

Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства

Б.Г.Ершов

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31, факс (095)335–1778*

Обсуждаются свойства короткоживущих атомов и ионов металлов в необычных состояниях окисления в водных растворах, характеризующихся наличием одного электрона на внешних s - или p -орбиталях (электронные конфигурации $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2p^1$ соответственно). Приведены результаты исследования таких ионов методом импульсного радиолиза с быстрой оптической регистрацией и методом матричного изолирования в замороженных водных растворах. Анализируется характер зависимостей фундаментальных характеристик атомов и ионов металлов (энергии оптических переходов, электронные структуры различных комплексов, величины окислительно-восстановительных потенциалов и др.) от их положения в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Библиография — 93 ссылки.

Оглавление

I. Введение	103
II. Радиационно-химическое получение атомов и ионов металлов в необычных состояниях окисления	103
III. Атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления в водных растворах	104
IV. Атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления в замороженных водных растворах	107
V. Закономерности изменения электронных свойств	108
VI. Окислительно-восстановительные потенциалы	112
VII. Закономерности изменения констант диссоциации комплексов	114
VIII. Заключение	114

I. Введение

На промежуточных стадиях окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием поливалентных металлов, образуются атомы и ионы в необычных и неустойчивых состояниях окисления. Несмотря на короткое время существования очевидна их важная роль в протекании и эффективности многих процессов в химии и биологии. Существование ионов металлов в необычных степенях окисления предполагалось, а в ряде случаев и находило экспериментальное подтверждение при обосновании стадийности электрохимических реакций, объяснении каталитических актов с участием металлов и особенностей механизма протекания многих других окислительно-восстановительных процессов. Указанные частицы можно получить методом импульсного радиолиза в водных растворах в реакциях одноэлектронного восстановления или окисления ионов металлов, изучаются они с помощью оптического или кулонометрического детектирования. Широко используются также приемы радиационного генерирования ионов металлов в необычных состояниях окисления в инертных матрицах при низкой температуре с последующим исследованием стационарными методами оптической и ЭПР-спектроскопии.

Б.Г.Ершов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационно-химических превращений материалов ИФХ РАН. Телефон: (095)128–7934
Область научных интересов: радиационная химия, кинетика быстропротекающих процессов, природа и свойства интермедиатов.

Дата поступления 5 июля 1996 г.

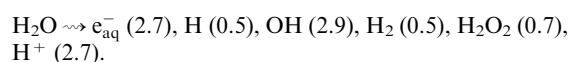
За последние 30 лет, используя указанные подходы, исследователи достаточно подробно изучили свойства ионов многих металлов в водных средах в необычных валентных формах. В нашем предшествующем обзоре¹ были проанализированы результаты исследований, известные к 1981 г. К настоящему времени накоплены новые данные, позволяющие сделать определенные заключения о закономерностях изменения фундаментальных свойств металлов в необычных состояниях окисления в зависимости от их положения в Периодической системе Д.И.Менделеева. Изучение химии таких элементов стало возможным благодаря достижениям в первую очередь в радиационной химии, а также развитию метода импульсного радиолиза.²

Настоящий обзор посвящен обсуждению свойств металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах и установлению закономерностей их проявления от положения элемента в периодической системе. Преимущественно речь пойдет о ионах металлов, имеющих один электрон на внешних s - и p -орбиталях, т.е. с электронными конфигурациями $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2p^1$ (медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть, галлий, индий, таллий, олово, свинец, сурьма и висмут).

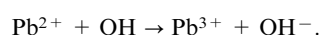
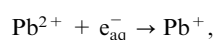
II. Радиационно-химическое получение атомов и ионов металлов в необычных состояниях окисления

Радиационно-химическое восстановление или окисление ионов металлов в водных растворах осуществляется ионными и радикальными частицами, которые возникают при разложении воды в результате ее взаимодействия с ионизи-

рующим излучением. В общем виде последний процесс может быть отражен следующим уравнением:

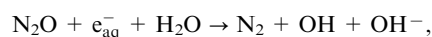


В скобках приведены значения первичных радиационно-химических выходов частиц в объеме раствора на 100 эВ поглощенной энергии для легких видов излучения (γ -лучей или ускоренных электронов), линейная передача энергии для которых мала. Образующиеся гидратированный электрон e_{aq}^- и атом водорода H имеют высокие восстановительные потенциалы (-2.7 и -2.3 В соответственно), а гидроксильный радикал OH, напротив, обладает высокой окислительной способностью (2.9 В). Поэтому при их взаимодействии с ионами металлов, если соотношение потенциалов удовлетворяет требованию уменьшения свободной энергии системы, происходят одноэлектронные реакции восстановления или окисления. Например, в случае ионов Pb^{2+} протекают оба процесса



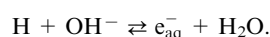
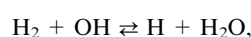
При этом возникают ионы в необычных и неустойчивых состояниях окисления, имеющие электронные конфигурации $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2p^1$ соответственно для Pb^{3+} и Pb^+ .

Как правило, для изучения ионов металлов в необычных состояниях окисления исследователи используют растворы, в которых могут быть получены преимущественно частицы восстановительной или окислительной природы. Проиллюстрируем это на примере радикалов OH. Для получения радикалов OH раствор насыщают закисью азота. Предельная концентрация газа в нормальных условиях в нейтральном растворе составляет ~ 0.05 моль $\cdot$ л $^{-1}$. В результате реакции

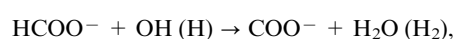
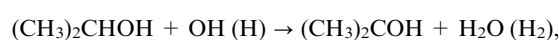


константа скорости которой равна $9 \cdot 10^9$ моль $^{-1} \cdot$ л $\cdot$ с $^{-1}$ (см.³), в водном растворе образуются практически только гидроксильные радикалы.

Получить одни гидратированные электроны можно лишь в щелочных растворах (pH > 12), насыщенных молекулярным водородом, по следующим реакциям:



Значение pK последнего равновесия составляет 9.6, т.е. атом водорода является слабой кислотой. Однако константа скорости реакции молекулярного водорода с гидроксильным радикалом недостаточно высока ($3.7 \cdot 10^7$ моль $^{-1} \cdot$ л $\cdot$ с $^{-1}$). Для увеличения скорости реакции необходимо использовать высокие давления водорода, что экспериментально трудно осуществить. Кроме того, атомы водорода трансформируются в гидратированные электроны только в сильнощелочной среде, в которой многие ионы металлов выделяются в осадок в виде гидроксидов. Поэтому для создания восстановительной среды используют водные растворы, в которые в качестве акцепторов гидроксильных радикалов и атомов водорода добавляют органические соединения — спирты или соли органических кислот. Например, при добавлении изопропилового спирта или соли муравьиной кислоты в результате реакций



под действием ионизирующего излучения в водном растворе генерируются только восстановительные частицы — гидратированные электроны и органические радикалы. Значения

окислительно-восстановительных потенциалов (E^0) некоторых органических радикалов, наиболее часто используемых в радиационно-химических исследованиях, были определены из измеренных констант равновесия реакций восстановления ими ионов таллия ($E^0 = -1.94$ В) и составили^{4,5}

Параметр	CO_2^-	$(\text{CH}_3)_2\text{CON}$	CH_3CHOH	CH_2OH
$-E^0$, В	1.9	1.39	1.25	1.18

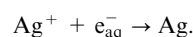
Присутствие одного электрона на внешней s - или p -орбитали атома или иона металла обуславливает исключительно высокую реакционную способность. Такие частицы можно сопоставить с радикалами, также имеющими один неспаренный электрон. Времена жизни ионов металлов s - и p -блоков в необычных состояниях окисления в водных растворах определяются кинетическими факторами, константы скорости их димеризации или диспропорционирования, как правило, составляют 10^9 – 10^{10} моль $^{-1} \cdot$ л $\cdot$ с $^{-1}$. Поэтому получение и изучение таких частиц в водных растворах связано с использованием методов, позволяющих фиксировать быстропотекающие процессы и, в первую очередь, импульсного радиолиза с оптической регистрацией короткоживущих продуктов,^{1,2,6} а также низкотемпературного радиолиза (обычно в стеклообразных водных растворах при температуре жидкого азота 77 К). Метод матричной изоляции образующихся при этом высокоактивных частиц дает возможность изучать их стационарными методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) или методом оптической спектроскопии.

III. Атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления в водных растворах

1. Атомы меди, серебра и золота

Наиболее обстоятельно изучено радиационно-химическое восстановление серебра.^{7–9} Мы несколько подробнее остановимся на методических особенностях экспериментов по получению и исследованию атомов серебра в водных растворах, поскольку они являются достаточно общими и для других металлов.

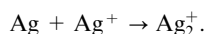
В разбавленном водном растворе соли серебра (обычно используют AgClO_4 в концентрации 10^{-5} – 10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$), содержащем в качестве акцептора гидроксильных радикалов спирт или HCOONa , сразу после действия короткого электронного импульса (нано- или микросекундной длительности) наблюдается интенсивное оптическое поглощение гидратированного электрона с $\lambda_{\text{max}} = 720$ нм. Спад этого поглощения сопровождается появлением новой полосы поглощения с $\lambda = 360$ нм. Скорости снижения интенсивностей первого поглощения и нарастания второго пропорциональны концентрации присутствующих ионов серебра в растворе. При насыщении растворов закисью азота гидратированные электроны трансформируются в радикалы OH. При этом не обнаруживается появления полосы с $\lambda = 360$ нм. Вероятно, наблюдаемые изменения в спектрах оптического поглощения обусловлены протеканием реакции



Это предположение подтверждается наблюдением эффекта ионной силы раствора, ожидаемого для взаимодействия разноименно заряженных частиц на скорость реакции. Электропроводность водного раствора при этом увеличивается, что связано с образованием протона.

Константа скорости реакции восстановления ионов серебра электронами была определена на основании анализа кинетики спада оптического поглощения гидратированного электрона, которая описывается уравнением псевдопервого порядка. Константа скорости оказалась равной

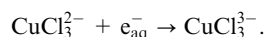
$4.8 \cdot 10^{10}$ моль $^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁹). При определении оптического спектра атома серебра необходимо иметь в виду, что полосы его поглощения перекрываются с полосами поглощения гидратированного электрона и органического радикала, образующихся сразу после действия импульса ускоренных электронов и исчезающих в последующих реакциях, а также с полосами новой частицы — кластера Ag_2^+ , возникающего в реакции



Учитывая это, авторы работы⁹ деаэрированный раствор AgClO_4 ($1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$), содержащий 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ изопропилового спирта, подвергли воздействию короткого электронного импульса длительностью 15 нс, а спектр поглощения измерили спустя 0.1 мкс. За прошедшее время только 36% гидратированных электронов были захвачены ионами серебра. Учет поглощений оставшихся гидратированных электронов и радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$, а также израсходованных в результате восстановления ионов серебра позволил рассчитать спектр поглощения атомов Ag^0 в водном растворе. Спектр представляет собой широкую полосу с $\lambda = 360$ нм, коэффициент экстинкции (ϵ) составляет $1.6 \cdot 10^4$ моль $\cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$, а ширина полосы на полувысоте равна 0.91 эВ (рис. 1).

Получение атомов меди в необычных степенях окисления осложнено по сравнению с получением атомов серебра тем, что в водных растворах медь в устойчивом состоянии имеет степень окисления +2. Растворы солей меди в состоянии окисления +1 нестабильны и легко окисляются до двухвалентного состояния. Для повышения их устойчивости в раствор добавляют лиганды, способствующие комплексообразованию Cu(I) . Авторы работы¹⁰ использовали нейтральные водные деаэрированные растворы CuCl ($1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$), содержащие 2 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ NaCl . В этих условиях ионы Cu(I) существуют преимущественно в форме комплексов CuCl_2^- (80%) и CuCl_2 (20%). Обнаружено, что после облучения ускоренными электронами в течение 15 нс спад поглощения гидратированных электронов при 720 нм сопровождается появлением полосы поглощения с $\lambda = 380$ нм. Однако в отличие от аналогичных процессов, описанных выше для ионов серебра, рост интенсивности полосы с $\lambda = 380$ нм более замедлен, чем спад интенсивности, характеризующий исчезновение гидратированных электронов. Кроме того, скорость гибели последних была пропорциональна концентрации присутствующих в растворе ионов Cu(I) . Однако на появлении новой полосы это не сказывалось. Кинетика исчезновения ϵ_{aq}^- в растворах CuCl

хорошо описывается уравнением реакции первого порядка с эффективной константой скорости, линейно зависящей от концентрации растворенной соли. Все это позволяет считать, что гибель электронов происходит в реакции типа

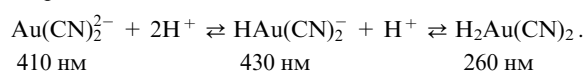


Рассчитанная эффективная константа скорости взаимодействия e_{aq}^- с хлоридными комплексами одновалентной меди равна $2.7 \cdot 10^{10}$ л $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹⁰). Отметим, что образующиеся гидроксильные радикалы окисляли Cu(I) до Cu(II) . Анализ особенностей кинетики появления полосы поглощения с $\lambda = 380$ нм позволяет предполагать, что она принадлежит атомам меди, образующимся в реакции распада неустойчивого хлоридного комплекса



Кинетика образования атомов меди описывается уравнением первого порядка с эффективной константой скорости $4.7 \cdot 10^7$ с $^{-1}$ (см.¹⁰).

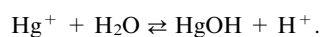
Около 30 лет назад было установлено,¹¹ что продукт восстановления иона Au(CN)_2^- атомами водорода в кислом водном растворе имеет полосу поглощения с максимумом при 260 нм, а продукт восстановления гидратированными электронами в нейтральной среде характеризуется полосой с максимумом при 410 нм. Высказывалось мнение о принадлежности указанных полос поглощения соответственно аддуктам HAu(CN)_2^- и $[\text{Au(CN)}_2]^- \cdots e_{\text{aq}}^-$. В более поздней публикации¹² показано, что в действительности в обоих случаях происходит восстановление с образованием продукта, который находится в трех равновесных формах в зависимости от величины pH, каждая из которых характеризуется различными полосами оптического поглощения



Величина рК первого равновесия составляет 5.9, а второго ~5.2. Было установлено также, что все три комплекса распадаются с образованием атомов золота, которые имеют слабую по интенсивности полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} < 260$ нм. Реакция протекает по первому порядку с константами скоростей $6.7 \cdot 10^3$ для Au(CN)_2^{2-} и $5.3 \cdot 10^4$ с $^{-1}$ для $\text{H}_2\text{Au(CN)}_2$ соответственно.

2. Ионы Zn^+ , Cd^+ и Hg^+

Образование одновалентных ионов цинка и кадмия в результате восстановления гидратированными электронами двухвалентных ионов металлов в нейтральных водных растворах наблюдалось более 20 лет назад авторами работ¹³⁻¹⁵. Было найдено, что одновалентные ионы имеют интенсивные полосы поглощения при 300 нм. Результаты последних и более тщательно выполненных экспериментов¹⁶ позволяют утверждать, что ион Zn^+ в действительности имеет полосу поглощения с максимумом при 310 нм, а максимум поглощения иона Cd^+ находится, скорее, при 295 нм (см. рис. 1). Образование ионов Hg^+ обнаружено при восстановлении двухвалентной ртути атомами водорода в кислых средах.^{17,18} Отличительной особенностью этой частицы от частиц, рассмотренных выше с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, является наличие двух полос поглощения с максимумами при 225 и 255 нм,¹⁷ что, по-видимому, является следствием расщепления p -уровня. Ион Hg^+ гидролизует в растворе



Логарифм константы равновесия этой реакции составляет 5.1 (см.¹⁸). Гидроксокомплекс HgOH согласно цитируемой работе характеризуется двумя полосами поглощения — при 233 и 265 нм. Было также установлено наличие дополнительной полосы с максимумом при 360 нм (см.¹⁹). Отметим

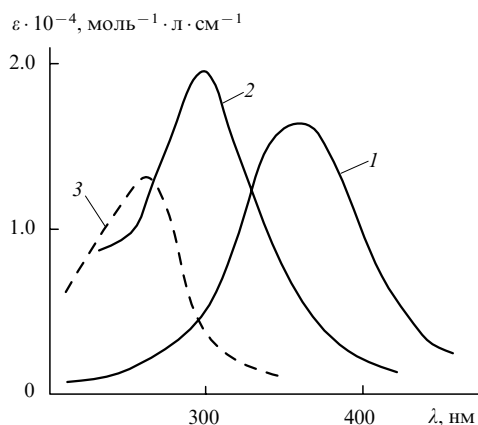
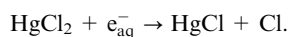


Рис. 1. Спектры оптического поглощения атомов и ионов металлов с электронной конфигурацией $d^{10}s^2p^1$ в воде.
1 — Ag^0 ; 2 — Cd^+ ; 3 — In^{2+}

интересную особенность образования иона Hg_2^{2+} при димеризации ионов Hg^+ . Процесс носит сложный характер и реализуется в двух последовательных реакциях: в первой при диспропорционировании ионов Hg^+ возникает атом ртути, а во второй атом, реагируя с ионом Hg^{2+} , образует Hg_2^{2+} .

В работе²⁰ показано, что молекулы HgCl_2 с высокой константой скорости ($2.7 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) взаимодействуют с гидратированными электронами

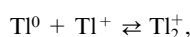


Молекулы HgCl характеризуются двумя полосами оптического поглощения — при 245 и 330 нм. Эти молекулы исчезают, образуя Hg_2Cl_2 . Образование молекул HgCl при восстановлении HgCl_2 было доказано методом электронного парамагнитного резонанса.²¹ После γ -облучения замороженных сернокислых водных растворов этой соли при 77 К обнаруживается сигнал молекулы HgCl , квартетная сверхтонкая структура которого обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами ^{35}Cl и ^{37}Cl , для которых ядерные спины одинаковы и равны $3/2$, а магнитные моменты близки. В концентрированных растворах соляной кислоты ($8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) ртуть присутствует в виде комплексов HgCl_4^{2-} и восстановление иона ртути не сопровождается отщеплением хлорид-ионов.²¹ Образование молекул HgBr (см.²²) и HgI (см.²³) фиксировалось методом импульсного радиолитического восстановления соответствующих солей двухвалентной ртути в водных растворах.

3. Ионы Ga^{2+} , In^{2+} , Tl^{2+} и атомы In , Tl

Ионы Ga^{3+} и In^{3+} сильно гидролизуются в водных растворах. Установлено, что эти ионы и их гидролизированные формы практически не восстанавливаются атомами водорода, а образование ионов Ga^{2+} и In^{2+} , имеющее место в кислых и нейтральных растворах, является результатом взаимодействия только с гидратированными электронами.^{24–26} Максимумы полос поглощения ионов Ga^{2+} и In^{2+} находятся при 268 и 263 нм соответственно. Спектр поглощения аквакомплекса индия в состоянии окисления +2 приведен на рис. 1. Ион Tl^{2+} был получен в сильноокислой среде при восстановлении трехвалентного таллия атомами водорода.²⁷ Зарегистрировано его поглощение, максимум которого находится в области волн, более коротких чем 225 нм. Отметим, что для гидросокомплексов двухвалентных галлия²⁵ и таллия^{27–30} наряду с основной полосой поглощения появляется дополнительное плечо со стороны длинных волн — при 300 нм для первого комплекса и 360 нм для второго.

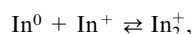
Ион Tl^+ устойчив в водных растворах. Окислительно-восстановительный потенциал пары Tl^+/Tl^0 составляет -1.94 В , что означает возможность его восстановления как гидратированными электронами, так и атомами водорода в водных растворах. В работе³¹ было показано, что это в действительности имеет место. В экспериментах использовались достаточно концентрированные растворы соли и длительные электронные импульсы (2 мкс). Вследствие быстрого протекания реакции



значение константы равновесия которой составляет $2.3 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$, оптическое поглощение атомов таллия практически не наблюдалось из-за интенсивного поглощения образующихся частиц Tl_2^+ (полоса с максимумом при 420 нм). В работе³² уточнены характеристики спектра поглощения атомов таллия. Для этой цели была использована низкая концентрация ионов Tl^+ ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), раствор также содержал изопропанол в качестве акцептора гидроксильных радикалов. Спектр записывался спустя 0.7 мкс после действия электронных импульсов длительностью 15 нс или 0.5 мкс. При таких условиях равновесие

последней реакции оказывается сдвинутым влево. Установлено, что поглощение Tl^0 (рис. 2) включает две полосы — при 450 ($\epsilon = 5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и при 260 нм ($\epsilon = 9 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Ион In^+ неустойчив в водных растворах и легко окисляется, образуя ионы In^{3+} . Рассчитанный восстановительный потенциал атомов индия в водном растворе оказался равным -2.3 В (см.³³), он совпадает с потенциалом атомов водорода. Значит, восстановление ионов In^+ могло быть осуществлено только гидратированными электронами. В работе³³ использовались водные растворы InBr . В присутствии бромид-ионов одновалентный индий становится более устойчивым. Было установлено, что возникающие сразу после действия электронного импульса длительностью 15 нс атомы индия характеризуются полосами поглощения с максимумами при 500 нм и при длине волны короче 300 нм. С течением времени интенсивность указанных полос снижалась и появлялись новые полосы 310 и 460 нм. Скорость появления последних возрастала с увеличением концентрации соли в растворе. Указанные изменения были вызваны реакцией



константа равновесия которой составляет примерно $5 \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Напомним, что в отличие от рассмотренных выше атомов и ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию $d^{10}s^1$, атомы индия и таллия характеризуются электронной конфигурацией $d^{10}s^2p^1$.

4. Ионы Pb(I) и Pb(III)

Аквакомплексы свинца в состояниях окисления +1 и +3 были получены при восстановлении гидратированными электронами и окислении гидроксильными радикалами ионов Pb^{2+} в кислых, нейтральных и щелочных водных растворах. Ион Pb^+ образуется при импульсном радиолитическом восстановлении в нейтральных или слабокислых водных растворах Pb^{2+}

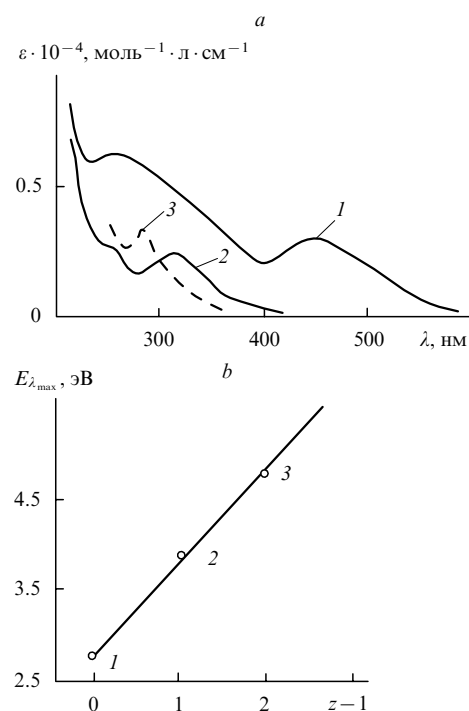
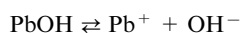


Рис. 2. Спектры оптического поглощения атомов и ионов металлов с электронной конфигурацией $d^{10}s^2p^1$ в воде (а) и зависимость $E_{\lambda_{\text{max}}}$ от заряда иона (б).

1 — Tl^0 ; 2 — Pb^+ ; 3 — Bi^{2+}

(см.^{34–36}). Спектр его поглощения представлен на рис. 2. Указанный ион имеет внешнюю электронную оболочку $d^{10}s^2p^1$ и обнаруживает малоинтенсивную полосу поглощения при 320 нм ($\epsilon = 2.5 \cdot 10^3$ моль⁻¹ · л · см⁻¹). Ионы двухвалентного свинца легко гидролизуются в водных растворах. Уже при pH 6 они существуют в форме $PbOH^+$. Поэтому получение аквакомплекса Pb^{3+} можно было ожидать только для кислых водных растворов. Действительно, указанный ион образуется при окислении Pb^{2+} гидроксильными радикалами при pH < 4 в водных растворах, насыщенных N_2O .³⁷ Полоса его поглощения с максимумом при $\lambda < 220$ нм простирается в УФ-область. При значении pH, равном ~ 4, дополнительно формируется слабовыраженное плечо при 330 нм, принадлежащее гидроксокомплексу $PbOH$. Значение pK гидролиза



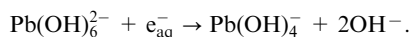
равно 4.0. При pH > 6 также наблюдается дополнительное плечо при 360 нм при наличии полосы поглощения в УФ-области.³⁸ Электропроводность раствора при этом не изменяется, что позволяет предположить следующее протекание реакции:



При pH 11.4 двухвалентный свинец образует гидроксокомплексы состава $Pb(OH)_3^-$. Вероятно, при их взаимодействии с радикалом OH возникает частица $Pb(OH)_4^-$



Спектр ее поглощения характеризуется узкой полосой при 280 нм и более широкой полосой при ~ 360 нм. Эта же частица появляется в реакции восстановления четырехвалентного свинца в сильнощелочном растворе (pH 13) в реакции



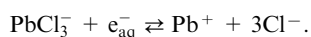
Комплекс $PbCl_2^{2+}$ был получен в реакции окисления ионов Pb^{2+} ($5 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹) гидроксильными радикалами в нейтральном и кислом водных растворах, насыщенных закисью азота и содержащих ионы хлора ($> 5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹).³⁹ Увеличение заряда иона свинца и уменьшение его радиуса по сравнению с ионом Pb^{2+} приводило к образованию монозамещенного хлоридного комплекса в реакциях



Значения pK для приведенных равновесий соответственно равны 1.2 и 2.6.

Оптическое поглощение указанного комплекса включает четыре полосы с λ_{max} при 276; 320; 380 и 485 нм, коэффициенты экстинкции соответственно равны $6.0 \cdot 10^4$; $3.1 \cdot 10^4$; $3.2 \cdot 10^4$ и $1.2 \cdot 10^4$ моль⁻¹ · л · см⁻¹.

Молекула $PbCl$, напротив, не возникала при восстановлении хлоридных комплексов $Pb(II)$ гидратированными электронами даже при концентрации хлорид-ионов 0.1 моль · л⁻¹. В этих условиях имела место реакция



Только при наличии в растворе ($NaCl \sim 2$ моль · л⁻¹) наблюдалось образование $PbCl$ (основная полоса поглощения при длинах волн, меньших 280 нм, дополнительные полосы при 300 и 390 нм). Константа нестойкости указанного комплекса (pK_u) была оценена приблизительно равной -0.3 (см.³⁹).

5. Ионы Bi(II) и Bi(IV)

Висмут сильно гидролизует в водных растворах. Поэтому для получения его в исходной форме Bi^{3+} используют концентрированные (вплоть до 5 моль · л⁻¹) растворы хлор-

ной кислоты. В этих условиях образующиеся после действия электронного импульса атомы водорода восстанавливают ионы Bi^{3+} до Bi^{2+} (одиночная полоса поглощения с максимумом при 285 нм).⁴⁰ Не было найдено никаких указаний на возможность окисления Bi^{3+} гидроксильными радикалами и образования при этом ионов Bi^{4+} . По-видимому, такая реакция вообще не происходит из-за высокого окислительного потенциала Bi^{4+} . Действительно, оценка величины этого потенциала дает значение ~3.5 В, что существенно выше потенциала радикала OH (2.9 В).

Хлоридные комплексы ионов $Bi(II)$ и $Bi(IV)$ были получены методом импульсного радиолиза в водных концентрированных растворах соляной кислоты.⁴¹ Поглощение иона $Bi(II)$ характеризуется двумя полосами с максимумами при 350 и 460 нм, а иона $Bi(IV)$ — при 270 и 370 нм.

IV. Атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления в замороженных водных растворах

В основе метода получения ионов металлов в необычных состояниях окисления в замороженных водных растворах лежат, по существу, те же реакции восстановления электронами, образующимися при ионизации среды, и окисления гидроксильными радикалами, возникающими в ионно-молекулярных реакциях положительно заряженных материнских ионов H_2O^+ (см., например,^{42,43}). Для этих целей применяются концентрированные водные растворы разнообразных электролитов, например, хлорной, серной, соляной и других кислот, их солей или спиртов, в которые вносятся добавки исследуемых солей металлов. При быстром замораживании таких растворов в жидком азоте образуются прозрачные ледяные стекла, максимально сохраняющие структуру жидких водных сред. В процессе облучения ионизирующим излучением (обычно γ -излучение ⁶⁰Co) происходит восстановление изучаемых ионов металлов термализованными подвижными электронами. Образовавшиеся атомы или ионы металлов устойчивы бесконечно длительное время при 77 К. Реакции окисления металлов происходят при повышении температуры до ~150 К. При этой температуре локализованные в межмолекулярных ловушках гидроксильные радикалы приобретают подвижность. Таким образом были получены и исследованы многие атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления.^{44–56}

Оказалось, что оптические характеристики атомов и ионов металлов с внешними электронными оболочками $d^{10}s^1$ или $d^{10}s^2p^1$ в водных растворах при комнатной температуре и при температуре жидкого азота существенно не отличаются. Наблюдается всего лишь смещение полосы поглощения примерно на 10–20 нм в сторону коротких длин волн и некоторое ее сужение. Наиболее существенные результаты получены при изучении спектров ЭПР атомов и ионов металлов в замороженных водных средах. Действительно, методом ЭПР доказывается не только сам факт образования атомов и ионов в необычных состояниях окисления, но также определяются структура парамагнитного центра, природа окружения и характер распределения неспаренного электрона.

Обычно металлы имеют несколько изотопов, часть из которых может нести ядерный спин. Поэтому парамагнитные ионы, образовавшиеся при присоединении одного электрона на внешнюю s -орбиталь, характеризуются наличием двух типов сигналов. Первые принадлежат изотопам без ядерного спина, в спектрах ЭПР они представляют собой синглеты в районе g -фактора свободного электрона. Вторые обусловлены изотопами, несущими ядерный спин, и их спектры ЭПР характеризуются наличием сверхтонкой структуры (СТС). Легкие элементы (медь и серебро) отличаются от прочих тем, что константы СТС их сигналов ЭПР не-

лики, но достаточны для наблюдения в обычном радиоспект্রে (магнитное поле до 300–1000 мТл). Практически для всех прочих элементов константы СТС настолько велики, что их резонансные частоты превышают значение используемой частоты СВЧ-поля в спектрометре ЭПР. Поэтому наблюдаются только некоторые компоненты СТС парамагнитного атома или иона. На рис. 3 представлены спектры ЭПР для ионов Ga^{2+} и Pb^{3+} . Значения константы СТС рассчитываются из положения компонент высокополевых сигналов по уравнению Брейта–Раби.⁵⁷ В табл. 1 приведены характеристики спектров ЭПР для ряда парамагнитных частиц металлов, имеющих на внешней s -оболочке неспаренный электрон. Видно, что g -фактор имеет отрицательное отклонение (Δg) относительно g -фактора для свободного электрона, равного 2.0023. Отрицательное отклонение g -фактора характерно для парамагнитных центров с избыточным электроном. Кроме того, можно отметить то, что Δg по абсолютной величине возрастает в подгруппе и умень-

Таблица 1. Характеристики спектров ЭПР атомов и ионов металлов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ в замороженном водном растворе при 77 К.^{58–62}

Атом, ион	g -Фактор	A_{iso} , мТл (см. ^а)	A_{iso}^0 , мТл (см. ^б)	$A_{\text{iso}}/A_{\text{iso}}^0$
$^{63}\text{Cu}^0$			2094	
$^{67}\text{Zn}^+$			813	
$^{69}\text{Ga}^{2+}$		2260	5034	0.449
$^{77}\text{Ge}^{3+}$			1077	
$^{109}\text{Ag}^0$	1.9814	580	705	0.773
$^{111}\text{Cd}^+$	1.9896	3250	5137	0.633
$^{113}\text{In}^{2+}$			8139	
$^{117}\text{Sn}^{3+}$	1.9950	6825	15935	0.428
$^{197}\text{Au}^0$			1089	
$^{199}\text{Hg}^0$	1.9818	11350	14453	0.780
$^{203}\text{Tl}^{2+}$		43210	62622	0.690
$^{207}\text{Pb}^{3+}$	1.9920	16000	27796	0.575

^а A_{iso} — экспериментальная изотропная константа СТС атома или иона металла в водном растворе.

^б A_{iso}^0 — изотропная константа СТС атома или иона в свободном состоянии.

шается в одном периоде с увеличением номера элемента. При этом в первом случае заряд парамагнитной частицы постоянен, но увеличивается масса ядра элемента (сравните, например, изозарядную серию Zn^+ , Cd^+ , Hg^+), а во втором случае парамагнитные частицы в пределах периода имеют одинаковую электронную структуру, но их заряд при этом возрастает (сравните изозлектронную серию Ag^0 , Cd^+ , Ga^{2+} и Sn^{3+}).

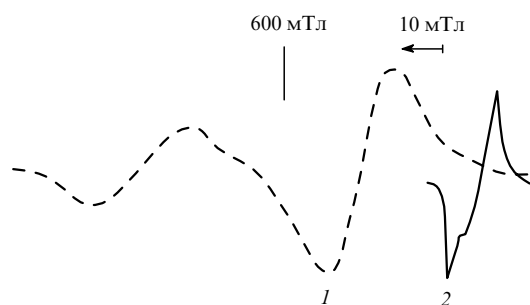


Рис. 3. Спектры ЭПР ионов Ga^{2+} при 77 К (1) и Pb^{3+} при 150 К (2) в γ -облученном растворе HClO_4 (6 моль $\cdot$ л $^{-1}$). Раствор содержит, моль $\cdot$ л $^{-1}$: 1 — 0.25 $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$; 2 — 0.1 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$

Отношение $A_{\text{iso}}/A_{\text{iso}}^0$, определяющее плотность s -состояния на ядре металла, для изозарядной серии парамагнитных частиц возрастает с увеличением номера периода и, напротив, убывает в пределах изозлектронной серии с ростом заряда иона.

V. Закономерности изменения электронных свойств

При получении и изучении свойств металлов в необычных состояниях окисления, характеризующихся наличием одного электрона на s - или p -орбиталях, наибольший интерес исследователи всегда проявляли к аквакомплексам таких металлов. Это обусловлено тем, что именно эти аквакомплексы наиболее распространены и хорошо изучены. Выявлены закономерности изменения фундаментальных свойств указанных металлов в периодах и группах системы элементов Д.И.Менделеева.^{51, 54–56, 63, 64} Остановимся на некоторых из них. Металлы в необычных состояниях окисления крайне неустойчивы и существуют короткое время, поэтому методы их изучения ограничены и соответственно ограничены сведения об их свойствах. Прежде всего это характеристики их спектров оптического поглощения и спектров ЭПР и вытекающие из этого свойства электронных структур, а также величины окислительно-восстановительных потенциалов.

1. Аквакомплексы

Поглощение атомов и ионов металлов с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$ в водном растворе в состоянии аквакомплекса характеризуется одной интенсивной полосой поглощения в УФ-области. Положение полосы для изозлектронной серии металлов плавно смещается в сторону коротких длин волн при увеличении заряда частицы, как это видно для ряда Ag^0 , Cd^+ , In^{2+} (см. рис. 1). Отметим, что полоса поглощения иона Sn^{3+} , следующего члена рассмотренной изозлектронной серии, в замороженном водном растворе при 77 К находится при ~ 215 нм,⁵⁴ т.е. продолжает тенденцию смещения поглощений в УФ-область с ростом заряда иона. Более того, значения энергий оптических переходов в максимуме полос поглощения ($E_{\lambda_{\text{max}}}$) линейно возрастают с ростом z (рис. 4). В подгруппах величины энергий возрастают с увеличением номера периода. Эти закономерности, выявленные на ранней стадии изучения свойств металлов,^{51, 54–56} послужили основанием для прогноза ожидаемых значений $E_{\lambda_{\text{max}}}$ для ряда атомов и ионов, которые к тому времени еще не были получены. Таким образом, были предсказаны и позднее

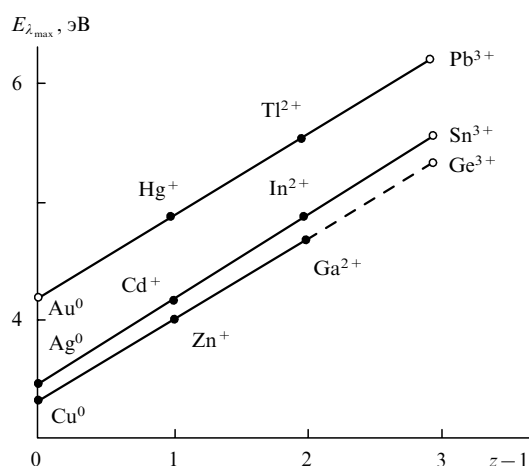


Рис. 4. Зависимость $E_{\lambda_{\text{max}}}$ от заряда иона металла.

экспериментально определены положения полос поглощения для атомов меди и золота, ионов Pb^{3+} и др.

Оптическое поглощение аквакомплексов металлов в состоянии $^2S_{1/2}$ обусловлено электронным переходом $2a_{1g} \rightarrow 2t_{1u}$. Этот переход в значительной степени можно рассматривать как перенос неспаренного электрона с атомной орбитали центрального иона металла на смешанную np , $2s$ и $2p$ -орбиталь. Первый оптический переход тех же атомов и ионов металлов в газовой фазе соответствует переходу $S \rightarrow P$. При этом происходит расщепление уровня вследствие спин-орбитального взаимодействия. Так, в случае атомов серебра в газовой фазе энергии, соответствующие уровням $P_{1/2}$ и $P_{3/2}$, находятся соответственно при 338 и 328 нм. В воде, как упоминалось выше, атомам серебра соответствует широкая полоса с максимумом при 360 нм. Значит, при переходе к водному раствору происходит «красное» смещение полосы поглощения и ее существенное уширение. Поэтому если расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием не очень значительное, оно не наблюдается. Разность энергий уровней $P_{1/2}$ и $P_{3/2}$ для ионов Ge^{3+} , Sn^{3+} и Pb^{3+} в газовой фазе составляет 0.346, 0.807 и 2.611 эВ соответственно.⁶⁵ Если принять во внимание, что значения $E_{\lambda_{max}}$ атомов и ионов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ в водном растворе лежат в пределах от 3 до 6 эВ, то можно ожидать, что расщепление энергетических уровней может существенно усложнять структуру полос в аквакомплексах. Для элементов четвертого и пятого периодов указанный эффект, скорее всего, приведет к уширению полос поглощения, а для шестого периода это расщепление уже может оказаться значительным. Для Hg^{+} , действительно, наблюдаются две полосы поглощения при 225 и 255 нм (см.^{17,18}), что, вероятно, является следствием расщепления p -уровня.

Первый оптический переход в аквакомплексе соответствует внутрикомплексному окислению. Правильность этого вывода подтверждает наличие линейной корреляции между $E_{\lambda_{max}}$ и энергией возбуждения тех же ионов $s^1 \rightarrow p^1$ в газовой фазе ($E_{s \rightarrow p}$) (рис. 5). В то же время такой корреляции между $E_{\lambda_{max}}$ и энергией перехода $d^{10}s^1 \rightarrow d^9s^2$ в газовой фазе не обнаруживается, и это указывает на то, что оптический переход в аквакомплексе обусловлен главным образом возбуждением $s^1 \rightarrow p^1$ (см.⁶³).

Анализ спектроскопических данных для газовой фазы показывает наличие такой же фундаментальной линейной зависимости $E_{\lambda_{max}}$ от z , которая была установлена для водной среды.⁶³ Авторами работы⁶⁴ была теоретически обоснована указанная закономерность и выведены уравнения,

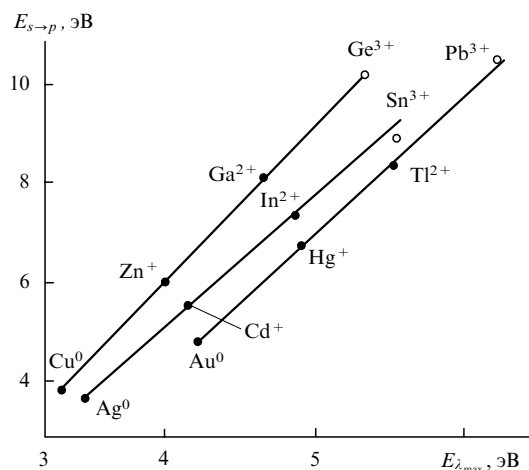


Рис. 5. Зависимость $E_{s \rightarrow p}$ иона металла в газовой фазе от $E_{\lambda_{max}}$ иона в форме аквакомплекса.

связывающие энергии $s \rightarrow p$ -переходов для водородоподобных ионов с заполненной d -оболочкой от их заряда. В основу подхода была положена известная зависимость энергетического терма для водородоподобного иона от заряда. Зависимость описывается формулой Бальмера, дополненной релятивистскими поправками и зависимостями массы от скорости и спин-орбитального взаимодействия. В конечном итоге было получено следующее уравнение, связывающее изменение энергии электронного перехода (выраженное в ридбергах) для водородоподобного иона от его заряда:

$$E_{ns \rightarrow np} = \frac{2K_n}{n^2} z + az + c, \quad (1)$$

где n — номер электронной оболочки, величины K_n , a и c определяются константами экранирования для ионов и численно находятся из зависимости потенциалов их ионизации в газовой фазе от заряда z . Для изоэлектронной серии ионов значение K_n остается постоянной величиной. На рис. 6 показаны зависимости энергий $s \rightarrow p$ -переходов ионов в газовой фазе и в водном растворе от z . Зависимости линейны и хорошо описываются уравнением (1). Небольшое отклонение имеет место лишь для первых элементов изоэлектронных серий, а именно для атомов меди, серебра и золота. Вероятно, это обусловлено некоторым смешением s - и d -электронных состояний этих атомов. Для водной среды значения констант a и c такие же, как и для газовой фазы, а значения K_n существенно отличаются (табл. 2). Отрезок, отсекаемый при экстраполяции линий 1 и 2 на оси ординат, одинаков для газовой фазы и водного раствора. Величину отсекаемого отрезка определяет постоянная c в уравнении (1). По своему физическому смыслу эта постоянная отвечает энергии $s \rightarrow p$ -перехода иона с $z = 0$.

Таблица 2. Значения коэффициентов K_n , a и c в уравнении (1) для изоэлектронных ионов элементов четвертого, пятого и шестого периодов

Период	K_n , (газовая фаза)	K_n , (водный раствор)	a	c
4	0.862	0.221	0.035	0.165
5	0.994	0.318	0.031	0.188
6	1.311	0.312	0.042	0.234

Используя простую линейную зависимость энергии $s \rightarrow p$ -перехода от заряда для серий изоэлектронных ионов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$, можно рассчитать по уравнению (1) или определить графическим способом (см. рис. 6) какую-либо фундаментальную характеристику для ионов, которые не были получены в этом электронном состоянии в газовой фазе (табл. 3). Аналогичным образом можно определить энергии оптических переходов и для ионов в водных средах. Однако существование целого ряда из них (например, катионов As^{4+} , Sb^{4+} , Bi^{4+} и других высокозарядных катионов следующих подгрупп) невозможно из-за того, что их окислительный потенциал более высокий, чем потенциал гидроксильного радикала.

Экспериментальные данные, относящиеся к изучению свойств ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию $d^{10}s^2p^1$, ограничены и, по существу, исчерпываются частицами In^0 , Tl^0 , Pb^+ и Bi^{2+} . Тем не менее, представляется возможность проанализировать структуру и положение полос оптического поглощения для изоэлектронной серии указанных ионов металлов шестого периода. На оптических спектрах их поглощения и зависимости $E_{\lambda_{max}}$ от заряда иона (см. рис. 2) видно, что полоса поглощения со стороны длинных волн в ряду Tl^0 , Pb^+ и Bi^{2+} смещается в УФ-область, а $E_{\lambda_{max}}$ при этом линейно возрастает с увеличением заряда иона.

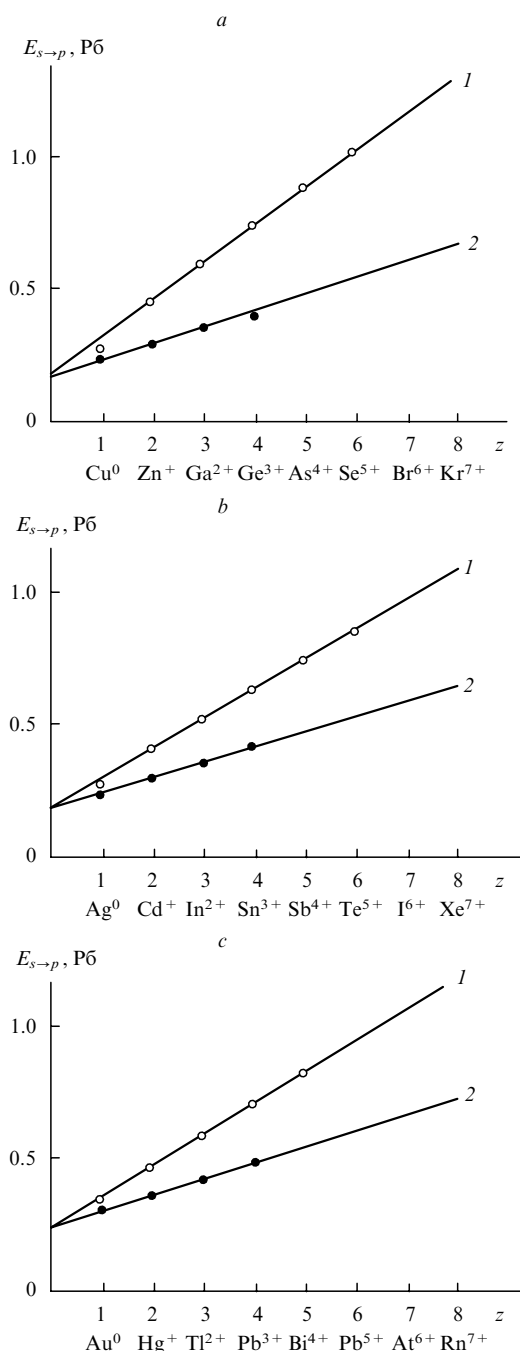


Рис. 6. Зависимость энергии $s \rightarrow p$ -перехода от заряда z для ионов металлов четвертого (а), пятого (б) и шестого (с) периодов. 1 — в газовой фазе, 2 — в водном растворе; точки — эксперимент, линии — расчет по уравнению (1)

Таблица 3. Значения $E_{s \rightarrow p}$ для ряда элементов четвертого–шестого периодов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$.

z	Четвертый		Пятый		Шестой	
	I ^a	II ^b	I ^a	II ^b	I ^a	II ^b
5	—	—	—	—	Po	12.5
6	Br	15.6	I	13.1	At	14.1
7	Kr	17.4	Xe	14.7	Rn	15.8

^a Элемент.

^b Энергия, эВ.

Для атомов изоярядных металлов одной подгруппы (индия и таллия) прослеживается сдвиг полосы поглощения в сторону коротких длин волн при увеличении номера периода ($\lambda_{\max}$ в случае In^0 находится при 500 нм (см.³³) и Tl^0 при 440 нм (см.³²)). Таким образом, и для аквакомплексов металлов, имеющих на внешней s -орбитали один электрон, и аквакомплексов с электроном на p -орбитали наблюдаются сходные закономерности изменения оптических характеристик от положения элементов в периодической системе.

2. Гидроксокомплексы

Включение одного иона OH^- в координационную сферу иона металла приводит к расщеплению энергетических уровней, следствием чего является изменение структуры оптического поглощения. Помимо основной симметричной полосы поглощения, свойственной иону металла в форме аквакомплекса, как мы отмечали выше, наблюдается дополнительная широкая полоса со стороны длинных волн. На рис. 7 представлена схема энергетических уровней для октаэдрического комплекса, иллюстрирующая характер изменений в структуре оптических переходов для моно- и дизамещенного гидроксокомплексов. Замена одной или двух молекул воды на гидроксильные ионы соответственно в положении 1 (симметрия C_{4v}) или 1 и 4 (симметрия D_{4h}) приводит к расщеплению $2t_{1u}$ -уровня. Наличие дополнительного перехода в гидроксокомплексах связано с понижением симметрии за счет появления новых лигандов. Уровень $2t_{1u}$ расщепляется таким образом, что уровни $2e$ для $\text{MOH}^{(z-1)+}$ и $2e_u$ для $\text{M(OH)}_2^{(z-2)+}$ будут обусловлены взаимодействием с молекулами воды и поэтому энергии переходов $4a_1 \rightarrow 2e$ и $3a_1 \rightarrow 2e_u$ соответственно изменятся мало по сравнению с энергиями аналогичных переходов $2a_{1g} \rightarrow 2t_{1u}$ в аквакомплексах. В то же время уровни $5a_1$ для $\text{MOH}^{(z-1)+}$ и $2a_{2u}$ для $\text{M(OH)}_2^{(z-2)+}$ связаны преимущественно с взаимодействием с ионами OH^- , и энергии переходов $4a_1 \rightarrow 5a_1$ и $3a_{1g} \rightarrow 2a_{2u}$ соответственно оказываются меньше энергии переходов, наблюдаемых в аквакомплексах.

Следует заметить, что в монозамещенных гидроксокомплексах возможно расщепление или уширение полосы за счет *транс*-эффекта. Однако в моно- и дизамещенных комплексах, по-видимому, достаточно близки не только характер расположения уровней, но и энергии соответствующих оптических переходов. Например, для частиц TiOH^+ и Ti(OH)_2^0 была обнаружена одинаковая структура оптических полос.^{28–30}

На рис. 8 представлена зависимость $E_{\lambda_{\max}}$ от z для переходов $4a_1 \rightarrow 2e$ и $4a_1 \rightarrow 5a_1$ для однозамещенных комплексов металлов шестого периода. Для ионов TiOH^+ и PbOH^{2+} была зарегистрирована длинноволновая сторона полосы

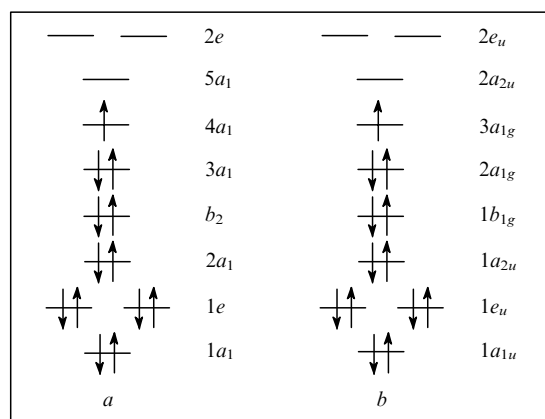


Рис. 7. Схема энергетических уровней для моно- (а) и дизамещенных (б) гидроксокомплексов.

оптического поглощения и указывалось, что положения максимумов находятся при $\lambda < 220$ и $\lambda < 240$ нм соответственно. Для HgOH использованы данные работы¹⁹, в которой была обнаружена дополнительная полоса поглощения при 360 нм, не найденная в более ранней работе¹⁸. Из рисунка видно, что линейный характер зависимости энергии в максимуме поглощения от z , свойственный аквакомплексам, сохраняется и для гидроксокомплексов. Разность энергий переходов в случае гидроксокомплексов имеет тенденцию к увеличению с ростом значения z , т.е. с повышением заряда и уменьшением размера центрального иона возрастает расщепление уровней $4a_1$ и $2e$.

Для полностью замещенных гидроксокомплексов, содержащих в своей координационной сфере только гидроксильные ионы, структура оптических переходов (при сохранении координационных чисел) будет совпадать с таковой для аквакомплексов. Экспериментальных данных для указанных комплексов недостаточно, чтобы установить количествен-

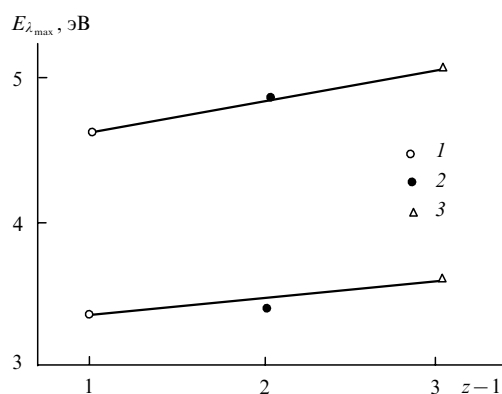


Рис. 8. Зависимость $E_{\lambda_{\max}}$ от заряда иона для гидроксокомплексов металлов.

1 — HgOH⁰; 2 — TlOH⁺; 3 — PbOH²⁺

ные закономерности. Однако их вполне хватает, чтобы убедиться в сохранении характера закономерностей, свойственных аквакомплексам. Так, для гидроксокомплексов Zn(I), Cd(I), Ga(II), In(II) и Pb(III) найдены значения $E_{\lambda_{\max}}$, равные 380 (см.⁶⁶), 340 (см.⁶⁶), 280 (см.²⁵), 275 (см.²⁶) и 280 нм, 360 нм (см.³⁵) соответственно. Из приведенных данных видно, что с увеличением z для изоэлектронных ионов наблюдается увеличение энергии оптического перехода. Она также возрастает для изозарядных ионов при увеличении порядкового номера элемента. Снижение энергии оптического перехода $2a_{1g} \rightarrow 2t_{1u}$ при замещении молекул воды на гидроксильные ионы коррелирует со снижением величин потенциалов ионизации при переходе от H₂O к иону OH⁻.

3. Комплексы галогенидов

Основные закономерности оптических переходов в полностью замещенных хлоридных комплексах металлов второй–четвертой групп в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ изучены в работе⁵⁵. Использовались растворы HCl (6–10 моль · л⁻¹), содержащие добавки солей исследуемых металлов, которые при замораживании образовывали прозрачные стекла. После γ -облучения при температуре 77 К появлялись восстановленные ионы металлов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$, спектры оптического поглощения которых измерялись в сосуде Дьюара с жидким азотом. Было установлено, что структура оптического поглощения существенно сложнее, чем аналогичная структура, наблюдаемая для аквакомплексов. Для металлов пятого и шестого периодов наблюдаются две–три полосы поглощения. Для одно-

типного электронного перехода энергия в максимуме полосы поглощения уменьшается при увеличении заряда иона металла. Аналогичные данные, как мы указывали выше, получены методом импульсного радиолиза для галогенидных комплексов металлов в жидких водных растворах. На рис. 9 представлена схема энергетических уровней для моногалогенидного комплекса, имеющего симметрию C_{4v} . По сравнению с рассмотренными схемами для аква- и гидроксокомплексов в ней присутствуют дополнительные лигандные молекулярные орбитали (МО), составленные из pr - и sp -атомных орбиталей ионов X⁻. В соответствии со схемой, в комплексе M(H₂O)₅X^{(z-1)+} разрешенными переходами являются $4a_1 \rightarrow 5a_1$ и $4a_1 \rightarrow 3e$, а также новые переходы $2e \rightarrow 4a_1$ и $1b_2 \rightarrow 4a_1$.

На рис. 10 представлена зависимость энергий оптических переходов для монохлоридных комплексов металлов шестого периода — ртути, таллия и свинца, содержащих один дополнительный электрон, т.е. находящихся в электронном состоянии $^2S_{1/2}$. Видно, что в отличие от аналогичных зависимостей для аква- и гидроксокомплексов, в хлоридных комплексах $E_{\lambda_{\max}}$ уменьшается с увеличением степени окисления z . Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что оптические полосы в MCl^{(z-1)+} обусловлены переходами $2e \rightarrow 4a_1$ и $1b_2 \rightarrow 4a_1$. Молекулярные орбитали $2e$ и $1b_2$ являются преимущественно лигандными, т.е. их занимают электроны хлорид-ионов. У металлов в изоэлектронных сериях энергия отрыва электрона возрастает с увеличением заряда. Это означает, что уровень $4a_1$, на котором находится электрон, понижается с увеличением z . В то же время уровни

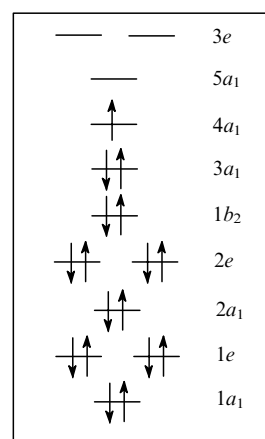


Рис. 9. Схема энергетических уровней для монозамещенных галогенидных комплексов.

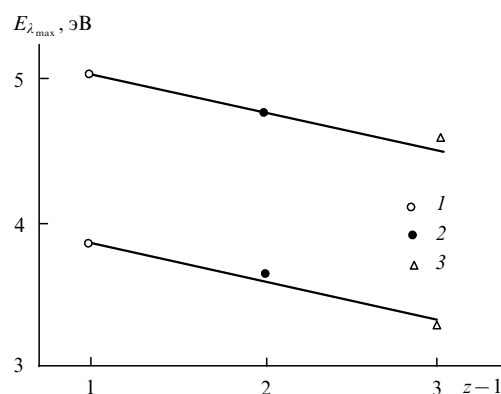


Рис. 10. Зависимость $E_{\lambda_{\max}}$ от заряда иона для монозамещенных хлоридных комплексов металлов.

1 — HgCl⁰; 2 — TlCl⁺; 3 — PbCl²⁺

2e и 1b₂, на которых находятся несвязывающие электронные пары ионов Cl⁻, практически не изменяют своего положения. Поэтому энергии указанных переходов в комплексах MCl^{(z-1)+} в изоэлектронных сериях с увеличением степени окисления будут уменьшаться. Предложенная модель правильно описывает экспериментальную зависимость $E_{\lambda_{\max}}$ от z . В отличие от аква- и гидроксокомплексов, в которых перенос электрона происходит от иона металла на молекулы лигандов, в галогенидных комплексах электрон фактически переносится с лиганда на металл. Этим обусловлен противоположный ход зависимости $E_{\lambda_{\max}}$ от z для хлоридных комплексов металлов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ в сравнении с аквакомплексами.⁵⁵

Для PbCl²⁺ наблюдаются четыре полосы оптического поглощения.³⁹ Этот факт можно связать с релятивистским эффектом. Разрешенные переходы на $^2P_{1/2}$ - и $^2P_{3/2}$ -уровни различаются, как мы указывали, на 2.6 эВ. Вследствие этого каждый из переходов 2e → 4a₁ и 1b₂ → 4a₁ дополнительно расщепляется. Значения энергий для всех переходов в комплексе PbCl²⁺ составляют 4.56; 3.85; 3.20 и 2.54 эВ (см.³⁹). Разность энергий переходов парных групп полос, действительно, оказывается близкой к ожидаемой величине. Для более легких элементов указанное расщепление существенно меньше и потому релятивистский эффект проявляется в уширении полос поглощения.

Для молекул одновалентной ртути с ионами галогенидов (HgCl, HgBr и HgI) обнаруживается по две полосы поглощения, положения которых смещаются в коротковолновую сторону при увеличении массы (порядкового номера) галогенида. Так, если для HgCl максимумы полос поглощения находятся при 245 и 330 нм (см.²⁰), то для HgBr — при 280 и 350 нм (см.²²), а для HgI — при 320 и 360 нм (см.²³). Такое изменение энергий соответствует предлагаемой схеме уровней. Действительно, энергия сродства к электрону у атомов галогенидов уменьшается в ряду Cl—Br—I, что соответствует повышению положений уровней 2e и 1b₂. При сохранении положения уровня 4a₁, представляющего преимущественно атомную орбиталь металла, это должно приводить к уменьшению энергий оптических переходов 2e → 4a₁ и 1b₂ → 4a₁ в ряду HgCl—HgBr—HgI, что в самом деле имеет место. Более того, существует строгая линейная зависимость между $E_{\lambda_{\max}}$ для указанных галогенидных соединений одновалентной ртути и энергией электронного сродства для атома галогена (рис. 11).

VI. Окислительно-восстановительные потенциалы

Направление и эффективность реакции, осуществляемой с переносом электрона, определяется значениями окисли-

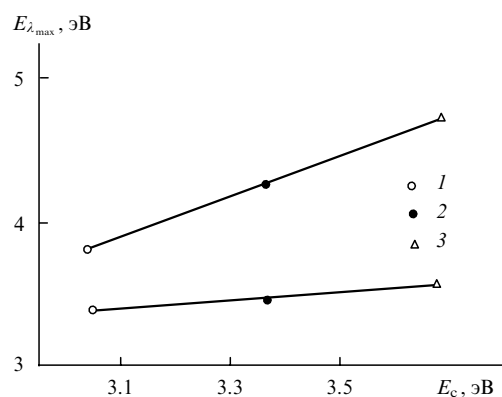
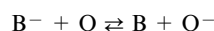


Рис. 11. Зависимость $E_{\lambda_{\max}}$ для галогенидных соединений одновалентной ртути от энергии электронного сродства (E_c) атома галогенида. 1 — HgI; 2 — HgBr; 3 — HgCl

тельно-восстановительных потенциалов участвующих в ней реагентов. Потенциал реакции между восстановителем В⁻ и окислителем О



можно определить из константы равновесия реакции $K = k_+/k_-$ (здесь k_+ и k_- — константы скоростей прямой и обратной реакций). Ионы металлов в неустойчивых состояниях окисления являются чрезвычайно активными реагентами и скорости реакций с их участием, как правило, контролируются диффузией. Реакции оказываются необратимыми. Определить константу скорости обратных реакций оказывается, чаще всего, невозможным. Поэтому для определения окислительно-восстановительного потенциала используют приближенные теоретические и экспериментальные методы. При теоретическом расчете предполагают,⁶⁷ что энергия гидратации иона металла в необычном состоянии окисления так же зависит от его радиуса, как и в случае ионов щелочных металлов, а значение самого радиуса равно среднему значению радиусов предшествующего данному металлу элемента и следующего за ним в устойчивых состояниях окисления.

Экспериментальный подход состоит в сопоставлении характеристик реакций восстановления тех или иных ионов металлов различными восстановителями радикальной природы с известными потенциалами. При этом значение потенциала оценивается как среднее между потенциалом реагента, приводящего к восстановлению иона металла, и потенциалом реагента, присутствие которого не привело к восстановлению. Более подробно вопросы определения окислительно-восстановительных потенциалов ионов металлов в необычных состояниях окисления обсуждены нами в обзоре¹.

В табл. 4 приведены известные к настоящему времени значения потенциалов для ионов металлов с электронными конфигурациями $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2p^1$. Для сравнения представлены также стандартные потенциалы пар в устойчивых состояниях окисления металлов [$E^0(M^{z+}/M)$], а также рассчитанные нами аналогичные окислительно-восстановительные потенциалы пар металлов в атомарном состоянии [$E^0(M^{z+}/M^0)$]. В последнем случае учитывалась поправка на энергию их сублимации при комнатной температуре.⁶⁸ Обращает на себя внимание, что благородные металлы (медь, серебро и золото) в атомарном состоянии (электронные конфигурации $d^{10}s^1$) оказываются сильнейшими восстановителями. Это обусловлено присутствием на их внешних s -орбиталях неспаренных электронов.

В изоэлектронных сериях металлов прослеживается тенденция к уменьшению потенциала при увеличении заряда иона металла. Рис. 12 иллюстрирует графически эту зависи-

Таблица 4. Окислительно-восстановительные потенциалы E^0 (В)

Элемент	z	$E^0(M^{z+}/M)$	$E^0(M^{z+}/M^0)$	$E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$
Cu	+1	+0.52	-2.6	
Zn	+2	-0.76	-1.25	-2.3
Ga	+3	-0.53	-1.36	-0.63
Ag	+1	+0.8	-1.8	
Cd	+2	-0.4	-0.81	-1.8
In	+3	-0.4	-1.05	-0.45
Sn	+2	-0.14	-1.53	
Sn	+4	+0.01	-0.67	+0.7
Au	+1	+1.65	-1.5	
Hg	+2	+0.85	+0.68	-1.5
Tl	+1	-0.34	-1.9	
Tl	+3	+0.72	+0.2	+0.3
Pb	+2	-0.126	-0.96	
Pb	+4	+0.78	+0.36	+1.8
Bi	+3	+0.22	-0.29	

мость. Видно, что в каждой из серий четвертого–шестого периодов происходит снижение потенциала с ростом z . Если в начале периода атомы меди, серебра и золота являются достаточно сильными восстановителями, то ионы металлов в конце изоэлектронных серий, трехвалентные олово и свинец, напротив, проявляют свойства сильных окислителей. В пределах одной подгруппы, т.е. для изозарядных ионов, значение потенциала $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ закономерно возрастает с увеличением номера периода. Установленный ход зависимостей $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ в периодах и группах позволяет предсказывать или уточнять величины потенциалов для металлов, окислительно-восстановительные характеристики которых не исследованы. Так, для иона Bi^{4+} путем пролонгирования линейного участка зависимости потенциала от заряда катиона можно определить значение потенциала $E^0(Bi^{4+}/Bi^{3+})$. Оно оказалось равным примерно +3.5 В, что заметно превышает окислительный потенциал гидроксильных радикалов (2.9 В). Этим объясняется упоминавшийся выше факт, что радикалы ОН не в состоянии окислить ионы Bi^{3+} в сильноокислых водных растворах.

Сопоставление значений потенциалов металлов $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ со значениями стандартных потенциалов и потенциалов для атомарного состояния (см. табл. 4) показывает, что их изменения в зависимости от заряда z существенно отличаются. При одноэлектронном окислении

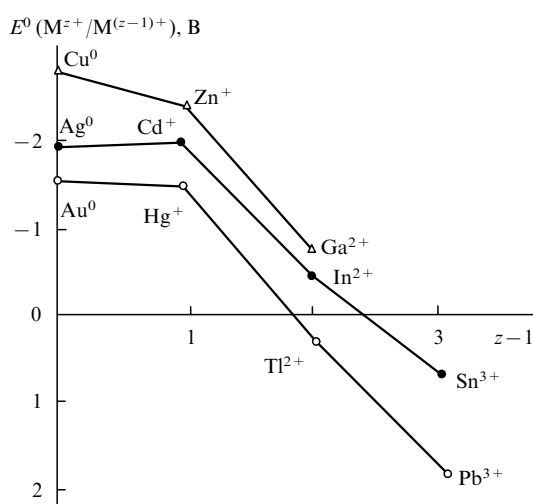


Рис. 12. Зависимость $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ от заряда z для аквакомплексов металлов.

($d^{10}s^1 \rightarrow d^{10}s^0 + e^-$) для всех периодов прослеживается монотонное повышение потенциалов с ростом z . Значит, устойчивость аквакомплексов металлов в состояниях окисления, характеризуемых электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, с увеличением номера элемента в периоде возрастает. В то же время изменение стандартного потенциала этих металлов не носит монотонного характера и отражает сложную зависимость энергий отрыва электронов от степени заполнения электронных оболочек элемента с увеличением их номера.

Если исходить из того, что оптический переход в аквакомплексе представляет собой внутрикомплексное окисление иона металла, то можно ожидать, что величина окислительного потенциала $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ будет

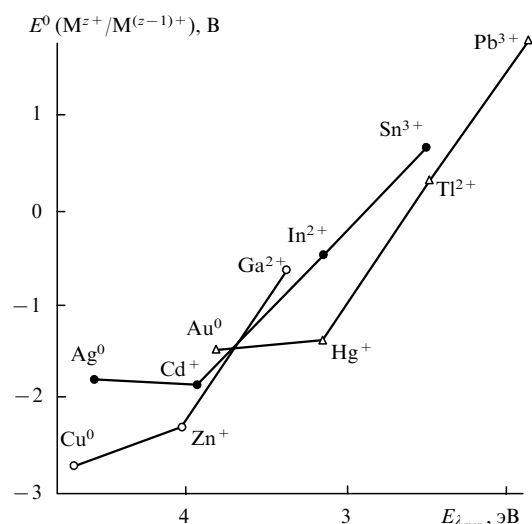


Рис. 13. Зависимость $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ от $E_{\lambda_{max}}$ для аквакомплексов металлов.

коррелировать с энергией оптического перехода $E_{\lambda_{max}}$. Такое соответствие, действительно, имеет место (рис. 13). Чем больше значение $E_{\lambda_{max}}$, тем труднее оторвать электрон от иона металла и тем больший окислительный потенциал он имеет. Корреляция $E_{\lambda_{max}}$ и $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ в аквакомплексах оправдана в том случае, если они имеют одинаковую структуру и при изменении степени окисления сохраняют ее. Так, для элементов подгруппы меди наиболее характерны координационное число 2 и линейная конфигурация комплексов $M(H_2O)_2$ (см.⁶⁹). Можно ожидать, что для элементов следующей подгруппы — Zn, Cd и Hg — координационное число равно 6, хотя аквакомплекс двухвалентной ртути может быть искажен.⁶⁹ В подгруппе галлия для трехвалентных аквакомплексов также могут быть характерны высокие координационные числа (5 или 6). Так, водные растворы ионов индия содержат комплексы $In(H_2O)_5OH^{2+}$ и $In(H_2O)_4(OH)^+$ (см.⁷⁰). Для элементов подгруппы германия в состоянии окисления +4 также характерно координационное число 6. Таким образом, для большинства рассматриваемых элементов наиболее вероятным координационным числом является 6. Исключение составляет подгруппа меди и, как видно из рис. 12 и 13, это обстоятельство, по-видимому, является причиной того, что для атомов меди, серебра и золота наблюдается отклонение линейной зависимости $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ от $E_{\lambda_{max}}$.

Следует отметить, что наличие корреляции $E_{s \rightarrow p}$ и $E_{\lambda_{max}}$ (см. рис. 5) позволяет на основе зависимости $E_{s \rightarrow p}$ от $E^0(M^{z+}/M^{(z-1)+})$ определять окислительные потенциалы аквакомплексов металлов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$, для которых существуют какие-либо данные о положении полос их оптического поглощения. Указанный подход широко используется в случае f -элементов, для которых существует корреляция энергий $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ -переходов в газовой фазе с величинами окислительных потенциалов в водном растворе.⁷¹ Потенциалы E^0 процессов (типа $Zn^{+} + e^- \rightarrow Zn^0$) будут коррелировать с энергией полос, которые обусловлены переходами с лигандных орбиталей ($e_g \rightarrow t_{1u}$ и т.д.). Они должны лежать в коротковолновой области ($\lambda_{max} < 200$ нм).

Данные, относящиеся к ионам металлов с электронной конфигурацией $d^{10}s^2p^1$, имеются только для элементов шестого периода (Tl^0 , Pb^+ и Bi^{2+}). Анализируя данные табл. 4 для этих элементов, можно прийти к заключению о том, что и для них существует аналогичная зависимость снижения потенциала с увеличением заряда катиона.

VII. Закономерности изменения констант диссоциации комплексов

Изменение степени окисления иона металла сопровождается изменением его заряда и размера. Несмотря на короткое время существования иона в необычном состоянии окисления в водном растворе формируется соответствующая ему равновесная координационная сфера. Значения констант диссоциации однотипных комплексов ионов металлов, находящихся в разных состояниях окисления, различны. Для многих ионов с электронными конфигурациями $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2p^1$ были определены значения первых констант гидролиза. В работе⁷² эти константы сопоставлены с соответствующими значениями констант для стабильных валентных форм тех же металлов.⁷³ Было установлено, что характер изменения констант гидролиза согласуется с характером изменения этих величин, предсказанным электростатической теорией^{74,75} как для изоэлектронных ионов металлов в обычных и необычных валентных формах, так и для одних и тех же металлов, но находящихся в различных степенях окисления. Известно,^{74,75} что устойчивость комплекса определяется значением потенциальной энергии взаимодействия двух ионов, пропорциональной отношению $z_M z_L / r$, где z_M и z_L — соответственно заряды иона металла и лиганда, а r — расстояние между ними. Рис. 14 иллюстрирует изменение pK первых констант гидролиза от величины z/r , где $z = z_M$, так как заряд лиганда (иона OH^-) равен -1 , а $r = r_M + r_{\text{OH}^-}$. Видно, что для изоэлектронных ионов в устойчивых состояниях окисления, имеющих электронную конфигурацию $d^{10}s^0$, величина pK линейно уменьшается с ростом z/r . При этом для элементов четвертого и пятого периодов тангенсы угла наклона зависимостей к оси абсцисс почти одинаковы, а для элементов шестого периода они существенно меньше. Для металлов в неустойчивых состояниях окисления, имеющих электронную конфигурацию $d^{10}s^1$, наблюдается аналогичная зависимость. Однако при этом значения pK увеличиваются с уменьшением степени окисления металла. Например, значение pK возрастает в последовательности $\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+}$, $\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{2+} \rightarrow \text{Tl}^{3+}$ и т.д. Изменение pK для изоэлектронных серий ионов в устойчивых и неустойчивых состояниях окисления хорошо описываются простым уравнением

$$pK = \frac{q}{r} z + w, \quad (2)$$

значения коэффициентов q и w приведены в табл. 5.

Отмеченные особенности зависимости pK от z/r согласуются с концепцией определяющего вклада электростатического взаимодействия центрального иона и лиганда в

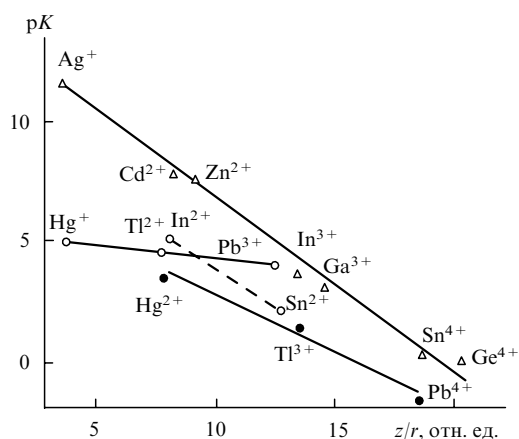


Рис. 14. Зависимость первой константы гидролиза от z/r .

Таблица 5. Значение коэффициентов q и w в уравнении (2)

Период	Электронная конфигурация	q	w
4	$d^{10}s^0$	-0.74 ± 0.2	14.2 ± 0.5
5	$d^{10}s^0$	-0.74 ± 0.2	14.2 ± 0.5
5	$d^{10}s^1$	-0.65 ± 0.1	10.0 ± 1.0
6	$d^{10}s^0$	-0.49 ± 0.02	7.7 ± 0.4
6	$d^{10}s^1$	0.13 ± 0.01	5.8 ± 0.2

прочность комплекса. Для изозарядных ионов характер наблюдаемых зависимостей, скорее, указывает на определяющую роль электронного строения. Например, для элементов шестого периода обнаруживается четкая последовательность увеличения pK с ростом атомного номера элемента ($\text{Hg}^+ < \text{Tl}^+$, $\text{Hg}^{2+} < \text{Tl}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$, $\text{Tl}^{3+} < \text{Pb}^{3+}$). Однако для элементов четвертого и пятого периодов характер данной зависимости оказывается противоположным ($\text{Zn}^{2+} > \text{Ga}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+} > \text{In}^{2+} > \text{Sn}^{2+}$, $\text{In}^{3+} > \text{Sn}^{3+}$). Наконец, следует отметить, что для изозарядных ионов в одной подгруппе изменение pK , по-видимому, не носит систематического характера (на это, в частности, было ранее указано в работе⁷³). Так, для элементов третьей группы pK уменьшается в последовательности $\text{In}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Tl}^{3+}$ и $\text{In}^{2+} > \text{Ga}^{2+} > \text{Tl}^{2+}$, а второй группы — $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$.

Учитывая установленные закономерности изменения pK от z/r в изоэлектронных сериях металлов одного периода, а также характер изменения этой величины в изозарядных рядах, представляется возможным оценить величины pK для некоторых ионов. Так, из уравнения (2) по коэффициентам q и w , найденным для соответствующих периодов, для Cu^+ и Au^+ получаем pK равными 11.1 ± 0.5 и 6.0 ± 0.5 соответственно. Для ионов Zn^+ и Cd^+ значения pK , по-видимому, очень близки и находятся в пределах 7–9.

Для хлоридных комплексов металлов в различных состояниях окисления, включая неустойчивые с электронными конфигурациями $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2p^1$, также обнаруживаются ожидаемые из электростатической теории закономерности изменения констант их нестойкости.

Константа	TlCl	TlCl^+	TlCl^{2+}	PbCl	PbCl^+	PbCl^{2+}
pK_u	0.5	4.6	7.7	-0.3	1.5	2.6

Видно, что константы увеличиваются с увеличением заряда иона металла. Для соединений свинца в работе³⁹ отмечается близкая к линейной зависимость изменения pK_u от z/r . Для комплексов таллия pK_u заметно больше.⁷⁶ Значит, на устойчивость комплексов существенное влияние оказывает природа центрального иона.

VIII. Заключение

Образование ионов металлов в необычных состояниях окисления свойственно не только водным средам. Они возникают также в неорганических оксидных стеклах, допированных таллием, кадмием, свинцом или другими металлами, в результате окислительно-восстановительных реакций, инициированных ионизирующим излучением, светом или механическим воздействием (см., например, обзор⁷⁷). Жесткая структура стекол обуславливает устойчивость таких ионов на неопределенно долгое время. Показана определяющая роль кооперативных окислительно-восстановительных процессов, эффективность и направление которых зависят от состава стекла и его структуры, наличия свободных и многоцентровых связей в нем. Важно отметить, что ряд закономерностей, которые были обнаружены для водных растворов и подробно обсуждены в настоящем обзоре (например,

распределение электронной плотности и энергий оптических переходов в изоэлектронных и изозарядных сериях металлов), свойственны и неорганическим оксидным стеклам. Это, с одной стороны, позволяет говорить об общности найденных закономерностей фундаментальных свойств металлов в необычных состояниях окисления, а с другой — о практической их значимости при разработке составов стекол с заданными характеристиками.

На промежуточных стадиях окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, содержащих ионы нескольких металлов, могут возникать короткоживущие смешанные кластеры. Так, различные моновалентные ионы, такие как Cd^+ , Co^+ , Zn^+ и Ni^+ , генерированные при импульсном облучении электронами, могут вступать в реакции с присутствующими в растворе ионами Ag^+ .^{16, 78} При этом Zn^+ , который имеет высокий восстановительный потенциал, реагирует с Ag^+ в реакции с переносом электрона и образованием атома серебра. Ионы Cd^+ и Co^+ , потенциалы которых близки к потенциалу атомарного серебра, образуют смешанные кластеры $(\text{CdAg})^{2+}$ и $(\text{CoAg})^{2+}$. Эти кластеры существуют только в течение нескольких микросекунд и быстро распадаются с образованием Cd^{2+} (или Co^{2+}) и кластера Ag_2^+ . В случае Ni^+ не установлено ни переноса электрона в реакции с ионом Ag^+ , ни образования простого смешанного кластера. Однако восстановление серебра идет с образованием смешанного продукта (возможно, более крупного смешанного кластера), который возникает, когда ионы Ni^+ исчезают. Появление смешанных короткоживущих кластеров $(\text{AgTi})^+$ и $(\text{TiCd})^{2+}$ было обнаружено⁷⁹ при изучении реакций Ti_2^+ с ионами Ag^+ и Cd^{2+} . Ион Pb^{2+} восстанавливается Ti_2^+ с образованием иона Pb^+ . Полученные результаты свидетельствуют о важной, а иногда определяющей роли примесных ионов в направлении или эффективности протекания окислительно-восстановительных реакций.

Процессы восстановительной нуклеации металлов (серебра,^{9, 80, 81} меди,^{82, 83} кадмия,⁸⁴ свинца,³⁶ палладия^{85, 86} и др.) связаны с начальной стадией образования ионов в необычных состояниях окисления и с реакциями их димеризации или диспропорционирования. Цепь последовательного укрупнения кластеров в конечном итоге приводит к возникновению субколлоидных и далее коллоидных частиц металла. Нуклеация серебра в полимерных мембранах,^{87, 88} в желатине⁸⁹ и на поверхности коллоидного кремния⁹⁰ происходит по сходному механизму.

Некоторые специальные вопросы роли аномальных валентных форм металлов в катализе рассмотрены в недавно опубликованных обзорах^{91–93}.

Таким образом, начатые около 30 лет назад исследования по получению короткоживущих ионов металлов в необычных валентных состояниях в наше время получили свое дальнейшее развитие. Использование метода импульсного радиолиза, а также техники матричного изолирования химически активных частиц позволило не только подтвердить возможность возникновения в водных растворах на промежуточных этапах окислительно-восстановительных реакций этих короткоживущих частиц, но и всесторонне исследовать их свойства. В последующий период основные усилия были направлены на сравнительный анализ этих свойств и их изменений в периодах и группах системы элементов Д.И. Менделеева. Наиболее обстоятельно это было сделано для простых комплексов металлов первой–пятой групп в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ в водных растворах. В частности, установлена и теоретически обоснована, не известная ранее закономерность изменения фундаментальных физико-химических свойств атомов и ионов металлов с электронными конфигурациями $d^{10}s^1$. Она состоит в том, что устойчивость их аквакомплексов к окислению, а также энергии первых электронных переходов монотонно возрастают с увеличением заряда ионов в пределах изоэлектронной

серии. Эта и другие найденные закономерности, по-видимому, отражают фундаментальное свойство элементов, а именно монотонное изменение их физико-химических характеристик в пределах одного периода. Тем самым обосновывается возможность прогнозирования на основе установленных закономерностей новых необычных валентных форм элементов и их свойств.

Литература

1. Б.Г.Ершов. *Успехи химии*, **50**, 2137 (1981)
2. А.К.Пикаев, С.А.Кабакич, И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов. *Импульсный радиолиз и его применение*. Атомная энергия, Москва, 1980
3. J.G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513, 1988
4. J.Butler, A. Henglein. *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 603 (1980)
5. H.A.Schwarz, R.W.Dodson. *J. Phys. Chem.*, **93**, 409 (1989)
6. G.V.Buxton, R.H.Sellers. *Coord. Chem.*, **22**, 195 (1977)
7. J.Pukies, W.Roebeke, A.Henglein. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 862 (1968)
8. R.Tausch-Tremml, A.Henglein, J. Lilie. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 1335 (1978)
9. B.G.Ershov, E. Janata, A.Henglein, A.Fojtic. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4589 (1993)
10. Н.Л.Сухов, М.А.Акиншин, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **20**, 392 (1986)
11. A.S.Ghosh-Mazumdar, E.Hart. *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 193 (1968)
12. S.Mosseri, A.Henglein, E.Janata. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6791 (1989)
13. A.Barkatt, J.Rabani. *J. Phys. Chem.*, **79**, 2592 (1975)
14. J. Rabani, W.A.Mulac, M.S.Matheson. *J. Phys. Chem.*, **81**, 99 (1975)
15. G.W.Buxton, R.M.Sellers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 558 (1975)
16. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7619 (1994)
17. S.Fujita, H.Horii, S.Taniguchi. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2868 (1973)
18. S.Fujita, H.Horii, T.Mori, S.Taniguchi. *J. Phys. Chem.*, **79**, 960 (1975)
19. А.К.Пикаев, Г.К.Сибирская, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **224**, 638 (1975)
20. N.B.Nazhat, K.-D. Asmus. *J. Phys. Chem.*, **77**, 614 (1977)
21. А.И. Александров, Б.Г.Ершов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 249 (1976)
22. S.Fujita, H.Horii, T.Mori. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **49**, 1250 (1976)
23. S.Fujita, H. Horii, T.Mori. *Chem. Lett.*, 865 (1976)
24. Н.Л.Сухов, И.Е.Макаров, Б.Г. Ершов. *Химия высоких энергий*, **12**, 375 (1978)
25. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **13**, 55 (1979)
26. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **17**, 113 (1983)
27. H.A.Schwarz, D.Comstock, J.R.Yandell, R.W.Dodson. *J. Phys. Chem.*, **78**, 488 (1974)
28. M.Bonifacic, K.-D.Asmus. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **20**, 2074 (1976)
29. P.O'Neill, S.Steenken, D.Schulte-Frohlinde. *Angew. Chem.*, **87**, 417 (1975)
30. P.O'Neill, S.Steenken, D.Schulte-Frohlinde. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 430 (1975)
31. B.Cercek, M.Ebert, A.Swallow. *J. Chem. Soc., A*, 612 (1966)
32. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10891 (1994)
33. Н.Л.Сухов, Б.Г. Ершов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 759 (1989)
34. M.Breitenkamp, J.Lilie, A.Henglein. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 973 (1976)
35. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **16**, 511 (1982)
36. A.Fojtic, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4734 (1992)
37. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 952 (1984)
38. S.Mosseri, A.Henglein, E.Janata. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2722 (1990)
39. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 716 (1984)
40. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **22**, 409 (1986)
41. B.Ershov, M.Akinshin, A.Gordeev, N.Sukhov. *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 911 (1986)
42. B.G.Ershov, A.K.Pikae. *Res. Rev.*, **1**, 2 (1969)
43. Б.Г.Ершов. Дис. д-ра хим. наук. ИФХ АН СССР, 1972
44. P.N.Moorthy, J.J.Weiss. *Adv. Chem.*, **50**, 180 (1965)

45. M.C.Schields, M.C.R.Symons. *Mol. Phys.*, **19**, 571 (1966)
46. R.S.Eashus, M.C.R.Symons. *J. Chem. Soc., A*, 286, (1970)
47. R.J.Booth, H.C.Starkie, M.C.R.Symons. *J. Chem. Soc., A*, 3198 (1971)
48. R.J.Booth, H.C.Starkie, M.C.R.Symons. *J. Chem. Soc., A*, 2233 (1973)
49. А.И.Александров, Б.Г. Ершов, А.К.Пикаев, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 249 (1976)
50. Б.Г.Ершов, А.И.Александров, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **229**, 1120 (1976)
51. Б.Г.Ершов, А.И.Александров, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **242**, 1086 (1978)
52. Б.Г.Ершов, А.И.Александров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 743 (1978)
53. B.G.Ershov, A.I.Aleksandrov. *Radiat. Phys. Chem.*, **10**, 327 (1979)
54. A.I.Aleksandrov, G.V.Ionova, B.G.Ershov. *Radiat. Phys. Chem.*, **13**, 199 (1979)
55. А.И.Александров, Б.Г.Ершов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **254**, 907 (1980)
56. Б.Г.Ершов, А.И.Александров, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 768 (1982)
57. G.Breit, I.I.Rabi. *Phys. Rev.*, **38**, 2082 (1931)
58. Р.А.Житников, Н.В.Колесников. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **46**, 59 (1964)
59. Б.Г. Ершов, А.И.Александров. *Теорет. и эксперим. химия*, **14**, 679 (1978)
60. G.Werth. *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 1155 (1973)
61. M.F.Crowford, A.L.Schawlow. *Phys. Rev.*, **79**, 1310 (1949)
62. A.L.Schawlow, J.N.Hume, M.F.Crowford. *Phys. Rev.*, **79**, 1876 (1940)
63. Б.Г.Ершов, Н.Л.Сухов, Г.В.Ионова, В.И. Спицын. *Журн. неорг. химии*, **31**, 1363 (1986)
64. Г.В.Ионова, Б.Г.Ершов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **261**, 1400 (1986)
65. C.E.Moore. *Atomic Energy Levels. Vol. 3*. NBS USA, Washington, 1971
66. А.В.Гоголев, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **15**, 109 (1981)
67. J.H.Baxendale, R.S.Dixon. *Z. Phys. Chem.*, **B43**, 161 (1964)
68. В.М.Латимер. *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1954
69. B.F.Johnson, R.Davis. In *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3*. Pergamon Press, New York, 1974. P. 132
70. A.Busev. In *Analytical Chemistry of Indium*. Pergamon Press, Oxford, 1962. P.28
71. Г.В.Ионова. *Радиохимия*, **4**, 457 (1982)
72. Б.Г.Ершов, Н.Л. Сухов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1971 (1985)
73. В.А.Назаренко, В.П.Антонович, Е.М.Невская. В кн. *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*. Атомиздат, Москва, 1979. С. 192
74. А.А.Гринберг. *Введение в химию комплексных соединений*. Госхимиздат, Москва, 1951. С.21
75. Ф. Басоло, Р.Джонсон. В кн. *Химия координационных соединений*. Мир, Москва, 1966. С.31
76. R.W.Dodson, H.A.Schwarz. *J. Phys. Chem.*, **78**, 892 (1974)
77. А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов. *Успехи химии*, **65**, 519, (1996)
78. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **30**, 171 (1996)
79. B.G.Ershov, E.Janata, A. Henglein. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10891 (1994)
80. Д.А.Троицкий, Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов, А.В.Гордеев. *Химия высоких энергий*, **28**, 218 (1994)
81. S.Remita, M.Mostafavi, M.O.Delcourt. *New J. Chem.*, **18**, 581 (1994)
82. B.G.Ershov, E.Janata, M.Michaelis, A. Henglein. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8996 (1991)
83. Б.Г.Ершов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 25 (1994)
84. A. Henglein, M.Gutierrez, E.Janata, B.G.Ershov. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4598 (1992)
85. Д.А.Троицкий, Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **28**, 221 (1994)
86. Б.Г.Ершов, Н.Л.Сухов, Д.А.Троицкий. *Журн. физ. химии*, **68**, 820 (1994)
87. O.Platzer, J.Amblard, J.L.Marignier, J.Belloni. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2334 (1992)
88. J.Amblard, O.Platzer, J.Ridard, J.Belloni. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2341 (1992)
89. S.Kapoor, D.Lowless, P.Kennepohl, D.Meisel, N.Serpone. *Langmuir*, **10**, 3018 (1994)
90. D.Lowless, S.Kapoor, P.Kennepohl, D.Meisel, N.Serpone. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3018 (1994)
91. L.N.Lewis. *Chem. Rev.*, **93**, 2693 (1993)
92. B.C.Gates. *Chem. Rev.*, **95**, 511 (1995)
93. M.R.Hoffman, S.T.Martin, W. Choi, D.W.Bahnmann. *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995)

METAL IONS IN UNUSUAL AND UNSTABLE OXIDATION STATES IN AQUEOUS SOLUTIONS: FORMATION AND PROPERTIES.

B.G.Ershov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778

The present paper reviews the studies concerning the properties of short-lived atoms and metal ions in unusual valent states characterised by the presence of one electron in the outer *s*- and *p*-orbitals (electronic configurations $d^{10}s^1$ and $d^{10}s^2p^1$, respectively) in aqueous solutions. This species are investigated by pulse radiolysis method with optical registration or by matrix isolation in frozen aqueous solutions. The dependences of basic of characteristics of atoms and metal ions (electronic structures of various complexes, energy of optical transitions, redox potentials and others) on their position in the Periodic System are analysed.

Bibliography — 93 references.

Recieved 5th July 1996