

У. Джолли

Синтезы неорганических соединений

Том I

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
У11

У11 **У. Джолли**
Синтезы неорганических соединений: Том I / У. Джолли – М.: Книга по Требованию, 2024. – 276 с.

ISBN 978-5-458-45246-5

Этой книгой начинается новая серия, посвященная методам синтеза различных классов неорганических соединений. В ней дается теория, лежащая в основе метода, и приводится критическая оценка различных методов синтеза, которая позволяет в каждом отдельном случае выбрать наиболее подходящий метод.

ISBN 978-5-458-45246-5

© 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.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА АМЕРИКАНСКОГО ИЗДАНИЯ

Среди большого числа сведений, которые может сообщить химик-специалист относительно синтеза того или иного класса соединений, наиболее важным является теория, или то рациональное, что лежит в основе методов их синтеза. Неспециалист соответствующие сведения может, вероятно, использовать трояким образом: он может использовать их для получения еще не синтезированных соединений того же класса или же для синтеза совершенно иного класса соединений. При наличии же творческого воображения он может расширить или улучшить саму идею синтеза и разработать новые принципы, которые приведут к новым методам синтеза.

В высокоразвитых областях химии принципы синтеза достаточно хорошо установлены, так что они могут быть относительно легко распространены на новые соединения. В этих областях трудно усовершенствовать принципы и методы синтеза. С другой стороны, в новых, малоразвитых областях химии теоретические основы синтеза представляют собой немногим больше, чем простые рабочие гипотезы, которые усовершенствуют и видоизменяют по мере накопления опыта.

Критический обзор различных методов синтеза индивидуальных соединений представляет собой иной тип информации, которую может дать опытный химик. Такие обзоры помогают в выборе препаративного метода, наиболее отвечающего поставленным целям.

Таков характер информации, которую предполагается помещать в «Синтезах неорганических соединений». Я полагаю, что авторы 1-го тома успешно справились со своей задачей.

Уильям Л. Джолли

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Бейлар, мл.

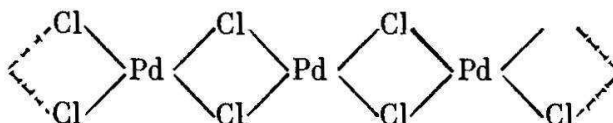
Иллинойсский университет, Урбана, Иллинойс

I. ВВЕДЕНИЕ

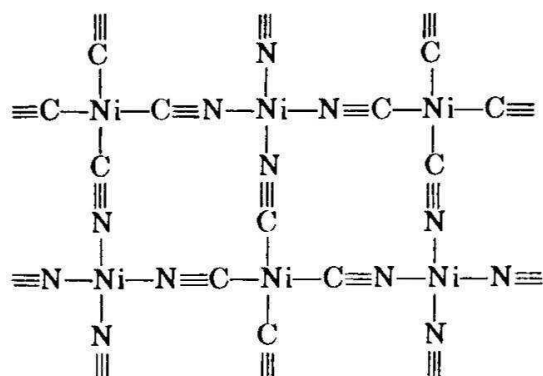
Для большинства людей слово «полимер» означает пластическое, гибкое или эластичное органическое вещество, каждая молекула которого образована соединением множества небольших молекул. Однако это слово в его первоначальном смысле не имеет отношения к свойствам материала или его составу, а указывает только на то, что материал образован повторяющимися структурными элементами. Неорганическая химия имеет много примеров различных видов полимеров, если говорить о полимерах в широком смысле этого слова: асбест является линейным полимером, слюда — плоским, а полевым шпат, каолин и кварц — пространственными полимерами. Если это определение расширить еще более, то даже такие ионные кристаллические вещества, как хлористый натрий или окись магния, следует рассматривать как полимеры. Такое расширение значения этого термина можно в некоторой степени оправдать тем, что эти вещества обладают некоторой пластичностью, но вообще неблагоприятно слишком расширять смысл определений, так как они при этом перестают точно соответствовать конкретной группе сходных явлений.

А. Циано-полимеры

Среди синтетических координационных соединений имеется много примеров полимерных веществ, но в большинстве случаев их полимерная структура была обнаружена только в последнее время. Хлорид палладия (II)



является бесконечным линейным полимером, цианид никеля(II)



является плоским полимером [1, 2], а ферро- и феррицианиды тяжелых металлов, в которых железо обладает координационным числом 6, являются бесконечными пространственными полимерами [3]. Каждое из этих веществ имеет интересные и полезные свойства, но они, как правило, не обладают пластичностью, гибкостью или эластичностью. Представляется маловероятным, чтобы чисто неорганические координационные соединения могли обладать такими свойствами в сколько-нибудь значительной степени. Валентные связи в таких соединениях жестко ориентированы, а группы, соединяющие атомы металлов, относительно невелики.

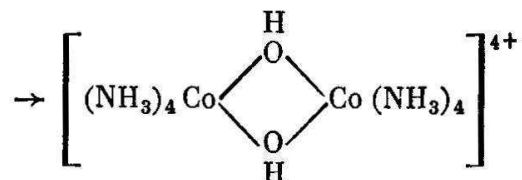
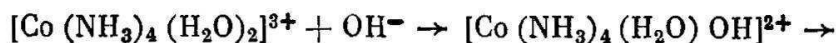
Следует отметить, что в цианиде никеля чередующиеся атомы никеля имеют неодинаковое окружение, и можно ожидать, что они будут обладать разными свойствами. Каждый атом никеля, окруженный атомами азота, способен присоединить еще две молекулы аммиака, что увеличивает его координационное число до 6; атомы никеля, окруженные атомами углерода, не обладают этим свойством. Молекулы аммиака в аммиакатах располагаются по обе стороны плоскости полимера и раздвигают параллельные плоскости, благодаря чему появляется возможность образования клатратных соединений, включающих бензол [1, 2]. Состав клатрата приближается к $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, но в действительности вещество обычно содержит менее 1 моля бензола на каждый моль никеля [4]. Клатрат легко можно приготовить, встряхивая суспензию цианида никеля в смеси водного раствора аммиака с бензолом.

Пространственные полимеры берлинская лазурь и турнбулева синь интересны вследствие их глубоко-синего цвета, который является результатом абсорбционного взаимодействия. Половина атомов железа в этом полимере находится в двухвалентном состоянии, остальные — в трехвалентном. Состав этого соединения близок к $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$. Его можно приготовить простым смешиванием водных растворов железа(III) и гексацианоферрата(II)

(ферроцианида) или растворов железа(II) и гексацианоферрата(III) (феррицианида). В этом случае чередующиеся атомы железа окружены атомами углерода или атомами азота. Несомненно, в этом соединении легко происходит взаимное окисление и восстановление железа, однако следует отметить, что атомы железа, окруженные атомами азота, склонны оставаться в трехвалентном состоянии, а атомы железа, окруженные атомами углерода, — в двухвалентном состоянии, так как координация атомами углерода стабилизирует более низкие окислительные состояния металлов.

Б. Гидроксо-полимеры

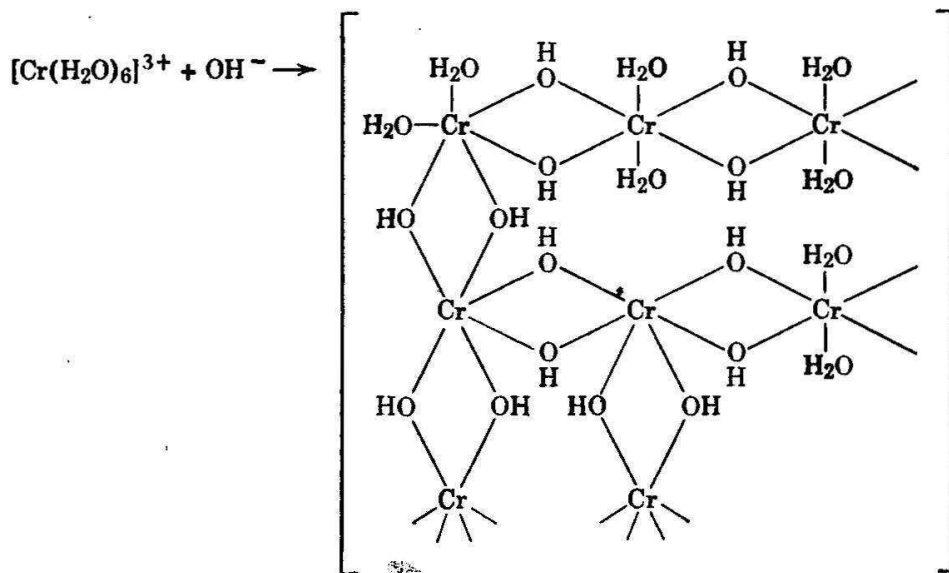
Другой большой класс координационных полимеров составляют гидроокиси металлов, в которых гидроксильная группа служит связующим мостиком между ионами металла. Потенциометрическим титрованием установлено, что эти соединения обычно содержат двойные мостики [5], но известны также одинарные и тройные мостики. Если в системе присутствуют подходящие блокирующие группы, полимеризация может остановиться на стадии димера [6]



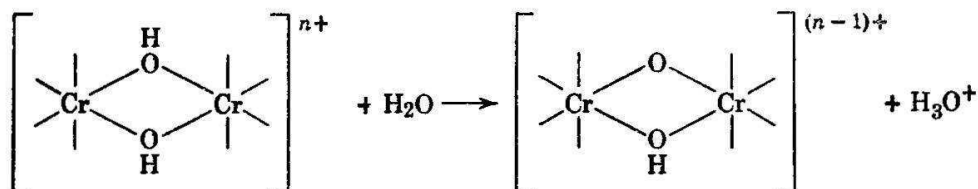
Первая стадия реакции осуществляется в водных растворах, вторая — при нагревании сухой соли до 150°, когда отщепляются молекулы воды.

В случае аква-ионов, содержащих более двух молекул воды, процесс оляции может продолжаться до образования ионов высокого молекулярного веса. Этот процесс идет самопроизвольно при действии оснований на аква-ионы металла в водных растворах и может продолжаться вплоть до начала выпадения продуктов реакции в виде осадка. Рост полимера может продолжаться даже после осаждения, особенно если осадок выдержать в маточном растворе при несколько повышенной температуре. Можно также остановить рост полимера до начала выпадения осадка. Такого рода

растворимые полимеры хрома используют при дублении кож. Ниже приведена схема образования таких оловых соединений

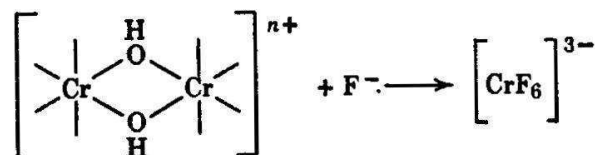
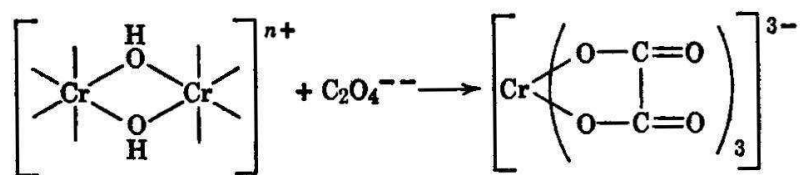


При нагревании «олового» полимера в виде водного раствора или золя протоны из оловых мостиков отщепляются



Этот процесс называется «оксоляцией». При понижении температуры процесс идет в обратном направлении очень медленно и pH раствора может не возвратиться к первоначальному значению в течение нескольких суток. Время, необходимое для восстановления равновесия, зависит от свойств иона металла, размеров молекул полимера, степени оксоляции и других факторов. Полимерные структуры этого типа, как оловые, так и оксоловые, можно разрушить добавлением комплексующего агента, который замещает оловые или оксоловые мостики, но сам мостиков не обра-

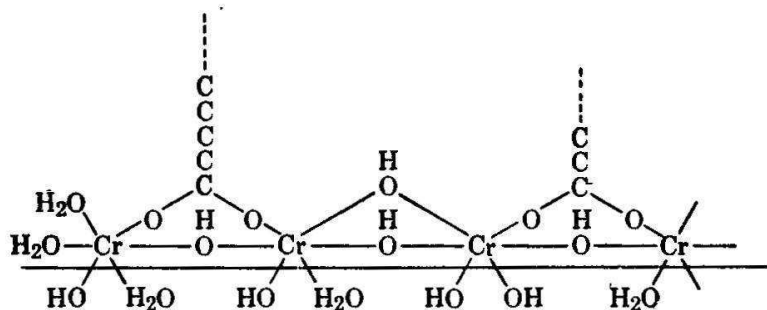
зует



В первом примере образование мостиков предотвращается тем, что оксалат-ионы обладают определенной способностью давать хелатные циклы, во втором случае — тем, что фторид-ион почти не способен отдавать электроны сразу двум ионам металла [7].

Явления оляции и оксоляции сравнительно недавно широко изучены несколькими исследователями, особенно Томасом, Стиасни и Густавсоном. Обзоры на эту тему были составлены Уайтхедом [8], Роллинсоном [9] и Покрасом [10]. В литературе, указанной этими авторами, можно найти точное описание препаративных методик.

Одним из примеров применения оловых полимеров могут служить водоотталкивающие средства «основной стеарат хрома» и «основной акрилат хрома» (которые поступают в продажу под названиями «хилон» и «волан»), а также другие аналогичные гидрофобные и олеофобные основные перфторкарбоксилаты. В мономерном состоянии эти вещества растворяются в низших спиртах. Такими растворами покрывают поверхность, и после испарения растворителя на поверхности остается вещество, прочно связанное с ней координационными связями. При нагревании материала происходит оляция. Атомы хрома соединяются мостиками, а углеродные или перфторуглеродные цепи располагаются перпендикулярно поверхности и защищают ее:

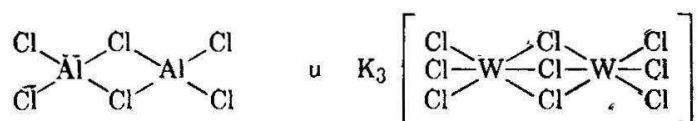


Имеются основательные доказательства того, что в этих полимерах карбоксильные группы, как и гидроксильные, служат мостиками между атомами металла.

Шмитц-Дюмон [11] показал, что амины металлов могут отщеплять протоны и молекулы аммиака с образованием полимеров, формально подобных полимерам, образующимся при процессах оляции и оксоляции. В этих полимерах мостикообразующими членами являются группы $-\text{NH}_2-$. Основные направления синтеза таких полимеров рассмотрены в работах [12, 13].

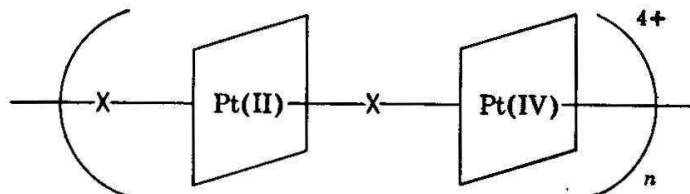
В. Галогено-полимеры

Ионы галогенов проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию мостиков и принимают участие в полимеризации. Как и в случае гидроокисей, чаще всего встречаются двойные мостики, но известны также одинарные и тройные. Во многих случаях полимеризация заканчивается на стадии образования димеров и тримеров, например



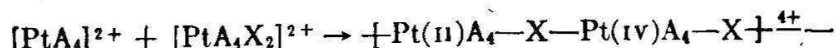
но часто образуются и бесконечные полимеры, например PdCl_2 и PtCl_2 . Полимеризация в таких случаях идет самопроизвольно, и, как правило, оказывается трудным или невозможным выделить мономерные формы.

Интересные полимерные цепи, образованные «трехвалентной» платиной с одинарными мостиками, были исследованы рентгенографическим методом Броссе [14] и Козном и Девидсоном [15]. Они содержат чередующиеся атомы Pt(II) и Pt(IV) , связанные в бесконечные цепи



Вследствие абсорбционного взаимодействия эти полимеры окрашены в темный цвет. Их можно приготовить обработкой водного раствора подходящего аммина платины(II) эквивалентным количеством галогена или совместным измельчением эквимольных ко-

личеств сухой тетраамминной соли платины(II) и дигалогентетраамминной соли платины(IV)



Несмотря на то что ионы фторида обладают слабой тенденцией к образованию мостиков, они все же выполняют эту функцию в комплексе $\text{Sn(II)—F}_x\text{—Ni(II)}$. При электролизе водных растворов, содержащих избыток фторида, олово(II) и никель(II) в самых различных соотношениях, на электроде образуется покрытие в виде сплава с приблизительно эквимольным соотношением олова и никеля [16]. Это покрытие обладает твердостью и подвергается тонкому шлифованию. В Англии его используют вместо хромирования. Было показано [17], что в электролите присутствует комплекс, содержащий оба металла в эквивалентном соотношении. Число фторидных мостиков и форма комплекса неизвестны. Образование этого иона особенно интересно в связи с тем, что ион никеля сам по себе, по-видимому, не образует комплексного соединения с фторидом при этих условиях [17].

Г. Тиооксамидо-полимеры

Тиооксамид (рубеновая кислота) и его N-алифатические производные образуют интересный ряд линейных полимеров. Для получения таких полимеров органическое вещество смешивают с водным раствором соли двухвалентного переходного металла и добавляют эквивалентное количество щелочи. Полимер нерастворим в воде и выделяется из раствора в виде порошка



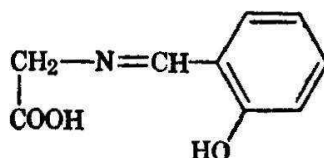
Образование и свойства таких полимеров изучали Хард с сотрудниками [18]. Эти вещества темнеют при нагревании, и поэтому их используют при копировании и для перевода изображения. Некоторые из этих соединений (в зависимости от свойств металла и органической группы) растворяются в неполярных растворителях. Предполагается, что рубенаты могут быть дезактивирующими агентами для металлов.

Интересный полимер образуется при действии рубеновой кислоты на соли никеля или меди. Этот полимер был изучен Амоном и Кейном [19], которые формировали его в слое органической

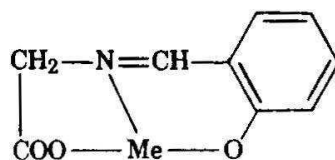
пластмассы. По разработанной ими методике лист пластмассы погружают в раствор рубеаната, который пропитывает пластмассу. Затем лист погружают в раствор, содержащий ионы меди или никеля, в результате в пластмассовом листе образуется рубеанатный полимер. Если пластмассу затем растягивать в одном направлении, то линейные цепи металл-рубеанатного полимера ориентируются параллельно одна другой, что придает полимеру способность поляризовать свет.

II. СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

При образовании координационных связей между ионом металла и лигандом свойства того и другого могут изменяться в различных случаях по-разному. Часто органический лиганд приобретает устойчивость по отношению к гидролизу, воздействию химических реагентов и нагреванию. Например, гидролиз шиффова основания



протекает значительно быстрее, чем гидролиз хелатного соединения этого основания с металлом [20]



Этилендиамин быстро разрушается горячей концентрированной азотной кислотой, но на координационное соединение с кобальтом(III) азотная кислота не действует даже при нагревании в течение многих часов. *бис*-Кетоимин

