

УДК:541.49

АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ СОСТОЯНИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Ю.М.Киселев

(кафедра неорганической химии)

В обзоре представлены результаты исследований в области стабилизации необычных состояний окисления $4f$ - и некоторых d -переходных элементов, полученные сотрудниками кафедры неорганической химии МГУ. Изложены, в частности, сведения о получении и свойствах соединений лантанидов в высших состояниях окисления, об установленных закономерностях в ряду лантанидов, а также вопросы о предельных валентных возможностях переходных элементов и о перспективах развития этой области химии.

1. Введение

С начала 70-х гг. на химическом факультете МГУ по инициативе академика В.И.Спицына проводили работы по изучению закономерностей стабилизации необычных состояний окисления (с.о.). Существенные различия в свойствах лантанидов (Ln) и актинидов (An)¹, получение (конец 60-х гг.) в Институте физической химии АН СССР первых соединений Np^{VII}, Pu^{VII}, а также успешный поиск других необычно высоких (Крот, Спицын) и низких (Михеев, Спицын) с.о. An обусловили интерес к этой проблеме. Большой спектр с.о., характерный для $5f$ -семейства (от +7 до +2), резко контрастирует с существенно меньшим набором известных с.о. элементов $4f$ -семейства (от +4 до +2). Причины такого различия и валентные возможности Ln вызвали интерес исследователей. Было также неясно, в каких соединениях и в каких средах удастся реализовать потенциально, казалось бы, достаточно высокие валентные возможности Ln. При решении этих вопросов оказалась полезной концепция "стабилизации состояний окисления", позволяющая не только ставить эксперимент, но и осмысливать его результаты. Именно к началу 70-х гг. относится начало многих работ в рамках указанной концепции по изучению аномально высоких или аномально низких с.о.

Мы считали необходимым: а) изучить свойства и реакционную способность соединений лантанидов в необычно высоких с.о., б) выявить факторы, влияющие на стабилизацию с.о., в) уточнить общие представления о стабилизации.

Работу вели по двум направлениям. Рассматривали возможность стабилизации Ln^{IV} в растворах с помощью органических лигандов (Печурова, Мартыненко). Изучали влияние природы и дентатности лигандов на окислительно-восстановительную устойчивость комплексных соединений. Кроме того, анализировали возможность стабилизации Ln^{IV} в системах с неорганическими лигандами и в твердых соединениях (Киселев, Мартыненко), изучали влияние природы лигандов, внешнесферных катионов и центральных атомов (ц.а.) на термическую и термодинамическую стабильность фторидных комплексных соединений. Впоследствии в том

же ключе рассматривали производные d -переходных элементов VIII группы Периодической системы.

В настоящей статье представлен обзор результатов, полученных сотрудниками лаборатории координационной химии кафедры неорганической химии Московского университета и другими авторами в области стабилизации с.о.

2. Концепция стабилизации состояний окисления

Представления о наличии в химических соединениях элементов в определенных с.о. являются традиционными. На этой базе, например, авторы различных учебников по неорганической и координационной химии [1–3] строят соответствующие классификации. Достаточно давно (впервые, по-видимому, Бильцем) была выдвинута гипотеза о стабилизации с.о., теоретические и экспериментальные аспекты которой обсуждались еще в начале 60-х гг. [4–6,7]. Считается, что в химических соединениях содержатся атомы элементов в определенном с.о., а силы различной природы их стабилизируют. При этом особенности химических процессов, приводящих к изменению (понижению или повышению) с.о., зависят от свойств стабилизируемого иона и соответствующего лигандного окружения [8].

Проблема стабилизации имеет по крайней мере две стороны [7]. Одна касается способов перевода низшего с.о. в более высокое (или наоборот), а другая – собственно стабилизации образующихся в соответствующем химическом процессе с.о., т.е. обеспечения устойчивости этих состояний в течение времени, достаточного для их получения, идентификации и использования.

Устойчивость химических соединений (к распаду на элементы) определяет общая энергия системы лиганд – ц.а., которая может быть представлена совокупностью энергетических инкрементов согласно уравнению

$$E_{\text{общ}} = \sum E_i + E' + E'' + E_k, \quad (1)$$

где E_i – энергии связи на i -й молекулярной орбитали изолированного комплекса, образовавшегося при взаимодействии электронных систем ц.а. с лигандом; E' – энергия стабили-

¹Это отмечалось В.И. Спицыным в лекционном курсе неорганической химии еще в начале 60-х годов.

зации за счет снятия вырождения; E'' – энергия отталкивания лигандов; E_k – энергия стабилизации за счет установления дальнего порядка (кристаллической решетки) [9]. Анализ этого уравнения показывает, что стабильность соединений обусловлена совокупностью свойств ц.а. и лигандного окружения, а также кристаллической структурой. К подобному выводу пришли многие исследователи и при эмпирическом рассмотрении вопроса [4, 5, 7].

Факторы, влияющие на устойчивость, разнообразны, весьма конкретны, действуют обычно одновременно и по принципу конкуренции [7]. В то же время их можно, правда, достаточно условно, подразделить на термодинамические (1-я группа) и кинетические (2-я группа). Факторы 1-й группы определяют потенциальную возможность образования данного лигандного окружения ц.а. (образование ближнего или дальнего порядка), а факторы 2-й группы сказываются на скорости формирования искомого окружения. На основании сказанного могут быть сформулированы следующие способы стабилизации:

а) стабилизация путем координации осуществляется в химическом процессе за счет организации ближнего окружения ц.а., более устойчивого в комплексе по сравнению со “свободными ионами” в газе или растворе; при этом подбирают лиганды, подходящую геометрию и т.д. [7, 9];

б) стабилизация кристаллической решеткой осуществляется за счет повышения координационной насыщенности ц.а. при образовании кристаллов по сравнению с имеющейся в газе или растворе [7, 9];

в) кинетическая стабилизация осуществляется в процессе синтеза, если минимизируются кинетические препятствия, возникающие при формировании термодинамически наиболее выгодного ближнего окружения ц.а. [7, 9].

Конкретизация способа стабилизации возможна лишь с учетом свойств реагентов и ожидаемых продуктов реакции, содержащих стабилизируемый ион (атом). Устойчивость соединений, в которых координационный полиэдр “высокоокисленного” ц.а. сформирован из наиболее прочных, трудноокисляющихся и труднодеформируемых ионов (F^- , O^{2-}), обычно максимальна. Эти лиганды в ближней координационной сфере ц.а. комплекса являются, пожалуй, единственными пригодными для стабилизации высоких и высших неустойчивых с.о. [7]². Поэтому в наших работах рассматривали соединения с оксидными и фторидными координационными полиэдрами.

3. Стабилизация Ln в высших с.о.

При разработке проблемы стабилизации “высоковалентных” Ln мы опирались на представленные ниже данные для растворов, а также твердых фторидов. Так как к началу исследования наблюдался явный недостаток сведений о

высоких с.о. Ln, одной из задач работы было расширение информационного массива.

3.1. Комплексы Ln^{IV} с неорганическими лигандами

Поведение Ln^{IV} (Ln = Ce, Pr, Nd, ..., Tb, Dy, ...) в водных средах изучено слабо (имеются сведения в основном о соединениях Ce^{IV}). Ионы Ce^{IV} являются достаточно сильными окислителями ($E^0 \text{Ce}^{IV}/\text{Ce}^{III} = 1,66 \text{ В}$ [11]). Они с разной эффективностью стабилизируются множеством неорганических лигандов [12]. Интересно, что существуют производные Ce^{IV} даже с хлорид-ионами в ближней координационной сфере, хотя последние проявляют свойство восстановителей. Например, гексахлороцераты(IV) ($\text{Ml}_2\text{Ce}^{IV}\text{Cl}_6$) исследовали в ряде работ [13–15] (Брандт, Киселев). Получена большая серия этих соединений с различными катионами (типа NR_4^+ , PR_4^+ , AsR_4^+ , H_3O^+ , Rb^+ , Cs^+), изучены их строение и стабильность [16]. Показано, например, что анионный комплекс состава CeCl_6^{2-} в водных средах существует достаточно долго, причем избыток хлорид-ионов оказывает на него даже некоторое стабилизирующее влияние. Сведения о существовании ионов Tb^{IV} и Pr^{IV} в водных средах весьма ограничены. Отметим, что прежние сообщения о получении ацидокомплексов Tb^{IV} и Pr^{IV} (нитратов, сульфатов, хлоридов) в водных растворах опровергнуты [17].

Надежные данные о существовании в растворах ионов Pr^{IV} получены методом пульсирующего радиолиза [18]. Зафиксировано короткоживущее поглощение, отнесенное авторами к аква-иону Pr^{IV} (время жизни порядка 200 нс). Неустойчивость иона Pr^{IV} неудивительна, так как оцененный редокс-потенциал пары Pr^{IV}/Pr^{III} очень велик и составляет 2,9 В [11]. В [19] сообщалось о получении водных растворов фосфоровольфрамата Pr^{IV}. Этот глубокоокрашенный комплекс даже при невысокой концентрации малоустойчив и существует (в отсутствие избытка окислителя!) лишь несколько минут, что ограничивает возможности химиков. Поэтому достаточно полной информации о нем до сих пор не имеется.

Tb^{IV} также получают в растворах фосфоровольфрамата [20]. Эти растворы можно относительно долго сохранять при комнатной температуре (в течение нескольких месяцев). Значение E^0 для Tb^{IV}/Tb^{III} оценивается величиной 2,8 В [11].

В соответствии с [19, 20] использование фосфоровольфраматов для стабилизации ионов актинидов (сильных окислителей) весьма эффективно, а комплексообразование вызывает понижение E^0 примерно на 1,0 В³. Данные об аналогичных соединениях Pr^{IV} и Tb^{IV} позволяют полагать, что этот вывод действителен и для Ln.

² Точнее, атомы ближнего окружения центрального иона комплексного соединения, которые могут являться частью многоатомного лиганда [10,а]. Этот момент считается общепринятым [10,б].

³ Значение ΔE^0 примерно характеризует эффективность стабилизации с.о. с помощью указанных лигандов.

Говоря о водных средах, нельзя не упомянуть о получении гидроксидов Pr^{IV} и Tb^{IV} . Так, например, обработка сильными окислителями (O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, IO_4^-) щелочных суспензий гидроксида Tb^{III} сопровождается образованием соответствующего соединения Tb^{IV} [21] (Богданович). Действие растворов щелочи на твердые фторокомплексы Pr^{IV} и Tb^{IV} также приводит к выделению соответствующих гидроксидов. Необходимо отметить, что уменьшение стабильности ионов Ln^{IV} сопровождается понижением выхода соответствующего гидроксида Ln^{IV} (для Tb^{IV} выход $\text{TbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ еще почти количественный, для Pr^{IV} он существенно ниже). Образование небольших количеств окрашенного осадка вероятного гидроксида Dy^{IV} наблюдалось [22] при обработке холодной щелочью соответствующего фторокомплекса, но этот осадок крайне неустойчив и быстро теряет окраску (Киселев).

Анализ данных о производных Ln^{IV} показывает, что Ln^{IV} в растворах стабилизируется недостаточно эффективно в связи с ограниченным числом неорганических лигандов, способных понизить редокс-потенциал системы до приемлемого значения.

3.2. Стабилизация аномальных с.о. переходных металлов с помощью органических лигандов [23, 24]

Возможность использования органических лигандов для стабилизации необычных с.о. рассматривалась в работах Печуровой с сотр. (1969 – 1990).

Установлено образование множества координационных соединений V, Mn, Tl, Ce с органическими лигандами (карбоксилсодержащими комплексонами⁴, оксикарбоновыми кислотами⁵, полидентатными ациклическими лигандами (подандами), краун-эфирами и β -дикетонами⁶). В ряде случаев комплексы выделены в кристаллическом виде. Так, например, показано, что с H_2Tar и H_2Ox Ce^{IV} образует средние бискомплексы, а с H_3Cit – монопротонированный моноцитрат. Охарактеризованы комплексы Ln^{III} с фосфорсодержащими подандами, макроциклическим полиэфиром бензо-12-краун-4, с фосфонатными моноподандами H_2L_1 , H_2L_2 , H_4Z и т.д.

Определены константы устойчивости большого числа комплексов (некоторые приведены в табл. 1), изучена кинетика реакций окисления-восстановления в растворе, а в ряде случаев сделано заключение о механизме этих процессов.

Обнаружены некоторые закономерности стабилизации ионов металлов-окислителей (исследование проводили на примере соединений V^V, Mn^{III}, Ce^{IV}, Tl^{III}) и

восстановителей (V^{III}) в координационных соединениях с перечисленными выше лигандами.

Таблица 1
Константы устойчивости некоторых комплексонов (по данным [23])

Лиганд	$K_{\text{уст}}$	Состав комплекса
АДФУ	$2 \cdot 10^{13}$	$\text{VO}_2\text{HY}^{3-}$
НТФ	$1,2 \cdot 10^{12}$	$\text{VO}_2\text{H}_2\text{K}^{3-}$
ЭДФФ	$1,5 \cdot 10^9$	$\text{VO}_2\text{H}_4\text{Z}^{3-}$
ДТПФ	$3 \cdot 10^9$	$\text{VO}_2\text{H}_6\text{F}^{3-}$
НТК	$5 \cdot 10^{17}$	VO_2X^{2-}
ЭДТК	$1,3 \cdot 10^6$	$\text{VO}_2\text{H}_2\text{A}^-$
ДТПК	$2 \cdot 10^6$	$\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}^-$
АДФУ	$4 \cdot 10^{11}$	VOHY^{2-}
НТФ	$1,6 \cdot 10^{10}$	$\text{VOH}_2\text{K}^{2-}$
ЭДФФ	$1,1 \cdot 10^7$	$\text{VOH}_4\text{Z}^{2-}$
НТК	$4,9 \cdot 10^{18}$	CeX^+
НТК	$1,3 \cdot 10^{29}$	$\text{Ce}(\text{HX})\text{X}^-$
ЭДТК	$2,5 \cdot 10^{26}$	CeA^-
ДТПК	$1,1 \cdot 10^{34}$	CeL^-

Подтверждено, что органические лиганды стабилизируют ионы металлов (окислителей и восстановителей) в растворе. Это выражается, например, в больших величинах констант устойчивости ($K_{\text{уст}}$) комплексов Ce^{IV} (в ряде случаев $\lg K_{\text{уст}} = 34,0$). Для V^{III} зафиксирован максимум устойчивости в системе с комплексоном при совпадении значений дентатности лиганда и координационного числа (к.ч.) иона металла.

Органические комплексы обычно неустойчивы к внутримолекулярному окислению-восстановлению. Понятно, что на скорость редокс-взаимодействия оказывает влияние природа лиганда. В связи с этим была проведена работа по изучению указанного влияния на стабильность соединений в растворах.

Было, например, показано, что восстановительная способность лигандов по отношению к Ce^{IV} в присутствии ЭДТК и в кислой среде (рН 2,0) увеличивается в ряду $\text{H}_2\text{Mal} - \text{H}_2\text{Tar} - \text{H}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{Ox}$. Скорость окисления ио-

⁴ Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), нитрилтриуксусная кислота (НТК), оксизетилиминодиуксусная кислота (ОЭИМК), циклогександиаминтетрауксусная кислота (ЦДТК), диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПК) и др.

⁵ Лимонная (H_3Cit), винная (H_2Tar), шавелевая (H_2Ox) кислоты.

⁶ Ацетилацетон (АА), бензоилацетон (БА), дибензоилметан (ДБМ), дипивалоилметан (ДПМ).

нами V^V фосфорсодержащих комплексонов уменьшается в последовательности ДТДФ – ЭДФ – АДФУ – НДФ⁷. В связи с этим можно сделать общий вывод, что из-за сравнительно высокой восстановительной активности органических лигандов, в частности комплексонов (а в особенности фосфорсодержащих), которая возрастает с увеличением числа карбоксильных и гидроксогрупп в молекуле адденда, протекание внутримолекулярного редокс-процесса всегда следует учитывать при попытке стабилизации ионов металлов-окислителей.

Более подробное исследование вопроса позволило сделать заключение [1, с], что на устойчивость комплексонов к этому взаимодействию оказывают влияние: а) природа связи металл – лиганд; б) величины констант устойчивости; в) восстановительная способность лиганда; г) его дентатность; д) к.ч. металла; е) природа неорганического аниона, участвующего в реакции и некоторые другие факторы.

Интересно, что если в системах M^{n+} – комплексон имеет место преимущественно ионный характер связи металл – лиганд (например, как в комплексонах Ce^{IV}), то скорость внутримолекулярного редокс-взаимодействия определяется главным образом устойчивостью комплексов. Таким образом, подбирая соответствующий лиганд можно частично подавить внутримолекулярное редокс-взаимодействие.

Так, например, $lg\beta_4 Ce(ДБМ)_4 = 51,67$, что свидетельствует о высокой прочности комплекса. Здесь внутримолекулярное редокс-взаимодействие эффективно подавлено, а комплекс удается выделить в твердом виде (окислительной деструкции он подвергается лишь при температуре $> 280^\circ$).

Отметим, что β -дикетонаты образуют с Ce^{IV} весьма прочные комплексы, которые можно выделить из раствора и которые разлагаются при температуре выше 100° . Тетраакис-комплексы по термической стабильности располагаются в следующий ряд:



который можно рассматривать как ряд β -дикетонатов при стабилизации высших с.о. Увеличение донорной активности атома кислорода лиганда вызывает рост стабильности комплекса.

Важно, что внутримолекулярное редокс-взаимодействие осуществляется даже в растворах наиболее прочных органических комплексов, хотя и достаточно медленно. Если связи металл – лиганд преимущественно ковалентные, то скорость редокс-взаимодействия определяется главным образом восстановительной активностью лиганда. Так, для комплексонов $Mn^{III} (V^V)$, которые можно рассматривать

как пример комплексов с существенным ковалентным вкладом, предполагается корреляция между восстановительной способностью лиганда и скоростью окисления комплекса. Более сильный, как считается, восстановитель (ЭДФ) восстанавливает Mn^{III} быстрее, чем НДФ, имеющая менее выраженные восстановительные свойства (табл. 2).

Таблица 2
Свойства некоторых комплексонов трехвалентного марганца [23]

Комплекс	$K_{уст}$	E_a , ккал/мол
ДТПК	$2,7 \cdot 10^{26}$	*
ЭДТК	$9,1 \cdot 10^{22}$	16,5
НТК	$3,3 \cdot 10^{12}$	18,6

* Скорость редокс-взаимодействия очень велика.

Эти выводы являются принципиальными, так как позволяют прогнозировать возможность существования в органических соединениях ионов металлов в неустойчивом с. о.⁸

3.3. Твердые соединения

В твердых соединениях устойчивость “высокзарядных” ионов Ln^{IV} существенно выше, нежели в растворах. Это проявляется не только в более высокой термической стабильности соответствующих соединений по сравнению с комплексами в растворах, как правило, нестабильными к нагреванию, но и в большем ассортименте соответствующих четырехвалентных ионов [12].

Так, к настоящему времени получены твердые фторокомплексы Ce^{IV} , Tb^{IV} , Pr^{IV} , Nd^{IV} , Dy^{IV} , Tm^{IV} , Sm^{IV} (сведения о существовании двух последних получены в наших работах [25,26]), а также бинарные фториды Ce^{IV} , Tb^{IV} , Pr^{IV} (синтез чистого PrF_4 также был впервые осуществлен в нашей лаборатории [27]). В кислородсодержащих системах известны бинарные оксиды (кристаллизуются в структурах, близких к флюориту; состав PtO_{2-x} или TbO_{2-x} , $x = 0 - 0,5$) и более сложные соединения. Большое число Ln^{IV} (Pr^{IV} , Tb^{IV} , Nd^{IV} , Dy^{IV}) стабилизируется в $BaCeO_3$ (кристаллическая структура перовскита) [28], выступающем в роли своеобразной матрицы. Синтез последних осуществляется в атмосфере кислорода при температуре порядка $1200 - 1400^\circ$ [28].

Итак, наличие твердой фазы, т.е. дальнего порядка, а также отсутствие специфических взаимодействий⁹ резко увеличивают стабильность системы металл – лиганд по

⁷ Диэтилтриаминпентаметилфосфоновая кислота (ДТДФ), этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота (ЭДФ), нитрилотриметилфосфоновая кислота (НДФ), аминодиметилфосфоновая-моноуксусная кислота (АДФУ).

⁸ В связи с этими работами представляется затруднительным получение соединений Ln^{IV} , которые являются мощными окислителями, с органическими лигандами, в которых имеется сильное сопряжение связей, например, порфиринами или фталоцианинами.

⁹ Типа быстрых реакций обмена, характерных для жидкофазных систем и облегчающих доступ восстановителя – это, очевидно, молекулы растворителя – к окислителю, т.е. к ионам Ln^{IV} .

сравнению с растворами. В данном случае действуют и эффекты координации, вызывающие, например, сокращение межъядерных расстояний металл – лиганд в ближней координационной сфере ц.а. комплексного соединения (по сравнению с таковыми, имеющими место в случае так называемых бинарных образований), также способствующие стабилизации ионов Ln^{IV} .

Систематическое исследование свойств твердых фторидов Ln^{IV} , проведенное в нашей лаборатории, позволило: 1) выявить определенные закономерности; 2) факторы, влияющие на стабильность высших окислительных состояний лантанидов; 3) решить вопрос о предельных валентных возможностях лантанидов.

3.4. Закономерности стабилизации высших с.о. лантанидов

Прежде всего отметим, что в соответствии с точным смыслом термина “стабилизация” в этом разделе необходимо обсудить вопросы: 1) устойчивости соответствующих окислительных состояний; 2) связи характеристик устойчивости с используемым методом (или приемом) стабилизации.

Подобрать корректные критерии стабильности не составляет особой сложности (чаще всего в качестве таковых используют величины редокс-потенциалов) формализовать “прием стабилизации” гораздо труднее, если вообще возможно. Поэтому рассмотрим преимущественно первую сторону вопроса.

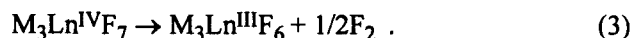
В наших работах [22, 25, 29, 30] был проведен анализ литературных данных о стабильности производных Ln^{IV} . Сведения, имеющиеся в литературе, по которым можно судить об эффективности стабилизации ионов Ln^{IV} , можно разделить на две группы. В одной группе объединяются данные по окислительно-восстановительным потенциалам или ступенчатым потенциалам ионизации атомов лантанидов. Опираясь этой информацией, нельзя сделать достоверный вывод о стабильности окислительных состояний Ln^{IV} , так как методы расчета или оценки $E^{\circ} \text{Ln}^{\text{IV}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ являются эмпирическими, а надежная база для таких расчетов очень узка – это лишь сведения о соединениях Ce^{IV} . Получить на опыте значения E° для других пар $\text{Ln}^{\text{IV}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ оказывается невозможным из-за высокой окислительной активности Ln^{IV} , что не позволяет создать равновесную электрохимическую ячейку. Во всяком случае выведенные из указанных данных ряды относительной устойчивости окислительных состояний [12] лишь грубо отражают реальную картину. Вторая группа содержит сведения о тенденциях в изменении свойств (например, энергии Гиббса реакции разложения) и является более надежной для получения данных о стабильности с.о.. Нами была по-

ставлена работа по определению термодинамических характеристик в сериях однотипных соединений Ln^{IV} [29–31].

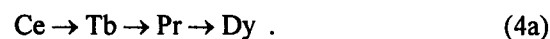
В качестве объектов исследования были выбраны фториды, поскольку во-первых, именно для них ожидалось получение наибольшего числа четырехвалентных лантанидов, а во-вторых, именно фториды образуются при воздействии на разнообразные производные лантанидов мощных фторокислителей, таких как фтор (молекулярный или атомарный), фториды галогенов и благородных газов ¹⁰.

Термическую стабильность фторидов изучали методами неизотермической кинетики (Горяченков). При получении термодинамических данных для изосоставных фторидов Ln^{IV} применяли разработанные и опробованные в специальных экспериментах методики дифференциального термического анализа (Горяченков, Фадеева) и специально изготовленные герметичные никелевые ячейки (по чувствительности близкие к ДСК), позволяющие получать сведения об энтальпиях реакций фторирования [32].

На основании этих данных и расчетов по циклу Борна – Габера [29, 30] для всего редкоземельного ряда были получены, вероятно, наиболее надежные данные о величинах энтальпий и энергий Гиббса реакций типа



В частности, подтверждено, что среди бинарных фторидов состава LnF_4 наиболее устойчивы соединения церия, затем следуют в порядке понижения стабильности производные тербия и празеодима. В серии специальных опытов было показано, что термическая устойчивость комплексных фторидов состава M_3LnF_7 понижается в следующей последовательности:



Показано, что термодинамическая стабильность комплексов по отношению к отщеплению фтора по реакции (3) понижается в следующей последовательности:



В аналогичном ряду понижается и устойчивость высшего окислительного состояния (+4) лантанидов.

3.5. Закономерности в устойчивости производных Ln^{IV}

В работе уточнена закономерность, действующая в ряду лантанидов, известная с начала 70-х гг. и называемая тетрад-эффектом. Последний фиксирует наличие в редкозе-

¹⁰ Фторокислители были для нас доступны благодаря любезной помощи Б. Б. Чайванова, В. Б. Соколова, В. Ф. Суховерхова.

мельном ряду нескольких “узловых” точек, где максимальна вероятность изменения состава, структуры, типа фазовой диаграммы и некоторых других параметров. Ряд лантанидов как бы делится на четыре сегмента (отсюда и название). Сильнее всего эффект проявляется в середине 4f-серии, что обычно называют “гадолиниевым изломом”. Достаточно сильно влияет он и на атомные свойства (потенциал ионизации, сродство к электрону, энергии Гиббса, энтальпии газообразных ионов и др.). Причину существования этой закономерности видят в специфическом изменении от La к Lu электростатической части обменного взаимодействия f -электронов [31, 33].

Полученные в нашей работе термодинамические данные (ΔH° , ΔG°) для фторидов Ln^{IV} также воспроизводят тетрад-эффект [25, 31]. Однако значимость его в середине каждой половины серии оказывается различной. Более “мощно” он действует в середине второй половины серии элементов. Следствием этого является аномально высокая стабильность с.о. Tm^{IV} по сравнению с Sm^{IV} . Обусловлено это влиянием конденсированной фазы.

Действительно [29, 34], разность энергий решетки (ΔU), $\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_3$ и $\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_4$ (или $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_7$ и $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_6$), а также разность соответствующих энтальпий образования (ΔH°) связаны с четвертым потенциалом ионизации атомов лантанидов (I_4) следующим соотношением:

$$\Delta H^\circ + \Delta U + \text{const} = I_4 \quad (5)$$

Значения ΔU в ряду лантанидов изменяются по линейному закону (табл. 3) так, что для второй половины 4f-серии они заметно больше, чем для первой. Поскольку зависимость величин I_4 от порядкового номера элемента нелинейна и подчиняется тетрад-эффекту, то аналогичная зависимость должна соблюдаться и для значений ΔH° (ΔG°).

Это же означает, что энтальпия (энергия Гиббса) реакции образования соединений Tm^{IV} должна быть больше (по абсолютной величине) по сравнению с таковой для производных Sm^{IV} , что и наблюдается экспериментально¹¹.

3.6. Влияние комплексообразования

В работе показано, что в цезийсодержащих фторо-комплексах стабилизируется большое число Ln^{IV} , в том числе и впервые описанные нами Tm^{IV} и Sm^{IV} . Повышенная стабильность комплексных соединений по сравнению с бинарными (следствием этого по крайней мере для фторидов Ln^{IV} является сокращение межъядерных расстояний $\text{M}-\text{F}$ в ближней координационной сфере ц.а.) неоднократно обсуждалась различными авторами. В случае твердых веществ эффект обусловлен наличием в структуре заряда положительного электричества за счет “внешне-сферного” катиона (в.к.), компенсирующего отрицательные заряды, имеющиеся на комплексных анионах. Отсутствие в.к. в

составе вещества вызывает искажение координационных полиэдров ц.а., что дестабилизирует всю атомную систему. К примеру, структура AuF_5 построена из связанных между собой октаэдров, закрученных в спираль [35]. В комплексных фторидах Au^{V} в такой “закрутке” нет необходимости и комплексный анион имеет октаэдрическую форму [36].

Таблица 3

Результаты расчета энтальпий процесса (3) по циклу Борна-Габера [30]

Ln	ΔU , кДж/моль	$-\Delta_r H^\circ(3)$, кДж/моль
Ce	3608	331
Pr	3656	164
Nd	3730	90
Sm	3753	31
Eu	3774	-68
Gd	3793	-184
Tb	3809	239
Dy	3827	95
Ho	3852	22
Er	3904	58
Tm	3986	136
Yb	3998	47

3.7. Валентные возможности лантанидов

В работе экспериментально выясняли, во-первых, возможность расширения перечня лантанидов, способных к переходу в высшие с.о., а во-вторых, возможность достижения для лантанидов более высоких с.о., нежели +4.

При решении первой задачи варьированием реагентов выявлены реакции, в которых минимизированы кинетические препятствия процессам фторирования, а также максимальны вероятности перехода $\text{Ln}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ln}^{\text{IV}}$ [32, 37]. Наиболее приемлемым оказался процесс, протекающий по общему уравнению



Особенности протекания подобных реакций обсуждаются ниже. Здесь же отметим, что с точки зрения поставленной цели он является оптимальным, так как позволяет провес-

¹¹ Отметим, что если соединение Tm^{IV} получено с достаточно высоким выходом (порядка 50–60%), то состояние Sm^{IV} было обнаружено в сложной смеси 15–20% (Горяченков) [32].

ти синтез, идентифицировать комплексом физико-химических методов Tm^{IV} в Cs_3TmF_7 , а также получить экспериментальное доказательство (данные ДТА) существования Sm^{IV} [25].

Решение второй задачи осуществляли на примере наиболее перспективного для этого элемента – празеодима [29, 38] (Киселев, Горяченков, Соколов). Для этого рассматривали разнообразные высоко- и низкотемпературные реакции фторирования разных соединений (бинарных и комплексных хлоридов, фторидов, нитратов, сульфатов) в различных условиях синтеза (температура, экспозиция, наличие или отсутствие растворителя и др.). Использовали наиболее мощные окислители: фтор, дифторид криптона и др. Во всех случаях при условии протекания реакции фторирования образуются исключительно производные Pr^{IV} , а не Pr^{V} [12]. В связи с этим, а также в связи с рядом теоретических соображений, в [31] сделан вывод о том, что для 4f-семейства с.о. +4 является экстремальным. Это обстоятельство резко отличает 4f-группу от 5f-серии элементов. Естественное объяснение этому заключается в сильной локализации 4f-состояний в остове атомов лантанидов и наличии серьезных энергетических затруднений на последующую ионизацию.

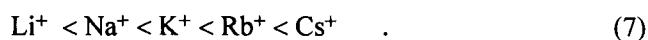
4. Влияние внешнесферных катионов на устойчивость комплексных соединений

Как в наших экспериментах (Киселев, Горяченков, Брандт, Фадеева, Филатов, Попов), так и в работах других авторов было замечено, что в.к. определяет многие, в том числе и термические, свойства комплексных соединений. Однако примерно до середины 70-х гг. это явление серьезно не изучали. В качестве примера рассмотрим систему $Ce^{IV}-Cl$. Установлено (Брандт), что содержание иона Cs^+ прямо коррелирует с концентрацией Ce^{IV} в твердых фазах, образующихся при обработке хлором твердых растворов в системе $CsCl - CeCl_3$ с различным содержанием $CsCl$. Система $Cl_2 -$ твердый раствор кинетически затруднена ($P = 40$ ат.; $T = 100^\circ$). Эта корреляция показывает, что в.к. могут прямо определять количество стабилизированного иона металла в высшем с.о. [16].

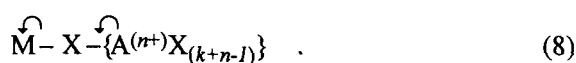
В связи с проблемой выбора систем, максимально стабилизирующих высшие с.о., при установлении валентных возможностей редкоземельных и некоторых d-переходных элементов (меди, серебра и золота) проводили специальное изучение этого вопроса на примере соединений типа $M_kA^{n+}X_{k+n}$ (где $A = Cl, Br, Xe, Ln, Ag, Au$ и др., а $X = F^-, Cl, ClO_4^-$), построенных по островному типу структуры [39].

Составлены ряды термической стабильности комплексов с щелочными и тетраалкиламмониевыми

катионами. Сделано заключение, что “эффект катиона”, во-первых, существует, во-вторых, влияет на параметры термической устойчивости координационных соединений (по крайней мере в процессах с отщеплением лиганда или разложения на бинарные соединения), в-третьих, имеет в основном электростатическую природу, в связи с чем ряды термической стабильности комплексов с катионами щелочных металлов “во внешней координационной сфере” обычно выглядят следующим образом:



Иначе говоря, наиболее устойчивы производные цезия. Возможен механизм, который может привести к “обращению” ряда [40]. Он обусловлен донорно-акцепторным взаимодействием, реализующимся по схеме



Здесь имеет место перенос электронной плотности на катион M^+ посредством мостиковых лигандов X .

Обычно считается, что увеличение ковалентности связи $M - X$ ослабляет связь $A - X$ и наоборот [41]. Поэтому понятно, что усиление ионности связи $M - X$ (рост размера катиона M^+) упрочняет связь $A - X$, т.е. ведет к росту стабильности комплексного аниона и соединения в целом. Рост вклада ковалентной составляющей в связь $M - X$ при увеличении мощности эффекта акцептирования должен понижать устойчивость вещества. В обзоре [39] рассмотрены возможные варианты, способствующие не только понижению, но и повышению стабильности вещества. Однако признаем, что эффект акцептирования в общем невелик и, вероятно, сказывается не столько на тенденции (6), сколько на более тонкой характеристике стабильности – температуре разложения.

Определенную окраску “эффекту катиона” придает то, что существуют более мощные эффекты, которые, накладываясь могут маскировать влияние катиона. Этот случай имел место при изучении термической стабильности фторауратов(V) [42]. Оказалось, что нагревание M^IAuVF_6 (или $M^{II}(Au^V F_6)_2$) сопровождается диспропорционированием состояния Au^V , снимающего различия в температурах термолитиза указанных соединений внутри каждой группы (щелочные или щелочноземельные ионы) и даже между группами в целом.

В свете механизма (8) понятно, что на стабильность комплекса должна оказывать определенное влияние химическая природа передаточного звена (лиганда X), а в первую очередь его способность к поляризации [13]. Впрочем, существование донорно-акцепторного механизма типа (8), видимо, не очень характерно для соединений металлов в наиболее высоких с.о., поскольку чем выше с.о., тем меньше

¹² Сообщения (Савин, Елютин и др.) о получении оксидных производных пятивалентного празеодима, по-видимому, ошибочны; выделенные соединения Pr (и Nd) необычного цвета не изучены современными физико-химическими методами и главное в них отсутствует окислитель.

¹³ Эффект катиона достаточно слабо проявляется в междядерных расстояниях.

заселенность соответствующих *d*-состояний и тем меньшая электронная плотность может акцептироваться катионами. Электростатическая природа стабилизирующего действия катионов цезия позволяет подбирать наиболее стабильные системы. Ими мы успешно пользовались при рассмотрении вопроса о валентных возможностях лантанидов (раздел 3.3).

5. Стабилизация высших состояний окисления *d*-переходных элементов

Начало нашей работы по исследованию высших с.о. *d*-переходных элементов относится к 1985 г. Анализ литературных данных показал слабую изученность этого вопроса, по крайней мере для элементов VIII группы Периодической системы, что и побудило нас к изучению высших с.о. Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au.

5.1. Высшие валентные формы железа

Валентные возможности железа представляют интерес для изучения. До последнего времени считалось, что максимальная валентность, проявляемая железом, не превышает +6, чему были даже теоретические обоснования.

Во всяком случае еще в 1987 г. квантовохимические расчеты тетраоксидов Fe, Ru, Os [43] показали, что для FeO₄ характерна весьма высокая заселенность атомных состояний, что, по мнению автора расчета, исключает образование прочных связей Fe – O (правда, это не означает невозможности получения такого, пусть даже малостабильного, соединения). Для железа даже с.о. +5 представлено всего лишь единичным, правда, хорошо изученным соединением (La₂LiFeO₆ [44]), получаемым при высоком давлении. Даже давно известные ферраты(VI) изучены не очень хорошо, а о производных Fe^{IV} и говорить не приходится.

В наших работах (Копелев, Киселев) подробно изучались процессы, проходящие в щелочных средах при анодном растворении в них металлического железа в условиях высоких плотностей тока (технический электролиз) [45–50].

Выявлены условия, при которых образуется феррат(VI), высказаны качественные соображения о механизме этого процесса, предложено объяснение наблюдаемому факту разложения концентрированных растворов ферратов(VI) до гидроксида железа(III). Обнаружены аномалии в свойствах растворов ферратов, более подробное исследование которых позволило сделать выводы о существовании в щелочных средах ферратов(IV) (считавшихся ранее совершенно нестабильными в водных растворах), а также FeO₄, т.е. производного восьмивалентного железа. Интерпретация этих соединений осуществлялась на основании данных эле-

ктронной спектроскопии растворов, мессбауэровской спектроскопии и некоторых других методов. Высказаны также обоснованные предположения о существовании для феррата(VI) процесса диспропорционирования, при термическом стимулировании которого образуются соединения Fe^{VIII} и Fe^{IV}.

Соединение Fe^{VIII} действительно весьма нестабильно, его в относительно чистом виде удастся выделить лишь путем экстракции четыреххлористым углеродом из растворов ферратов. Эти экстракты способны к перегонке при 30°, хотя и с очень небольшим выходом (порядка 25 – 30%). Растворы Fe^{VIII} разлагаются автокаталитически до гидроксида Fe^{III} и могут существовать лишь в области концентраций ниже 0,01 мол/л. В мессбауэровском спектре водно-щелочных систем (77 К), включающих Fe^{VIII}, появляется дополнительная синглетная линия, относящаяся по величине химического сдвига (δ) к высшей валентной форме железа. Это оказалось весьма полезным для мессбауэровской спектроскопии, так как позволило уточнить зависимость величин δ от с.о. железа.

Феррат(IV), существующий в водно-щелочной среде, оказался настолько стабильным, что его растворы удастся сохранить при обычных условиях в течение по крайней мере двух лет. Образуется он не только в процессе упомянутого выше диспропорционирования, но и при длительном действии кислорода на щелочные растворы гидроксокомплексов Fe^{III}.

Данные, полученные для FeO₄, существенно дополняют известные закономерности Периодической системы, а кроме того, позволяют провести качественную корреляцию между стабильностью и заселенностью орбиталей, получаемой методами квантовой химии.

5.2. Стабилизация высших состояний окисления меди, серебра и золота

Медь, серебро и золото являются элементами, для которых проблема высших валентных форм до сих пор полностью не решена. В особенности это относится к золоту. Действительно, для этого элемента первое соединение Au^V (фторокомплекс с объемистым катионом Xe₂F₁₁⁺) было получено лишь в 1972 г. [51]. Хотя с тех пор круг производных Au^V и расширился, в частности получены бинарный фторид AuF₅, а также фторокомплексы с разными щелочными и щелочноземельными катионами, но соединения с лигандами ближнего координационного окружения Au^V, отличными от фтора, все же не синтезированы. Непонятно могут ли существовать, например, соединения Au^{IV}, а также с.о., более высокие нежели +5. Примерно то же самое можно сказать и о соединениях серебра, для которого известно производное Ag^V состава Cs₂Ag_{1/2}^VAg_{1/2}^{III}F₆ (Хагенмюллер). В этой связи была поставлена специальная

экспериментальная работа по выяснению указанных вопросов [52].

Эта работа оказалась результативной [35, 36, 42, 52, 53]. Во-первых, был синтезирован и изучен ряд фторидов Cu^{III} , Ag^{I} , Ag^{II} , Ag^{III} , Au^{III} , Au^{V} , $\text{Ag}^{\text{III,V}}$ (бинарных, в том числе AgF_3 , и комплексных с разнообразными неорганическими катионами). Во-вторых, рассмотрено множество новых реакций синтеза этих соединений и на основании проведенного варьирования синтетических методик установлены факторы, влияющие на выход продуктов, а тем самым и на стабилизацию соответствующих окислительных состояний. В-третьих, при исследовании продуктов термолитиза фторокомплексов Au^{V} обнаружены факты, которые можно трактовать с позиции диспропорционирования этого с.о. (правда, получить прямые доказательства наличия в газовой фазе одного из продуктов разложения этих соединений – фторида, более богатого фтором, нежели AuF_5 , не представилось возможным). Кроме того, в работе получен ряд так называемых смешанновалентных фторидных соединений, которые, как оказалось, весьма характерны для всех достаточно высоких с.о. исследованных элементов.

Основной вывод, который следует сделать из работы с соединениями железа и элементов подгруппы меди, заключается в том, что диспропорционирование играет важную роль в проблеме стабилизации высших с.о. и этим путем, видимо, уникальным, можно достигнуть в химических реакциях наиболее высоких с.о. химических элементов, лишь бы они были термодинамически допустимыми.

6. Реакции окислительного фторирования

В работе достаточно подробно рассматривалась другая сторона проблемы стабилизации с.о., которая касается способов перевода одного с.о. в другое, правда, применительно к фторидным соединениям, которые нами преимущественно и изучались (Киселев, Горяченков, Фадеева, Попов).

В частности, на основании опыта проведения реакций синтеза разнообразных высших фторидов выработаны рекомендации, придерживаться которых целесообразно для минимизации барьеров кинетического плана, препятствующих эксперименту.

Остановимся на этом подробнее, так как приведенные ниже сведения ранее не обсуждались, а рекомендации по преодолению кинетических препятствий в процессах синтеза имеют общее значение. Фториды *d*- и *f*-переходных металлов в высоких состояниях окисления получают обычно с использованием веществ, являющихся одновременно и фторирующими агентами, и сильными окислителями – фторокислителями (ф.о.) [54].

С точки зрения режимов процессы фторирования подразделяются на реакции низко- и высокотемпературного фторирования [55]. Эта классификация довольно условна, впрочем, как и соответствующая граница. Примем [55],

что если реакции данного ф.о. реализуются при температуре порядка комнатной или ниже, то они относятся к низкотемпературным, если осуществляются при нагревании выше 100° , то являются высокотемпературными процессами.

В качестве ф.о. в низкотемпературных реакциях можно использовать ограниченный круг веществ. Удобным, весьма эффективным и, вероятно, в максимальной мере предпочтительным в большинстве случаев, когда необходимо получить малоустойчивые соединения, является дифторид криптона [56], который выступает в роли источника атомарного фтора уже при комнатной температуре и имеет поэтому весьма высокую реакционную способность.

Относительно низкая скорость реакции является главным ограничением для широкого применения низкотемпературных методик синтеза высших фторидов переходных элементов. Невысокая стабильность используемых в них окислителей не позволяет в полной мере задействовать такой мощный фактор ускорения химической реакции, каким является температура.

Фторокислителями в высокотемпературных реакциях выступают чаще всего фтор, фториды азота, галогенов, ксенона [57 – 59]. Процессы окислительного фторирования при нагревании пригодны для получения великого множества фторидов в связи с легкостью регулирования скорости синтеза за счет температуры, времени, давления и многих других факторов. Ограничения на применение соответствующих методик накладывает лишь стабильность продукта реакции: использование высокотемпературных процессов для синтеза неустойчивых при нагревании соединений зачастую невозможно. Другие особенности высокотемпературных реакций фторирования требуют дополнительного рассмотрения. Это в первую очередь касается реакций с участием ди-, тетра- и гексафторида ксенона, которые интенсивно изучались в нашей лаборатории (Киселев, Горяченков, Попов, Фадеева). У проблемы синтеза с помощью указанных ф.о. высших фторидов переходных металлов имеется два аспекта: кинетический и термодинамический.

6.1. Кинетический аспект синтеза

Все рассмотренные в работе процессы относятся к двум типам гетерогенного взаимодействия: газ – твердое тело, жидкость – твердое тело (в качестве газа или жидкости используют фторокислитель, его раствор или расплав).

Имеется очень немного факторов, влияющих на кинетику таких гетерогенных процессов (температура, время, скорость нагревания или охлаждения, т.е. режимы термообработки), а также воздействие на твердый реагент и изменение его реакционной способности [60]. Реакции ф.о. в данном случае имеют некоторую специфику, так как перечисленные приемы работают в достаточно узких рамках, обусловленных свойствами фторидов и ф.о. В первую

очередь это касается таких параметров, как температура и время. Для ф.о. практически значимая верхняя температурная граница составляет порядка 500°, причем эта величина должна рассматриваться как максимально допустимая независимо от природы окислителя. Применение более высокой температуры ограничено возможностями существующих материалов [61].

В случае твердых реагентов используют либо механическое воздействие, регулирующее размеры частиц и соответствующее гранулометрическое распределение, либо изменение предыстории твердого реагента, либо (в радикальном случае) замену реагента. Прием с механическим измельчением промежуточных продуктов позволяет, например, осуществлять получение ряда соединений элементов в высших с.о., например фторида серебра(III,V) [62], соединений типа $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Tb}^{\text{IV}}\text{F}_5)_3$ [63]. Однако при реализации таких реакций имеются определенные затруднения. Так, в приложении к ф.о. (а высшие фториды переходных металлов относятся к разряду таковых) механическое воздействие допустимо лишь при условии непопадания на поверхность измельчаемого вещества влаги, что на практике оказывается чрезвычайно сложным, если не невозможным. Наличие влаги на поверхности твердых частиц ф.о. может коренным образом изменить течение процесса. Примеров этому много, приведем лишь один.

В [64] установлено, что XeF_2 с CsCl реагирует экзотермически при 120°, давая CsClF_2 . При наличии в реакционном объеме следов влаги компоненты начинают реагировать уже при смешении; единственным твердым продуктом при этом является CsF . Размеры частиц твердого реагента и продуктов реакции достаточно трудно контролировать, в особенности это относится к весьма гигроскопичным соединениям (в то же время именно такие свойства имеет огромное большинство высших фторидов переходных металлов).

Все это существенно осложняет проведение синтезов. Именно поэтому, например, в [22, 29, 32, 52, 63] уделялось внимание стандартизации условий эксперимента, а работу проводили таким образом, чтобы добиваться строгого согласия результатов, касающихся не только синтеза, но и исследования термической стабильности получаемых фторидов. В связи с этим полезно характеризовать течение реакций ф.о. обобщенными терминами типа "кинетические затруднения".

Природа элемента, безусловно, задает микро- и макроскопические свойства соединений, в том числе и величину поверхностной энергии твердых частиц, которая определяет их активность в различных реакциях. Поэтому, к примеру, в [29] уделено внимание разработке приемов воздействия на реакционную способность твердых реагентов. Показано, что в реакциях окислительного фторирования учет предыстории позволяет снизить роль неблагоприятных кинетических факторов, таких как неактивная поверхность.

Фторокомплексы Ln^{III} , полученные из хлоридов при температуре порядка 100° по схеме (6), существенно более активны по сравнению с комплексами, синтезированными высокотемпературными способами, например спеканием соответствующих бинарных фторидов. Об этом свидетельствует заметная разница в температуре взаимодействия производных Ln^{III} с XeF_2 .

В идеале в реакциях синтеза желательно обеспечить такие условия, при которых происходит интенсивный отвод получаемого продукта от поверхности твердого реагента. К сожалению, это не всегда удается, но, когда такие процессы оказываются возможными, реакции ф.о. проходят достаточно быстро. Иллюстрацией сказанному могут служить эксперименты по синтезу CoF_4 в газовой фазе [65].

Предложен эффективный способ подавления кинетических барьеров [32], связанный с реализацией таких условий, при которых образующиеся на поверхности твердых частиц реагента пленки продукта реакции либо не являются плотными, либо могут разрушаться или отслаиваться за счет выделяющихся газов, ускоряя процесс. В качестве ф.о. применяют XeF_2 , а реакция проходит с фторокомплексами Ln^{III} по схеме [66]



Синтез фторидов Ln^{IV} в данном случае осуществляется за 0,5 – 1 ч (автоклавы), тогда как при использовании молекулярного фтора требуются многосуточная экспозиция и высокие давления (до 500 ат. F_2) при прочих равных условиях [67]. Примерно то же самое можно сказать и о взаимодействии Cs_2FeO_4 с F_2 [68], осуществляющемся по схеме



Однако выделяющийся газ генерирует не ф.о., а его партнер. Заметим, что последний способ приемлем, когда необходимо получить фторид элемента в невысоком состоянии окисления из производного элемента в высоком с.о.

Для подавления кинетических барьеров подходит также прием, учитывающий рост кристаллов продукта (если, конечно, не происходит спонтанной кристаллизации, как это наблюдается для фторкупратов [69]). Условия проведения процесса желательно подбирать таким образом, чтобы скорость роста кристаллов промежуточных продуктов оказывалась минимальной при достаточно высокой скорости фторирования на последующих стадиях. Достаточно сравнить реакции фторирования хлорокомплексов Ln^{III} и Cu^{II} с помощью XeF_2 [66, 69]. В первом случае образуются высокорекционноспособные фториды Ln^{III} , а во втором, напротив, неактивные фторидные фазы из-за кристаллизации (при 150°) фторкупрата(II).

Как уже отмечалось, наиболее радикальным является способ изменения “кинетики” путем замены одного фторирующего агента на другой. К примеру, фторирование различными фторирующими агентами разнообразных соединений Fe^{II} и Fe^{III} не приводит к получению фторокомплекса Fe^{IV} (в [70] считали даже, что существование FeF₆²⁻ невозможно). Последний, однако, удалось синтезировать по реакции фтора с оксоферратом(VI) цезия [68].

Таким образом, экспериментальные приемы, успешно используемые для подавления кинетических барьеров, разнообразны и включают в себя не только варьирование условий термообработки или типа процесса окислительного фторирования (низко- или высокотемпературного), но и варьирование приемов воздействия на твердый реагент, причем наиболее эффективен способ, учитывающий предысторию “прекурсора”.

6.2. Термодинамический аспект

Термодинамический аспект “высокотемпературных” реакций окислительного фторирования проявляется в том, что кроме собственно окисления могут осуществляться своеобразные равновесия при повышенной температуре [71]. Рассмотрим их на примере реакций фторидов ксенона.

Прежде всего [72, 73] такие равновесия зафиксированы в наших работах для низших фторидов ксенона (XeF₂, XeF₄). Особенно характерны они при фторировании комплексных соединений с катионами щелочных (M^I) или щелочноземельных (M^{II}) металлов во “внешней координационной сфере”. Подчеркнем, что еще до начала 80-х гг. считалось установленным отсутствие взаимодействия низших XeF_n с M^IF при нагревании по крайней мере до 200° [74].

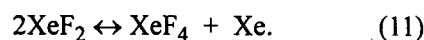
Обычно считается [58], что XeF₄ является ф.о. (несколько более сильным, чем XeF₂, но более слабым, нежели XeF₆) и основанием Льюиса (более слабым по сравнению с другими XeF_n). Фторокислительная функция XeF₄ действительно реализуется, но для него нами обнаружено существование и гетерогенных реакций, в которых он является кислотой Льюиса.

Свойство кислоты придает реакциям XeF₄ специфику. Так, XeF₄ переводит CeF₃ в CeF₄ при ~ 200° [75]. Однако взаимодействие XeF₄ с Cs₃CeF₆ сопровождается в тех же условиях генерацией Cs₂XeF₆ и разрушением исходного комплексного фторида Ce^{III}, т.е. реализуется кислотное разложение комплекса, но никак не окислительное фторирование [72].

При более высокой температуре (300 – 400°) возникает конкуренция кислотных и окислительных свойств XeF₄: в зависимости от свойств партнеров взаимодействия может протекать как окислительное фторирование, так и замещение [72]. Действительно, Pr^{III} в Cs₃PrF₆ при 200° не

окисляется XeF₄ [72]. В этих условиях образуются лишь продукты замещения (низшие комплексы Pr^{III} состава CsPrF₄ и Cs₂XeF₆). Однако выше 350° продукты реакции содержат уже значительное количество производных Pr^{IV} (до 50 мас.%), правда, в смеси с фторксенатом(IV) цезия.

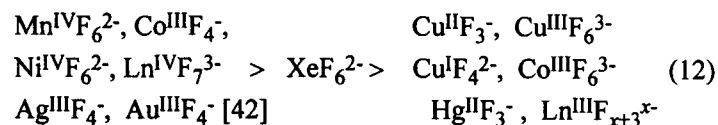
Состав продуктов взаимодействия XeF₄ и фторометаллатов с щелочными катионами, протекающего по кислотно-основному типу, зависит от прочности исходного комплекса [72]. XeF₂ также проявляет некий “дуализм”: ему присущи как окислительные, так и кислотные свойства. Однако кислотный характер дифториду ксенона придает XeF₄, который генерируется при T ≥ 350° из XeF₂ [76] по схеме



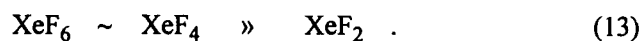
Существование процесса (11) при температуре выше 350° приводит к тому, что взаимодействие XeF₂ со щелочнометалльными фторокомплексами осуществляется конкурентно, т.е. одновременно с окислением протекает и замещение, вследствие чего образуется загрязненный продукт. Например, при взаимодействии XeF₂ с фторокомплексом Ln^{III} и Cs⁺ получается Cs₃LnF₇, загрязненный Cs₂XeF₆.

Очевидно, получение комплексных соединений, свободных от примесей M₂XeF₆, в реакциях с применением XeF₂ и XeF₄ осуществляется лишь тогда, когда эти комплексы более стабильны, нежели M₂XeF₆. В противном случае XeF₄ должен их разлагать. Этот тезис, однако, справедлив лишь для автоклавных процессов. В условиях, когда возможен отвод газообразных продуктов из сферы реакции, взаимодействие M₂XeF₆ с различными фторидами, в том числе с LnF₃, CuF₂, AgF, AgF₂, MnF₂, приводит к образованию соответствующих комплексных фторидов [77].

Эти результаты обобщены [72] в форме ряда относительной термодинамической стабильности комплексных соединений к замещению на ионы XeF₆²⁻ в автоклавном синтезе:



Условие (12), а также сведения [78] позволяют расположить известные бинарные фториды ксенона как кислоты Льюиса по их силе в следующей последовательности:



Сформулированные выводы о конкуренции свойств распространяются и на другие ф.о. В первую очередь это касается ClF₃ и BrF₃ [78, 79].

Действительно, в наших работах было показано, что в реакциях окислительного фторирования соединений, содержащих потенциальные основания (катионы щелочных металлов), ClF_3 и BrF_3 способны взаимодействовать с ними, правда, при условии, что образующиеся MXF_4 являются более прочными соединениями, нежели соответствующий комплекс металла. Конечно, это характерно преимущественно для автоклавных методик синтеза, когда создаются хотя бы какие-то предпосылки для достижения равновесия. В открытых реакторах, когда газообразные продукты быстро удаляются из реактора, доминирующими должны быть другие процессы, например окислительного фторирования. Именно в таких условиях удастся провести взаимодействие MXF_4 с различными фторидами металлов и исключить кислотную функцию XF_3 [53].

Таким образом, при проведении реакций окислительного фторирования следует, во-первых, принимать во внимание мощность и тип фторокислителя, диктующие аппаратное оформление процесса, во-вторых, учитывать особенности фторируемых объектов, включая возможность протекания побочных, например кислотно-основных, процессов, а также возможность существования кинетических барьеров, а в-третьих, учитывать свойства ожидаемых продуктов реакции.

7. Новые сведения о высших состояниях окисления. Перспективы

В этом разделе обсуждаются новейшие результаты, полученные при использовании “матричного” метода, разработанного совместно с сотрудниками кафедры радиохимии (1990 г., Копелев, Киселев, Перфильев).

7.1. Матричная стабилизация состояний окисления

Сущность “матричного” приема заключается в том, что атомы метки, вводимые в некую кристаллическую матрицу, занимают место в дефектах или вакансиях структуры, а затем после соответствующей термической обработки обмениваются местами с атомами металла основы¹⁴. При этом эффективность реакции обмена связана с возможностью изменения размеров атомов метки или с изменением электронной конфигурации (либо с.о.) указанными атомами, т.е. с подвижностью соответствующего электронного облака. Геометрические критерии здесь оказываются весьма важными, так как отражают влияние термодинамики смешанной системы матрица – метка.

Кристаллическое поле матрицы “навязывает” легирующему иону тип “поведения” электронного облака в кристаллической решетке, что в ряде случаев сопровождается переносом заряда с одного атома металла на другой (в таких случаях говорят [80] о переносе заряда типа металл

– металл, часто наблюдаемом в электронных спектрах твердых соединений), т.е. изменением с.о.

Подобный прием, как отмечалось выше, используется при стабилизации Pr^{IV} , Tb^{IV} , Nd^{IV} , Dy^{IV} в $\text{BaCe}^{\text{IV}}\text{O}_3$ [28], а также, например, зарядовых состояний Cr^{IV} , Cr^{V} [81] или Fe^{VI} в матрицах хроматов (VI). Этот прием используется и в нашей работе для стабилизации необычно высоких с.о. железа и кобальта.

Изучались разные матричные оксидные системы, включающие ^{57}Fe или ^{57}Co (манганаты, ренаты, рутенаты, ферраты). Из наиболее интересных результатов отметим стабилизацию ионов Co^{VI} в феррате состава $\text{Cs}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ [82], а также Fe^{VI} в смешанновалентном оксорутенате (VI, VII) состава $\text{Cs}_3(\text{Ru}_{1/2}^{\text{VI}}\text{Ru}_{1/2}^{\text{VII}}\text{O}_4)$ [83]. Все эти соединения образуются в условиях окислительного синтеза с участием пероксидов натрия и цезия при нагревании. Отметим, что впервые полученное состояние Co^{VI} [82] в настоящее время является для кобальта наивысшим достигнутым.

Особый интерес здесь представляет достижение состояния Fe^{VII} . Наличие для железа этого с.о., вообще говоря, можно было ожидать. Так, ранее [45] нами был сделан вывод о наличии в механизме получения FeO_4 стадии диспропорционирования ионов FeO_4^{2-} (щелочные среды) по схеме



Поскольку в этом процессе реализуется “двухэквивалентный” обмен, в соответствии с принципом Шеффера можно ожидать существования промежуточных “одноэлектронных” превращений с участием неустойчивого Fe^{VII} , в связи с чем становится актуальной задача стабилизации этого состояния. Ее пытались решить, помещая ^{57}Fe в матрицу рутената (VII) указанного выше состава. Основной формой, в виде которой в смешанновалентном рутенате стабилизируется ион железа, является Fe^{VI} , в то же время на склоне интенсивной линии в мессбауэровском спектре наблюдается малостабильный сателлит, по величине химического сдвига соответствующий ожидаемому для Fe^{VII} . К сожалению, получить более убедительные доказательства наличия Fe^{VII} в матричной системе с рутением пока не удалось.

7.2. О валентных возможностях d-переходных элементов

В связи с представленными здесь сведениями возникает много проблем, главная из которых связана с неясностью вопроса о существовании экстремальных валентных форм химических элементов. Этот вопрос ставился неоднократно в связи с развитием представлений о периодичности [85, 86], открытием соединений инертных газов, исследованием трансактинидов, получением, как упоминалось, производных Np^{VII} , Pu^{VII} , а также Am^{VII} [86]), Cm^{VI} , Rn^{VI} , Cf^{V} , Cm^{V} , Au^{V} , Ag^{V} , Es^{IV} , Cu^{IV} [85] и т.д. В

¹⁴ Термообработка является, по-видимому, одним из немногих применимых в данном случае приемов, так как механизм перемещения атомов здесь имеет явно диффузионную природу, а диффузия очевидно усиливается при повышении температуры.

табл.4 [1 – 4, 87] представлены сведения об известных к настоящему моменту с.о., где показано, что максимальным в настоящее время является состояние +8¹⁵, реализованное для Fe, Ru, Os, Xe. Кроме того, вплоть до VII группы Периодической системы элементов наблюдается корреляция между номером группы и максимальным с.о. Если для первых элементов так называемых триад (Fe, Ru, Os) указанная зависимость еще соблюдается, то для последующих она уже перестает действовать. Для ионов 3d-металлов в наиболее высоких с.о. предпочтительным выглядит ближе кислородное окружение ц.а. Действительно, размеры ц.а. малы [89], причем настолько, что одновалентные лиганды – ионы фтора, не могут чисто стерически реализовать к.ч. > 4, а при к.ч.= 4 могут образоваться только фториды металлов в относительно невысоких с.о. Поэтому вместе с требованиями минимальной поляризуемости двухвалентность лиганда является обязательной. Ожидаемое к.ч. в этом случае также не должно превышать 4 по геометрическим соображениям [90].

Анализ энергетики соответствующих тетраэдрических оксоионов элементов с формальной электронной конфигурацией *d⁰* (VO₄³⁻, CrO₄²⁻ и т.д.) [81, 91] (табл. 5) показывает, что по мере роста атомного номера энергетическая щель (часто принимают, что она отвечает спектроскопическому переходу *t₁ → 2e*) уменьшается, причем так, что уже для CoO₄⁺ ожидать наличия сколь угодно стабильных соединений не приходится. Поэтому полагать, что тенденция совпадения экстремальных с.о. металла с номером группы длинного варианта Периодической системы элементов продолжается и далее, неразумно.

В случае элементов 5d-серии также следует ориентироваться на оксиды, при этом предпочтительно значение к.ч., равное 4. В этом аспекте проводили квантово-химическую оценку энергии перехода *t₁ → 2e* для производных Pt^X [92], на основании чего был сделан позитивный вывод. Однако более поздние нерелятивистские расчеты (X_α – РВ) не подтвердили это заключение, так как обнаружилась чрезмерная локализация связывающих 2e- и *t₁*-состояний (модель T_d; PtO₄²⁺) [93], в связи с чем вопрос о сохранении базовой корреляции для 5d-элементов остается открытым.

Что касается несколько более низких с.о. по сравнению с максимально мыслимыми, то здесь положение представляется более оптимистичным. Даже для иона кобальта, помещенного в тетраэдрическое окружение, электронная конфигурация *d²*, а тем более *d³*¹⁶ представляется вполне достижимой. Это связано с тем, что энергетическое состояние *t₁ → 2e* больше нуля (если и не для Co^{VII}, то для Co^{VI}, полученного в матрице оксоферрата [82]).

Тяжелые элементы (4d-, а тем более 5d-серии) выгодно отличаются от 3d-элементов, так как размеры ионов для

них больше, а соответственные потенциалы ионизации (ПИ) существенно меньше, поэтому перспективен поиск высоких с.о. Ir, Pt и Au в кислородных производных.

Таблица 4

С.о. элементов 3-5 периодов и некоторые их свойства [1-4,87]

Элемент	Состояния окисления металла									
	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+	10+	
Sc		Э ²								
Ti	1,3	D ⁶	Э ²							
V	2,3	D ^{2,3}	D ⁶	Э ²						
Cr	1,3	2,3	D ¹	D ¹	Э ²					
Mn	7	D ⁸	8	D ¹	D ¹	Э ¹				
Fe*	7	8,7	8	D ⁴	D ¹	??	Э ¹			
Co*	D ^{7,1}	8	8	??	B ⁵	??	??			
Ni*	7	D ²	B ²	??	??	??				
Cu*	D ^{2,3}	D ⁶	B ⁶	??						
Zn	Э ⁷									
Y		Э ⁷								
Zr	D ^{1,3}	1,3	Э ⁷							
Nb	3	1,3	D ^{2,3}	Э ⁷						
Mo		2	2,3	D ^{1,3}	Э ⁷					
Tc		D ³	D ³	3	1	Э ²				
Ru		2,3	D ¹	D ⁶	D ^{2,3}	2	Э ¹			
Rh*		2,3	2	D ⁶	B ⁶	??	??			
Pd*	7	D ^{2,3}	8	B ⁶	??	??				
Ag*	D ²	8	D ^{1,6}	B ⁶	??					
Cd**	Э ⁷									
La	??	Э ⁷								
Hf	3	D ^{2,3}	Э ⁷							
Ta	D ³	1	D ¹	Э ⁷						
W*	3	3	3	D ^{2,3}	Э ⁷					
Re	3	3	2,3	D ¹	D ^{2,3}	Э ²				
Os	1,3	1,3	2,3	D ²	D ²	D ¹	Э ¹			
Ir*	3	D ¹	D ⁶	6	B ⁶	??	??	?? ^{1,9}		
Pt*	7	D ^{2,3}	7	D ⁶	B ⁶		??	??	(6)	
Au*	D ²	7	D ²	B ⁶	γ ⁶	γ ⁶	(6)	(6)		
Hg**	B ⁷	10, ^a	(6)				(6)			

Примечания. Надстрочные индексы означают: ¹ с.о. достигнуто в кислородных соединениях, ² в кислородных и фторидных, ³ в галогенидных (кроме фторидов), ⁴ при высоком давлении, ⁵ в оксидных матрицах, ⁶ известно только во фторидах, ⁷ обычное с.о., ⁸ окислитель, ⁹ данные не подтверждены, ¹⁰ известно в комплексных соединениях, (а) известна возможность образования производных при фторировании рутурьорганических соединений при низкой температуре (Magdesieva T.A., Butin K.P., Kiselev Yu.M., Reutov O.A.// J. Organometallic Chem. 1982. V. 235. P. 127); (б) согласно квантовомеханическим расчетам достижение этого с.о. вероятно [Дементьев А.И., Кузнецов М.А., Киселев Ю.М.// ЖНХ. 1997. 42. С.1167]. Знак D означает известность одного из проявлений эффекта диспропорционирования в случае, указанном надстрочным индексом; ?? – сведения отсутствуют, но вероятность достижения данного с.о. имеется; Э – отмечено высшее с.о., которое вероятно является экстремальным; B – известно высокое с.о., но его экстремальность неясна; ? – имеются косвенные свидетельства, надежные доказательства не получены.

¹⁵ В [88] по мессбауэровским данным сделан вывод о существовании Ir^{IX} (эмиссионный вариант; рассматривалось превращение OsO₄ → (β) Ir^{IX}). Другие авторы эти опыты не воспроизводили.

¹⁶ *dⁿ*-классификационные термины, характеризующие, к примеру, тип диаграммы Танабе -Сугано при интерпретации электронных спектров.

Таблица 5
Некоторые данные об энергетике гипотетических тетраоксо-анионов [94]

Переход	Энергия перехода (x 1000 см ⁻¹) для				
	ZnO ₄ ⁻	FeO ₄ ⁻	CoO ₄ ⁻	NiO ₄ ⁻	CuO ₄ ⁻
t ₁ → 2e	-2.42	9.68	5.65	1.60	-1.60
	RhO ₄ ⁻	PdO ₄ ⁻	AgO ₄ ⁻	RuO ₄ ⁻	CdO ₄ ⁻
	10.49	5.65	1.60	5.65	0.81

Попытки экстраполяции величин ионных радиусов на высокие с.о. показывают, что с геометрической точки зрения размеры сильно ионизированных атомов являются все же достаточными для реализации к.ч., равного по крайней мере 4. Аргументы в пользу целесообразности проведения экспериментальной проверки всех этих рассуждений дают расчеты методом X_α-ДВМ [94] тетраэдрических оксоанионов типа M^{VII}O₄⁻ для ряда переходных металлов 4d-серии (табл.6).

Таблица 6
Энергетика тетраоксо-ионов [94]

Переход	Энергия перехода (x 1000 см ⁻¹) для							
	VO ₄ ³⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻	FeO ₄ ⁰	CoO ₄ ⁺	FeO ₄	RuO ₄	OsO ₄
t ₁ → 2e _{calc}	36.38	26.62	20.0 [92]	8.77	(-4?)	8.77	17.66 [92]	22.18 [92]
t ₁ → 2e _{obs} [19]	36.20	25.80	18.90	9.45	-	9.45 [48]	17.42 [92]	23.31 [92]

Итак, вопрос об экстремальных с.о. тяжелых d-элементов остается открытым и требует разрешения на опыте, в связи с чем перспективно проведение соответствующих экспериментов. Понятно, что здесь возможно протекание необычных реакций. Так, они зафиксированы в первых опытах по озонированию щелочных растворов гидроксокомплексов платины: взаимодействие O₃ с растворами Pt(OH)₆²⁻ сопровождается образованием ранее неизвестных супероксокомплексов (Панкратов). Мы полагаем, что разработка вопроса о необычно высоких с.о. этого элемента приведет к получению интересных результатов.

8. Развитие представлений о стабилизации состояний окисления

Изложенное позволяет уточнить некоторые положения концепции стабилизации с.о. Прежде всего следует обратить внимание на то важное обстоятельство, что проблема стабилизации все же в большой мере является экспериментальной. Известны трудности предсказания устойчивости не полученных еще соединений или с.о. независимо от того, существуют они в действительности или

нет [85]. Особенно это касается многоатомных формирований, какими являются, например, координационные соединения или сложные оксиды. Кроме того, строгая химическая теория не позволяет пока ответить на вопрос о путях реализации собственных заключений из-за многопараметричности задачи, в том числе ее многоэлектронности. Поэтому кроме получения экспериментальных данных о химических соединениях, с.о., а также установления тех или иных закономерностей определенное значение имеют эмпирические оценки стабильности соединений, например, по данным термодинамики. Такой подход имеет не только известные недостатки, но и определенные достоинства, так как не связан моделью электронного строения вещества. В этой связи отметим методику [95] расчета энтальпий образования неорганических галогенидов и оксидов с использованием аддитивных схем (Киселев, Попов и др.).

8.1. Аддитивные схемы для расчета энтальпий (энергий)

Указанная методика базируется на классической теории строения, концептуально уточненной Гатевским [96]. В соответствии с известным приближением этой теории макрохарактеристики, например внутренняя энергия, могут быть представлены в виде суммы неких парциальных величин (E_i), характеризующих вклады эффективных атомов, по уравнению

$$\Delta U = \sum E_i \quad (15)$$

Применение (15) к неорганическим объектам ограничено. Даже для простого, казалось бы, случая (группы соединений одинаковой стехиометрии, но различающихся металлами) использование (15) напрямую невозможно, так как приходится решать систему из n уравнений типа

$$\Delta U_{A_x B_y} = xE_A^i + yE_B \quad (E_B = \text{const}; E_A = \Phi(i)) \quad (16)$$

с n+1 неизвестными. Очевидно, здесь недостает одного уравнения. В поиске последнего и состояла задача.

Уравнение связи удалось найти в [95]. Оно представляет собой эмпирическую корреляцию энтальпий образования с одной из парциальных энтальпий аддитивного четырехчлена следующего вида:

$$\Delta_f H^{\circ} M X_n = H_M + nH_X + nH_{M-X} + yH_{X-X}, \quad (17)$$

где H_M – энтальпия, отвечающая вкладу ца.; H_X, H_{M-X}, H_{X-X} – энтальпии, соответствующие вкладам лиганда (X), а также связей M-X и X-X. Наблюдаются линейные (с хорошими коэффициентами корреляции) зависимости для энтальпий образования от первого члена схемы (17). Похожая карти-

на имеет место и для других галогенидов и оксидов.

Эти линейные закономерности имеют ряд особенностей. Во-первых, на них выделяются “характеристичные” группы соединений. Если рассматриваются моногалогениды, то “характеристичны” элементы первой группы Периодической системы; если это дигалогениды, то вычлняется группа молекул элементов второй группы и т.д. Во-вторых, имея в виду форму аддитивной схемы и линейный ход зависимостей энтальпий образования газообразных галогенидов от парциальных энтальпий 17 вида H_M , можно заключить, что наблюдаемая группировка соединений определяется аргументом. Характер изменения функции определяется остальными членами аддитивной суммы (17). В-третьих, соотношение парциальных энтальпий таково, что наибольшие значения имеют первые инкременты схемы (17). Это позволяет выстроить иерархию ценностей, которая базируется на классической теории строения в варианте [96] и определяет энергетику соединений.

Последняя предполагает применение модели попарных взаимодействий [96]. Каждому из них можно поставить в соответствие (процедура описана в [96]) некую парциальную энтальпию (энергию). Указанные энергетические инкременты имеют разную величину и зависят от химической индивидуальности (I), рода (II), типа (III), вида (IV), разновидности (V), в целом составляющих некое “дерево” химических состояний. Характеристика (I) определяется положением химического элемента в Периодической системе; (II) связана с валентностью; (III) – с геометрией ближнего окружения ц.а.; (IV),(V) характеризуют более тонкие детали строения, например геометрическую или оптическую изомерию.

Очевидно, параметру H_M можно приписать характеристики рода, т.е. с.о. Они, в частности, определяют группировку галогенидов или оксидов на отмеченных выше зависимостях энтальпий образования от H_M . Менее значимы энергии ближнего окружения, а тем более дальнего порядка. Примерно такой же вывод об иерархии вкладов

сделан в [97], хотя и на другом методологическом основании. Наблюдаемая картина, по сути согласующаяся с указанной классификацией, определяет и факторы, влияющие на стабильность соединений и с.о.

8.2. Факторы стабилизации с.о.

Практический интерес к рассматриваемому вопросу объясняется тем, владея набором факторов, имеющих разные значения, и комбинируя их, можно попытаться смоделировать экспериментальный прием, подходящий для синтеза. В связи с этим отметим работы [7, 98], в которых проанализированы факторы, влияющие на “энергетику” вещества и, следовательно, на стабильность с.о.

Эти факторы делятся на две группы. **Факторы I рода** (им соответствуют энергии порядка $10^4 - 10^2$ ккал/моль) способствуют формированию определенного с.о., системы связей ц.а. – лиганд, определенного валентного состояния ц.а., координационного полиэдра, в случае необходимости изменению характера связи (ионность – ковалентность), а также сольватации ионов, если рассматривается растворная система. **Факторы II рода** (работают на уровне $10^1 - 10^2$ ккал/моль и менее) способствуют образованию дальнего порядка, переходу из одного фазового состояния в другое, упорядочению в кристаллической решетке, образованию дефектов в твердом теле, стабилизации того или иного структурного типа примесями, проявлению эффектов поля лигандов, растворению (в том числе рассматривается влияние природы растворителя, растворимости, солевых эффектов), действию электронных эффектов малых энергий и, наконец, образованию водородных связей и ван-дер-ваальсовых соединений. Перечень факторов составлен по мере понижения их значимости.

Таким образом, исследования в рамках концепции стабилизации состояний окисления позволили достичь определенных успехов и сделать ряд важных выводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- (a) Cotton F.A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5-th edn. J.Wiley Sons. N.-Y., 1988; (b) Спицын В.И., Мартыненко Л.И. *Неорганическая химия*. М., 1993; (c) Координационная химия редкоземельных элементов /Под ред. В.И.Спицына, Л.И. Мартыненко. М., 1979.
- Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Oxford, 1984.
- Bailar J.C., Emeleus H.J. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Oxford, 1973.
- Kleinberg J. *Unfamiliar Oxidation States and their Stabilization*. Kansas, 1950.
- Douglas B.E. // *J.Chem. Educ.* 1952. 29. P.119.
- Nyholm R.S. // *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1961. P. 273.
- Химия комплексных соединений* /Под ред. Д. Байлара. М., 1960.
- Паулинг (Полинг) Л. *Природа химической связи*. М., 1947.
- Берсукер И.Б. *Электронное строение и свойства координационных соединений*. Л., 1986.
- (a) Seppelt K. // *Angew. Chem.* 1982. **94**. S.890; (b) Eller P.G., Penneman R. A. // *J. Less-Com. Met.* 1987. **127**. P. 19.
- Latimer W. *Oxidation States and Oxidation Potentials*. N.Y., 1961. P.127
- (a) Asprey L.B., Cunningham B.B. // *Prog. Inorgan. Chem.* 1961. 2. P.267; (b) Johnson D.A. // *Advances of Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 1977. **20**. P. 1.
- Brandt A., Kiselev Yu.M., Martynenko L.I. // *Z. anorgan. allg. chem.* 1981. **474**. S. 233.
- Брандт А., Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. // *ЖНХ*. 1981. **26**. С. 927.
- Брандт А., Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. // *ЖНХ*. 1983. **28**. С. 2806.
- Брандт А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1981.
- Богданович И.Г., Печурова Н.И., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. // *ЖНХ*. 1970. **15**. С.2507.
- Faraggi M., Feder A. // *J. Chem. Phys.* 1972. **56**. P. 3294.
- Сапрыкин А.С., Шилов В.П., Спицын В. И., Крот Н.Н. // *ДАН СССР*. 1976. **226**. С. 853.

¹⁷ Задается произведением энтальпии сублимации металла на коэффициент k , вычисляемый по соотношению: $k=(\Sigma I)/I_1$, где I_1 – потенциал ионизации.

20. Сапрыкин А.С., Крот Н.Н., Спицын В.И., // ДАН СССР. 1976. 228. С.649.
21. Богданович И.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1971.
22. Киселев Ю.М. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1976.
23. (а) Машинина Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1969; (б) Тищенко Р.П. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.; Векшин В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1977; (д) Ануфриева С.И. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1982; (е) Стуклова М.С. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1982, (ф) Алибаева З.М. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987.
24. Спицын В.И., Киселев Ю.М., Печурова Н.И. // Тез. докл. Всесоюз. Конф. по применению экстракционных и сорбционных методов для выделения и разделения актинидов и лантанидов. М., 1984. С.58.
25. Спицын В.И., Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. // ЖНХ. 1986. 31. С. 2764.
26. Киселев Ю.М., Горяченков С.А., Спицын В.И., Мартыненко Л.И. // ДАН СССР. 1984. 278. С. 126.
27. Спицын В.И., Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. и др. // ДАН СССР. 1974. 219. С.621.
28. Brauer G., Kristen H. // (a) Z. Anorgan. Allg. Chem. 1979. В. 456. S. 45. (b) Z. Anorgan. Allg. Chem. 1980. В. 462. S. 36.
29. Киселев Ю.М. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1992.
30. Киселев Ю.М., Фадеева Н.Е., Коробов М.В. и др. // Изв. АН СССР. сер. хим. 1989. С.1012.
31. Киселев Ю.М. // ЖНХ. 1994. 39. С.1266.
32. Горяченков С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1985.
33. Spitsyn V.I., Volkmin V.G., Ionova G. V. // Intern. Rev. Phys. Chem. 1985. 4. P.57.
34. Kiselev Yu.M. // Proc. 2nd Internat. Conf. on f-elements (ICFE-2). Helsinki, 1994. P. 185.
35. Киселев Ю.М., Попов А.И., Горюнов А.В., Чумаевский Н.А., Савинова Л.Н. // ЖНХ. 1990. 35. С. 611.
36. Киселев Ю.М., Попов А.И., Вальковский Р.А., Чумаевский Н.А. // ЖНХ. 1990. 35. С. 1902.
37. Киселев Ю.М., Горяченков С.А., Мартыненко Л.И. // ЖНХ. 1983. 28. С. 69.
38. Киселев Ю.М., Соколов В.Б. // ЖНХ. 1984. 29. С. 857.
39. Киселев Ю.М. // ЖНХ. 1995. 40. С. 817.
40. Яцмирский Б. // Теор. и экспер. Хим. 1974. 10. №1. С. 44.
41. Нефедов В.И., Гофман М.М. // Взаимное влияние лигандов в неорганических соединениях. М., 1978.
42. Киселев Ю.М., Попов А.И., Коробов М.В., Савинова Л.Н. // ЖНХ. 1989. 34. С. 2240.
43. Тополь И.А., Вовна В.П., Казачек М.В. // Теор. экспер. химия. 1987. 23. С.456.
44. (a) Buffat V., Demazeau G. et al. // C. r. Acad. Sci. 1981. 292. P. 509.; (b) Физ. тв. тела. 1981. 23. С. 2262.
45. Копелев Н.С. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1988.
46. Киселев Ю.М., Копелев Н.С., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. // ДАН СССР. 1987. 292. С. 628.
47. Перфильев Ю.Д., Копелев Н.С., Киселев Ю.М., Спицын В.И. // ДАН СССР. 1987. 296. С. 1406.
48. Киселев Ю.М., Копелев Н.С., Бобылев А.П. // ЖНХ. 1989. 34. С. 2654.
49. Kopelev N.S., Perfiliev Yu.D., Kiselev Yu.M. // (a) Radioanal. Nucl. Chem. 1992. 157. P.401; (b) J. Radioanal. Nucl. Chem. 1992. 162. P. 239.
50. Kamnev A.A., Ezhov B.V., Kopelev N.S. et al. // Electrochem. Acta. 1991. 36. P.1253.
51. Bartlett N., Leary K. // (a) J. chem. soc; chem. comm. 1972. P. 903; (b) Rev. chim. miner. 1976. 13. P. 82.
52. Попов А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.
53. Киселев Ю.М., Попов А.И., Тимаков А.С., Бухарин К.П. // (a) ЖНХ. 1988. 33. С. 1252; // (b) Авт. свид. СССР. 1987. №1.443.331.
54. (а) Барлетт Н. // Синтезы неорганических соединений. М., 1967. С.378; (b) Chaivanov B.B., Sokolov V. B., Spirin V.N. Research in the Field of Inorganic Fluorine Chemistry. М., 1989.
55. (a) Макеев Г.Н., Соколов В.Б., Чайванов Б.Б. / Химия плазмы. М., 1975. С.62.; (б) Бужон Р., Эретсман Ж., Портье Э. и др. / Препаративные методы в химии твердого тела. М., 1976. С. 429.
56. (a) Дробышевский Ю.В., Рыжков А.В., Соколов В.Б. // Тез. докл. V Всесоюз. симпоз. по химии неорг. фторидов. 1972. С. 100; (б) Прусаков В.Н., Соколов В.Б. // Атомная энергия. 1971. 31. С.259.
57. (а) Безмельницын В.Н., Легасов В.А., Чайванов Б.Б. // ДАН СССР 1977. 265. С.96; (б) Препринт ИАЭ им. И.В. Курчатова 1977. №2804; Легасов В.А., Чайванов Б.Б. / Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарные докл. М., 1984. С.169.
58. (a) Sladky F. // MTP International Rev. Chem. Ser.2 Pergamon 1975. 3. P. 299; (b) Holloway J.H. Noble Gas Chemistry. Lnd.-N.Y. 1979; (c) Holloway J.H. // J. Fluorine Chem. 1986. 33. P.149.
59. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1958.
60. (a) Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М., 1976; (b) Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972; (c) Механизм и кинетика гетерогенных реакций. Проблемы кинетики и катализа. Т.15. М., 1973.
61. Леонидов В.Я., Медведев В.А. Фторная калориметрия. М., 1978.
62. Попов А.И., Киселев Ю.М., Суховерхов В.Ф. // ДАН СССР. 1987. 296. С.615.
63. (a) Киселев Ю.М., Горяченков С.А., Ильинский А.Л. // ЖНХ. 1985.30. С.835; (b) Бреховских М.Н., Федоров В.А., Киселев Ю.М. и др. // ЖНХ. 1989. 34. С. 1021; (c) Никулин В.В., Горяченков С.А., Киселев Ю.М. и др. // ЖНХ. 1985. 30. С. 2530.
64. Горяченков С.А., Попов А.И., Киселев Ю.М. // ЖНХ. 1988. 33. С. 2136.
65. Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау В.В. и др. // ЖФХ. 1992. 66. С. 2612.
66. Киселев Ю.М., Горяченков С.А., Мартыненко Л.И. // ЖНХ. 1983. 28. С. 1153.
67. (a) Hoppe R., Dahue W., Klemm W. // Naturwiss. 1961. В.48. S. 429; (b) Hoppe R. // Israel J. Chem. 1978. 17. P. 48; (c) Hoppe R. // Angew. Chem. 1981. В.93. S. 64.
68. Киселев Ю.М., Копелев Н.С., Суховерхов В.Ф., Перфильев Ю.Д. // ЖНХ. 1990. 35. С. 1704.
69. (a) Киселев Ю.М., Попов А.И. // Ж.НХ. 1988. 33. С.2289; ЖНХ. 1988. 33. С.2294.
70. Hagenmuller P. // (a) Proc. Indian Acad. Sci. 1983. 92. P.1; (b) // Studies in Inorganic Chemistry. Amsterdam, 1983. 3. P. 49; (c) Z. Chem. 1983. В.23. S.1.
71. Weinstock V., Weaver E., Knop C.R. // Inorg. Chem. 1966.5. P.2189.
72. Spitsyn V.I., Kiselev Yu.M., Popov A.I. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. В. 559. S. 171.
73. Kiselev Yu.M., Fadeeva N., Popov A.I. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. В. 559. S. 182.
74. Edwards A.J., Holloway J.H., Peacock R.D. // Proc. Chem. Soc. 1963. P. 135.
75. Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. // ЖНХ. 1974. 19. С. 3194.
76. Киселев Ю.М., Горяченков С.А. // ЖНХ. 1983. 28. С.16.
77. Киселев Ю.М., Попов А.И., Горяченков С.А. и др. // Высокочистые вещества. 1988. №6. С.105.
78. (a) Peacock R.D., Selig H., Sheft M. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1966. 28. P. 2561; (b) Christie K.O., Wilson W.W. // Inorgan. Chem. 1982. 21. P. 4113; (c) Попов А.И., Киселев Ю.М., Суховерхов В.Ф. и др. // ЖНХ. 1987. 32. С. 1007.
79. (a) Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. и др. Химия галоидных соединений фтора. М., 1968; (b) Попов А.И., Киселев Ю.М., Суховерхов В.Ф. и др. // ЖНХ. 1988. 33. С. 1395.
80. Blasse G. // Structure and Bonding. 1991. 76. P. 154.
81. Левер А.В. Электронная спектроскопия неорганических соединений. 1979.2. С.251.
82. (a) Kopelev N.S., Perfiliev Yu.D., Kulikov L.A. // Hyperfine Interact. 1994. 90. P. 377; (b) Копелев Н.С., Куликов Л.А., Перфильев Ю.Д., Киселев Ю.М. // ЖНХ. 1995. 40. С. 838.
83. Perfiliev Yu.D., Kholodkovskaya L.N., Kiselev Yu. M., Kulikov L. A. // Proc. Intern. Confer. on the application of the Messbauer effect. Abstr. 1995. P. 4.
84. Jorgensen C.K. // (a) Oxidation Numbers and Oxidation States. Berlin, 1969; (b) Z. anorg. allg. Chem. 1986. В. 540/541. S.91; (c) Modern

- Aspects of Ligand Field Theory. Amsterdam, 1971.
85. Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И. Электронное строение актинидов. М., 1986.
86. Крот Н. Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П. и др. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М., 1977.
87. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. Л., 1979.
88. Rother P., Wagner F., Zahn U. // Radiochimica Acta. 1969. 11. P.203.
89. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. 32A. P. 751.
90. Krebs V., Hasse K.-D. // Acta Cryst. 1976. 32B. P. 1334.
91. (a) Кондратенко А.В., Фомин Э.Г. и др. // Опт. и спектроск. 1983. 6. С. 339; (b) Zigler T., Rauk A. et al. // Theor. Chim. Acta. 1974. 34. P. 49.
92. Киселева А.А., Копелев Н.С. Ионова Г.В. и др. / Тез. докл. XII Все союз. совещ. "Физические и математические методы в координационной химии". Ч.1. Новосибирск, 1987. С. 106.
93. Киселева А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.
94. (a) Гуцев Г.Л., Болдырев А.И. // ЖСХ. 1985. 26. С. 22; (b) Chem. Phys. Let. 1984. 108. P. 255.
95. (a) Киселев Ю.М., Попов А.И. // Деп.ВИНИТИ. 1984. № 766/84; (b) Киселев Ю.М. // Деп. ВИНТИ. 1986. №8903-2/86; (c) Попов А.И., Копелев Н.С., Киселев Ю.М. // ДАН СССР. 1988. 298. С. 1416.
96. Татевский В.М. (a) Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М., 1973; (b) Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М., 1993.
97. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов металлов. М., 1991.
98. Спицын В.И., Киселев Ю.М. // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии координационных соединений. Ч.1. Красноярск, 1987. С. 105.

Поступила в редакцию 01.09.96