

УДК 542.943 : 542.91 : 541.49 : 546.72 : 546.73 : 546.74 : 546.56 : 547.298 :
: 541.612

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ. РОЛЬ КИСЛОРОДА И ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л.

Обобщены результаты исследований в области окислительного растворения переходных металлов в жидкой фазе. Проведен анализ роли молекулярного кислорода и оксидной пленки на поверхности металла в процессе окисления в донорно-акцепторных органических средах. Рассмотрены возможности окислительного растворения как метода прямого одностадийного синтеза комплексных соединений переходных металлов.

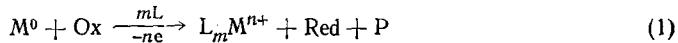
Библиография — 115 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	596
II. Взаимодействие молекулярного кислорода с металлами в газовой фазе	597
III. Взаимодействие молекулярного кислорода с поверхностью металла в жидкой фазе	597
IV. Роль оксидной пленки на поверхности металла в процессе окислительного растворения в жидкой фазе	599
V. Роль дефектов на поверхности	611
VI. Возможности окислительного растворения как метода прямого синтеза комплексных соединений переходных металлов в жидкой фазе	614

I. ВВЕДЕНИЕ

Процесс окислительного растворения переходных металлов в жидкой фазе протекает по схеме:



где M — металл, Ox — окислитель, L — комплексообразователь, Red — восстановленная форма окислителя, P — продукты взаимодействия компонентов среды. Окислительное растворение — широкая область химии и химической технологии. Она включает вопросы катализа, коррозии, аффинажа, анализа металлов и их сплавов, экстракции, а также синтеза комплексных соединений различного типа [1]. С окислением металлов связаны многие проблемы химической энергетики, экологии и космической технологии.

В настоящее время для окислительного растворения обычно применяются водные среды, содержащие неорганические кислоты, перекисные соединения, а также различные составы на их основе [2—6]. Системы такого типа не всегда удовлетворяют требованиям современной технологии и имеют много ограничений (отсутствие селективности, токсичность применяемых реагентов и т. д.). Все более настоятельной становится потребность в мягких и селективных процессах окисления металлов в жидкой фазе. Одним из перспективных путей для разработки процессов с требуемыми характеристиками представляется использование неводных сред. В противоположность традиционным процессам, основанным на использовании водных сред, неводные среды сравнительно мало исследованы.

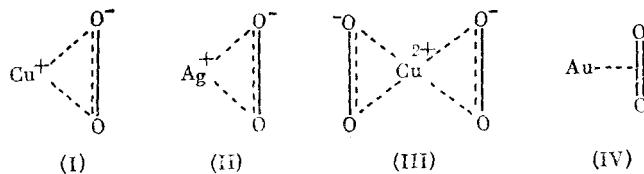
В последние годы обнаружены интересные факты воздействия диполярных соединений, обладающих донорно-акцепторными свойствами, на скорость и направление реакции за счет комплексообразования с органическими и неорганическими компонентами [7, 8]. Использование неводных сред, позволяющих изменять в широких пределах донорно-ак-

цепторные свойства систем, может создать основу для реализации рассматриваемого процесса окислительного растворения в мягких условиях [9].

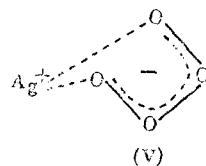
Возможность реализации термодинамически разрешенного процесса окислительного растворения металлов в жидкой фазе и скорость такого процесса определяются совокупностью целого ряда факторов: природой металла и окислителя, составом среды и ее донорно-акцепторными свойствами и состоянием поверхности металла [10]. Реальная поверхность металла адсорбирует главным образом кислород и водяной пар [11]. Поэтому существенным аспектом процесса является то, что он протекает на поверхности оксидной пленки. В данном обзоре рассмотрены вопросы, связанные с влиянием оксидной пленки на поверхности металла и молекулярного кислорода на процесс окислительного растворения переходных металлов в донорно-акцепторных средах, а также продемонстрированы возможности одностадийного процесса получения комплексных соединений переходных металлов.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С МЕТАЛЛАМИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Для выяснения характера взаимодействия молекулярного кислорода с поверхностью металла в жидкой фазе и типа получающихся при этом соединений рассмотрим реакции металлов с кислородом в газовой фазе. Атомы таких переходных металлов, как Ni, Cr, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh образуют комплексы с молекулярным кислородом [12—14]:



В то же время как при взаимодействии O_2 с Ag и Cu возникает супероксидный анион-радикал (комpleксы (I)—(III)), связь молекулы кислорода с Au носит «олефиновый» характер, т. е. получается не σ -, а π -комплекс (IV). Возможность стабилизации двухвалентного состояния металла, наряду с образованием типа $M^+O_2^-$ ((I), (II)), приводит к образованию бис(дикислородных) комплексов, например, $Cu^{2+}(O_2^-)_2$ (III), $Pd^{2+}(O_2^-)_2$, а в случае серебра, когда такая возможность отсутствует, — тетракислородного комплекса $Ag^+(O_2^-)_4$ (V):



Существование комплексов типа (V) на поверхности металла маловероятно из-за стерических затруднений. Предполагают, что на поверхности серебра $[Ag(O_2)(adc)]$ возможно образование AgO_4^+ или $Ag_2O_2^-$ вследствие диссоциации связи $O=O$ [15].

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Роль оксидной пленки на поверхности, а также влияние молекулярного кислорода на направление процесса окислительного растворения переходных металлов, обсуждались в работе [16]. Исследовались до-

норно-акцепторные окисляющие системы двух типов:

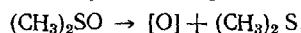


где R — алкил, H, CCl_3 ; X=Cl, Br

и



Здесь ДМСО — диметилсульфоксид, ДМФА — диметилформамид. Система (2), в отличие от (3), способна донировать кислород и тем самым создавать оксидную пленку на поверхности металла



Действительно, известно, что низковалентные комплексы титана, молибдена и вольфрама вследствие большей термодинамической стабильности $M=O$ -связи являются эффективными деоксигенирующими реагентами и восстанавливают $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ до $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ [17].

В [16] показано, что металлы (M) по способности к окислению можно разделить на две группы.

1. Металлы, переходящие в раствор в виде комплексных соединений ионного $[\text{L}_p\text{MX}_n]_q[\text{MX}_m]$, или нейтрального $[\text{L}_p\text{MX}_m]$ типа. Кислород не входит в данные комплексные соединения. Для металлов этой группы (Ti), Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, (Mo), Rh, Pd, Ag, Cd, (Ir), Pt, Au энергия диссоциации связи металл — кислород $E_{\text{мо}} < 480$ кДж/моль [18]. Для металлов I переходного ряда, а также для Mo и Re, скорость окислительного растворения изменяется антибатно их энергиям сублимации.

2. Металлы, обладающие энергиями диссоциации связи $M=O E_{\text{мо}} > 480$ кДж/моль, не растворяются или переходят в раствор в виде оксо-соединений вида $(\text{L}_p\text{MO}_n\text{X}_m)$. К этой группе относятся: (Ti), V, Zr, Nb, Ru, Hf, Ta, W, (Mo), Re, Os, (Ir). Отмечено, что в указанной энергетической области (480—500 кДж/моль) лежит энергия атомизации O_2 ($E_{\text{oo}} = 498,7$ кДж/моль) [18], следствием чего является образование стабильной $M=O$ -связи в комплексных соединениях указанных металлов.

Механизм окислительного растворения переходных металлов с участием кислорода весьма сложен и до конца не выяснен [8, 9, 19, 20]. Так же, как и в моноядерных комплексных соединениях переходных металлов с молекулой O_2 , здесь по-видимому, возможно образование как лабильного кислородсодержащего молекулярного комплекса на поверхности, так и пероксокомплекса [21, 22].

Появление электронов на π^* -орбитали кислорода приводит к уменьшению порядка связи в образующихся молекулярных ионах O_2^- и O_2^{2-} . В соответствии с этим расстояние между атомами кислорода увеличивается в ряду $O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$, а средняя энергия связи уменьшается [22]. Такое состояние для металлов с $E_{\text{мо}} \geq E_{\text{oo}}$ при наличии на поверхности комплексно-связанных O_2^- и O_2^{2-} будет малоустойчивым; возможен распад молекулы кислорода и образование оксидной пленки на поверхности.

Оказалось, что в системах (2) и (3) с заметной скоростью растворяются металлы I переходного ряда, а также Mo и Re. В зависимости от величин энергий связей металлов — кислород, возникающих на поверхности металла при адсорбции молекулы кислорода в присутствии донорно-акцепторной системы, участвующей в образовании молекулярного комплекса (МК)¹, возможна реализация различных механизмов процесса образования промежуточных и конечных комплексов. Анализ системы металл — O_2 — МК показал, что распад комплекса на поверхности может идти либо с регенерацией молекулярного кислорода [26], когда $E_{-O_2-\text{МК}} < E_{O=O} > E_{\text{мо}}$, либо с вовлечением кислорода в продукты реакции. При образовании прочного оксида, когда $E_{\text{мо}} > E_{\text{мх}}$, процесс тормозится. Таким образом, в зависимости от природы металла кисло-

¹ Молекулярные комплексы имеют вид ДМСО·RX, ДМФА·CCl₄. Не исключено, что образование МК или ассоциатов, а в ряде случаев ион-радикальный соли (ИРС) стимулируется активированной поверхностью металла [23—25].

род может выступать в качестве катализатора (для некоторых МК при окислении Ag, Au, Hg с величиной $E_{\text{мо}} \leq 250$ кДж/моль), в качестве стехиометрического реагента (для большинства переходных металлов с величиной $E_{\text{мо}} \approx 250 \div 630$ кДж/моль), и, наконец, как ингибитор окислительного растворения (для Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, W с величиной $E_{\text{мо}} > 630$ кДж/моль).

Необходимо отметить, что в реальных условиях, т. е. в среде координирующих растворителей, обладающих донорно-акцепторными свойствами, растворенный кислород обратимо образует молекулярные комплексы, например, с диметиланилином — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}_2$ [27], триэтиламином — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{O}_2$ [28], или ассоциаты, например с водой, $(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{O}_2$ [29]. В растворе энергетическое вырождение π^* -орбиталей молекулярного кислорода снимается, однако не настолько, чтобы он потерял парамагнитные свойства. Вероятно, что при адсорбции сольватированного кислорода на поверхности металла расщепление энергетических уровней кислорода настолько велико, что образуется синглетный кислород; при этом изменение спиновой мультиплетности становится возможным вследствие изменения магнитного состояния атома (иона) металла [30]. Такой переход $\text{O}_2(^3\Sigma) \rightarrow \text{O}_2(^1\Delta)$ требует затраты ~ 96 кДж/моль [31]. Синглетный кислород выступает в качестве донора по отношению к сильным акцепторам электронов [32], причем энергия, затрачиваемая на образование комплексно-связанной с поверхностью металла сольватированной синглетной молекулы кислорода, компенсируется энергией, выделяющейся при присоединении одного электрона с образованием анион-радикала ($\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^-$; $\Delta H_{298}^0 = 63 \div -88$ кДж/моль [18—33]).

Сольватированный супероксид-ион может находиться в двух резонансно-стабилизованных состояниях: $\text{O}_2^{\cdot-} \text{L} \leftrightarrow \text{O}_2 \cdot \text{L}^{\cdot-}$, например, $\text{O}_2^{\cdot-} \text{Py} \leftrightarrow \text{O}_2 \cdot \text{Py}^{\cdot-}$ [34]. С другой стороны, как уже отмечалось, обсуждаемый класс соединений, выступающий в роли «растворителя», образует молекулярные комплексы или ассоциаты (МК) или комплексы с переносом заряда (КПЗ) с акцептором электронов, например, $\text{Py} \cdot \text{SO}_3$, $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ [35], $\text{DMCO} \cdot \text{SO}_2$ [36].

Из приведенных данных следует, что способность молекулярного кислорода к взаимодействию как с поверхностью металла, так и с компонентами донорно-акцепторной системы определяет его важную роль в процессах окисления металлов.

IV. РОЛЬ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

1. Образование оксидной пленки

Электронная структура d -металлов характеризуется наличием коллективизированных и локализованных электронов. Свойства атомов, находящихся на поверхности переходных металлов, играют важную роль в таких процессах, как адсорбция и катализ, термоэлектронная эмиссия.

Асимметричный характер сил притяжения и отталкивания для связанных с кристаллической решеткой пограничных атомов на поверхности металла придает им большую реакционную способность, обусловленную стремлением восстановить симметрию поля взаимодействующих сил. Это проявляется в склонности расположенных на поверхности атомов к установлению дополнительных связей с атомами или молекулами другой природы. Процесс комплексообразования на поверхности снижает термодинамический потенциал системы, энергетически выгоден и протекает самопроизвольно. Авторы работы [37] на основании изучения состояния атомов железа на поверхности поликристаллического вольфрама методом γ -резонансной спектроскопии делают вывод о разрыве химических связей на поверхности металла. По-видимому, этот разрыв приводит к возможности создания центров, способных к образованию

ТАБЛИЦА 1

Теплота адсорбции ($\Delta H_{\text{адс}}$) кислорода и тепловые эффекты (ΔH) образования оксидов переходных металлов (кДж/моль O_2) [43, 44]

Оксид	$-\Delta H$	$-\Delta H_{\text{адс}}$	Оксид	$-\Delta H$	$-\Delta H_{\text{адс}}$
Ag_2O	61,1	226,1	NiO	489,0	231,9÷628,0
PdO	170,8	100,5	FeO	533,4	314,0
PtO_2	58,6	111,0	CoO	479,0	502,4
Cu_2O	333,7	343,3÷502,4	WO	854,1	628,0÷649,0

относительно стабильных поверхностных комплексов или более прочных химических соединений.

Известно, что поверхность металлов покрыта тонким слоем оксидов (или сульфидов, например, серебра) толщиной до сотен ангстрем, причем «металлический» блеск не исчезает при толщине пленки вплоть до 100 Å, и процессы, которые, как кажется, идут на поверхности металла, в действительности протекают на поверхности соответствующих оксидов, обладающих полупроводниковыми свойствами [38, 39]. Только оксиды Au_2O_3 , AgO и Ag_2O_3 термодинамически нестабильны в стандартных

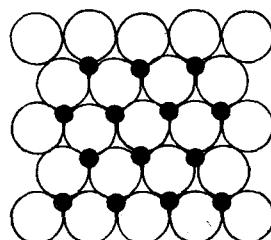


Рис. 1. Координация атомов кислорода при диссоциативной адсорбции O_2 на плоскости (111) металла с гранецентрированной кубической решеткой (Cu) [42]

условиях. На поверхности благородных металлов такие газы, как кислород и водород, образуют адсорбционный слой [40]. Терплота адсорбции кислорода при температуре, близкой к стандартной (сродство к кислороду), в некоторых случаях превосходит тепловой эффект образования оксидов и, как полагают в [41], оксидные пленки толщиной порядка размера одного или нескольких элементов кристаллической решетки имеют иные термодинамические свойства, чем компактные оксиды, а свойства хемосорбированного кислорода сходны с химическими свойствами кислорода в оксидах. Здесь стирается грань между понятиями «хемосорбированный кислород» и «фазовый оксид». В табл. 1 приводятся данные по теплотам образования оксидов (в расчете на моль кислорода) и теплоты адсорбции кислорода для ряда переходных металлов.

В [42] на основании различий в сродстве к кислороду (ΔH_{298}^0 , кДж/моль O_2) металлы разделены на четыре группы: 1) $\Delta H_{298}^0 < 210$, благородные металлы; 2) $\Delta H_{298}^0 = 210 \div 550$, $Cu, Fe, Ni, Co \dots$; 3) $\Delta H_{298}^0 = 550 \div 840$, $Mn, Cr, Mo, W \dots$; 4) $\Delta H_{298}^0 > Ti, Al, Si \dots$. Оксиды металлов третьей и четвертой из этих групп трудно восстанавливаются.

Для каждого типа кристаллической плоскости металла реализуется наиболее вероятная конфигурация адсорбированного слоя, соответствующая требованиям геометрической природы и количеству химических связей, которые могут быть образованы между металлом и адсорбирующейся молекулой. В предельном случае, при диссоциативной адсорбции кислорода, положение адсорбционных центров определяется кристаллографической ориентацией поверхности. Для поверхности с максимальной плотностью, например для плоскости (111) металла с гранецентрированной кубической решеткой (Cu), наиболее стабильные адсорбционные центры находятся вертикально над центром тяжести групп

из трех соприкасающихся атомов, а не вертикально над самими атомами [43] (рис. 1). Это важное обстоятельство указывает на координационное взаимодействие адсорбирующейся молекулы (атома) не с одним ионом поверхности, а с кластером. С другой стороны, каждый ион на поверхности взаимодействует не с одной, а с несколькими молекулами (атомами) на поверхности, т. е. создаются условия для коллективного взаимодействия в рассматриваемой системе.

2. Свойства оксидной пленки

В оксидных системах переходных металлов существуют фазы, которые обнаруживают значительные отклонения от кажущегося стехиометрического состава. Примером таких фаз могут служить гомологические ряды оксидов, в которых степень окисления металла имеет нецелочисленное значение [39], например оксиды титана [45] вида Ti_nO_{2n-1} , где $n=4-38$; оксиды вольфрама [46] вида W_nO_{3n-2} , оксиды ванадия [47] вида V_nO_{2n-1} и т. д., где n — число атомов металла в оксиде.

В отличие от отдельно взятых аморфных или кристаллических оксидов, оксидная пленка на поверхности металла при рассмотрении ее в качестве самостоятельной фазы, по-видимому, обладает рядом специфических особенностей². На границе раздела фаз металл — оксид прилегающий к поверхности металла слой оксида обладает проводимостью n -типа (нестехиометрический оксид с избытком металла). Поэтому на границе раздела фаз металл — оксид (табл. 2) образуется омический контакт, так как для большинства металлов работа выхода электрона меньше работы выхода для оксида. Вследствие этого в условиях термодинамического равновесия слой оксида обогащается электронами из металла.

Некоторые фазы низших оксидов переходных металлов, например, TiO [49], а также высшие оксиды металлов платиновой группы, например RuO_2 , обладают металлической проводимостью [50]. Возможность и скорость процесса окисления металла через «наружную» поверхность оксида может определяться, по-видимому, разностью работ выхода металла и оксида: $\Delta\Phi_{\text{ом}}=\Phi_{\text{о}}-\Phi_{\text{м}}$ (где $\Phi_{\text{м}}$ — работа выхода электрона для металла, $\Phi_{\text{о}}$ — работа выхода электрона для оксида), а также величинами энергии активации проводимости (E_a) и диффузии ионов (E_d) в пленке оксида.

Анализ величин $\Delta\Phi_{\text{ом}}$ (табл. 2) показывает, что нет прямой зависимости между $\Delta\Phi_{\text{ом}}$ и способностью металла к окислению. Однако металлы, для которых $\Delta\Phi_{\text{ом}} \approx 1,0-2,5$ эВ, а ширина запрещенной зоны для соответствующего оксида $W \approx 1-2$ эВ (Mn , Cu), окисляются легче, чем металлы со сравнительно небольшой величиной $\Delta\Phi_{\text{ом}} \approx 0-1$ эВ и значением $W > 2$ эВ (Ti , W). На рис. 2 показана схема расположения энергетических уровней для металлов и оксидов.

Следует отметить, что в общем случае лимитирующей стадией реакции окисления для металлов, оксиды которых обладают электронной проводимостью, может быть стадия, связанная с процессом разрыва связей в кристаллической решетке металла. Для металлов, оксиды которых обладают смешанной (ионно-электронной) или ионной проводимостью (Nb , Ta , Zr), лимитирующей стадией будет процесс переноса электрона через слой оксида. К сожалению, в литературе имеется очень мало сведений об энергии активации проводимости и самодиффузии ионов металлов в оксидах, содержащих металлы в различных степенях окисления.

В табл. 3 приведены энергии активации проводимости и диффузии металлов в оксидах, определенные в высокотемпературной области. Видно, что можно выделить группу электронных полупроводников (ок-

² Результаты [48] позволяют сделать вывод о том, что закись железа, вступившая в тесную структурную связь с металлом, на поверхности которого она образовалась, при толщине в несколько десятков ангстрем обладает стабильностью, отличной от стабильности оксида изолированного от поверхности металла.

ТАБЛИЦА 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ [18, 51—57]

Соединение	Φ , эВ	$\Delta\Phi_{OM}$, эВ	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	I , эВ	Проводимость*	W , эВ
Cu	4,55	—	352,1	7,68	мет.	—
Cu_2O	5,15	0,60	—	—	$p, (n)$	1,85
CuO	5,34	0,79	—	—	$p, (n)$	2,2
Ag	4,49	—	297,7	7,54	мет.	—
Ag_2O	—	—	—	—	p	1,57
AgO	—	—	—	—	p	0,7
α - Ag_2S	—	—	—	—	$n, (p)$	1,34
Au	5,32	—	354,2	9,18	мет.	—
Au_2O_3	5,8	0,48	—	—	n	—
Ti	4,05	—	482,3	6,83	мет.	—
TiO	3,1	—0,95	—	—	$n, (мет.)$	0
Ti_2O_3	—	—	—	—	$p, (мет.)$	2,2
TiO_2	4,7	0,65	—	—	n	3,1
V	4,28	—	517,1	6,74	мет.	—
VO	—	—	—	—	$n, (p)$	0,2
V_3O_5	—	—	—	—	$n, (мет.)$	—
V_2O_3	—	—	—	—	$n, (мет.)$	0,3
VO_2	—	—	—	—	n	0,5
V_2O_5	4,1	—0,18	—	—	$n, (мет.)$	0,3
Cr	4,56	—	346,7	6,76	мет.	—
CrO	—	—	—	—	p	—
Cr_2O_3	5,9	1,34	—	—	$p, (n)$	1,9
CrO_2	—	—	—	—	$n, (мет.)$	0,3
CrO_3	—	—	—	—	n	3,2
Mo	4,21	—	672,0	7,35	мет.	—
MoO_2	—	—	—	—	p	—
MoO_3	4,25	0,04	—	—	n	2,8
W	4,55	—	868,3	7,98	мет.	—
WO_2	4,95	0,40	—	—	n	—
WO_3	4,5	—0,05	—	—	n	2,9
Mn	4,0	—	293,5	7,43	мет.	—
MnO	6,5	2,5	—	—	$n, (p)$	1,25
Mn_2O_3	—	—	—	—	p	0,3
β - MnO_2	—	—	—	—	n	0,3
γ - MnO_2	—	—	—	—	n	0,6
Fe	4,6	—	415,8	7,90	мет.	—
FeO	3,85	—0,75	—	—	$p, (n)$	0,4
Fe_3O_4	—	—	—	—	$n, (p)$	0,4
α - Fe_2O_3	—	—	—	—	n	1,9
β - Fe_2O_3	—	—	—	—	—	2,1
γ - Fe_2O_3	3,9	—0,70	—	—	n	2,2
Co	4,97	—	451,3	7,86	мет.	—
CoO	—	—	—	—	$p, (n)$	0,8
Co_3O_4	4,9	—0,07	—	—	p	0,9
Co_2O_3	—	—	—	—	n	—
Ni	5,06	—	437,1	7,63	мет.	—
NiO	5,55	0,49	—	—	p	1,9
Ni_2O_3	—	—	—	—	n	—
Ru	4,66	—	687,5	7,36	мет.	—
RuO_2	—	—	—	—	мет.	0,1
Rh	4,76	—	593,3	7,46	мет.	—
Rh_2O_3	—	—	—	—	—	—
RhO_2	—	—	—	—	мет.	—
Pd	4,98	—	400,3	8,33	мет.	—
PdO	—	—	—	—	мет.	—
Os	4,55	—	749,8	8,7	мет.	—
OsO_2	—	—	—	—	—	—
Ir	5,0	—	710,1	9,2	мет.	—
IrO_2	—	—	—	—	мет.	—
Pt	5,42	—	524,6	8,96	мет.	—
PtO	—	—	—	—	—	—
Pt_3O_4	—	—	—	—	—	—
PtO_2	—	—	—	—	n	—

Обозначения. Φ — работа выхода, $\Delta H_{f,298}^0$ — энергия сублимации, I — энергия ионизации, W — ширина запрещенной зоны, мет. — проводимость металлическая.

* В скобках указан тип проводимости, не подтвержденный другими исследованиями.

сиды Mn, Fe, Co, Ni, Cu), для которых энергии активации проводимости $E_o < 83,7 \div 125,6$ кДж/моль, а энергии активации диффузии соответствующих катионов $E_d < 210$ кДж/моль. Для металлов этой группы характерна зависимость скорости процесса окислительного растворения от величины энергии сублимации металла [16]. В случае электронных полупроводников (TiO_2 , WO_3 , Ta_2O_5) и полупроводников смешанного или ионного типа (Nb_2O_5 , ZrO_2) с относительно высокими значениями $E_o (> 8,37 \div 125,6$ кДж/моль) и $E_d (> 209,3$ кДж/моль) процесс окисления соответствующих металлов протекает медленно [16].

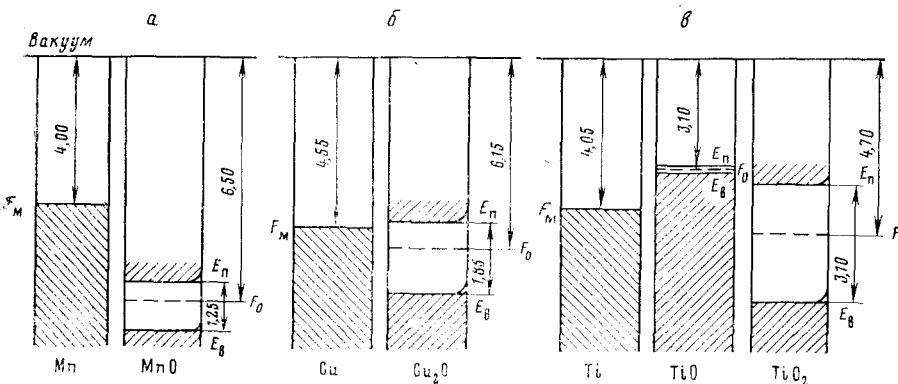


Рис. 2. Схема расположения энергетических уровней (эВ) для металлов и их оксидов:
а — Mn/MnO, б — Cu/Cu₂O, в — Ti/TiO/TiO₂ [51—57], F_m и F_0 — уровни Ферми в металле и в оксиде, E_v и E_n — границы валентной зоны и зоны проводимости

Существенную роль в процессе окислительного растворения металлов играет стабильность образовавшихся на поверхности металла оксидов по отношению к реакции замещения кислорода на другой противоводион (например Cl^-), который генерируется в среде при переносе электрона с поверхности металла на компоненты донорно-акцепторной среды. Очевидно, что если стабильность оксида выше стабильности соответствующего хлорида (с учетом эффектов комплексообразования на поверхности и в растворе), то процесс растворения будет затруднен.

ТАБЛИЦА 3
Энергия активации проводимости (E_o) и энергия активации диффузии (E_d)
катионов в оксидах металлов (кДж/моль)

Оксид металла	E_o	E_d
TiO_2 [57]	106,3:152,8	257,1
V_2O_3 [57]	31,0	—
V_2O_5 [57]	49,3:96,7:28,9	—
Cr_2O_3 [57]	19,3:154,5:47,3	—
CrO_2 [57]	19,3	—
MnO [58]	35,6	125,6:146,5
Mn_3O_4 [57]	56,1	—
MnO_2 [57]	28,9	—
FeO [57]	32,7	—
Fe_3O_4 [59]	7,5:28,9:19,3	124,3
CaO [60]	64,9:28,9	144,4:160,8
NiO [61]	90,0; 75,4	182,1
Cu_2O [62]	15,5:24,3; 25,1:33,5	151,1
CuO [57]	67,8	—
WO_3 [57]	57,8; 159,1	—
ZrO_2 [63]	—	—
Nb_2O_5 [64]	125,6:159,1	—
Ta_2O_5 [65]	209,3	—

Примечания. Ширина запрещенной зоны равна 2,0 эВ для ZrO_2 и 2,2 эВ для Nb_2O_5 [57], проводимость — смешанная ширина запрещенной зоны для Ta_2O_5 равна 3,6 эВ [57].

ТАБЛИЦА 4

Стандартные теплоты образования ΔH_{298}^0 (кДж/моль) для хлоридов и оксидов переходных металлов [44]

Хлорид металла	$-\Delta H_{298}^0$	Оксид металла	$-\Delta H_{298}^0$
AgCl	127,0	Ag ₂ O	30,6
AuCl	—	(Ag ₂ S)	29,3
AuCl ₃	35,2	—	—
CoCl ₂	118,5	Au ₂ O ₃	—80,9
—	325,7	CoO	239,5
CuCl	—	Co ₃ O ₄	879,2
CuCl ₂	134,8	Cu ₂ O	166,6
NiCl ₂	206	CuO	155,3
MnCl ₂	316,1	NiO	244,5
—	482,7	MnO	388,5
PdCl ₂	—	MnO ₂	521,3
CrCl ₂	190,1	PdO	85,4
CrCl ₃	395,9	CrO	272,4
MoCl ₄	563,5	Cr ₂ O ₃	1129,2
MoCl ₆	479,8	MoO ₂	589,5
MoOCl ₄	529,6	—	—
MoO ₂ Cl ₂	644,8	MoO ₃	754,9
FeCl ₂	724,3	—	—
FeCl ₃	341,2	FeO *	266,7
TiCl ₃	405,3	Fe ₃ O ₄ **	1117,9
TiCl ₄	714,7	TiO	525,0
TiOCl ₂	800,5	Ti ₂ O ₃	1519,0
VCl ₂	765,3	TiO ₂ ***	941,6
VCl ₃	452,2	VO	427,5
VOCl ₃	573,6	V ₂ O ₃	1256,0
VCl ₄	720,1	V ₂ O ₅	1561,1
WC ₆	577,8	V ₃ O ₅	1574,2
WC ₅	573,6	WO ₂	570,7
WC ₆	682,5	WO ₃	840,9
WO ₂ Cl ₂	837,4	—	—
WOCl ₄	745,3	—	—
NbCl ₅	798,0	Nb ₂ O ₅	1904,2
NbOCl ₃	880,1	—	—
TaCl ₅	862,5	Ta ₂ O ₆	2046,5
ZrCl ₄	963,0	ZrO ₂	1081,0
RhCl	67,0	RhO	90,9
RhCl ₃	234,5	Rh ₂ O ₃	286,0
RuCl ₃	205,2	RuO ₂	305,6

* Биостит.

** Магнетит.

*** Рутил.

В табл. 4 приведены стандартные теплоты образования ΔH_{298}^0 для хлоридов и оксидов некоторых металлов. Из анализа приведенных данных следует, что металлы можно разделить на две группы по относительной стабильности соответствующих хлоридов и оксидов (для одинаковых степеней окисления):

1) Co(III), Mn(IV), Cr(III), Fe(III), Mo(IV, VI), Ti(III, IV), V(III, IV, V), W(VI), Nb(V), Ta(V), Zr(IV), Rh(I, III), Ru(IV) (стабильность хлоридов меньше стабильности оксидов);

2) Ag(I), Au(I, III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pd(II), Cr(II), Fe(II), V(II) (стабильность хлоридов больше стабильности оксидов).

Следует обратить внимание на относительную стабильность низших и высших хлоридов и оксидов. В процессе переноса электрона от металла к поверхности оксида, ионы металла в оксиде восстанавливаются, стабильность оксидов первой группы металлов понижается (идет процесс «дестабилизации» оксидной пленки), улучшаются проводящие свойства пленки, и реакция образования хлоридов металлов и их комплексных соединений становится энергетически выгодной. При введении в систему кислорода (воздуха) степень окисления металла в оксидной

пленке повышается и скорость реакции образования хлоридов или оксихлоридов металлов замедляется. Скорость процесса окислительного растворения при этом может зависеть от скорости соответствующей лимитирующей стадии — либо подвода (диффузии) кислорода к поверхности, либо растворения оксида в жидкой фазе, содержащей хлор-ион.

Для второго ряда металлов характерна реакция замещения кислорода хлором; к «стабилизации» оксидной пленки приводит окисление ионов металла кислородом в пленке окисла, т. е. образование высших оксидов. При этом скорость процесса окисления понижается. Кислород, вводимый в донорно-акцепторную систему, в первом случае тормозит реакцию, а в другом — ускоряет [9, 16].

Следует отметить, что скорость растворения оксидов зависит не столько от концентрации окислителя, сколько от природы и концентрации лиганда-комплексообразователя. Например, несмотря на сравнительно малую концентрацию окислителя протонов, скорость растворения BeO в щавелевой кислоте намного выше, чем в соляной кислоте [66].

3. Оксидная пленка на поверхности переходного металла как переносчик электронов с металла на акцептор

Для соединений переходных металлов, в частности, оксидов, характерно наличие валентной зоны, обусловленной ионами металла, находящимися в состоянии промежуточной степени окисления, например M^{2+} , а не ионами O^{2-} , так как уровень M^{2+} лежит выше уровня O^{2-} на 5–8 эВ. Для этих соединений дырки легче образуются в высоколежащем уровне M^{2+} или в уровнях V'_M и V''_M (V'_M , V''_M — вакансии с отрицательным и двойным отрицательным эффективным зарядом). В любом случае процесс отдачи электронов с уровня M^{2+} в переходных металлах [67] энергетически более выгоден на величину, отвечающую удвоенному значению $\Delta E_{\text{ок}} = E_{\text{o}}^{2-} - E_{\text{m}}^{2+}$. Действительно, поскольку 2p-зона кислорода в оксидах переходных металлов расположена ниже валентной зоны металла, первый возможный переход электрона с образованием полярного состояния — это переход (для никеля, например) из зоны $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ в зону $\text{Ni}^+(3d^9)$ по реакции [68]:



Такой перенос является дипольным и разрешен правилами отбора [69], так как он осуществляется из состояния ${}^3F(3d^8)$ в состояние ${}^2D(3d^9)$. Переход же из зоны $O^{2-}(2p^{6-1}S)$ в зону $\text{Ni}^+({}^2D)$ либо запрещен правилами отбора, либо должен иметь значительно меньшую интенсивность, если рассматривать его как квадрупольный [70].

В то время, как восстановление непереходного металла M^{3+} ведет к появлению электронов на уровне M^{2+} , а окисление — к появлению дырок в полосе O^{2-} , оба этих процесса в оксидах переходных металлов, например, в магнетите (Fe_3O_4) затрагивают только зону M^{2+} , заполненную наполовину.

Из изложенного следуют основные особенности процесса окисления переходных металлов в жидкой фазе, основанные на предположении о катализитической роли оксидной пленки при переносе электрона с металла на окислитель.

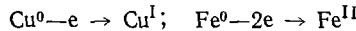
1. Оксидная пленка на поверхности металла играет роль катализатора³ в процессе окисления переходного металла в жидкой фазе. Ионы металла оксидной пленки восстанавливаются потоком электронов с металла под действием адсорбированного на поверхности окислителя⁴. При адсорбции кислорода на поверхности тонкой пленки оксида пленка заряжается отрицательно. При этом наружная поверхность пленки при-

³ Здесь под понятием «катализатор» мы понимаем соединение, возникающее на поверхности из вновь образующегося иона металла (в процессе окисления) и освобождающегося O^{2-} , т. е. «состав» соединения на поверхности не меняется, но меняются ионы металла, его образующие.

⁴ Под понятием «окислитель» (Ox) мы понимаем комплекс (или ассоциат) между компонентами донорно-акцепторной системы в жидкой фазе, например, $(\text{ДМФА})_n(\text{RX})_m$ [23, 24].

нимает электроны как из объема пленки, так и из металла, а металл относительно пленки заряжается положительно [71]. Для переходных металлов в низких степенях окисления характерно стремление к образованию связей металл — металл, особенно в случае низших галогенидов и оксидов Nb, Ta, Mo, W, Re, но нет ни одного элемента *d*-группы, для которого не было бы известно хотя бы по одному такому соединению [72]. Можно полагать, что перенос электронов обусловлен либо образованием кластеров в решетках низших оксидов переходных металлов, содержащих M—M-связи, энергия которых близка к аналогичной величине в решетке переходного металла [73], либо через 2p-зону кислородной подрешетки, обеспечивающей непрерывный электронный обмен между ионами железа через ионы кислорода [74].

2. Атом, входящий в кристаллическую решетку металла, отдает такое количество электронов в пленку, которое соответствует образованию стабильной низшей степени окисления, например:



3. За счет донорно-акцепторных свойств комплекса на поверхности, наряду с восстановлением ионов металла в пленке, стимулируется синхронный перенос электронов в зону проводимости с образованием пары ионов металла в степенях окисления, которые отличаются друг от друга на две единицы заряда электрона (уравнение (4)) [67, 75]. Поскольку представление о чисто ионной связи в оксидах переходных металлов является довольно грубым приближением, не исключено, что этот процесс проходит через стадию взаимодействия окислителя с виртуальным экситоном Мотта. Можно полагать, что возникновение ионов в разных степенях окисления, находящихся на наикратчайшем расстоянии друг от друга, равносильно образованию активного центра, который содержит несколько пар таких ионов (кластер) [76].

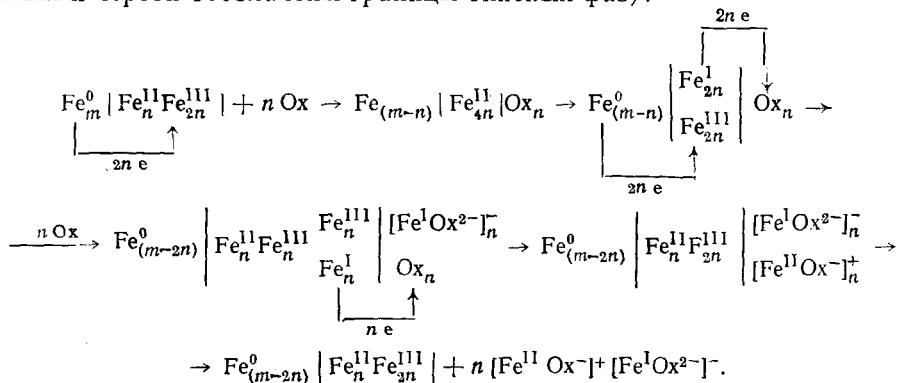
4. Стабилизация возбужденного состояния ионов (или иона) осуществляется путем передачи одного или двух электронов с поверхности оксидной пленки на окислитель и зависит от природы последнего: одно- или двухэлектронный акцептор.

5. Стабилизация противоионов происходит за счет образования нейтральных комплексов, например $[\text{M}^{n+}\text{Ox}_n^-]^0$, $[\text{M}^{2n+}\text{Ox}_n^{2-}]^0$ или ионного комплекса типа $[\text{M}^{n+}\text{Ox}_{(n-m)}]_p^{m+} [\text{M}^{n+}\text{Ox}_{(n+p)}]_m^{-p}$ в сольватированном состоянии, что существенно облегчает диффузию комплекса в раствор.

6. Диффузия окисленного иона металла в виде нейтрального комплекса в раствор имеет место в том случае, когда стабильность комплекса выше стабильности оксида на поверхности, так как этот процесс предполагает разрыв связей M—O и образование новых связей M—Ox.

7. Насыщение свободных валентностей атомов кислорода поверхности происходит за счет диффузии ионов металла по вакансиям пленки по механизму замещения — проталкивания (crowdion) [77].

Согласно предложенному выше механизму, окисление металлов можно представить в виде схемы (металл — двухэлектронный донор: железо (Fe^0), окислитель — одно- и двухэлектронный акцептор, вертикальный чертой обозначены границы окисных фаз):



В этом процессе регенерируется окисленное состояние пленки. По указанной схеме возможно образование одновалентного железа, стабилизированного в ионном комплексе двухвалентным железом.

По-видимому, дальнейшее окисление комплекса происходит в растворе. Однако не исключено, что оно имеет место и на поверхности. При этом образуются разновалентные комплексы железа Fe(II)–Fe(III) со стабилизацией двухвалентного железа [10] в зависимости от донорно-акцепторных свойств растворителя выступающего в качестве лиганда в комплексном катионе (например $[Fe^{II}(CH_3CN)_6] \cdot [Fe^{III}Cl_4]_2$) или в комплексном анионе (например *цис*- $[Fe^{III}Cl_2(DMCO)_4]_2[Fe^{II}Cl_4]$).

Как видно из схемы, активный центр, на котором протекает процесс окисления, содержит по крайней мере два атома (иона) металла.

Анализ каталитических свойств оксидных пленок переходных металлов на основе предлагаемого механизма показывает, что существует принципиальная возможность осуществления процесса селективного окисления переходных металлов. Основой такого процесса является необходимость выполнения принципа комплементарности реакций⁵ относительно активного центра, т. е. реализации одно- или двухэлектронного механизма переноса электрона на окислитель независимо от количества электронов, которое может отдать атом металла кристаллической решетки для перевода его в стабилизированное состояние. Осуществление такого процесса зависит от свойств комплекса на поверхности металла (или его оксидной пленки), т. е. от возможности перераспределения электронной плотности в комплексе на поверхности (с переносом одного или двух электронов). Это перераспределение приводит к распаду комплекса с образованием окисленных форм металла в растворе в более низкой степени окисления, чем у ионов, находящихся на поверхности металла (например, в оксидной пленке). В пользу приведенной трактовки роли пленки на поверхности металла можно привести ряд примеров.

В работе [80] при изучении процесса катодного восстановления оксидных слоев на поверхности железа показано, что наружный слой оксида содержит ионы в более высокой степени окисления и представляет собой пленку с повышенным содержанием кислорода по сравнению со стехиометрическим составом Fe_2O_3 (оксид с избытком катионных вакансий).

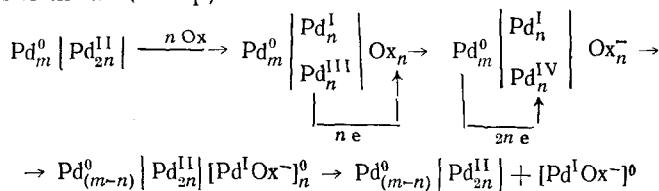
Известно также, что удаление оксидов высшей валентности в кислой среде с поверхности железа связано не с непосредственным растворением гематита и магнетита, а с восстановительным растворением. Изучая растворимость оксида Fe_2O_3 , авторы [81] нашли, что непосредственное действие кислоты было медленным, а в растворе накапливались ионы Fe^{2+} , хотя оксид формально состоял из Fe_2O_3 . Изучение модели короткозамкнутого элемента, составленного из Fe_2O_3 и Fe^0 показало, что железо является анодом, а оксид — катодом. При этом осуществляется процесс переноса электрона из металла в оксид, приводящий к образованию дефектов структуры в решетке оксида Fe^{3+} (увеличение концентрации Fe^{2+}). Появление в растворе ионов Fe^{2+} при растворении оксида, содержащего только Fe^{3+} , авторы объясняют тем, что растворение твердого вещества происходит предпочтительнее в дефектах структуры. Это не противоречит обсуждаемому механизму переноса электрона с металла через слой оксида на окислитель.

В работах [82, 83] показано, что понижение валентного состояния иона металла на поверхности благоприятствует процессу перевода иона в раствор. При растворении благородных металлов в присутствии комплексообразователей — лигандов сильного поля, например золота,— по цианидному методу (окислитель — кислород) (см. [48], стр. 12), обра-

⁵ Реакция называется комплементарной или некомплементарной, когда окислитель и восстановитель изменяют свои степени окисления соответственно на одну и ту же или на разные величины. В соответствии с принципом комплементарности (электронного соответствия) необходимо перевести некомплементарный процесс в комплементарный, если требуется обеспечить более высокую скорость процесса [78, 79].

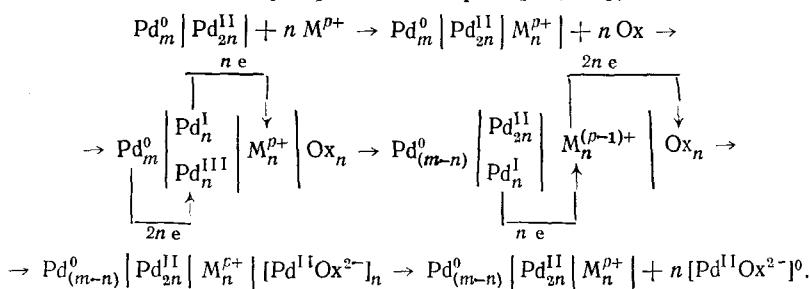
зуется пленка промежуточных продуктов реакции, состоящая из высшего оксида золота (III) Au_2O_3 (термодинамически нестабильного [48]), а в раствор переходит цианидный комплекс одновалентного золота [2]. Толщина пленок на металле может составлять от 100 (на серебре) до 1000 условных монослоев (на меди) и зависит от концентрации цианида и кислорода, интенсивности перемешивания, температуры и продолжительности реакции. Как полагают авторы [82, 83], характер действия пленок не совсем ясен, хотя известно, что пленки проницаемы для кислорода. В процессе окисления металла значительную роль играет и скорость растворения самой пленки. При этом возникает динамическое равновесие у поверхности, и пленка приобретает зависящую от условий реакции постоянную толщину [84].

Сформулированный здесь принцип комплементарности процесса окисления относительно активного центра может быть дополнительно продемонстрирован на примере окисления металла платиновой группы — палладия (металл — двухэлектронный донор: палладий, окислитель — одноэлектронный акцептор):



Как правило, при окислении Pd^0 двухэлектронным акцептором процесс окисления идет медленно, несмотря на то, что Pd^0 является двухэлектронным донором. Реакция протекает по одноэлектронному механизму ввиду того, что образующийся на поверхности активный центр является одноэлектронным донором.

Из обсуждения, приведенного выше, следует, что реакцию окисления можно ускорить, если ввести в систему соединение, способное одновременно действовать в качестве одно- и двухэлектронного окислителя и восстановителя [79]. Действительно, при добавлении в окислительно-восстановительную систему катализатора-переносчика, переводящего одноэлектронный механизм переноса электрона в двухэлектронный, процесс резко ускоряется (катализатор-переносчик: ионы меди, железа (M); окислитель — молекулярный кислород [85, 86]):



4. Роль поверхности оксидной пленки как промежуточной ловушки электронов

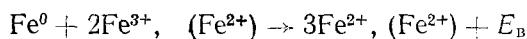
Роль поверхности, которая является непосредственным участником химических процессов, в частности процесса окисления металла, заключается в том, что она служит местом локализации свободных носителей тока и экситонов, так как коэффициент Маделунга (μ) на поверхности меньше, чем в объеме, и соответственно электронно-дырочная пара или экситон обладают на поверхности меньшей энергией. В случае ионной кубической решетки для объема $\mu = 1,74$, а для поверхности $\mu = 1,68$, чем и обусловлен выход экситонов на поверхность [87].

Можно показать, что процесс окисления металла, покрытого полупроводниковым соединением переменного состава, содержащего ионы

металла в разных степенях окисления (например, оксидами), энергетически более выгоден, когда он проходит через образование электронно-дырочной пары, чем через прямое окисление без предварительного возбуждения атомов (ионов). При прочих равных условиях (постоянного состава окислительно-восстановительной среды, состава пленки на поверхности металла, энергии Маделунга) для процесса окисления железа возможны два пути.

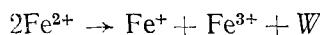
1) Путь окисления через образование электронно-дырочной пары (для случая двухэлектронного механизма переноса электронов на окислитель):

а) восстановление Fe_3O_4 в FeO



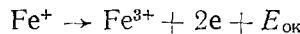
$$E_{\text{в}} = I_0 + I_+ - 2I_{2+} = 7,9 + 16,2 + 2 \cdot 30,6 = -37,1 \text{ эВ}$$

б) образование электронно-дырочной пары



W — ширина запрещенной зоны для $\text{FeO} (\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,4 \text{ эВ}$ (табл. 2)

в) окисление Fe^+

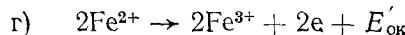


$$E_{\text{ок}} = I_+ + I_{2+} = 16,2 + 30,6 = 46,8 \text{ эВ}$$

Общая затраченная энергия для первого пути равна:

$$E = E_{\text{в}} + W + E_{\text{ок}} = -37,1 + 0,4 + 46,8 = 10,1 \text{ эВ}$$

2) Путь окисления без образования электронно-дырочной пары: вместо двухстадийного процесса (б), (в) осуществляется окисление двух ионов Fe^{2+} :



$$E'_{\text{ок}} = 2I_{2+} = 2 \cdot 30,6 = 61,2 \text{ эВ}$$

$$E' = E_{\text{в}} + E'_{\text{ок}} = -37,1 + 61,2 = 24,1 \text{ эВ}$$

Выигрыш энергии $\Delta E = E - E'$ составляет:

$$\Delta E = 10,1 - 24,1 = -14,0 \text{ эВ.}$$

В предельных (идеализированных) случаях, когда процесс окисления идет в отсутствие кислорода и поверхность металла свободна от оксидной пленки или скорость растворения ее в донорно-акцепторной среде больше скорости процесса окисления металла, комплексное соединение компонентов жидкой фазы с атомами поверхности металла также может быть катализатором процесса окисления при условии, если оно обладает полупроводниковыми свойствами. При этом можно полагать, что каталитический эффект будет тем больше, чем меньше энергия активации проводимости и ширина запрещенной зоны в комплексе на поверхности металла.

В табл. 5 приведен расчет энергии, затрачиваемой на перенос электрона в пленке на поверхности металла для случая металла — двух- (например, Fe^0) и одноэлектронного (например, Au^0) донора (без учета энергии сродства окислителя к электрону и энергии сольватации исходных и конечных продуктов, в предположении их постоянства). Для случая, когда ионы металла в высшей степени окисления в пленке выступают в качестве одноэлектронного акцептора (например, по реакции (5)), то выигрыш энергии для железа (при $W = 0,4 \text{ эВ}$) составит 14 эВ.

ТАБЛИЦА 5

Характеристики процесса переноса электрона с металла через слой оксидной пленки на окислитель

Реакция на поверхности	Количество электронов *				E/E'	$\Delta E_i = E_i - E'_i$	Оптимальные условия ($\Delta E_i < 0$)	Эле-мент	E_i/E'_i	ΔE_i , эВ
	M^0	M^n	M^{n-1}	Ox						
$M^0 + 2M^n \rightarrow M^{2+} + 2M^{n-1}$ (5)	2	1	2	2	$\frac{W + I_0 + I_+ + I_{n-2} - I_{n-1}}{I_0 + I_+}$	$W + I_{n-2} - I_{n-1}$	$W < I_{n-1} - I_{n-2}$	Fe	$\frac{W + 9,7}{24,1}$	$W - 14,4$
$M^0 + M^n \rightarrow M^{2+} + M^{n-2}$ (6)	2	2	2	2	$\frac{W + I_0 + I_+ + \frac{1}{2}[I_{n-2} + I_{n-3}]}{I_0 + I_+ + I_{n-2}}$	$W + \frac{1}{2}[I_{n-3} - I_{n-2}]$	$W < \frac{1}{2}[I_{n-2} - I_{n-3}]$	Fe	$\frac{W + 36,45}{40,3}$	$W - 4,45$
$2M^0 + M^n \rightarrow 2M^+ + M^{n-2}$ (7)	1	2	1	4	$\frac{W + 2I_0 + I_{2+} - I_{n-1} + I_{n-2}}{I_0 + \frac{1}{2}[I_+ + I_{2+} - I_{n-1} - I_{n-2}]}$	$W + I_0 + \frac{1}{2}[I_{2+} - I_0 - I_{n-1} - I_{n-2}]$	$W < \frac{1}{2}[I_+ + I_{n-1} + I_{n-2} - I_{2+}] - I_0$	Au	$\frac{W - 2,1}{9,2}$	$W - 11,2$
$M^0 + M^n \rightarrow M^+ + M^{n-1}$ (8)	1	1	1	1	$\frac{W + I_0 + \frac{1}{2}[I_{n-1} - I_{n-2}]}{I_0}$	$W + \frac{1}{2}[I_{n-1} - I_{n-2}]$	$W < \frac{1}{2}[I_{n-2} - I_{n-1}]$	Au	$\frac{W + 13,95}{9,2}$	$W + 4,75$

Обозначения: I_0 — энергия ионизации (эВ) нейтрального невозбужденного атома по реакции $M^0 \rightarrow M^+ + e$; I_+ — энергия ионизации (эВ) однозарядного (положительного) невозбужденного иона металла по реакции $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$; $I_{(n-1)}$ — энергии ионизации (эВ) $(n-1)$ -зарядного (положительно) невозбужденного иона металла по реакции $M^{n-1} \rightarrow M^{n-2} + e$; W — ширина запрещенной зоны, эВ; E — энергия, затрачиваемая на процесс переноса электрона с учетом образования электронно-дырочной пары, E' — без учета образования электронно-дырочной пары.

* Цифры указаны количество электронов, участвующих в катализическом процессе в слое пленки; M^0 — металл — донор электрона, M^n — ион металла — акцептор электрона, M^{n-1} — активный центр — донор электрона, Ox — акцептор электрона в жидкой фазе.

Когда ионы металла в высшей степени окисления в пленке выступают в качестве двухэлектронного акцептора (например, по реакции (6)), для железа выигрыш энергии составит ($W=4,15$) эВ. Поскольку для полупроводников $W \leq 3$ эВ, то и в этом случае выигрыш энергии будет > 1 эВ. При сравнении систем переноса электрона (5) и (6) (обе — с учетом образования электронно-дырочной пары), видно, что первый путь (5) энергетически выгоднее:

$$\Delta E_{1,2} = E_1 - E_2 = I_2 (I_{n-2} - I_{n-3}) - I_{n-1}$$

Для железа $\Delta E_{1,2} = -26,45$ эВ, т. е. одноэлектронное восстановление иона металла в высшей степени окисления для этого случая выгоднее. Аналогичный анализ для золота показывает, что путь переноса электрона по реакции (7) выгоднее, чем по (8) ($\Delta E_{3,4} = -16,05$ эВ), а если представить процесс без образования электронно-дырочной пары, то энергетически они равнозначны ($E_3' = E_4'$).⁶

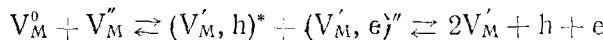
На основании приведенного анализа можно сделать следующие выводы.

1) Процесс переноса электрона с металла на окислитель через пленку на поверхности с учетом ее полупроводниковых свойств энергетически выгоднее «стандартного» процесса переноса, характерного для окислительно-восстановительных процессов в жидкой фазе.

2) Энергетически наиболее выгодным является процесс переноса электрона через слой оксида, который характеризуется минимальным понижением степени окисления ионов металла в пленке (табл. 5, уравнения (5), (6) и (7), (8)).

V. РОЛЬ ДЕФЕКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

Реальная поверхность отличается от идеализированной нарушениями периодической структуры, т. е. наличием поверхностных дефектов [88]. Дефекты принимают непосредственное участие в поверхностных процессах, так как могут быть центрами координации компонентов донорно-акцепторной среды. Не исключено, что в процессах образования электронно-дырочных пар заметную роль играют вакансии в катионной подрешетке согласно квазихимическому уравнению:



V_M^0, V_M', V_M'' — ваканси с нулевым, отрицательным и двойным отрицательным эффективным зарядами.

Для переходных металлов, содержащих d -электроны и способных к обратимой передаче электронов, характерно образование ассоциатов (или комплексов) из одинаковых дефектов, так как силы притяжения, обусловленные квантовомеханическим обменным взаимодействием, достаточно велики, чтобы преодолеть упругое и кулоновское взаимодействия.

В нестехиометрической закиси железа дырки, локализованные на ионах железа в виде Fe^{3+} , взаимодействуют с катионными вакансиями, несущими эффективный отрицательный заряд. Это приводит к образованию сложного комплексного дефекта — междуузельного иона, связанного с двумя вакансиями: $[V_{Fe}'Fe^{3+}V_{Fe}'']$. Такая конфигурация комплекса более стабильна, чем простая вакансия. Она является элементом структуры $Fe_{3-y}O_4$, в которую переходит $Fe_{1-y}O$ при превышении критического дефицита металла. В таких оксидах наблюдается дальний порядок дефектов и высокая электропроводность ($125 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [89]. Как пола-

⁶ Для золота $I_1 + I_2 - I_{n-1} - I_{n-2} = 0$ (см. табл. 5).

гают авторы [90], проводимость при этом обусловлена электронным обменом между двумя соседними ионами железа Fe^{2+} и Fe^{3+} . По-видимому, аналогичный процесс может иметь место и для других оксидных фаз с дефицитом металла вида $[\text{M}_{1-\nu}\text{O}]$, к которым относятся оксиды с дефектами структуры типа катионных вакансий [77], например MnO , NiO , Cu_2O .

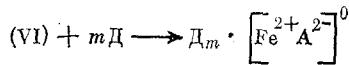
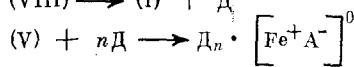
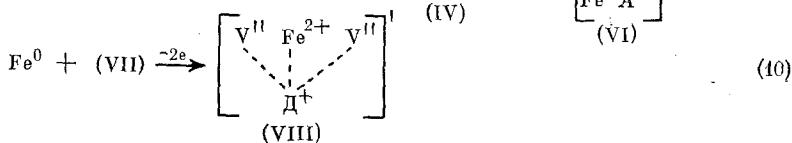
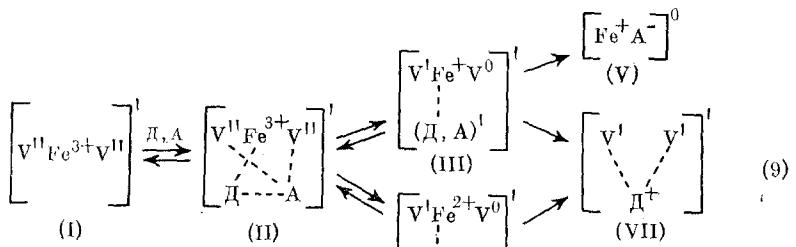
Показано, что активное растворение железа, содержащего на поверхности FeO , связано с увеличением отклонения от стехиометрического состава поверхностного оксида и с ростом концентрации дефектов структуры — анионных вакансий (ионов Fe^{11}) и свободных электронов. Методом фотоэлектрической поляризации установлено, что пассивация железа, меди и серебра обусловлена изменением состава оксида на поверхности в сторону стехиометрического состава и уменьшением концентрации нестехиометрических дефектов [88].

Экспериментальные данные [91, 92] свидетельствуют об образовании анион-радикалов (Ox^-) на поверхности оксидов металлов для случая акцепторных молекул (O_2 , SO_2 , хиноны), причем комплексообразование протекает в основном не на регулярных атомах решетки, а на заряженных поверхностных дефектах (отрицательно ионизированных катионных вакансиях). В пользу переноса заряда от ионизированного дефекта к молекуле окислителя свидетельствует факт образования (например, для бензохинона, фторанила) КПЗ одинакового строения [93, 94] как на поверхности типичных полупроводников (Ge , TiO_2 , ZnO), так и на изоляторах (MgO , Al_2O_3). Для донорных молекул наиболее вероятна координация на регулярных атомах решетки и ионах в междоузлиях.

Донорные молекулы (например, трифениламин) при адсорбции на поверхности цеолитов образуют катион-радикалы, а такие акцепторы, как тетрацианэтilen, тринитробензол (ТНБ), *m*-динитробензол, образуют анион-радикалы. Интересно, что предварительная адсорбция на цеолитах доноров (антрацена и перилена) вызывает десятикратное увеличение количества анион-радикалов ТНБ по сравнению с количеством образующихся при адсорбции на чистую поверхность цеолита [95]. При этом на каждые три катион-радикала антрацена или перилена дополнительно образуется один анион-радикал ТНБ. Такой эффект можно объяснить кооперативным взаимодействием вакансий на поверхности твердого тела [95]. Адсорбция SO_2 и бензола приводит к образованию соответствующих ион-радикалов, т. е. SO_2^- и C_6H_5^- . Адсорбция одной молекулы кислорода приводит к образованию одного катион-радикала перилена, однако O_2^- при этом не образуется. Последнее обстоятельство, по нашему мнению, подтверждает кооперативный характер взаимодействия на поверхности твердого тела, так как дополнительный перенос электрона с донора на поверхность без передачи его акцептору свидетельствует о высокой электронной емкости поверхности и о возможности регулирования ее донорных и акцепторных свойств.

По-видимому, процесс комплексообразования на поверхности в донорно-акцепторной среде приводит к переносу электрона с отрицательного конца диполя образовавшегося МК (или КПЗ) на регулярный (атом) ион решетки, а с вакансий — на положительный конец диполя. При образовании такой координационной связи происходит значительное изменение кристаллических полей и соответствующие изменения параметров дефектов, что приводит к локализации свободных носителей на дефектах вблизи координационно связанных молекул. Это изменяет прочность связей и степень деформации в комплексе и ослабляет внутримолекулярные связи в МК. Вследствие указанного эффекта координации и коллективных взаимодействий в единой квантовомеханической системе происходит локализация дырок около иона металла в низшей степени окисления и выталкивание иона с поверхности в жидкую fazu.

Участие дефектов поверхности в комплексе с окисленной формой металла может быть представлено (для железа) следующей схемой:

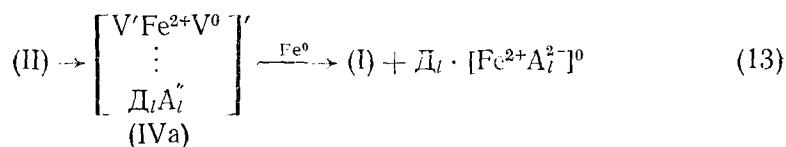


На стадии (9) на поверхности образуется комплекс (II), включающий компоненты окислительно-восстановительной системы (Д — донор, А — акцептор), ион металла (Fe^{3+}) и двукратно отрицательно ионизированные дефекты. Далее происходит перераспределение электронной плотности в комплексе. При этом сохраняется заряд активного центра. В основном состоянии оба компонента комплекса связаны ион-дипольными, водородными и дисперсионными силами, а также (в небольшой степени) электростатическими и ковалентными благодаря переносу заряда от ДА к металлу. Этот перенос в значительной степени зависит от электроотрицательности металла, а также, по-видимому, от донорно-акцепторных свойств и поляризуемости компонентов среды (точнее, их ассоциатов), участвующих в процессе комплексообразования на поверхности. В зависимости от относительной стабильности комплексов (III) и (IV) и донорно-акцепторных свойств ДА в раствор диффундируют нейтральные комплексы одно- и двухвалентного железа (V), (VI). При этом на поверхности стабилизируется комплекс катионных вакансий (VII) с положительно ионизированной молекулой донора (стадия 9). Двухэлектронный перенос с атома металла на комплекс (VII) приводит к вытеснению донора в раствор стадии (10), (11) и регенерации активного центра (I).

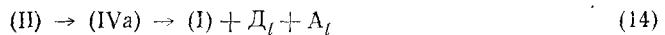
Приведенная схема не учитывает перераспределения электронной плотности в комплексе на поверхности, которое может привести к ослаблению внутримолекулярных связей и отщеплению фрагментов донора (D_f) и акцептора (A_f), например, по схеме:



По реакции (13) в раствор переходят комплексное соединение (IX) металла с продуктами распада окислительно-восстановительной системы:



По реакции:



компоненты донорно-акцепторной среды претерпевают каталитическое

превращение, т. е. поверхность металла стимулирует (или ускоряет) взаимодействие между Д и А с образованием фрагментов D_i , D_a , A_i , A_a — продуктов распада донора и акцептора. Такой путь не приводит к окислению металла или замедляет его.

Возможность осуществления различных направлений взаимодействия поверхности металла с компонентами жидкой фазы делает реальным осуществление процесса селективного окисления переходных металлов.

VI. ВОЗМОЖНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ КАК МЕТОДА ПРЯМОГО СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Традиционные способы растворения переходных металлов в жидкой фазе, приводящие к окисленным формам металла, основываются, как уже было отмечено, на использовании водных сред и сильных окислителей. Круг комплексов, которые можно получить на основе таких систем, весьма узок. Указанные обстоятельства препятствовали широкому распространению прямого (одностадийного) метода синтеза комплексных соединений (I).

Развитие химии координационных соединений переходных металлов стимулировало внимание исследователей к неводным аprotонным средам. Этот интерес объясняется значительным диапазоном их физико-химических свойств: 1) диэлектрическая постоянная ϵ меняется от 2,2 (1,4-диоксан) до 182 (*N*-метилформамид), 2) дипольный момент μ лежит в пределах от 1,75 (тетрагидрофуран — ТГФ) до 5,39 (гексаметилфосфортиамид — ГМФА), 3) область существования жидкой фазы: от $-48,8^{\circ}\text{C}$ до $+242^{\circ}\text{C}$ (для пропиленгликолькарбоната — ПК), 4) проявляют специфические донорно-акцепторные свойства⁷: DN меняется от 2,7 (нитрометан) до 28,8 (ГМФА), AN — от 3,9 (диэтиловый эфир) до 20,5 (нитрометан).

Авторами данного обзора совместно с Кораблевой было показано [1], что в процессе окислительного растворения переходных металлов весьма эффективна донорно-акцепторная система, содержащая диполярное аprotонное соединение, в частности, диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид (DMA), тетраметиленсульфон (TMC), 2,4-диметилтетрамиленсульфон (ДМТМС), этиленгликолькарбонат (ЭК), ПК, ГМФА, ацетонитрил (АН), бензонитрил (БН) и галогенуглеводород например, CCl_4 [97]. Отличительная особенность указанных органических растворителей — их способность образовывать молекулярные комплексы или ассоциаты [24]. Это обстоятельство, по-видимому, и способствует протеканию термодинамически разрешенного процесса⁸, в котором легко поляризующийся растворитель [104] выступает в качестве мостикового лиганда и способствует переносу электрона с поверхности на акцептор [25, 105].

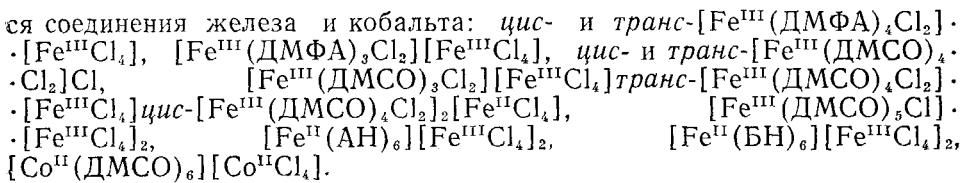
В процессе окислительного растворения металлов образуется два типа комплексов: нейтральные и ионные комплексы. Они могут содержать в качестве лигандов как компоненты среды в неизменном состоянии, так и промежуточные продукты взаимодействия этих компонентов [16, 23, 106].

1. Нейтральные комплексы с неизменным компонентом в качестве лиганда. Такой случай чаще всего наблюдается для меди, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама. Примерами синтезированных комплексов такого типа могут являться соединения $L_2\text{MX}_2$, где $M=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$; $L_2\text{MO}_2\text{X}_2$, где $M=\text{Mo}, \text{W}$; X — галоген, L — ДМФА, DMA, ДМСО, АН.

2. Ионные комплексы с неизменным компонентом в качестве лиганда. Примерами синтезированных комплексов такого типа могут являться

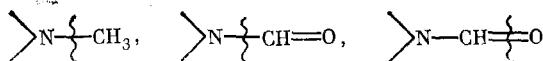
⁷ DN (донорное число) и AN (акцепторное число) — по шкале Гутмана [7, 96].

⁸ Рассчитанная энергия Гиббса (ΔG_{298}^0) для реакции $\text{Fe}^0 + 2\text{CCl}_4 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_6$ (без учета комплексообразования) составляет $-229,4 \text{ кДж/моль}$ [98, 103].



Дальнейшие примеры демонстрируют то своеобразие, которым отмечен прямой метод синтеза. Окисляющийся металл стимулирует взаимодействие между компонентами окисляющей системы. Промежуточные соединения, возникающие в ходе реакции, стабилизируются за счет ионного или координационного взаимодействий с ионом металла. Возможность включения таких «осколков» в качестве лигандов приводит зачастую к своеобразным комплексным соединениям. При этом также образуются нейтральные и ионные комплексы. Так, при окислении металлов системой, включающей ДМСО, получаются комплексы: железа — $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ДМСО})_5\text{Cl}][\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Cl}_6\text{O}]$ [106], палладия — $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{PdBr}_2$ [107], т. е. происходит разрыв связи $\text{S}\rightarrow\text{O}$. Стабилизация промежуточно образующихся продуктов реакции имеет место также в комплексе $[(\text{CH}_3\text{S})_3\text{C}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$, который образуется при окислении железа в процессе хлорирования циклогексана в системе ДМСО + CCl_4 ; в ходе реакции происходит разрыв связи $\text{H}_3\text{C}\text{—S}$ [108].

Интересно отметить, что в процессе окисления меди выделен биядерный мостиковый комплекс $[\text{цис-Сu}(\text{ДМФА})_2\text{Cl}_2]_2$, в котором одна из молекул ДМФА, связанная с атомом меди через кислород, находится в аномальном состоянии — наблюдается удлинение всех связей по сравнению с другой молекулой ДМФА в цис-положении. Это свидетельствует об ослаблении связей при комплексообразовании и возможном распаде молекул ДМФА на фрагменты под воздействием температуры и среды [106]. Действительно, из системы, включающей ДМФА, выделены и охарактеризованы комплексы, содержащие фрагменты молекулы ДМФА [109, 110]: $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CCl}][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ДМФА})_6][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_4$ и $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакция протекает с разрывом связей:



В качестве примера, иллюстрирующего возможности метода, можно привести комплекс тетрабромопалладатдиметилбензиламмония [107], полученный в системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{ДМФА}$. В этом случае происходит разрыв связи >N—CHO в ДМФА и стабилизация «осколков» $(\text{CH}_3)_2\text{N—C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ — в катионе $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2]^+$.

Использование хелатирующих лигандов в системе аprotонный диполярный растворитель — галогенуглеводород позволяет существенно расширить круг синтезируемых комплексов. В присутствии α,α' -дипиридила (α -dipy), диметилглиоксами (ДМГН), 8-оксихинолина (8-oxin H), ацетилацетона (асас H), циклооктадиена-1,5 (ЦОД) получены: $(\alpha\text{-dipy})\text{NiCl}_2$, $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$, $\text{Co}(8\text{-oxin})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Co}(\alpha\text{-dipy})(\text{асас})_2$, $\text{H}[\text{Co}(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_2]$, $\text{Cu}(\text{ДМГ})_2$, $\text{Cu}(\text{асас})_2$, $[\text{Cu}(\text{ЦОД})\text{Cl}]_2$, $(\alpha\text{-dipy})\text{PdBr}_2$, $(\alpha\text{-dipy})\text{PtBr}_4$ и др. [111, 112]. Весьма перспективным направлением является прямой синтез комплексных соединений переходных металлов путем каталитического окисления кислородом. Такой процесс осуществлен для группы металлов, включая некоторые металлы платиновой группы, например Pd^0 и Pt^0 , по отношению к которым кислород выступает в качестве «стехиометрического» реагента [16].

В системе $\text{M}^0 + \text{O}_2 + \text{HX} + \text{L} + \text{Kt}$, где $\text{L} = \text{ДМФА}$, пиридин (Py), пиридиноксид (PyO), AH, trimetilaminoksid $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, соль ониевого основания $(\text{>N}-\text{X}, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$; $\text{Kt}=\text{Fe}, \text{Cu}$, синтезирован ряд

комплексов палладия и платины. При $[HX] > [L]$ выделены ионные комплексы, в которых окисленный металл входит в состав аниона, а катион образуется из L при его протонировании ($L = \text{Py}$, PyO), гидролизе ($L = \text{ДМФА}$, AH), диссоциации ($L = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}$) или протонировании деоксигенированной формы $L[(\text{CH}_3)_3\text{NO} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N} + [\text{O}]$). При $[HX] < [L]$ получены нейтральные комплексы, например, PdL_2Cl_2 . В присутствии хелатирующего лиганда при любом соотношении $[HX]$ и $[L]$ образуется нейтральный комплекс, например $(\alpha\text{-dipy})\text{PdCl}_2$ [85, 86].

* * *

Обсуждение возможных механизмов переноса электронов с металла на окислитель в ходе окислительного растворения переходных металлов в жидкой фазе с учетом полупроводниковых свойств оксидной пленки, адсорбции молекулярного кислорода, а также способности компонентов среды к донорно-акцепторному взаимодействию позволило осуществить как комплементарный, так и некомплементарные процессы окисления металлов в органических комплексообразующих средах, приводящие к образованию широкого круга координационных соединений.

В настоящее время окислительное растворение переходных металлов в органических средах и прямой синтез комплексных соединений привлек внимание исследователей и, по мнению авторов, данного обзора имеет большие перспективы для развития как в научном, так и в прикладном аспектах [113—115].

ЛИТЕРАТУРА

- Лаврентьев И. П., Кораблева Л. Г., Хидекель М. Л. Авт. свид. СССР, 414193 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 5, с. 73.
- Каковский И. А., Поташников Ю. М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975, с. 17.
- Salkowsky W. Chem. Z., 1916, B. 40, S. 445.
- Пат. Великобритании 1090294 (1967); C. A., 1967, v. 64, 10452.
- Пат. Великобритании 1283389 (1972); C. A., 1972, v. 72, 115257.
- Schultz M. Ann. Chem., 1832, B. 1, S. 60.
- Gutman V., Mayer U., Gerger W. Monatsh. Chem., 1975, B. 106, S. 1235.
- Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. III Всесоюзн. симп. по кинетике и механизму реакций с участием комплексных соединений. Тезисы докл. Иваново, 1974, с. 9.
- Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. III Всесоюзн. конф. «Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах». Тезисы докл., ч. 1, Ростов-на-Дону, 1976, с. 134.
- Лаврентьев И. П., Кораблева Л. Г., Лаврентьева Е. А., Хидекель М. Л., Пономарев В. И., Атовмян Л. О. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1961.
- Киселев В. Ф. В кн.: Комплексообразование в катализе. М.: Наука, 1968, с. 249.
- McIntosh D., Ozin G. A. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 59.
- Huber H., Klotzbucher W., Ozin G. A., Voet A. V. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 2722.
- Darling J. H., Garton-Sprenger M. B., Ogden J. S. Faraday Symp. Chem. Soc., 1973, v. 8, p. 75.
- Huber H., Ozin G. A. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 64.
- Курков С. Н., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 713.
- Nuzzo R. G., Simon H. J., Filippo J. S. Jr. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 568.
- Гурвич Л. В., Каракецов Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Погапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.
- Каковский И. А., Поташников Ю. М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975, с. 1.
- Lautenberger W. J., Jones E. N., Miller J. G. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1110.
- Байер Е., Шретцман П. В кн.: Структура и связь. М.: Мир, 1969, с. 273.
- Савицкий А. В., Немобин В. И. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 214.
- Курков С. Н., Ивлева И. Н., Лаврентьев И. П., Филиппенко О. С., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1442.
- Нифонтова Г. А., Лаврентьев И. П., Макаров А. Ф., Хидекель М. Л. XI Всесоюзное Чернавское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тезисы докл. Химия платиновых металлов. Ленинград, 1979, с. 60.
- Хидекель М. Л., Тодрес З. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 483.
- Wilke G., Schott H., Heimbach P. Angew. Chem., Int. Ed., 1967, v. 6, p. 92.
- Evans D. F. J. Chem. Soc., 1957, p. 3885.

28. Tsubomura H., Milliken R. S. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5966.
29. Heijdt L. J., Johnson A. M. Ibid., 1957, v. 79, p. 5587.
30. Griffith J. S. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2899.
31. Arnold S. J., Finlayson N., Ogrizlo E. A. Ibid., 1966, v. 44, p. 2529.
32. Taube H. J. Gen. Physiology, 1965, v. 49, pt. 2, p. 29.
33. D'Orazio L. A., Wood R. H. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2550.
34. Slough W. Chem. Commun., 1965, p. 184.
35. Briegleb G. Electronen-Donator-Acceptor Komplexes. Heidelberg, Springer Verlag, 1968, S. 170.
36. Harrison W. D., Gill J. B., Ioddall D. C. Chem. Commun., 1976, p. 540.
37. Barton J. W., Franzenfelder H., Goodwin R. P. Applied Mössbauer Effect Chemistry and Statistical Physics, 1966, p. 37.
38. Рогинский С. З. В сб.: Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1940, т. 4, с. 187.
39. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974, с. 7.
40. Trapnell B. M. W. Proc. Roy. Soc., A, 1953, v. 218, p. 566.
41. Скорчеллети Б. В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973, с. 263.
42. Бернар Ж. Окисление металлов. М.: Металлургия, 1968, т. 1, с. 282.
43. Бернар Ж. Там же, с. 27.
44. Справочник химика, т. 1. Л.: Химия, 1966, с. 774.
45. Anderson J. S., Khan A. S. J. Less-Common Metals, 1970, v. 22, p. 219.
46. Magneli A., Hagg G. Rev. Pure and Appl. Chem., 1954, v. 4, p. 235.
47. Stringer J. J. Less-Common Metals, 1965, v. 8, p. 1.
48. Benard J. Fortschritte der Mineralogie, 1960, B. 38, № 1, S. 22.
49. Rao C. N. R., Rao C. V. S. Phys. Stat. Sol., a, 1970, v. 1, p. 597.
50. Raden W. D., Lawson A. W. Phys. Rev., 1970, v. B1, p. 1494.
51. Смитлз К. Дж. Металлы. М.: Металлургия, 1980.
52. Абрикосов Н. Х., Санкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975.
53. Поверхностные свойства твердых тел. Пер. с англ. под ред. Киселева В. Ф. М.: Мир, 1972.
54. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Наука, 1981.
55. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, ред. Новоселова А. В. М.: Наука, 1979.
56. Крылов О. В. Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967, с. 230.
57. Физико-химические свойства окислов. Ред. Самсонов Г. В. М.: Металлургия, 1978.
58. Hed A. Z., Tannhauser D. S. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2090.
59. Johnson D. P. Sol. State Communs., 1969, v. 7, p. 1785.
60. Eror N. G., Wagner J. B. J. Phys. Chem. Solids, 1968, v. 29, p. 1597.
61. Volpe M. L., Reddy J. J. Chem. Soc., 1970, v. 53, p. 1117.
62. O'Keffe M., Moore N. J. Ibid., 1962, v. 36, p. 3009.
63. Rhodes W. H., Carter R. E. J. Am. Ceram. Soc., 1966, v. 49, p. 244.
64. Chen W. K., Jackson R. A. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1144.
65. Kofstad P. Corrosion, 1968, v. 24, p. 379.
66. Koch G. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1965, B. 69, S. 141.
67. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974, с. 42.
68. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов (теория поля лигандов). М.: Мир, 1964, с. 130.
69. Ксензов Я. М., Драбкин И. А. Физика тв. тела, 1965, т. 7, с. 1884.
70. Фрели С. З. Оптические спектры атомов. М.: Физматиздат, 1963.
71. Волькенштейн Ф. Ф., Кузнецов В. С., Сандомирский В. Б. Кинетика и катализ, 1963, т. 4, с. 24.
72. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, М.: Мир, 1969, ч. 3, с. 44.
73. Ария С. М. В сб.: Соединения переменного состава. Л.: Химия, 1969, с. 262.
74. Жихарев В. М., Шишков В. И., Кожуров В. А. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, с. 3121.
75. Rimantas Vaisnys J. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 2153.
76. Koch F., Cohen J. B. Acta Cryst., 1969, v. B25, p. 275.
77. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, с. 22.
78. Shaffer P. A. J. Phys. Chem., 1936, v. 40, p. 1021.
79. Зеленин С. Н., Хидекель М. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 209.
80. Nagajama M., Cohen M. J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 670.
81. Evans U. R., Pryor M. J. J. Chem. Soc., 1949, p. 3330.
82. Diggle J. W. In: Oxides and Oxide Films, v. 2. Ed. Diggle J. W. New York: Marcel Dekker, 1973.
83. Valverde N. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, B. 81, S. 380.
84. Каковский И. А., Поташников Ю. М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975, с. 57.
85. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 718.
86. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Там же, сер. хим., 1979, с. 888.

87. Волькенштейн Ф. Ф. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 394.
88. Оше Е. К., Розенфельд И. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 614.
89. Маненс J., Буржеот J., Бенард J. Compt. rend., 1964, v. 258, p. 4528.
90. Самохвалов А. А., Рустамов А. Г. Физика тв. тела, 1965, т. 7, с. 961.
91. Казанский В. Б. В сб.: Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968, с. 36.
92. Теренин А. Н. Там же, с. 27.
93. Козлов С. Н., Новотоцкий-Власов Ю. Ф., Киселев В. Ф. Физика и техника полупроводников, 1970, т. 14, с. 353.
94. Пименов Ю. Д., Холмогоров В. Е., Теренин А. Н. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, с. 935.
95. Локтев М. И., Слинкин А. А. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1594.
96. Gutman V. Coord. Chem. Rev., 1976, v. 18, p. 225.
97. Лаврентьев И. П., Кораблева Л. Г., Курков С. Н., Лаврентьева Е. А., Хидекель М. Л. XII Всесоюзн. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докл., ч. 3, Новосибирск, 1975, с. 478.
98. Термические константы веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1965, вып. I, ч. I, с. 46.
99. Термические константы веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1970, вып. IV, ч. 1, с. 20, 74, 82.
100. Термические константы веществ, М.: Изд-во АН СССР, 1972, вып. VI, ч. 1, с. 114, 116, 118, 190, 196, 198.
101. Термические константы веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1974, вып. VII, ч. 1, с. 254, 260, 262.
102. Карапетьянц М. Х., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
103. Пименов И. Ф., Трегер Ю. А., Гольфанд Е. А. Справочник по физико-химическим свойствам хлоридратических соединений. Ленинград: Химия, 1973.
104. Хименко М. Т., Гриценко Н. Н., Цибизова Л. П., Кравчина А. В. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 442.
105. Чепайкин Е. Г., Хидекель М. Л. Коорд. химия, 1978, т. 4, с. 643.
106. Лаврентьев И. П., Кораблева Л. Г., Лаврентьева Е. А., Нифонтова Г. А., Хидекель М. Л., Гусаковская И. Г., Ларкина Т. И., Арутюнян Л. Д., Филипенко О. С., Пономарев В. И., Атовмян Л. О. Там же, 1979, т. 5, с. 1484.
107. Lavrent'ev I. P., Khidekel' M. L. XVII Int. Conf. on Coordination Chemistry, Abstracts of Papers. Hamburg (FRG), 1976, S. 312.
108. Лаврентьев И. П., Лаврентьева Е. А., Хидекель М. Л., Пономарев В. П., Атовмян Л. О. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1639.
109. Арутюнян А. Д., Атовмян Л. О., Лаврентьева Е. А., Лаврентьев И. П., Пономарев В. И., Хидекель М. Л. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 948.
110. Арутюнян Л. Д., Пономарев В. И., Атовмян Л. О., Лаврентьева Е. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 943.
111. Курков С. Н., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. III Всесоюзн. конф. «Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах». Тезисы докл., ч. 1. Ростов-на-Дону, 1976, с. 133.
112. Курков С. Н., Ивлева И. Н., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1708.
113. Кужаров А. С., Хентов В. Я. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 601.
114. Рябухин Ю. И., Дорофеенко Г. Н. IV Всесоюзн. конф. «Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах». Тезисы докл., ч. 1. Иваново, 1980, с. 106.
115. Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Тезисы докл. XI Всесоюзн. Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Химия платиновых металлов. Ленинград, 1979, с. 14.

Институт химической физики АН СССР,
Черноголовка