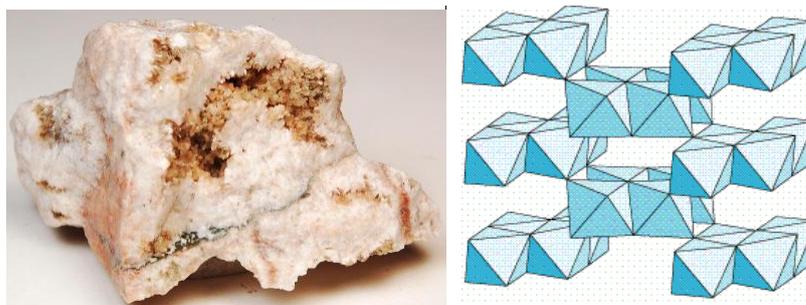


Рис. 9. Бёмит (а) и его кристаллическая структура (б)<sup>4</sup>

Важнейшая алюминиевая руда боксит как раз и состоит из трех различных форм гидроксида и оксигидроксида алюминия – гиббсита (гидраргиллита), бёмита и диаспора. В зависимости от того, какой из этих минералов преобладает, различают гидраргиллитовые, гидраргиллит-бёмитовые, бёмит-диаспоровые и диаспоровые бокситы. В месторождениях чисто диаспоровых бокситов, например, на Алтае, обычно имеется и корунд. Это неудивительно, ведь  $\alpha$ -форма оксида алюминия легко получается при разложении  $\alpha$ -формы оксигидроксида. Все бокситы в природе образовались из коллоидной формы гидроксида алюминия – алюмогеля. Как и другие коллоиды, алюмогель содержит переменное количество воды и со временем ее теряет, превращаясь в более устойчивые кристаллические образования. Сначала при этом образуется гиббсит, а затем, в зависимости от температуры и давления – диаспор или бёмит. Конечный продукт обезвоживания бокситов – корунд. Таким образом, тип боксита определяется возрастом породы. Самыми древними считаются диаспоровые бокситы, а самыми молодыми – гидраргиллитовые. Гидраргиллит преобладает в тропических латеритах – продуктах выветривания почв тропических лесов. Именно им богато бокситовое сырье, поступающее из Гвианы, Западной Африки, Индонезии. Французские бокситы из Ле Бо представляют собой практически чистый бёмит. На Балканах бокситовое сырье представляет собой смесь бёмита с диаспором или гидраргиллитом. В одном венгерском месторождении был обнаружен даже байерит, который вообще крайне редко встречается в природе. Бокситы Северного Урала содержат бёмит и диаспор. На Среднем Урале известно несколько сравнительно небольших месторождений гидраргиллитовых бокситов. На Южном Урале залегают бокситы бёмитового и диаспорового типа. Волховские бокситы, служившие сырьем для первых отечественных алюминиевых заводов, – низкого качества. Их состав непостоянен, некоторые породы представляют собой каолин с примесью бёмита. Гораздо лучше сырье, добываемое в окрестностях Тихвина – оно содержит гидраргиллит и бёмит.

Практически все бокситы (рис. 10) имеют характерную структуру с концентрическими слоистыми, округлыми образованиями, которые называют оолитами. Обычно они достигают в диаметре нескольких сантиметров, хотя на бокситовых рудниках на Северном Урале (месторождение Красная Шапочка) найдены гигантские оолиты почти до одного метра в поперечнике. Один из таких оолитов украшает вход в Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана (рис. 11).

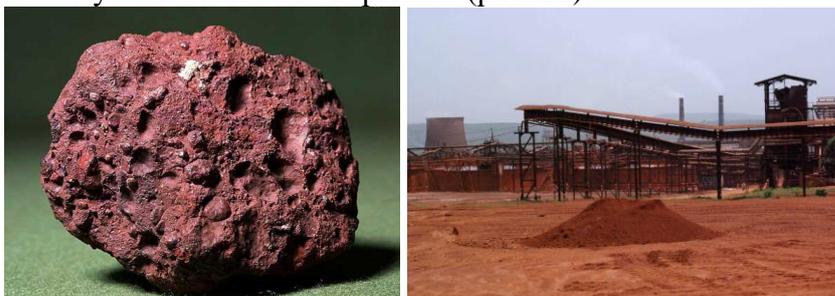
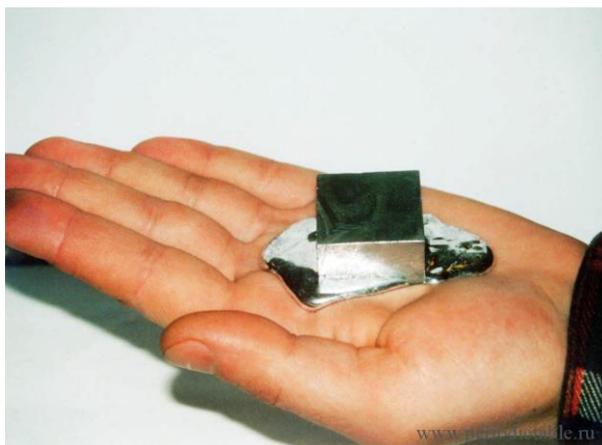


Рис. 10. Бокситы (а) и их добыча в Гвинее (б)<sup>5</sup>



*Рис. 11. Оолит боксита у входа в Минералогический музей*

В некоторых бокситах содержится до 0,01 % оксида галлия – ближайшего родственника алюминия в периодической системе. В отличие от алюминия, галлий относят к числу редких и рассеянных элементов, так как он встречается в природе в незначительном количестве и в виде примеси в рудах других элементов. Галлий извлекают из маточных растворов, остающихся от производства глинозема и из некоторых отходов электролитического рафинирования алюминия. Галлий внешне похож на алюминий, однако имеет гораздо меньшую температуру плавления. О нем подробнее поговорим в другой раз.



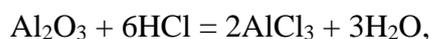
*Рис. 12. Плавление металлического галлия. (фото с сайта <http://www.periodictable.ru>)*

## **Часть 2.**

### **Кислородные соединения алюминия – мифы и реальность**

#### **Еще о корунде**

Оксид алюминия образует несколько полиморфных модификаций. Самая устойчивая из них - корунд - встречается в природе. Всем известно, что подобно гидроксиду алюминия, это вещество также обладает амфотерностью. Однако в силу высокой устойчивости корунда реакции с его участием протекают лишь при высоких температурах. Так, при взаимодействии оксида алюминия с серным ангидридом может быть получена соль: сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3$ . Заметим, что такая привычная для нас реакция, как взаимодействие корунда с соляной, разбавленной серной или азотной кислотой, например,



на самом деле представляет собой классический пример «бумажной» химии, то есть превращения, которое можно было бы ожидать, но которое реально не осуществимо. Кто не верит, может легко убедиться в этом, поставив этот опыт в школьной лаборатории. Как пишет Д.И. Менделеев в «Основах химии»: «Природный безводный глинозем, превращенный в чрезвычайно мелкий порошок посредством отмучивания, растворяется в смеси крепкой серной кислоты с небольшим количеством воды, в особенности при нагревании в запаянной трубке до 200°С или сплавлении с кислото сернокалиевою солью».

На практике эту реакцию осуществляют, сплавляя корунд с пиросульфатом калия  $K_2S_2O_7$ , который при нагревании отщепляет серный ангидрид. Продуктом реакции в этом случае является двойной сульфат калия-алюминия  $KAl(SO_4)_2$  – жженые квасцы.

### Алюминаты

Реагируя с оксидами и карбонатами металлов, оксид алюминия дает алюминаты. Так, например, при спекании его с содой могут быть получены соли состава  $NaAlO_2$ ,  $Na_5AlO_4$ ,  $Na_7Al_3O_8$ ,  $NaAl_{11}O_{17}$ ,  $Na_{17}Al_5O_{16}$ . В них атомы алюминия находятся в центре тетраэдров или октаэдров из атомов кислорода. В соединении  $Na_5AlO_4$  присутствуют отдельные алюминийкислородные тетраэдры, такие алюминаты называют островными (рис. 1). Вещество  $Na_{17}Al_5O_{16}$  представляет собой пример цепочечного соединения: в его структуре содержатся пентаалюминат-ионы, образованные пятерками алюминий-кислородных тетраэдров, соединенных общими вершинами в цепь. Для калия получена и соль состава  $K_3AlO_3$ , в которой присутствуют сдвоенные алюминий-кислородные тетраэдры, соединенные общей вершиной (рис. 2).

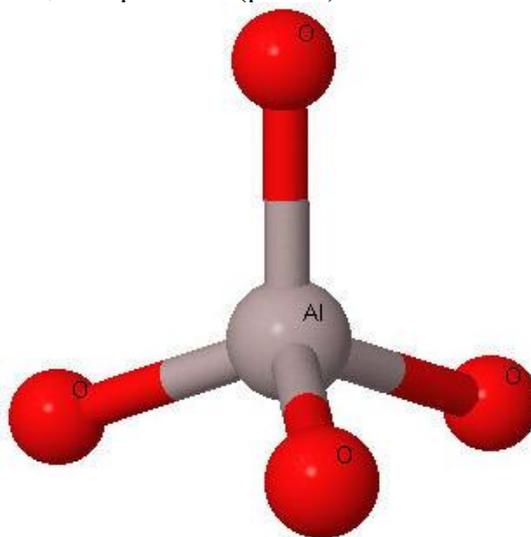


Рис. 1. Алюминат натрия  $Na_5AlO_4$  содержит в своем составе вот такие изолированные алюминий-кислородные тетраэдры, а в пустотах между ними находятся катионы натрия

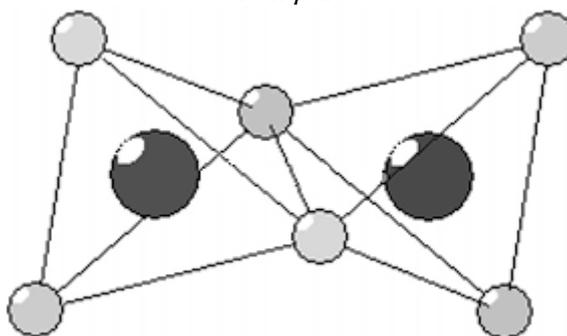
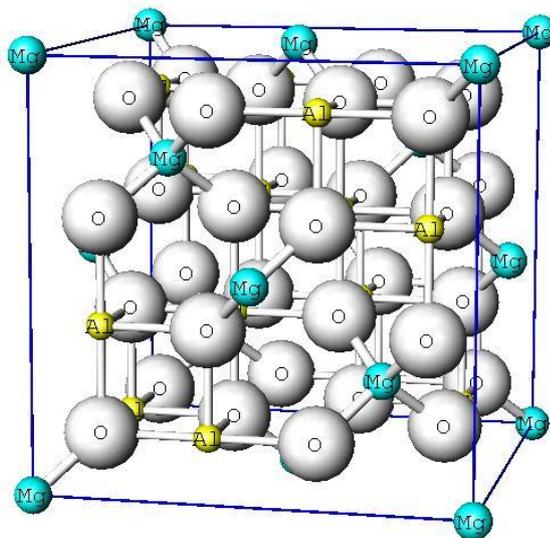


Рис. 2. Ион  $Al_2O_6^{6-}$  в соли  $K_3AlO_3$

Некоторые алюминаты натрия по составу очень близки к оксиду алюминия. Примером служит вещество  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ . В его состав входит лишь небольшое количество натрия, что позволяет записывать его эмпирическую формулу в виде  $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$ . Именно это вещество, а также ряд других сходных по составу ( $\text{NaAl}_{23}\text{O}_{35}$  и др.) образуется при прокаливании гидратированного глинозема, полученного по способу Байера и не полностью отделенного от соды. Так как линии на рентгенограмме продукта не совпадали с рентгенограммой корунда, то ученые стали рассматривать его в качестве отличной от корунда кристаллической модификации оксида алюминия. Именно тогда корунд был назван  $\alpha$ -глиноземом, а новая модификация – бета-глиноземом ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). По содержанию алюминия  $\beta$ -глинозем действительно трудно отличить от истинного оксида, содержащего небольшую примесь соединений натрия или железа. Долгое время бета-глинозем продолжали считать самостоятельной модификацией оксида алюминия. Лишь определение кристаллической структуры этого соединения в 1930 году показало присутствие в нем ионов натрия. Интересно, что это вещество недавно было найдено в природе на китайском острове Диаоюдао и названо диаоюдаоитом.

Среди алюминатов двухвалентных металлов особенно подробно исследованы алюминаты кальция, входящие в состав портланд-цемента (см. далее). Одно из содержащихся в нем соединений раньше называли трикальциевым алюминатом, так как в его простейшей формуле присутствуют три атома кальция. Изучение структуры это вещества показало, что в нем присутствуют циклические алюминат-ионы, образованные шестью алюминий-кислородными тетраэдрами, соединенными общими вершинами в цикл. Размер центральной полости составляет всего 0,147 нм, поэтому ионы кальция размещаются не внутри циклов, а снаружи.

Простейшие алюминаты двухвалентных металлов имеют формулу  $\text{MAl}_2\text{O}_4$ . Многие из этих веществ обладают сходной структурой. Впервые она была изучена на примере алюмината магния  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – минерала благородной шпинели. Именно поэтому сходные по строению вещества химики называют шпинелями. Шпинели можно рассматривать как ионные соединения. В их структуре ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$  образуют кубическую плотнейшую упаковку, то есть упакованы наиболее плотным образом так, что каждый четвертый слой из атомов кислорода полностью повторяет первый. Между ионами кислорода имеются пустоты, в которых располагаются катионы. В благородной шпинели ионы магния находятся в окружении из четырех ионов кислорода (химики говорят, что они находятся в тетраэдрических пустотах), а ионы алюминия – в октаэдрических пустотах, то есть окружены шестью атомами кислорода (рис. 3).



*Рис. 3. Кристаллическая структура шпинели – трехслойная плотнейшая шаровая упаковка из атомов кислорода, размещение катионов в пустотах*

Шпинели, построенные подобно благородной, называют прямыми – в них все двухзарядные катионы находятся в тетраэдрических пустотах, а трехзарядные – в октаэдрических. Так построены алюминаты железа  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , кобальта  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , цинка  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . В обратной шпинели в октаэдрических пустотах находятся половина ионов алюминия и все двухзарядные катионы, а оставшаяся половина ионов алюминия имеет тетраэдрическое окружение. Примером служит вещество  $\text{CrAl}_2\text{O}_4$ . Чтобы подчеркнуть его строение, формулу соединения часто записывают в виде  $\text{Al}(\text{Cr},\text{Al})\text{O}_4$ , выделяя в скобки катионы, занимающие октаэдрические пустоты. Известны также смешанные шпинели (например,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), где катионы статистически распределены между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами.

Внимательный читатель наверняка уже заметил, что, рассказывая о шпинелях, мы указывали лишь на отдельные ионы кислорода и металлов, но ни разу не упомянули слово «алюминат». Шпинели правильнее рассматривать не как соли, а как смешанные оксиды, то есть оксиды двух металлов. Синтез этих веществ проводят, смешивая порошки оксидов или термически неустойчивых солей и помещая их в печь. Так, спеканием порошка корунда или нитрата алюминия с нитратом кобальта получают шпинель  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  – знаменитую тенарову синь (рис. 4), используемую в качестве синего пигмента. Д.И. Менделеев пишет в «Основах химии»: «Прокаливая глинозем, смоченный раствором соли кобальта, получают массу, окрашенную в синий цвет и называемую Тенаровой синью. Этим окрашиванием пользуются не только в практике, но и для отличия глинозема от сходных с ним землистых веществ».



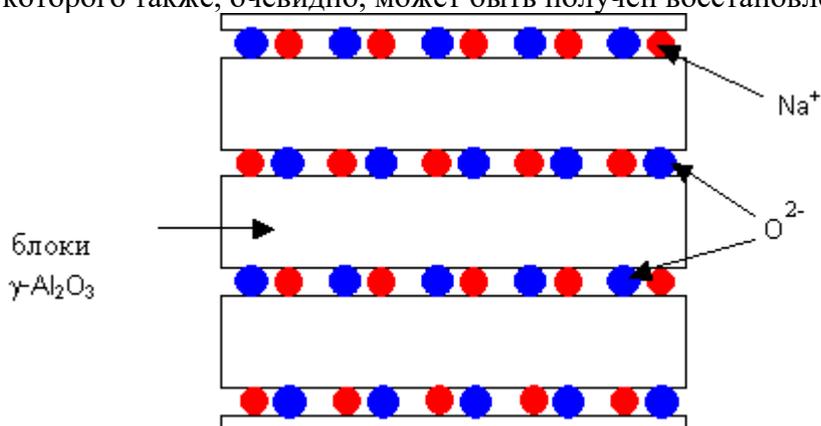
*Рис. 4. Тенарова синь*

Разработаны методы получения крупных красивых кристаллов шпинелей ювелирного качества. За основу берут магний-алюминиевую шпинель, кристаллы которой выращивают из смеси оксидов магния и алюминия. Введение в шихту (так называют смесь материалов, загруженных в плавильную печь) определённого состава оксидов различных металлов удается получить камни самой разнообразной окраски, имитирующие сапфир, рубин, изумруд, аквамарин, турмалин, гранаты. Например, синего цвета добиваются введением оксида кобальта. При этом получается монокристалл, в котором часть атомов магния замещена на атомы кобальта, которые и придают веществу красивый синий цвет. Чем выше концентрация кобальта, тем более интенсивна окраска. А крупные кристаллы чистого алюмината кобальта, вообще не содержащие магния, настолько интенсивно окрашены, что кажутся практически черными.

К числу шпинелей могут быть отнесены и некоторые «простые» оксиды, то есть содержащие лишь один элемент-металл. Так, структуру шпинели имеет  $\gamma$ -оксид алюминия. На первый взгляд это покажется странным: ведь формула оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сильно отличается от записанной в общем виде формулы шпинелей  $\text{MAl}_2\text{O}_4$ , даже если предположить, что металл  $\text{M}$  – это алюминий. Да и металл этот должен быть двухвалентным. Однако в кристаллической структуре избыточный положительный заряд может быть компенсирован отрицательно заряженной вакансией. Чтобы лучше разобраться в этом, возьмем за основу простейшую формулу благородной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и увеличим ее в восемь раз:  $8\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , то есть  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ . Теперь заменим ионы

магния на ионы алюминия, сохраняя заряд: восемь двухзарядных ионов магния несут заряд +16, следовательно, их могут заменить 5,33 трехзарядных ионов алюминия. При этом на месте 2,67 ионов магния останутся пустоты (их обозначают квадратиками):  $\text{Al}_{5,33}\square_{2,67}\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ . Это и есть формула  $\gamma$ -оксида алюминия. Приведем ее в привычный для нас вид. Для этого объединим вместе атомы алюминия, находящиеся в тетраэдрических и октаэдрических пустотах:  $\text{Al}_{21,33}\square_{2,67}\text{O}_{32}$ . Затем вычтем вакансии (их обычно не указывают формуле вещества) и разделим на 10,67, чтобы получить простые числа индексов:  $\text{Al}_{21,33}\square_{2,67}\text{O}_{32} = \text{Al}_{21,33}\text{O}_{32} = 10,67\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В 1995 году появилось первое сообщение о получении восстановленного алюмината состава  $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_7$ . Вещество, синтезированное восстановлением корунда расплавленным барием, внешне похоже на металл – оно имеет металлический блеск, однако хрупко и легко окисляется на воздухе. В его структуре присутствуют два алюминий-кислородных тетраэдра, связанных общей вершиной. Каждый атом кислорода дополнительно соединен с несколькими атомами бария. Расстояния барий-алюминий в этом соединении близки к аналогичным расстояниям в интерметаллиде  $\text{Ba}_3\text{Al}_5$ , при окислении которого также, очевидно, может быть получен восстановленный алюминат.



*Рис. 5. Структура алюмината натрия состава  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ . Раньше это соединение ошибочно считали особой разновидностью оксида алюминия и называли  $\beta$ -глиноземом.*

*Структура  $\beta$ -глинозема может быть произведена от структуры шпинели, в которой ионы алюминия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты. Однако в каждом пятом слое анионной подрешетки отсутствует три четверти ионов кислорода*

При растворении гидроксида алюминия в растворах щелочей образуются гидроксиалюминаты. В учебниках мы часто встречаем различную форму записи, например,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ . Невольно возникает вопрос, какую из них считать верной при записи уравнений реакций. Здесь надо договориться о том, что мы закладываем в уравнение реакции.

Вопрос, казалось бы, странный. Дело в том, что в растворе, а эта реакция приводит к образованию именно раствора, могут преобладать одни формы гидроксиалюминат-анионов, а кристаллизоваться из раствора могут совсем другие формы – те, которые имеют устойчивую кристаллическую решетку, и, следовательно, более низкую растворимость. Так вот, исследование растворов алюминатов показало, что даже при очень высоких рН в них содержатся алюминаты только с координационным числом 4, то есть алюминий-кислородные тетраэдры. С этой точки зрения запись  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  выглядит наиболее корректной, хотя при высоких концентрациях эти формы конденсируются, то есть тетраэдры соединяются общими вершинами друг с другом. Так, при 5 – 45 °С из растворов гидроксида алюминия в гидроксиде натрия выделяются кристаллы состава  $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , которые содержат в своем составе ионы  $[(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ , представляющие собой два тетраэдра  $[\text{AlO}_4]$ , соединенные общей вершиной. При более высокой температуре (до 140 °С) из раствора выделяется алюминат  $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ , в структуре которого тетраэдры  $[(\text{OH})\text{AlO}_3]$  соединены общими вершинами в слои, а между

слоями находятся молекулы воды и катионы натрия. При нагревании это вещество постепенно отдает воду, превращаясь при  $500^{\circ}\text{C}$  в безводный алюминат  $\text{NaAlO}_2$  (рис. 6). Во всех этих веществах алюминий находится в окружении четырех атомов кислорода, то есть в тетраэдре.

Получается, что об октаэдрическом алюминии в щелочных растворах можно забыть? Нет, здесь точку ставить рано. Из сильнощелочных растворов выделены кристаллы  $\text{Na}_5[\text{Al}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ , в которых присутствуют изолированные гексагидроксиалюминат-ионы, хотя в растворе даже в сильнощелочной среде их концентрация необычайно низка. А вот иона  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  не зафиксировано ни в растворе, ни в твердых алюминатах. По-видимому, это тоже пример «бумажной» химии.

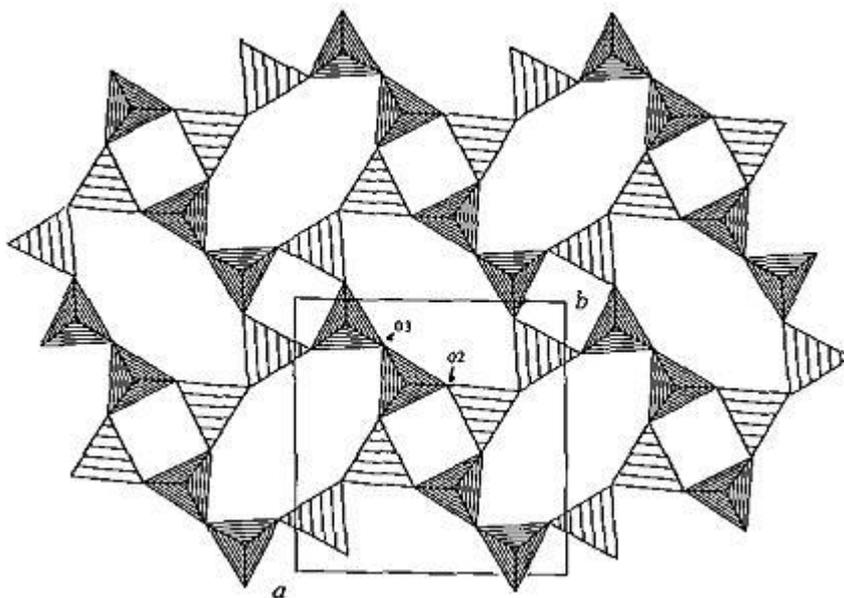


Рис. 6. Структура метаалюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$ . Вещество построено из слоев, которые образованы соединенными общими ребрами октаэдрами  $[\text{AlO}_6]$ . Пространство между слоями занимают катионы натрия

### Цемент

Уже много столетий строители используют цемент. Римляне получали его из извести и вулканического пепла. Римский ученый Плиний Старший писал о цементе, что этот порошок «может служить оплотом против волн морских и, будучи погружен в воду, превращается в твердый камень, для волн неодолимый, и становится ежедневно тверже». Вулканический пепел для получения цемента продолжали использовать вплоть до XIX века, когда ему на смену пришел цемент, изготавливаемый из извести и глины. Новый цемент, в отличие от старого, римского, назвали портланд-цементом, по имени местечка в Англии, где залегают песчаники, впервые использованные для его производства. Портланд-цемент представляет собой серый порошок, полученный при обжиге смеси трех частей известняка и одной части глины. В печах при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$  известняк разлагается до оксида кальция, который взаимодействует с обезвоженной глиной, превращаясь в силикаты и алюминаты кальция: алит  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , белит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , алюминаты  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ . Оксид железа, придающий глине характерный землистый цвет, превращается в алюмоферрит  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ . Все эти вещества входят в состав цементного клинкера – массы, образовавшейся в результате обжига. После охлаждения клинкер размалывают и просеивают через тончайшие сита. Чем тоньше помол, тем прочнее цемент. В зависимости от прочности цемент делят на марки: 300, 400, 500, 600. Цифра означает, какую нагрузку может выдержать данный материал. Так, цемент марки 500 может выдержать нагрузку в 500 кг.

Для затвердевания клинкер смешивают с водой – на один кг порошка в среднем берут 450 мл воды. Приготовленная взвесь, называемая цементным раствором, со временем схватывается – твердеет. При добавлении воды многие вещества, входящие в состав клинкера, переходят в раствор, а со временем кристаллизуются из него в виде гидроксосолей, например,  $\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ . Эти вещества и составляют основу цементного камня, образующегося при затвердевании цементного раствора. Они придают ему прочность и долговечность.



*Рис. 7. Цемент*

С химической точки зрения гидратация алюминатов кальция сопровождается увеличением координационного числа алюминия с четырех до шести. Именно поэтому при затвердевании плотность цемента возрастает, а объем уменьшается – цемент дает усадку. Для уменьшения усадки и увеличения прочности в него добавляют песок, щебень, мраморную крошку и иные наполнители. Полученный материал называют бетоном. Бетон используют для заливки фундаментов зданий, изготовления панелей, применяемых в массовом жилом строительстве. Он служит также материалом для скульптуры. Гигантская фигура Родины-Матери на Мамаевом кургане в Волгограде (рис. 8) выполнена из прочного железобетона. Несмотря на то, что толщина бетонной оболочки памятника не превышает 30 см, его масса при высоте фигуры 85 м составляет 6 тысяч тонн. Выполненный из стали меч длиной 29 м весит 14,3 тонны.



*Рис. 8. Монумент Родина-Мать в Волгограде (фото с сайта ([www.volfoto.ru](http://www.volfoto.ru)))*

Под действием влаги воздуха, углекислого газа и перепадов температур цемент и бетон постепенно разрушаются – они теряют прочность гораздо быстрее, чем природный камень. Попадая в поры, вода растворяет и разлагает соединения кальция, которые придают материалу прочность.

### **Соли алюминия**

При растворении гидроксида алюминия в кислотах образуются соли, выделяющиеся в виде гидратов, то есть содержащие молекулы кристаллизационной воды. Так, из солянокислого раствора кристаллизуется хлорид  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , из азотнокислого – нитрат  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , из сернокислого – сульфат  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , из хлорнокислого –

перхлорат  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (рис. 9).

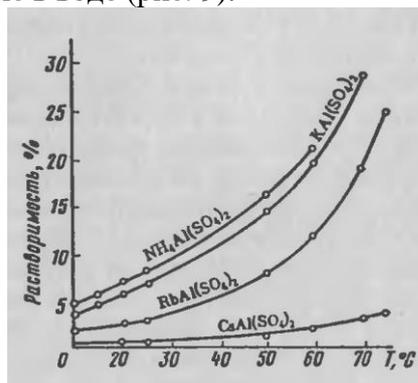
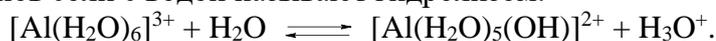


Рис. 9. Растворимость солей алюминия в воде в зависимости от температуры

Во всех этих соединениях атом алюминия находится в окружении из шести атомов кислорода аниона или молекул воды, то есть в алюминий-кислородном октаэдре. В водных растворах молекулы воды, соединенные с металлом, отщепляют катионы водорода, что приводит к понижению pH — раствор становится кислотным. Такое взаимодействие ионов соли с водой называют гидролизом:



В сильно разбавленных растворах перхлората алюминия преобладают ионы  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  и  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ , которые можно представить в виде отдельных алюминий-кислородных октаэдров. При увеличении концентрации раствора они объединяются, используя гидроксильные группы, которые становятся мостиковыми и выталкивают две молекулы воды. Так возникают анионы  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ , состоящие из двух алюминий-кислородных октаэдров с общим ребром. На дальнейших стадиях гидролиза образуются еще гораздо более сложные анионы, представляющие собой сложную комбинацию отдельных октаэдров или октаэдров с тетраэдром:  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7-}$ ,  $[\text{Al}_2\text{O}_8\text{Al}_{28}(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18-}$ ,  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{10-}$  (рис. 10). Именно такие частицы и присутствуют в крепких растворах солей алюминия. Некоторые из них выделены в виде кристаллов с анионами, содержащимися в растворе, и изучены. Состав катиона и его строение зависит не только от концентрации раствора и кислотности среды, но и от аниона, присутствующего в растворе. Легко заметить, что в состав этих катионов не входят кислотные остатки, поэтому при дальнейшем гидролизе они еще более укрупняются, превращаясь в коллоидные частицы гидроксида алюминия. Чтобы ослабить гидролиз, растворы солей алюминия хранят на холоду и подкисляют, добавляя кислоту, которой образована соль. Подкисление приводит к протонированию мостиковых гидроксильных групп, что влечет за собой разрушение многоядерных гидроксокатионов.

Среди солей алюминия важное значение имеет сульфат. Эта соль широко применяется в качестве коагулянта для очистки питьевых и промышленных вод. Попадая в воду, сульфат алюминия гидролизует, образуя хлопьевидный осадок аморфного гидроксида, который захватывает вредные примеси, содержащиеся в растворе — органические вещества, ионы тяжелых металлов. Со временем гидроксид алюминия оседает на дно и может быть отделен. Значительные количества сульфата алюминия потребляют целлюлозно-бумажные комбинаты, использующие его для проклеивания дешевых сортов бумаги. Бумагу проклеивают для того, чтобы чернила или типографская краска не впитывалась в бумагу, а следовательно, не растекалась бы по ее поверхности. Для приготовления печатной бумаги раньше с бумажной массой смешивали очищенное смоляное масло, полученное растворением смолы в растворе гидроксида натрия, и прибавляли сульфат алюминия. Смола и гидроксид алюминия осаждались

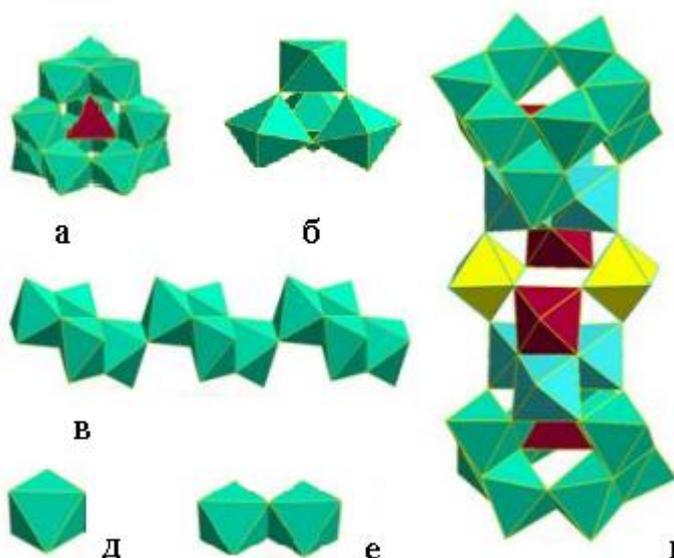


Рис. 10. Строение катионов

(а)  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , (б)  $[Al_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ , (в)  $[Al_4(OH)_8(H_2O)_6]^{4+}$ , (г)  $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ , (д)  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , (е)  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$

. При последующем прессовании между горячими вальцами смола плавилась и придавала поверхности бумаги характерный вид.

Для того чтобы сделать непромокаемыми тонкие ткани, их пропитывали раствором ацетата алюминия, а затем подвергали действию пара для ускорения гидролиза. Благодаря этому гидроксид алюминия осаждался в порах хлопка или льна, и ткани утрачивали способность поглощать воду.

В промышленности для получения сульфата алюминия используют каолин – это основная часть белой глины. Его предварительно прокаливают для удаления воды, а затем в течение нескольких часов обрабатывают горячей 65 %-ной серной кислотой. Образующийся вязкий раствор охлаждают. Соль выделяется в виде пластинчатых кристаллов, имеющих желтоватый оттенок из-за примеси соединений железа. Полученный продукт технической чистоты называют коагулянт, так как он используется для очистки воды. Вместо каолина на некоторых заводах используют нефелиновый концентрат или бокситы.

Химически чистый сульфат алюминия получают из гидроксида растворением его в серной кислоте. Соль хорошо растворима в воде, особенно – при нагревании. Если к крепкому раствору сульфата алюминия прибавить раствор сульфата калия, то выделяются октаэдрические кристаллы алюмокалиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Известны и другие квасцы, где вместо калия могут находиться однозарядные ионы натрия, аммония, рубидия, цезия, таллия, а вместо алюминия – трехзарядные ионы хрома, железа, марганца, ванадия, титана. Все образующиеся соли имеют одну и ту же общую формулу и обладают изоморфизмом: кристалл одной из них будет продолжать расти в растворе другой соли. Поверхность его покрывается, конечно, солью другого состава, а часто и иной окраски, но того же самого кристаллического строения.

В промышленности квасцы получают по описанной выше реакции, заменяя сульфат калия более дешевым сульфатом натрия, а в виде источника ионов калия используя хлорид калия. Реакционную смесь нагревают до  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , фильтруют для очистки от примесей и затем кристаллизуют, охлаждая до  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Такое сильное понижение температуры приводит к выделению 86 % всех содержащихся в растворе квасцов. На некоторых заводах квасцы получают из нефелина – алюмосиликата калия и натрия  $(Na,K)AlSiO_4$ , действуя на него серной кислотой или сернистым газом.

Растворимость квасцов сильно возрастает при нагревании. Насыщенный раствор квасцов содержит при  $10\text{ }^\circ\text{C}$  девять граммов безводной соли в 100 миллилитрах воды, а

при 100 °С – 422 грамма соли в 100 миллилитрах воды. Водный раствор квасцов имеет кислую реакцию среды и вязущий вкус. Слабый (0,5 – 1,0 %) раствор квасцов применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Во время бритья раньше пользовались кровоостанавливающим карандашом. Он представлял собой белую палочку, содержащую прессованную смесь квасцов и сульфата алюминия.

При 90 °С алюмокалиевые квасцы плавятся, растворяясь в собственной кристаллизационной воде. При более сильном нагревании (150 °С) квасцы теряют воду, а также некоторое количество серного ангидрида. При этом получается слабо основная безводная соль, известная под названием жженных квасцов. Она представляет собой белый порошок, плохо растворимый в воде. Жженные квасцы используют в медицине для присыпок как вяжущее и высушивающее средство, например, при потливости ног. Раствор квасцов растворяет значительное количество гидроксида алюминия, давая основной сульфат  $KAl_2(SO_4)_2(OH)_3$  – «нейтральные квасцы», используемые в качестве протравы. Это вещество обычно готовят, прибавляя соду к раствору квасцов до тех пор, пока образующийся осадок гидроксида алюминия при перемешивании продолжает еще растворяться.

Раньше алюмокалиевые квасцы использовали даже при выпекании хлеба: благодаря повышенной кислотности среды раствор квасцов способен «гасить» соду подобно уксусу. Хлопчатобумажная ткань, пропитанная раствором квасцов и высушенная, становится негорючей. Осевшие на волокнах мелкие кристаллы квасцов при попадании в огонь плавятся, а расплав закрывает волокна от доступа кислорода.

При действии гидрофосфата натрия на раствор соли алюминия выпадает белый студенистый осадок фосфата  $AlPO_4$ , растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте. Кристаллический средний фосфат может быть получен, если осаждение проводить из горячего разбавленного раствора при pH 1 – 4. Дальнейшее повышение pH приводит к осаждению основных солей. При сливании крепких растворов соли алюминия и гидрофосфата натрия в кислой среде при соотношении  $Al : P \leq 1 : 2$  образуется кислый фосфат  $Al(H_2PO_4)_3$ . Его термическим разложением получают метафосфат  $Al(PO_3)_3$ , плавящийся при 1300 °С, превращаясь в стекловидную массу, используемую в производстве керамики и оптических стекол. При более высокой температуре он разлагается на фосфорный ангидрид и ортофосфат  $AlPO_4$ . Это соединение выдерживает нагревание до 1800 °С, превращаясь в корунд и выделяя пары фосфорного ангидрида. Ортофосфаты алюминия находят применение в производстве безобжиговых керамических материалов, а также для получения защитных покрытий на металлах. Они служат катализаторами крекинга, гидратации, окисления. Коллоидный гель, содержащий фосфат алюминия, входит в состав лекарственного препарата фосфалюгель. Он обладает обволакивающим действием, понижает кислотность желудочного сока. Врачи назначают фосфалюгель при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, гастрите, пищевых отравлениях.

При действии ацетата натрия на раствор соли алюминия никаких видимых изменений не наблюдается. Однако при кипячении раствора гидролиз усиливается, и выпадает белый объемистый осадок основного ацетата. При охлаждении гидролиз ослабевает, и выпавший осадок часто снова переходит в раствор. Поэтому синтез ацетата алюминия проводят, приливая к раствору сульфата алюминия раствор ацетата бария и отделяя выделившийся осадок сульфата бария. Раньше полученный раствор использовался красильщиками в качестве протравы при крашении тканей: при нагревании соль легко гидролизует, выделяя аморфный осадок гидроксида, который и оседает на ткани. 8 %-ный раствор ацетата алюминия под названием «жидкость Бурова» используется в медицине для полосканий полости рта и для примочек при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

Соли алюминия и большинства слабых двухосновных кислот – сероводородной, сернистой, угольной – в водных растворах неустойчивы из-за полного необратимого гидролиза. Так, при сливании растворов сульфата алюминия и сульфида аммония выделяется белый студенистый осадок гидроксида и сероводород. Сульфид алюминия  $Al_2S_3$  может быть получен только твердофазно – для этого надо нагреть смесь простых веществ или смешать пирит с порошком алюминия и поджечь смесь при помощи магниевой ленты. Образующийся в ходе этих реакций сульфид алюминия представляет собой твердое вещество серого цвета, легко разлагающееся водой с образованием сероводорода.

В разбавленных растворах солей алюминия и силиката натрия присутствуют смешанные алюмосиликатные ионы, представляющие собой комбинацию алюминий-кислородного октаэдра и кремнийкислородного тетраэдра, соединенных общей вершиной. При увеличении концентрации выпадают аморфные гелеобразные осадки алюмосиликатов переменного состава. Аморфный силикат алюминия-магния является действующим началом медицинского препарата аттапульгит (нео-интестопан), способствующего уменьшению диареи, токсикоза и воспалительных явлений в кишечнике.

### **Хлорид алюминия – это соль?**

Это вещество формально является солью соляной кислоты и может рассматриваться вместе с другими солями – сульфатом, нитратом. Действительно, при взаимодействии алюминия или его гидроксида с соляной кислотой образуется раствор, из которого в сильноокислотной среде могут быть выделены белые кристаллы гидрата  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ . Иное дело – безводный хлорид  $AlCl_3$ . Его уже вряд ли можно назвать солью. Это вещество имеет вид прозрачный чешуйчатых кристаллов, дымящих на воздухе, а при нагревании до  $183^\circ C$  переходящих в пар, минуя плавление. Вода разлагает их с выделением большого количества теплоты. Безводный хлорид алюминия получают при взаимодействии алюминия с хлором или газообразным хлороводородом, а также при хлорировании смеси корунда с углем. До изобретения электролитического способа получения металла хлорид алюминия играл важное промышленное значение – именно из него получали двойной хлорид  $Na_3AlCl_6$ , который и восстанавливали натрием (процесс Девилля). При длительном хранении на воздухе хлорид алюминия, а также и двойная соль, превращается в глинозем. Использование такого разложившегося препарата и привело к открытию получения алюминия из глинозема, а затем и из бокситов. Идея о получении алюминия из хлорида до сих пор не покидает ученых, предлагающих для ее осуществления все новые производственные схемы.

Интересно, что безводный хлорид алюминия построен из слоев, образованных октаэдрами  $[AlCl_6]$ . Каждый такой слой лишь слабо соединен с другими, соседними, поэтому вещество и имеет вид чешуек. При нагревании хлорид алюминия переходит в пар. При этом полимерная структура твердого хлорида разрушается. В паре вещество присутствует в виде молекул  $Al_2Cl_6$  и  $AlCl_3$ , причем выше  $800^\circ C$  только из молекул  $AlCl_3$ . Если твердый хлорид алюминия поместить в запаянную ампулу и нагреть, то при  $192^\circ C$  он плавится, превращаясь в подвижную бесцветную жидкость, также состоящую из молекул  $Al_2Cl_6$ . Каждая такая молекула представляет собой димер – два тетраэдра  $[AlCl_4]$ , объединённых общим ребром. А мономерная молекула  $AlCl_3$  построена еще проще – она имеет вид треугольника, в центре которого находится алюминий, а в вершинах – атомы хлора.

Хлорид алюминия находит применение в качестве катализатора. В качестве примера можно указать на синтез производных бензола, в которых атом водорода бензольного кольца замещается на алифатический радикал (такие реакции химии называют алкилированием), каталитический крекинг нефти, полимеризация непредельных углеводородов. Об использовании хлорида алюминия в синтезе

алкилзамещенных ароматических углеводородов действием алкилгалогенида на бензол и его гомологи в 1877 году сообщили французский химик Фридель и американский ученый Крафтс, в то время работавший во Франции. Реакции такого типа стали называть по имени этих ученых реакциями Фриделя-Крафтса. Механизм их действия основан на том, что безводный хлорид алюминия в органическом растворителе присутствует не только в виде димеров  $Al_2Cl_6$ , но и мономерных молекул  $AlCl_3$ , в которых у атома алюминия всего три соседа, что для него нехарактерно. Именно поэтому молекула  $AlCl_3$  вступает во взаимодействие с алкилгалогенидом  $R-Cl$ , стремясь отщепить от него атом хлора. Это приводит к смещению электронной плотности от органического радикала  $R$ , который тем самым становится более активным и легче атакует субстрат – ароматический углеводород. Сам хлорид алюминия не расходуется в ходе реакции, то есть является катализатором. В те же годы, что Фридель и Крафтс, подобные реакции изучал и русский химик Гавриил Гаврилович Густавсон. О результатах своих исследований он рассказал в статье, которая вышла в Журнале русского химического общества в 1877 году раньше, чем была напечатана статья Фриделя и Крафтса. Однако работа Густавсона осталась неизвестной за рубежом, поэтому имя ее автора редко вспоминают, рассказывая об алкилировании ароматических углеводородов.

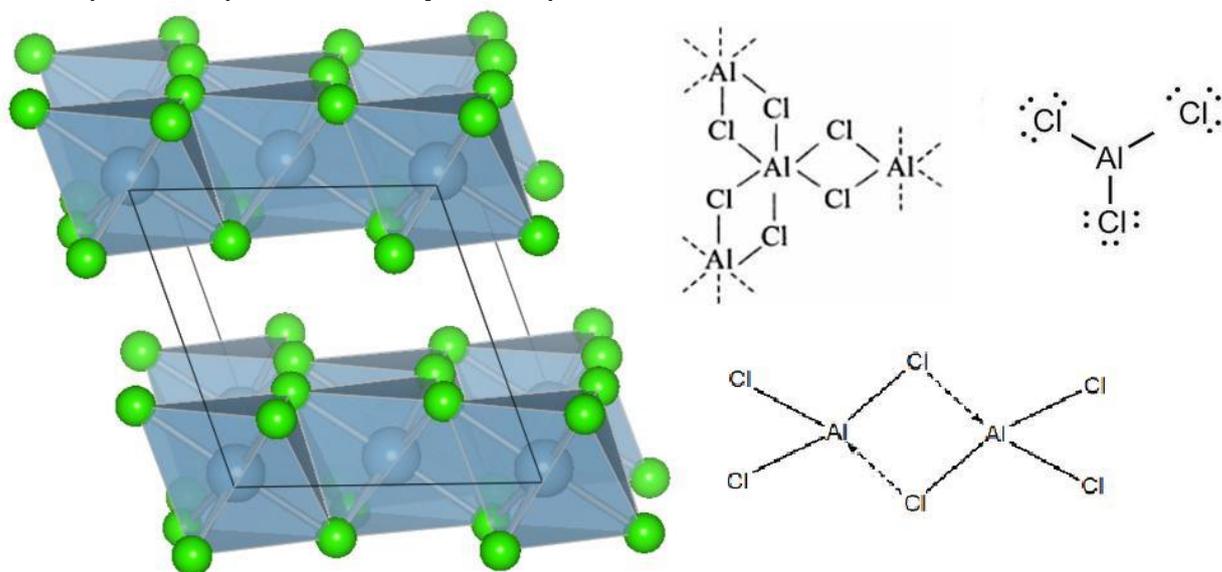


Рис. 11. Кристаллическая структура хлорида алюминия, строение молекул  $Al_2Cl_6$  и  $AlCl_3$

### Кластер – значит рой

Слово кластер буквально обозначает скопление частиц, соединенных между собой в единое целое. Наночастица алюминия, полученная, например, методом распыления из газовой фазы, также представляет собой кластер. В такой частице, как и в других кластерах металлов, обязательно присутствуют связи между атомами металла. Однако сама по себе наночастица алюминия неустойчива – такие частицы стремятся объединиться в более крупные, так как атомы металла, находящиеся на ее поверхности имеют недостаточное число соседей, то есть координационно ненасыщены. Для стабилизации такой частицы требуется окружить ее атомами другого вида, которые бы вернули алюминий в типичное для него окружение из четырех или шести атомов-соседей. В результате это образуется химическое соединение со связями металл-металл. Именно такие вещества химики обычно и называют кластерами. Кластеры наиболее типичны для атомов переходных элементов, но известны также и для некоторых неметаллов. Большое число кластеров образует элемент бор – ближайший сосед алюминия в Периодической системе. А вот для алюминия вплоть до последних

десятилетия кластерные соединения казались большой редкостью. Атом алюминия в наиболее типичной для него степени окисления +3 не способен образовывать кластеры, так как не имеет электронов, необходимых для формирования связи металл-металл. А вот для алюминия в степенях окисления +1 и +2 это оказывается возможным. Однако список таких соединений в настоящее время вряд ли включает и десяток представителей.

Мы уже рассказывали о том, что при повышенных температурах пары хлорида алюминия(III) восстанавливаются алюминием до монохлорида  $AlCl$ . Эта реакция была положена технологами в основу субгалогенидного способа производства металла. Другими способами получения монохлорида служат взаимодействие алюминия с хлороводородом при температуре  $950^{\circ}C$  или при давлении менее 20 Па. Монохлорид  $AlCl$  устойчив только в виде пара, а при охлаждении распадается на исходные вещества – хлорид  $AlCl_3$  и металл. Лишь резкое охлаждение паров монохлорида на стержне, охлаждаемым жидким азотом, то есть имеющим температуру  $-196^{\circ}C$ , позволяет выделить его в кристаллическом виде. Монохлорид имеет вид красных кристаллов, которые при повышении температуры выше  $-90^{\circ}C$  разлагаются. Органические растворители, например, смесь диэтиловый эфир или триэтиламин, смешанные с толуолом, способны поглощать пары монохлорида, образуя красные растворы, которые легко разлагают воду и этиловый спирт, выделяя из них водород. При хранении раствор обесцвечивается из-за окисления кислородом воздуха. Аналогично монохлориду алюминия ученые получили монобромид  $AlBr$  и моноиодид  $AlI$ . Они чуть более устойчивы, чем монохлорид и поэтому лучше изучены.

Из темно-красного раствора монобромид алюминия в толуоле, смешанном с триэтиламином, в 1994 году немецкие химики М. Мокер, К. Робл и Г. Шнекель выделили желтые игольчатые кристаллы соединения  $Al_4Br_4(N(C_2H_5)_3)_4$ , представляющие собой монобромид алюминия, стабилизированный триэтиламином. Роль последнего как раз и заключается в повышении координационного числа алюминия (то есть числа ближайших соседних атомов) до четырех. Каждый атом алюминия находится в искаженном тетраэдре из двух других атомов алюминия, атома брома и атома азота молекулы амина. Все четыре атома алюминия в молекуле монобромид соединены друг с другом связями металл-металл, то есть вещество представляет собой кластер. Расстояния между атомами алюминия в этом веществе (0,264 нм) оказываются существенно меньше, чем в металлическом алюминии (0,286 нм)! При нагревании до  $95^{\circ}C$  кристаллы разлагаются, превращаясь в алюминий и соединение  $AlBr_3(N(C_2H_5)_3)$ . Еще ближе атомы алюминия расположены в бромиде алюминия в степени окисления +2, полученном теми же учеными в виде соединения с метиловым эфиром фенола – анизолом  $Al_2Br_4(anisole)_2$ . В этом соединении атомы алюминия соединены друг с другом не только связью металл-металл (0,253 нм), но и посредством атомов брома, служащих мостиками. Расчеты показывают, что и в молекуле хлорида алюминия(II)  $Al_2Cl_4$ , пока изученной только в газовой фазе, имеется сильное взаимодействие между атомами алюминия. Для разрыва связи металл-металл в этом соединении требуется затратить 100 кДж/моль энергии.

Моноиодид алюминия образует с триэтиламином кристаллы, аналогичные бромиду. При действии на них трифенилфосфином в охлажденном бензольном растворе образуются оранжевые кристаллы соединения с фосфином  $Al_4I_4(P(C_2H_5)_3)_4$ , построенные аналогично бромидному комплексу. Расстояние между атомами алюминия в этом веществе составляет 0,260 нм.

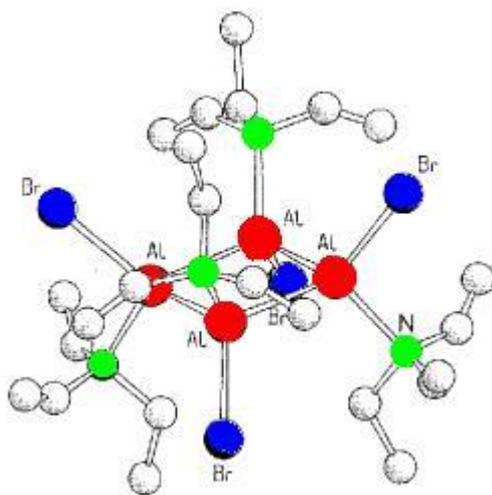


Рис. 12. Строение соединения моноиодида алюминия с триэтилфосфином  $Al_4I_4(P(C_2H_5)_3)_4$

Как же построены твердые безводные моногалогениды алюминия? На этот вопрос пока нельзя однозначно ответить, так как эти вещества настолько неустойчивы, что их не удастся получить в виде кристаллов. Однако появившиеся в последние годы публикации позволяют пролить на это некоторый свет.

В 1999 году при использовании в реакции с монобромидом алюминия, растворенным в толуоле вместо триэтиламина или триэтилфосфина другой органической молекулы – тетрагидрофурана, имеющей меньшее сродство к атому алюминия, профессором Г. Шнекелем и его сотрудниками были получены неожиданные результаты. Как и следовало ожидать, тетрагидрофуран, присоединяясь к атомам алюминия, увеличил устойчивость монобромида, но в отличие от других молекул-доноров не разрушил кристаллическую структуру исходного монобромида. Полученные им бледно-желтые кристаллы имеют состав  $Al_{22}Br_{20}(THF)_{12}$ , где символом THF обозначена молекула тетрагидрофурана. Вещество очень чувствительно к влаге и кислороду воздуха. При хранении оно теряет тетрагидрофуран, превращаясь в аморфный белый порошок неизвестного строения.

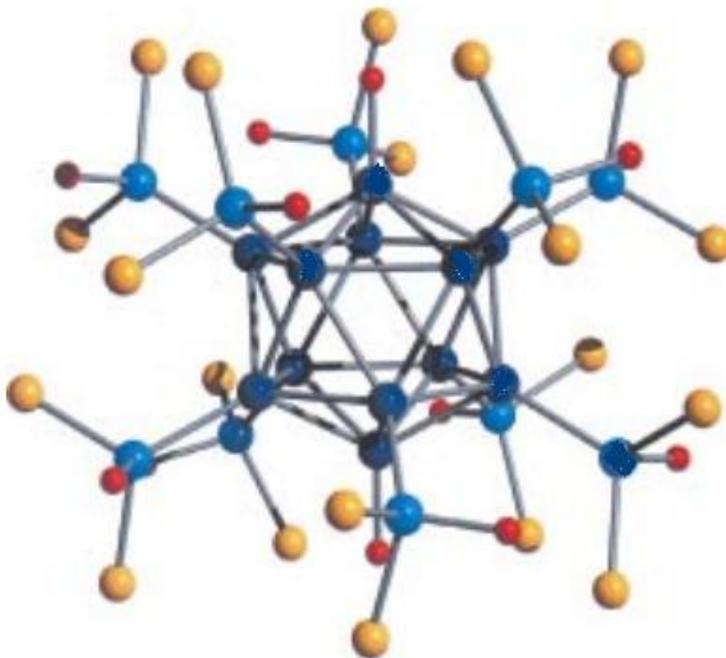
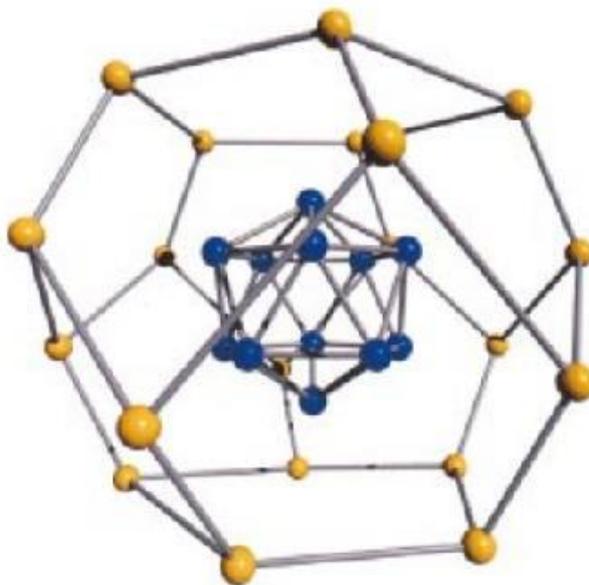


Рис. 13. Схема синтеза галогенида  $Al_{22}Br_{20}(THF)_{12}$  и его строение

Темно-синим цветом показаны атомы алюминия, образующие икосаэдр, голубым – атомы алюминия фрагментов  $AlBr_2$ . Атомы брома изображены оранжевым цветом, а атомы кислорода молекул тетрагидрофурана (сами молекулы не показаны) – красным. Расстояния Al-Al составляют 0.253 – 0.276 нм

В центре каждой молекулы бромида  $Al_{22}Br_{20}(THF)_{12}$  находятся двенадцать атомов алюминия, соединенных друг с другом в икосаэдр  $Al_{12}$  – геометрическую фигуру, имеющую двенадцать вершин и двадцать треугольных граней. Интересно, что подобные многогранники, до этого лишь один раз описанные у соединений алюминия, типичны для элемента бора, расположенного в той же группе периодической системы. В этом проявляется родство атомов двух элементов, основанное на сходстве их электронных оболочек. К десяти из двенадцати атомов алюминия, образующих икосаэдр, присоединены фрагменты  $AlBr_2$  таким образом, что атомы брома образуют еще один многогранник – пентагондодэкаэдр, имеющий 12 пятиугольных граней и двадцать вершин (Рис. 14.) .



*Рис. 14. Пентагондодэкаэдр из атомов брома, внутри которого находится икосаэдр  $Al_{12}$  в структуре  $Al_{22}Br_{20}(THF)_{12}$*

Это свидетельствует о том, что при кажущейся сложности организации материи природа всегда стремится к простым геометрическим формам. Два типа атомов алюминия, входящих в состав этого соединения (в составе икосаэдра и присоединенные к нему) имеют различные степени окисления. Авторы исследования предполагают, что двенадцать внутренних атомов алюминия имеют нулевую степень окисления, до есть подобны атомам в металлическом алюминии, а окружающие их десять атомов алюминия находятся в степени окисления +2. Таким образом, суммарная степень окисления металла в этом бромиде составляет 0,81. Формально образование этого вещества можно представить как результат объединения 24 молекул монобромида с последующим выделением двух молекул дибромида. Это вещество и другие подобные ему в настоящее время не находят практического применения. Однако знание химии кластерных галогенидов алюминия в будущем, безусловно, позволит полнее понять суть химических превращений, происходящих при субгалогенидном процессе производства металла, а возможно и создать улучшенную технологическую схему производства, не требующую больших затрат электроэнергии.

Атомы алюминия, соединенные между собой химической связью, входят и в состав некоторых металлоорганических соединений. Так химики называют вещества, содержащие фрагменты органических молекул, соединенные через атомы углерода с атомами металлов. Металлоорганические вещества находятся на границе между

органическими и неорганическими соединениями. Первое кластерное металлоорганическое соединение алюминия было получено в 1976 году. Для его синтеза хлородиизобутилалюминий был восстановлен калием в гексане. Полученный коричневый порошок был сильно загрязнён хлоридом калия, и содержащемуся в нем соединению алюминия первоначально была приписана формула  $Al_2(C_4H_9)_4$ . Пятнадцать лет спустя другие ученые, повторяя этот опыт, извлекли это соединение из реакционной смеси, обработав ее толуолом. При охлаждении толуольного раствора до  $-30^\circ C$  вещество выделилось в виде темно-красных октаэдрических кристаллов, по форме напоминающих квасцы. Изучение структуры этого соединения показало, что оно состоит из положительно заряженных ионов калия и сложных металлоорганических анионов, каждый из которых содержит двенадцать атомов алюминия, объединенных друг с другом в икосаэдр, то есть представляет собой кластер. Кристаллы этого соединения достаточно устойчивы – на воздухе они могут храниться в течение нескольких часов, постепенно покрываясь с поверхности белым налетом гидроксида алюминия. В инертной атмосфере соединение выдерживает нагревание до температуры  $150^\circ C$ , после чего разлагается со взрывом, выделяя металлический алюминий.

За последние пять лет в группе профессора Г. Шнекеля получены гигантские алюминиевые кластеры, в которых вместо галогенид-ионов использованы анионы пентаметилциклопентадиена (обозначаются  $Cr^*$ ), которые способны связываться с ионами различных металлов. Простейшим соединением такого типа является ферроцен – комплекс железа с двумя циклопентадиенильными анионами, симметрично окружающими его с двух сторон, подобно американскому бутерброду-сэндвичу. Сходное строение имеет и аналогичное соединение магния  $MgCr^*_2$ . (Рис. 15).

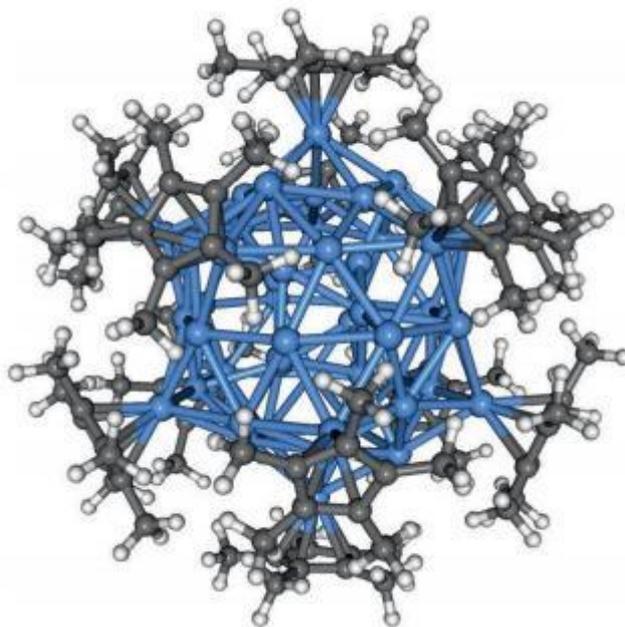


Рис. 15. Строение кластера  $Al_{50}Cr^*_{12}$

Синтез алюминиевого кластера проводили по методике, ранее разработанной для получения галогенидных кластеров, однако вместо амина или тетрагидрофурана использовали магниевое производное ферроцена. После нескольких попыток ученым удалось закристаллизовать продукт и изучить его строение. Он представляет черные кристаллы, разлагающиеся водой, но растворимые в бензоле. Гигантский кластер состоит из пятидесяти атомов алюминия! В центре его находятся восемь атомов металла, расположенные в вершинах искаженной квадратной антипризмы. Снаружи она окружена оболочкой в форме икосадодекаэдра – полиэдра, имеющего 30 вершин, 12 пятиугольных и 20 треугольных граней. В каждой вершине этого многогранника находится атом алюминия. Оставшиеся 12 атомов алюминия расположены по одному над каждой пятиугольной гранью, каждый из них имеет «шапку» в виде

циклопентаденильного иона. Координационное окружение любого из 12 внешних атомов алюминия представляет собой «сэндвич», аналогичный «ферроценовому», с той лишь разницей, что роль одного из циклопентаденильных колец в нем играют атомы алюминия, входящие в состав пятиугольной грани икосадодекаэдра. Приведем цитату из статьи J. Vollet, J.R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2004, v. 43, p. 3186: “Контролируемый распад метастабильных моногалогенидов алюминия за последние несколько лет был плодотворно превращен в путь синтеза алюминиевых кластеров, которые можно рассматривать как промежуточную форму между отдельными атомами алюминия и металлической фазой. Чтобы избежать образования металла, а именно этот процесс термодинамически выгоден, в ходе реакции диспропорционирования галогениды стали замещать на лиганды с объемными заместителями. Большинство алюминиевых кластеров, синтезированных нашей научной группой, стабилизированы триметилсилильными лигандами  $N(\text{SiMe}_3)_2$ ”. За последние несколько лет получены также и другие алюминиевые кластеры, например,  $\text{Al}_{20}\text{Cr}^*_8\text{Cl}_{10}$ , атомы алюминия в котором расположены в вершинах икосаэдра. Каждая исследованная структура приближает ученых к разрешению еще одной загадки, преподнесенной природой – как построен неметаллический алюминий?

### **Существует ли неметаллический алюминий?**

В Периодической системе Д.И. Менделеева все построено все взаимосвязано. Элементы, расположенные в одной и той же группе (а применительно к короткопериодному варианту – подгруппе) имеют не только сходное строение, но и свойства. Причем при движении по группе свойства элементов меняются монотонно. Верхним соседом алюминия по периодической таблице является бор, а нижним – галлий. Именно с этими двумя элементами у алюминия и должны быть больше всего общих свойств. Металлические свойства возрастают вниз по группе, это объясняется ростом атомных радиусов и удалением внешних электронов от ядра. Первый элемент группы – бор, а алюминий, галлий и расположенные за ним индий и таллий – уже металлы. Можно предполагать, что алюминий окажется в чем-то похожим на бор – ведь он его ближайший сосед. Еще несколько лет назад такие рассуждения могли показаться странными. Любой школьник знает, что алюминий – металл, а бор – неметалл. Однако исследования кластерных соединений алюминия показали, что многие из них по структуре похожи на фрагменты кристаллических модификаций бора. Так,  $\beta$ -ромбодрический бор построен из икосаэдров, очень похожих на икосаэдры, найденные учеными в галогениде алюминия  $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}(\text{THF})_{12}$ . Значит, идея о неметаллическом алюминии, построенном из икосаэдров, подобно бору, не кажется такой уж абсурдной. В 2001 году американские ученые предприняли первую попытку получить новую модификацию алюминия – неметаллический  $\beta$ -алюминий. Символ  $\beta$ -автоматически дается второй найденной модификации, тогда как первая (в данном случае металлический алюминий) при этом получает символ  $\alpha$ .

Официальный сайт Химического факультета МГУ:

<http://chem.msu.ru>

Подготовка к олимпиадам по химии в Москве: <http://chem.mosolymp.ru/>

Задания олимпиад по химии: <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>

Выездные школы по химии для школьников: <https://school-olymp.ru/>