

У. Джолли

Синтезы неорганических соединений

Том III

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
У11

У11 **У. Джолли**
Синтезы неорганических соединений: Том III / У. Джолли – М.: Книга по Требованию, 2024. – 266 с.

ISBN 978-5-458-45257-1

В очередном томе серии, посвященной теоретическим основам синтеза наиболее актуальных классов неорганических соединений, рассматриваются четыре класса соединений: галогениды металлов в низших степенях окисления, оксифториды серы и их производные, соединения актинидов, соединения бора с азотом.

ISBN 978-5-458-45257-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

И	К	Металлоподобное
ThI ₂ UX ₃	ThI ₄ + Th (избыток) (расплав) UX ₄ + U (стехиом.) (расплав) UCI ₄ + Al, Zr или H ₂ UH ₃ + HX NpX ₄ + H ₂ или NH ₃ NpO ₂ + AlX ₃ + Al TiX ₄ или X ₂ + Ti (стехиом.) TiCl ₄ + H ₂ (тлеющий разряд) TiCl ₄ , TiBr ₄ + H ₂ (вольфрамовая нить)	23, 24 25 26 27 27 27 3 28 3, 29, 30
NpCl ₃ , NpBr ₃ TiX ₃	TiX ₄ (избыток) + H ₂ TiX ₄ или X ₂ + Ti (избыток) Диспроп. TiX ₃	3 3, 31 3
ZrX ₃	TiCl ₄ + H ₂ (избыток) (безэлектродный разряд) ZrX ₄ + H ₂ (тлеющий разряд) ZrCl ₄ , ZrBr ₄ (избыток) + порошок Zr, 40—60 ат ZrX ₄ (избыток) + Zr (порошок, 15—18 ат; растирание и повторное взаимодействие) ZrCl ₄ (избыток) + Zr, 1 ат; просеять для отделения металла ZrX ₃ (диспроп.) ^а HfX ₄ (избыток) + Hf порошок, 5—18 ат, растирание и повторное взаимодействие HfI ₄ (избыток) + Hf-фольга, физическое разделение; равновесие с HfI ₄ или с Hf VCl ₃ , VBr ₃ + H ₂ (675°) Диспроп. VCl ₃ , VBr ₃ V + Br ₂ (стехиом.) V + I ₂ (избыток) → VI ₂ + $\xrightarrow{\Delta}$	3 34 35, 36 37, 38 39 37, 38 42 3 3, 44 3 45
ZrX ₂ HfX ₃		
HfI _{3,3}		
VX ₂		

Продолжение табл. I

Соединения	Тип плавления	Реакция	Литература	Примечания
NbX_4	И	$NbCl_5 + Nb(T)^ж$ $NbBr_5$ (через Br_2) + $Nb(T)$ Диссоц. NbI_5	3, 46 46, 48 49	См. также [47] Можно также получить реакцией $NbI_5 + Nb(T)$ Медленно
$NbCl_{3\pm}, NbBr_{3\pm}$ и		$NbCl_5, NbBr_5$ (изм.) + Nb -фольга(T) $NbCl_5, NbBr_5 + H_2$ (изм. T) $HCl + Nb$ 800° (~нижний предел Nb_3Cl_8) $NbCl_5 + Al$ $NbCl_4$ диспроп. (~верхний предел)	3, 48 3, 47 50	
NbI_3	И	NbI_4 диспроп. (+ диссоп.)	3 3 49	Предположительно также для $NbBr_3$ Предположительно также из высшего иодида + Nb (стехиом.), температура < 500°
$NbI_{2,67}$		$NbI_5 + Nb$ (избыток небольшой) 650–700° (T) Диспроп. NbI_3, NbI_4 $NbCl_{2,67} + Nb$ $NbCl_3, NbCl_{2,67} + KCl$ (диспроп.)	51, 52 51 50, 52а 54	Менее удобно Ранее принимали за $NbCl_2$ [53] Продукты K_2NbCl_6 и $Nb_6Cl_{14} \cdot 4KCl$
$NbBr_{2,33}$ $NbBr_2$ NbI_2 $NbI_{1,83}$ TaX_4	И	$NbBr_5 + Al(+AlBr_3)$ $NbBr_5 + H_2$ (безэлектродный разряд) $NbI_3 + H_2$, 300–400° (> 400° → Nb) Выше $I + Nb$ -контейнер, 800° (T) $TaCl_5, TaBr_5 + Ta(T)$ $TaX_5 + Al(T)$ $TaCl_5, TaBr_5 + H_2$ (безэлектродный разряд) $TaX_5 + Ta(T)$ Диспроп. $TaBr_4$ (равновесные условия) $TaCl_5 + Ta(T)$	54 55 56 57, 58 3, 59–61 3, 59 3, 55	$NbBr_{2,33}$? $NbI_{1,83}$? Иодид медленно
$TaCl_{3\pm}, TaBr_{3\pm}$ и	И		60, 61 62 60, 61	Не найдено в транспортной реакции [61]

TaBr _{2,5} TaBr _{2,33} , TaI _{2,33}	И	TaBr _{2,33} + Ta TaX ₅ + Al (Γ - X) ^л Выше Br + Ta, > 640° TaI ₅ + Ta(T) CrCl ₃ + H ₂ + HCl Cr + HCl CrCl ₃ + Cr (стехиом.) (расплав) CrBr ₃ + H ₂ Cr + HBr + Br ₂ Cr + I ₂ (стехиом.) CrI ₃ (диссоц.) Cr (избыток) + I ₂ MoCl ₅ + C ₆ H ₆ (кипение с обратным холодильником) MoBr ₃ + Br ₂ , 60° MoCl ₅ + H ₂ MoCl ₅ + H ₂ (> 6,8 атм) Mo + Br ₂ , 450—500° Mo + I ₂ , 300° Диспроп. MoCl ₃ Mo + COCl ₂ Диссоц. MoBr ₃ Mo + Br ₂ , 600—650° MoCl ₂ + LiBr (расплав)	62 62, 63 62 2, 63а 3, 64 3 25 3 65 25 66 3 67 68 3 70 3, 71 72 3 3 3 71 74 75 72, 75 74 3 76 76 76 76 76	Свободный металл? [62] Может потребоваться HBr Медленно не до конца Углеродсодержащие примеси Т (см. [69]) Содержит MoCl ₃ по данным [73] Неполное превращение Промывание водой для удале- ния LiBr; 0,9% Cl остается; 50%-ный выход MoI ₃ при меньшей темпера- туре [72] Промывание водой для удале- ния LiI; 82%-ный выход Дистилляция из низших хло- ридов Выход 60—80% Выход 10%
CrX ₂	К			
	К?			
	К			
MoCl ₄ MoBr ₄ MoX ₃				
MoX ₂				
WCl ₅				
WBr ₅ WCl ₄ WBr ₄				

Продолжение табл. 1

Соединения	Тип плавления	Реакция	Литература	Примечания
WBr_3 WCl_2		$WBr_3 + Br_2$ (избыток) 50° Диспроп. WCl_4	77 76	$WCl_6 + Al$ возможно [78] $H_2 + WCl_6$ Неудовлетворителен [79] Выход 92–94 %
WBr_2		WBr_2 (небольшой избыток) + + Al-фольга Диспроп. WBr_4 $WBr_5 + H_2$ (400–450°) $Tc_2O_7 + CCl_4$ (бомба) Диссоц. $ReCl_5$ $Re + Cl_2$ (сублим.) Диссоц. $ReBr_5$ (сублим.) Диссоц. ReI_4	78 76 79 80 79, 81 3	См. также [77a] Выход 70 %
$TcCl_4$ ReX_3		Разложение $(NH_4)_2ReI_6$ в вакууме, затем I_2 при 200° $HReO_4 + HI$ (55 %) + этанол Диссоц. ReI_3 Диссоц. ReI_3 $Ru + Cl_2$ (+CO) $RuCl_6^{2-} + EtOH$ (кипение с обрат- ным холодильником) $RuO_2 + Cl_2 + CO$ Диссоц. $OsCl_4$ Разлож. $(NH_4)_2OsCl_6 + Cl_2$ Диссоц. $OsBr_4$	82 83, 84 83 85 86 83, 86 87 87	Промывка CCl_4 , $EtOH$, Et_2O Выход 60–70 % Отмывка от I_2 α -форма; Т [88] β -форма
$OsCl_3^M$		Диспроп. $OsCl_3$, кипение с HCl	89 90 90 91	Чистота 97,6 %
$OsBr_3$ $OsCl_2^M$		$OsO_4 + 55\% HI + C_2H_5OH$ (досуха) $OsO_4 + 55\% HI + C_2H_5OH$ (в атмо- сфере CO_2) Диссоц. IrX_3 Диссоц. IrX_2	90 86 89 92, 93 92, 93	Оксинолид? Аморфный
OsI_2 OsI				
IrX_2^M IrX^M				

PtX_3 PtX_2	Диссоц. PtX_4 Разлож. H_2PtCl_4 , промывка водой	94—96 97	Свободный Pt не содержит; отношение Cl/Pt немного выше
$PtCl$, $PtBr$ PtI_2	Диссоц. $PtCl_4$	98, 94	Необходима осторожность; воз- можно образование свобод- ной Pt
$CuCl$, $CuBr$	Диссоц. $PtBr_4$ Разлож. H_2PtBr_4 или H_2PtBr_6 Диссоц. PtI_4 Диссоц. PtX_2 Диссоц. PtI_2 $Cu^{2+} + SO_3^{2-} + Cl^- (Br^-)$	95 99 96, 99 94, 95 96 3, 100	Трудно получить чистым Неустойчиво Судя по рентгенограмме Лучше с вакуумной сублима- цией
$AuCl$	$Cu + X_2$ Диссоц. $AuCl_3$	101 102	Также $CuX_2(ж) + Cu$ При продолжительном нагре- вании образуется металл Через $AuCl_3$ возможно
$AuBr$ $Cd_2(AIX_4)_2$ $GaCl_{2,25}$ Ga_2X_4	Диссоц. $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ Диссоц. $AuBr_3$ $CdX_2 + Al$ (стехиом.) (расплав) $GaCl_3 + Ga$ (стехиом.) (расплав) $GaX_3 + Ga$ (стехиом.) $GaCl_3$, $GaBr_3$ (избыток) + Ga, упари- вание избытка GaX_3 , дробная кри- сталлизация	3 4, 103 104 105 106—108 109, 110	AlX_3 образуется <i>in situ</i> Менее удобно
$GaBr$, GaI	$GaX_3 + Ga$ (избыток)	107, 108	Бромид трудно получить чи- стым AlX_3 образуется <i>in situ</i>
$Ga(AIX_4)$ $InCl_2^H$ $InBr_2$, InI_2	$GaX_3 + Al$ (стехиом.) $InCl_3 + In$ (стехиом.) (расплав) $InX_3 + In$ (стехиом.) (расплав) $HgX_2 + In$ (стехиом.) $InCl_3 + In$ (стехиом.) (расплав) $InBr_3 + In$ (стехиом.) (расплав)	106, 107 111 114—116 113 111, 112 114, 115	См. текст В более поздней работе указы- вается на конгруэнтное пла- вление
$InCl_{1,6}^H$ $InBr_{1,7,3}$	$InCl_3 + In$ (стехиом.) (расплав) $Hg_2Cl_2 + In$ (стехиом.) (расплав)	111, 112 113	См. текст
$InCl_{1,50}$			

Продолжение табл. 1

Соединения	Тип плавления	Реакция	Литература	Примечания
$\text{InBr}_{1,40}$	К	$\text{InBr}_3 + \text{In}$ (стехиом.) (расплав)	114	В работе [115] сообщено о $\text{InBr} \sim 1,5$
InX	К	$\text{InCl}_3 + \text{In}$ (избыток) (расплав)	111, 112	
	К	$\text{InBr}_3 + \text{In}$ (избыток) (расплав)	114, 115	
	К	$\text{InI}_3 + \text{In}$ (избыток) (расплав)	116	
InAlCl_4	К	HgX_2 или $\text{Hg}_2\text{X}_2 + \text{In}$	113	См. текст
$\text{BiCl}_{1,187}$	И	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{In} + \text{Al}$ (стехиом.) $\text{BiCl}_3 + \text{Bi}$ (избыток); удалить непрореагировавший BiCl_3 физически	113 117, 118	Не до конца; низшие бромид и иодид [119] не были охарактеризованы

а $\text{X} = \text{Cl}$, Br или I .

б К — конгруэнтное, И — инконгруэнтное плавление.

в См. текст (выбор материала для контейнера).

г Другие восстановители (например, Al), по-видимому, вообще непригодны [33].

з Несмотря на то что имеются некоторые доводы в пользу того, что ZrX_2 можно получить этим способом [37, 40, 41], отсутствуют сообщения о действительной идентификации галогенида циркония(II).

е Предпочтительнее восстановление водородом при температуре около 450° с последующим диспропорционированием следов VX_2 при 700° [43].

ж Т — транспортная реакция (см. текст).

и Фаза с переменным составом для Cl и Br , $2,67 < \text{X/Nb} \leq 3,1$, но не для I .

к Хлорид и бромид имеют переменный состав.

л $\text{I} - \text{X}$ — горячий и холодный (синтез при двух различных температурах в запаянной ампуле).

м Отсутствуют современные исследования.

н Отсутствует единое мнение относительно существования и характера плавления InCl_2 , состава фазы вблизи $\text{InCl}_{1,8}$ (и около $\text{InCl}_{1,3}$) и характера плавления InCl [111—113].

методики, меры предосторожности и то рациональное, что находится в основе синтеза. Там, где это необходимо, приведена оценка этих методов синтеза.

Ниже рассмотрены только выделенные соединения. Не рассматриваются соединения, существование которых подтверждено при исследованиях растворения в кристаллах-хозяевах, в расплавах или в газовой фазе. Обсуждаются только хлориды, бромиды и иодиды, так как большинство фторидов было подробно рассмотрено в предыдущем томе [1]. К тому же сильное поле и поляризирующая сила фторид-иона делают его в общем случае наименее подходящим из галогенидов для синтеза низших состояний окисления. Почти единственным исключением является необычное соединение Ag_2F . С другой стороны, анионы с менее сильным полем и основностью, например AlCl_4^- , в некоторых случаях будут рассматриваться, если получен новый или более определенный продукт. Не рассмотрены комплексы галогенов в низших состояниях, например двойные соли. Также не рассматриваются более или менее сильно закомплексованные производные с другими лигандами. В основном внимание уделено простым галогенидам.

Определение «низшее состояние окисления» не очень ясно. Было бы неосторожным согласиться с тем, что понятие «низший» галогенид должно включать все галогениды, получаемые восстановлением, так как при этом из числа низших исключаются «нормальные» состояния и те состояния окисления, которые получены с применением сильных окислителей. Хорошо известные галогениды железа(II), ртути(I) и олова(II), удовлетворяющие данному критерию, не включены в главу.

II. НИЗШИЕ ГАЛОГЕНИДЫ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Для облегчения справок и ссылок на примеры низшие галогениды сведены в табл. 1, где помещено краткое описание препаративных методов их получения, даны литературные ссылки и некоторые примечания. Предполагалось включить в таблицу все восстановленные фазы, имеющие сколько-нибудь важное значение, но, вероятно, такая сводка неизбежно оказалась бы неполной. Фазы обычно идентифицируют по экспериментально определяемому отношению галоген—металл, хотя в некоторых случаях это может показаться несколько необычным. Дальнейший путь «определения целого числа» для интерпретации этого отношения обычно не практикуется, если отсутствуют сведения о структуре прототипа или по крайней мере о плотности и размере истинной элементарной ячейки. Некоторые структурные ячейки известны, например $\text{Ta}_6\text{I}_{12}\text{I}_2$ для $\text{TaI}_{2,33}$ [2]. Представ-

ляется нецелесообразным включать сюда всю информацию по этому вопросу. В таблице также перечислены несколько очевидных «металлических» фаз, например $\text{La}^{3+}(\text{I}^-)_2e^-$, которая может не удовлетворять определению низшего состояния окисления в обычном смысле этого слова.

В табл. I приведена только краткая характеристика реакции и метода, так как предполагается, что любому лабораторному синтезу предшествует более полное изучение литературы. Значение различных условий синтеза будет рассмотрено позднее. Во многих случаях приведена ссылка только на основную работу. Ценным источником, на который часто делается ссылка, является «Руководство по препаративной неорганической химии», изданное Брауэром [3]. В этом руководстве метод и оригинальная литература приведены полностью. Однако разделы в этой книге сильно различаются степенью охвата современных работ по галогенидам в низших состояниях окисления. Поэтому некоторые работы следовало рассмотреть подробнее. О более ранней литературе особенно удобно справляться у Сиджвика [4].

III. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

А. Качество

Допустимая степень загрязнений продукта зависит от природы данного соединения, предполагаемой области применения и стоимости. Некоторые продукты требуют меньших предосторожностей при синтезе, если они служат для рентгеноструктурных исследований, для получения монокристалла или для изучения последовательных реакций. С другой стороны, некоторые спектральные исследования, изучение расплавов или определение состава новой фазы требуют значительно большего внимания к чистоте продукта, которая иногда может оказаться решающим фактором. В таких случаях трудно ожидать большой помощи от препаративных прописей. В литературных источниках данные о возможной чистоте продуктов изменяются в очень широких пределах.

Значительные трудности представляет проблема низкомолекулярных примесей в галогенидах, особенно в галогенидах тяжелых элементов. Так, 0,5 вес. % H_2O в LaI_3 соответствует продукту, который при анализе дает вероятное содержание 99,5% $\text{La} + \text{I}$, т. е. в пределах обычных погрешностей анализа, если учесть трудность отбора навески вещества. Рассмотрим, например, реакцию металлического лантана с образованием LaI_2 . Здесь примесь воды прореагирует со значительным количеством металла и сильно повлияет на чистоту продукта. В этом

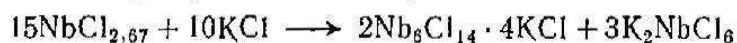
случае для «восстановления» потребуется 50% дополнительного металла, если предположить, что образуется LaOI и LaH_2 и конечное вещество содержит только 83 мол.% LaI_2 . Результаты же анализа дают 99,57 вес.% $\text{La} + \text{I}$! Подобным же образом если исходное вещество содержит 0,5 вес.% кислорода в форме LaOI , то конечный продукт содержит только 89% LaI_2 . Такое же влияние оказывают углерод и окись кремния — две другие возможные примеси LaI_3 . Эти же проблемы возникают для низкоатомных примесей в самом металле, хотя в некоторых отношениях они оказывают менее серьезное влияние вследствие применения малых количеств. Но эти примеси обычно намного труднее удалить. В некоторых случаях методом вакуумной плавки и спектрографическим анализом можно определить приблизительное содержание этих примесей. Вообще же лучше принять исключительные меры предосторожности во избежание загрязнений на всех стадиях синтеза. Таким образом, необходимо применять высококачественные исходные вещества (например, сублимированные в вакууме высшие галогениды), надежную высоковакуумную установку (вакуум 0,01 мм рт. ст. или несколько миллиметров ртутного столба недостаточен) и надежный сухой бокс. Методика должна исключать перенос вещества и аппаратные изменения с доступом воздуха. В аппаратуре должны отсутствовать пробки; манипуляции обычно лучше осуществлять в герметичных контейнерах, в которых сочленения, пробки и т. п. отсутствуют или их число сведено до минимума. Перед применением контейнеры рекомендуется прокалывать в вакууме. Такая процедура предполагает использование совершенно инертного контейнера — проблема, которую не всегда удается решить полностью. В этих условиях часто можно получить действительно количественные выходы, хотя проблемы кинетики или устойчивости продукта не всегда легко разрешимы. С учетом этих обстоятельств выход 90—92% SmCl_2 из $\text{H}_2 + \text{SmCl}_3$ или 90% SmI_2 при диссоциации SmI_3 следует считать неудовлетворительным.

Б. Применение растворителя

Подавляющее число соединений, перечисленных в табл. 1, нельзя получить или сохранить в присутствии обычных молекулярных растворителей, хотя имеется несколько исключений. Некоторые соединения моментально диспропорционируют, даже в присутствии слабо основных растворителей, в то время как другие восстанавливают все подобные вещества (растворители). Также может стать проблемой сольволиз, особенно для более высоких состояний окисления металлов в галогенидах. Даже и без учета этих ограничений последующее полное удаление

растворителя может оказаться трудным и приводить к пиролизу, расщеплению и т. п. Сублимацией не всегда можно удалить углеродсодержащие примеси, так как одновременно сублимируется или увлекается продукт. Эти примеси могут оказывать особенно вредное восстанавливающее (или окисляющее) воздействие при исследованиях в растворах, когда даже следы примесей вызывают нарушения процесса, как это было отмечено для растворов расплавленных галогенидов алюминия, кадмия, свинца и висмута [120—122]. Лучше с самого начала избегать введения примесей, т. е. проводить синтез из элементов, а не очищать продажные химические реактивы.

Использование в качестве растворителей солей имеет определенные преимущества: такие растворы устойчивы и в них быстро достигается равновесие. Очевидно, применение галогенида интересующего металла в высшем состоянии окисления создает лучшие условия для проведения реакций. В этом случае реакция протекает в расплаве в системе $\text{MX}_n - \text{MX}_{n-y}$. С другой стороны, применение в качестве растворителей галогенидов других металлов (например, щелочных металлов) вообще менее удобно, так как они 1) обычно уменьшают устойчивость галогенида в низшем валентном состоянии [этот вопрос обсуждается ниже в разделе об анионных эффектах (разд. IV.1)], 2) часто образуют двойные соли с продуктом и 3) могут служить источником посторонних примесей, например воды из галогенидов лития в обменных реакциях с MoX_2 (табл. 1). Кроме того, обычно трудно (если не невозможно) отделить добавленные соли от всех или по крайней мере реакционноспособных продуктов реакции. Очевидным исключением является тот случай, когда продукты реакции устойчивы по отношению к требуемому растворителю (MoX_2) или когда растворитель — летучее вещество. С другой стороны, добавляемая соль может оказаться полезной, как это имеет место для AlX_3 при получении $\text{NbBr}_{2,33}$, $\text{TaBr}_{2,33}$, $\text{TaI}_{2,33}$ [54, 62]. Подобным образом если представляет интерес водный раствор $\text{NbCl}_{2,33}$ ($\rightarrow \text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{2+} + 2\text{Cl}^-$), то K_2NbCl_6 и избыток KCl , образующиеся по реакции



можно удалить обычным способом [54].

В. Выбор восстановителя

Обычно металл данной соли является наиболее подходящим восстановителем, особенно для самых низших состояний окисления, когда продукт довольно легко диспропорционирует. Частные случаи и промежуточные состояния будут рассмотрены