

Проблема стабилизации состояний окисления и некоторые закономерности Периодической системы элементов

Ю.М.Киселев, Ю.Д.Третьяков

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8846

Сформулированы основные положения концепции стабилизации состояний окисления и рассмотрен комплекс проблем, связанных с получением и обеспечением устойчивости высших валентных форм переходных элементов. Проанализирован эмпирический материал, касающийся синтеза новых соединений РЗЭ и *d*-переходных элементов в необычно высоких состояниях окисления. Обсуждена возможность существования для некоторых элементов состояний окисления, равных +9, +10 (например, для иридия и платины в тетраоксо-ионах). Намечены пути реализации таких состояний и показано, что для их стабилизации наиболее перспективными системами представляются твердые соединения или матрицы с катионами щелочных металлов. Отмечены некоторые термодинамические закономерности, характерные для галогенидов и оксидов металлов, а также закономерность в изменении экстремальных состояний окисления *d*-переходных элементов.

Библиография — 266 ссылок.

Оглавление

I. Введение	401
II. Концепция стабилизации состояний окисления	402
III. Редкоземельные элементы	405
IV. Переходные элементы	407
V. Матричная стабилизация состояний окисления	409
VI. Валентные возможности переходных элементов	409
VII. Закономерность изменения экстремальных состояний окисления переходных элементов	410

I. Введение

Представления о присутствии в химических соединениях элементов в определенных состояниях окисления (СО) являются традиционными. На этой базе, например, построены авторитетные учебники по неорганической и координационной химии.^{1,2} Достаточно давно была выдвинута гипотеза о стабилизации состояний окисления, теоретические и экспериментальные аспекты которой обсуждались еще в начале 1960-х годов (см., например,^{3–7}). Позднее к экспериментальному аспекту проблемы существования и стабилизации СО неоднократно возвращались в связи с открытием соединений благородных газов,⁸ исследованием химических свойств трансактинидов,^{9,10} а также получением соединений Np^{VII}, Pu^{VII} (см.¹⁰), Am^{VII} (см.^{11–14}), Cm^{VI} (см.¹⁵), Rn^{VI} (см.¹⁶), Cf^V (см.¹⁷), Cm^V (см.^{15,18}), Au^V (см.¹⁹), Ag^V (см.²⁰), Es^{IV} (см.¹⁸), Cu^{IV} (см.²¹), Tm^{IV} (см.²²), лантанидов и

актининов в низших состояниях окисления.^{23–29} Нельзя не упомянуть об открытиях близости свойств тяжелых актинидов и лантанидов, а также специфичности проявления так называемого тетрад-эффекта в соединениях лантанидов,^{23,29,30} о получении Fe^{VIII} (см.^{31,32}), обнаружении Co^{VI} в матрице феррата цезия,^{33,34} а также о свойствах элементов № 104–106 — резерфордия, дубния, сиборгия соответственно (см.^{35,36}) и о возможности достижения Hg^{IV} (см.^{37,38}).

Проблема в последнее время приобрела новое звучание в связи с появлением нетрадиционных приемов стабилизации СО. Понимая это, Яцимирский^{39,40} и Перри⁴¹ на оригинальном материале рассмотрели стабилизацию СО при координации. Ранее нами анализировались различные аспекты той же проблемы. В частности, обсуждались стабильность высших СО лантанидов во фторидных системах,^{29,42} влияние внешнесферных катионов на устойчивость координационных соединений,⁴³ способы реализации высоких СО в реакциях окислительного фторирования,⁴⁴ методы идентификации валентных форм переходных элементов,⁴⁵ а также некоторые вопросы, связанные с концепцией валентности,⁴⁶ в частности, рассматривалась проблема стабилизации СО в твердой фазе⁴⁷ и возможность достижения высоких валентных форм ($\geq +8$) наиболее тяжелых переходных элементов (Ir, Pt, Au, Hg).⁴⁸ Справедливость положений работы⁴⁸ подтверждена прямыми квантово-химическими расчетами.⁴⁹

В настоящем обзоре рассматриваются некоторые проблемы стабилизации СО в связи с новыми сведениями об их устойчивости и затрагивается вопрос о предельных валентных возможностях переходных элементов. При подобном обсуждении полезна концепция «стабилизации состояний окисления», поскольку она предоставляет исследователям

Ю.М.Киселев. Доктор химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–2252, e-mail: kiselev@coord.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая и координационная химия *d*- и *f*-переходных элементов, необычно высокие состояния окисления.

Ю.Д.Третьяков. Академик, заведующий той же кафедрой.

Телефон: (095)939–2074.

Область научных интересов: неорганическая химия и тонкая химическая технология, оксидные материалы.

Дата поступления 1 декабря 1998 г.

идеи и механизмы, позволяющие не только ставить эксперимент, но и осмысливать его результаты. Сформулируем ее основные положения.

II. Концепция стабилизации состояний окисления

Обычно считается, что в химических соединениях содержатся атомы элементов в определенном СО, а силы различной природы их стабилизируют. Характер химических процессов, приводящих к изменению СО, зависит от свойств стабилизируемого иона и соответствующего координационного окружения.^{7, 50, 51} При исследовании в области стабилизации СО определяются возможности образования соединений данного элемента в данном СО и их устойчивость; находят условия синтеза таких соединений, т.е. устанавливают приемы и методы получения вещества с заранее заданным свойством — СО; выявляют (например, феноменологически) факторы, влияющие на стабилизацию СО.

Понятно, что установление факторов стабилизации невозможно без рассмотрения вопроса о стабилизации координационных полиэдров и кристаллических фаз. Стабилизируя координационные полиэдры, мы тем самым повышаем прочность соответствующих химических связей и устойчивость СО.^{52–56}

В рамках рассматриваемой концепции принимается, что стабилизация СО означает увеличение времени существования окисленной (восстановленной) формы в динамической системе окислитель–восстановитель по сравнению с эталоном. Такая система характеризуется определенными термодинамическими и кинетическими параметрами (например, потенциалом Гиббса, давлением пара, энергией активации, порядком реакции и т. д.). Для стабилизации СО варьируют эти параметры или заменяют имеющуюся «термодинамику» и/или «кинетику» на другие, более благоприятные для увеличения времени существования окисленной (восстановленной) формы.

Рассмотрим превращение



Аква-ион $\text{Pr}_{\text{aq}}^{\text{IV}}$ в водных средах существует ~ 200 нс.^{57, 58} по истечении этого времени он превращается в аква-ион $\text{Pr}_{\text{aq}}^{\text{III}}$. При введении в такую динамическую систему фосфорновольфрамовой кислоты образуется гетерополиоксидное соединение Pr^{IV} (с ионом вероятного состава $\text{Pr}^{\text{IV}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ (см.⁵⁹)), а продолжительность жизни «окисленной» формы, содержащей Pr^{IV} , увеличивается до 10–15 мин. Итак, размещение иона Pr^{IV} в ином координационном окружении сопровождается изменением его устойчивости. Мы не рассматриваем кинетические особенности процессов окисления–восстановления в отсутствие и в присутствии гетерополиоксидной кислоты, но понятно, что изменение ближнего окружения центрального иона комплекса сказывается на кинетических параметрах.

У проблемы стабилизации имеются две стороны — одна связана со способами достижения искомого состояния окисления, а другая — с собственно устойчивостью последнего. Именно обеспечение стабильности СО в течение времени, достаточного для его образования, идентификации и использования свойств, является компонентом, на который обращается первоочередное внимание.

Устойчивость химических соединений к распаду на элементы определяется общей энергией системы лиганд–центральный атом (ЦА)

$$E_{\text{tot}} = \sum E_i + E' + E'' + E_c, \quad (2)$$

где E_i — энергии связи на i -й молекулярной орбитали изолированного комплекса, образовавшегося при взаимодействии электронных систем ЦА с лигандом, E' — энергия стабилизации за счет снятия вырождения, E'' — энергия отталкивания лигандов, E_c — энергия стабилизации за счет

установления дальнего порядка (кристаллической решетки).⁵¹

Анализ уравнения (2) показывает, что стабильность соединений обусловлена совокупностью свойств ЦА и лигандного окружения, а также кристаллической структурой. К подобному выводу пришли многие исследователи при эмпирическом рассмотрении вопроса (см., например,^{4, 5}).

Факторы, влияющие на устойчивость СО, разнообразны и обычно действуют одновременно и по принципу конкуренции.⁵ В то же время их можно, правда, достаточно условно, разделить на термодинамические (первая группа) и кинетические (вторая группа). Факторы первой группы определяют возможность образования данного лигандного окружения ЦА (образование ближнего или дальнего порядка), а второй — сказываются на скорости формирования искомого окружения. С учетом этого можно выделить следующие способы стабилизации СО.

1. Стабилизация путем координации. Осуществляется в химическом процессе за счет организации ближнего окружения ЦА в комплексе, более устойчивого, чем в свободных ионах в газе или сольватированных ионах в растворе; при этом подбирают лиганды, геометрию и т. д.⁷

2. Стабилизация кристаллической решеткой. Осуществляется за счет повышения координационной насыщенности ЦА в процессе образования кристаллов по сравнению с координационной насыщенностью ионов в газе или растворе.^{7, 47}

3. Кинетическая стабилизация. Осуществляется при минимизации кинетических препятствий, возникающих в процессе формирования термодинамически наиболее выгодного ближнего окружения ЦА.⁷

При выборе конкретного способа стабилизации необходимо учитывать свойства реагентов и ожидаемых продуктов реакции, содержащих стабилизируемый ион (атом). Так, устойчивость соединений, в которых координационный полиэдр «высокоокисленного ЦА» сформирован из наиболее прочных, трудноокисляющихся и труднодеформируемых ионов F^- и O^{2-} , обычно максимальна. Эти лиганды в ближней координационной сфере ЦА комплекса являются, пожалуй, единственными, пригодными для стабилизации высоких и высших неустойчивых СО. Поэтому в работах по стабилизации наиболее высоких СО рассматриваются соединения с оксидными и фторидными координационными полиэдрами.

При анализе проблем, связанных с устойчивостью валентных форм, выделяют прямую и обратную задачи.

Задача считается прямой, если проводится экспериментальное определение или расчет физико-химических характеристик системы окислитель–восстановитель, например редокс-потенциалов. Задача является обратной, когда заключение о стабильности окисленного состояния делается по изменению избранных параметров (свойств), которым можно поставить в соответствие СО в некоторых рядах соединений.

Решение этих задач в принципе возможно, так как между энергетическими характеристиками ионов, которым приписывается та или иная валентная форма, имеются достаточно простые корреляции.

Действительно, квантово-механические параметры, характеризующие распределение электронной плотности и рассчитываемые с учетом электростатического взаимодействия только ядер и электронов (в первом порядке теории возмущений), прямо коррелируют с СО элементов. В качестве примера можно привести линейное уравнение для химических сдвигов в мессбауэровских спектрах (рис. 1)^{32, 60, 61}

$$\delta = a + bx,$$

где δ — химический сдвиг, $a = 1.834$, $b = -0.456$, x — СО.

Достаточно простые корреляции существуют между энтальпиями образования галогенидов MHal_n и энтальпий-

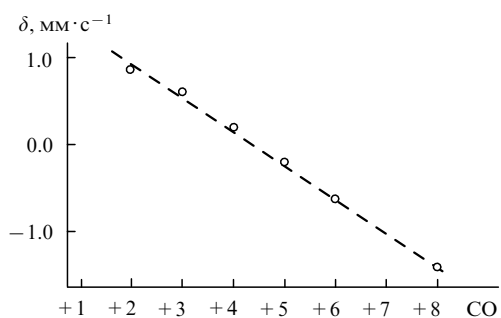


Рис. 1. Зависимость химического сдвига относительно нитропрусида натрия для производных железа от СО металла.^{32, 60, 61}

ными инкрементами ионов M^{n+} , вычисленными по аддитивным схемам.⁶² Указанные корреляции могут трактоваться и иным образом (см., например,⁶³), что обусловлено неоднозначностью используемых химиками подходов, точнее, невозможностью распространения каждого из них на все без исключения соединения.

Прямая и обратная задачи в общем случае просто не решаются. Это связано со множеством обстоятельств, но главным является то, что лишь для ограниченного числа элементов (обычно в низших СО) известны аква-ионы типа M_{aq}^{n+} , существующие в растворе. По мере увеличения порядкового номера элемента возрастает ковалентность связи $M-L$, увеличивается роль релятивистских эффектов, в том числе и спин-орбитального взаимодействия, что сопровождается усилением характерности ионов, более сложных, чем аква-ионы (например, актинильных⁶⁴). Примерно то же самое имеет место и при увеличении СО.

При анализе проблем, связанных с рассматриваемой концепцией, ключевым является определение понятия «состояние окисления». Этот вопрос, прямо связанный с «проблемой валентности», не тривиален. В частности, до сих пор актуальна проблема взаимосвязи чисел валентности, эффективных зарядов и СО, хотя она неоднократно обсуждалась. Этот аспект теории строения оказался настолько противоречивым, что предлагалось,⁶⁵ не вдаваясь в терминологические изыскания, просто считать валентность числом, сохранить за ним классическое содержание и не пытаться втиснуть в рамки этого понятия все новейшие открытия в области химической связи, хотя позже (см., например,^{66, 67}) все же делались попытки вычисления таких чисел. Не обсуждая эти и другие методики расчета, заметим, что они не универсальны.

Проще всего меру валентности или СО определять числом грамм-эквивалентов окислителя или восстановителя, приходящихся на один грамм-атом простого вещества (металла, металлоида), которое расходуется или приобретает при переведении простого вещества в соединение, либо наоборот. В качестве стандартного процесса целесообразно принять одноэквивалентный процесс окисления или восстановления, причем неважно, какое из известных одноэквивалентных превращений использовать. Подобное определение числа валентности[†] является удобным, так как оно имеет известные экспериментальные основания и инвариантно модели электронного строения вещества.

[†] Числа валентности при таком подходе совпадают с так называемыми степенями окисления, применение которых некорректно из-за отсутствия на атомах электрических зарядов. Кристаллохимики используют в расчетах «формальные заряды» на атомах,^{68, 69} отвергая реальность этих зарядов введением термина «эффективные заряды». Правильнее было бы говорить о балансе валентностей или валентных усилий (именно такой подход использован, например, в работе⁷⁰).

Подчеркнем, что определение СО в виде положительного или отрицательного числа не означает наличия на атоме соответствующего электрического заряда. Определение валентности через число грамм-эквивалентов подразумевает термодинамические отношения, из которых напрямую не следуют ни пространственное расположение атомов, ни связевые характеристики (например, спектроскопические не определяемый порядок связи). Грамм-эквивалент — сложный параметр, охватывающий все имеющиеся в соединении взаимодействия, и его нельзя представлять в виде заряда или числа связей.

Валентность (или СО) является классификационным понятием, что используется в кристаллохимии и при систематизации учебного материала по неорганической химии: например, представления Косселя последовательно применяются в работе⁶⁹ для тетраэдрических систем. Совокупности химических соединений элемента, находящегося в одном и том же СО, могут отвечать различные распределения электронной плотности, координационные полиэдры и характеры связей. Это не удивительно, поскольку конкретные электронные свойства атомов, о которых можно судить по данным физических методов исследования, являются лишь следствием проявления той или иной валентности. Не противоречат приведенному определению числа валентности представления⁷¹ о флуктуации электронных состояний, процессах электронного упорядочения и, следовательно, дробных СО для переходных элементов: все это лишь свойства элемента, находящегося в данном СО или имеющего данную валентность, которые необходимо специально изучать и систематизировать.

Некоторое обоснование изложенному подходу к определению валентности дают результаты расчетов энтальпий образования неорганических галогенидов и оксидов по аддитивным схемам.^{62, 72–75}

Расчет энтальпий (энергий) неорганических галогенидов и оксидов базируется на классической теории строения, концептуально уточненной в работах^{76, 77}. В соответствии с известным приближением этой теории, макрохарактеристика, например внутренняя энергия, может быть представлена в виде суммы инкрементов (E_j), характеризующих вклады так называемых эффективных атомов j с числом валентности (n), $j^{(n)}$

$$\Delta U = \sum E_{j^{(n)}}. \quad (3)$$

Применение данного уравнения к неорганическим объектам ограничено. Даже для, казалось бы, наиболее простого случая — соединений различных металлов с одинаковой стехиометрией — напрямую использовать уравнение (3) невозможно, так как приходится решать систему из k уравнений типа

$$\Delta U_{A,B} = x E_{A^{(n)}} + y E_B \quad (E_A = \Phi(n), E_B = \text{const}) \quad (4)$$

с $k+1$ неизвестными. Чтобы найти решение, недостает одного уравнения. Нам удалось найти уравнение связи.^{62, 73, 78} Оно представляет собой эмпирическую корреляцию энтальпий образования соединений MX_n с энтальпией вида

$$H_{M^{(n)}} \equiv \frac{\sum I_i}{I_1} \Delta_s H_M,$$

где I_i — потенциалы ступенчатой ионизации, а $\Delta_s H_M$ — энтальпия сублимации металла.

Уравнение имеет форму следующего аддитивного четырехчлена:

$$\Delta_f H_{MX_n} = H_{M^{(n)}} + nH_X + nH_{M^{(n)}-X} + yH_{X-X}, \quad (5)$$

где $H_{M^{(n)}}$ — энтальпия, отвечающая вкладу ЦА, H_X , $H_{M^{(n)}-X}$, H_{X-X} — энтальпии, соответствующие вкладам лиганда X, а также связей $M^{(n)}-X$ и $X-X$. Для примера на рис. 2 и в

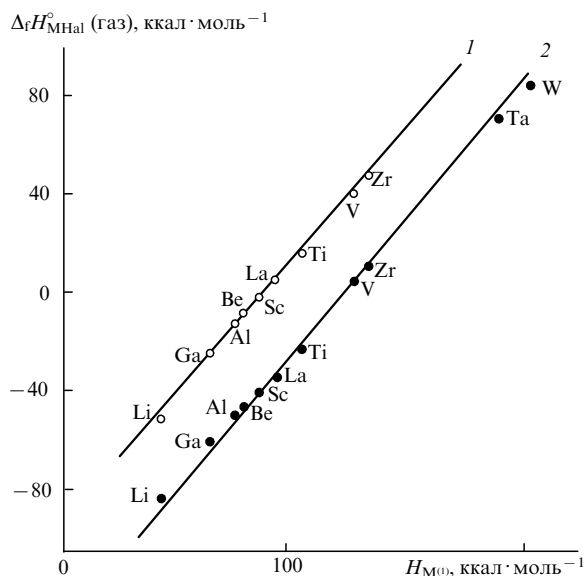


Рис. 2. Зависимость энтальпии образования газообразных моногалогенидов от парциальной энтальпии вида $H_{M^{(0)}}$; 1 — хлориды; 2 — фториды.

табл. 1 представлены некоторые зависимости энтальпий образования хлоридов и фторидов от первого члена уравнения (5)

$$\Delta_f H^\circ = A + BH_{M^{(0)}}$$

Аналогичная картина наблюдается и для других галогенидов и оксидов.

На таких линейных зависимостях можно выделить так называемые характеристичные наборы соединений: для моногалогенидов характеристичны элементы первой группы периодической системы (см. рис. 2), для дигалогенидов — элементы второй группы и т. д. Иными словами, характеристичные наборы соединений элементов i -й валентности сопоставимы с перечнем элементов в вертикальных группах короткого варианта периодической системы.

Имея в виду аддитивное уравнение (5) и линейный ход зависимостей энтальпий образования газообразных галогенидов от энтальпий $H_{M^{(0)}}$, можно заключить, что группировка соединений определяется аргументом, а характер изменения функции — остальными членами суммы (5).

Соотношение энтальпийных инкрементов таково, что наибольшие значения имеют первые члены суммы (5). Это позволяет выстроить иерархию, которая определяет энергетику соединений и базируется на классической теории строения.^{76,77}

Эта теория предполагает применение модели попарных взаимодействий. Каждому из них можно поставить в соответствие (процедура описана в монографии⁷⁶) энергетический инкремент. Значения инкрементов зависят от следующих характеристик: химической индивидуальности, рода, типа, вида, разновидности. В целом эти характеристики составляют некое «дерево» химических состояний. Первая характеристика определяется положением элемента в периодической системе, вторая связана с валентностью, третья — с геометрией ближнего окружения ЦА, а две последние отражают более тонкие детали строения, например геометрическую или оптическую изомерию.

Параметру $H_{M^{(0)}}$ можно приписать характеристики рода (валентности), которые, в частности, определяют группировку галогенидов (или оксидов) на зависимостях, аналогичных изображенным на рис. 2. Следствием этого является определение валентности через грамм-эквиваленты, т. е. через термодинамические отношения.

Таблица 1. Коэффициенты линейной зависимости $\Delta_f H^\circ = A + BH_{M^{(0)}}$ для газообразных галогенидов металлов.

Гало-генид	Металл	A	B
MF	Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl	-112.7	1.636
	Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Ga, Zr, Ta, La-Lu	-117.4	0.970
	Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, In	-126.3	1.479
	Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Zr, Hf, Y	-26.0	0
MF ₂	Mg, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Yb	115.0	-1.930
	Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt	-193.6	0.328
	Sn, Pb, Zr, Hf	-89.9	-0.0999
	Sr, Sc, La-Lu	-217.9	0.252
MF ₃	Al, Ga, In, Tl, Mn	-44.1	-0.280
	Al, Ti, Zr	-345.5	0.0841
	Sc, Y, La-Lu	-302.7	0
MCl	Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba	-87.1	1.636
	Li, Al, Be, Sc, Ti, V, Ga, Zr, Ta, La-Lu	-84.9	0.970
	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, In, Sn	-100.3	1.479
	Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Zr, Hf, Y	5.0	0
MCl ₂	Mg, Ba, Ra, Zn, Cd, Yb	105.1	-1.930
	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tm	-129.5	0.328
	Sn, Pb, Hf, Hg	-26.0	-0.0999
	Be, Al, Sc, Ti, V, Ga, Y, Ca, Sr, Ba, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Ag, La, Hf, Ta, W, Re, Ce-Lu	-144.4	0.252
MCl ₃	Al, Ga, In, Tl	57.8	-0.280
	Cr, Mn, Fe, Ir	-233.6	0.239
	Sc, Y, La-Lu	-170.2	0

Примечание. Полужирным шрифтом выделены характеристичные группы, т. е. наборы соединений элементов соответствующих вертикальных групп короткого варианта периодической системы.

Для установления СО используют прямые (химические) и косвенные (физические) методы. В работе⁴⁵ к химическим отнесены оксидиметрические и электрохимические способы. Весьма популярны способы анализа, основанные на одноэквивалентных переходах типа $I^- \rightarrow (1/2)I_2$, $Ce^{III} \rightarrow Ce^{IV}$, а также на процессах, описываемых известным числом эквивалентов (типа $MnO_4^- \rightarrow Mn^{II}$, $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{III}$). Из перечисленных наиболее распространены иодометрические методики в связи с их простотой, доступностью и универсальностью.

Например, в работах^{79,80} рассмотрено применение иодометрического анализа по отношению к фторидам-окислителям, включающим соединения d - и f -переходных элементов, и соединениям платины. Удалось проанализировать фториды Ln^{IV} , Cu^{II} , Cu^{III} , Ag^{II} , Ag^{III} , Ag^V , Au^V , Ni^{III} , Ni^{IV} , Mn^{III} , Mn^{IV} , Co^{III} , Fe^{III} , Fe^{IV} , Cl^{III} , Br^{III} , Br^V , Xe^{II} , Xe^{IV} , Xe^{VI} и т. д. Иодометрическим методом пользовались при анализе щелочных растворов производных железа в высших СО (Fe^{IV} , Fe^{VI} , Fe^{VIII}),⁸¹ причем определяли не только СО железа, но и концентрацию металла в растворе.

Ключевым для оксидиметрических, в частности иодометрических, методик является установление конечного состояния после титрования. Так, эксперименты с соединениями платины показали,⁸⁰ что при титровании иодидных комплексов конечным является состояние $Pt^{+2.3}$, что не мешает анализу.

Пожалуй, основным недостатком оксидиметрических методик — отсутствие селективности. Это обуславливает необходимость проведения исследований по установлению причины редокс-превращений. Например, в случае анализа щелочных растворов железа в высших СО дополнительное

изучение растворов методом мессбауэровской спектроскопии показало, что данные иодометрического анализа относятся именно к валентным переходам железа.⁸¹

Примерно то же можно сказать и об электрохимических способах — полярографическом и кулонометрическом. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в комбинации с кулонометрией — удобный способ определения числа грамм-эквивалентов в комплексах металлов.⁸² Например, на ЦВА-кривых восстановления электрохимически окисленных гидроксокомплексов Ir^{IV} имеются две обратимые одно-электронные волны, отвечающие переходам $\text{Ir}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{V}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{IV}}$ (см.^{83,84}). Электрохимические способы можно применять не только к растворам, но и к расплавам. Например, подобные методики использовались⁸⁵ для выяснения природы процессов в солевых расплавах, а также для установления условий стабилизации в них высших СО переходных элементов.

Химические методы определения СО эффективны только при условии привлечения физических методов. Чаще всего применяют магнетохимию, ЭПР, электронную, мессбауэровскую, рентгеновскую, рентгеноэлектронную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и методы колебательной спектроскопии.⁴⁵ Для ответа на вопрос о СО элемента необходимо, чтобы были известны, во-первых, корреляции между СО и наблюдаемым параметром и, во-вторых, причины искажения этих корреляций, если отклонения от таковых имеют место или ожидаются. Например, для переходных металлов число внешних электронов, изъятых из электронной конфигурации свободного атома, часто отвечает СО этого элемента. Кроме того, число грамм-эквивалентов окислителя (восстановителя), затраченных в оксидиметрическом титровании, соответствует числу d - (или f -) электронов иона металла (ряд важных закономерностей описан в работах^{86–88}).

Рассмотрим методы стабилизации высших СО конкретных элементов.

III. Редкоземельные элементы

Для редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) набор известных СО^{89,90} представлен в табл. 2. Для РЗЭ обычно СО +3, которое реализуется в огромном числе их соединений; СО +2 относят к низшим и здесь не обсуждается, поскольку этому вопросу посвящено много работ, обобщенных в обзоре²³.

1. Комплексы Ln^{IV} с органическими лигандами

Проблема получения высших состояний окисления РЗЭ с органическими лигандами возникла в начале этого столетия.^{91–93} Подобные соединения часто характеризуются высокими константами устойчивости и весьма перспективны, например, для разделения РЗЭ и актиноидов.^{94–96} В 1970-е годы волна исследований, в которых предполагалось такое использование, спала, когда было установлено, что даже в соединениях Ce^{IV} не удается полностью исключить внутримолекулярные редокс-процессы (см., например,⁹⁷). Тем не менее в статье⁹⁸ сообщается, что в комплексах РЗЭ с дифталлоцианинами влияние таких процессов, видимо, минимально, причем сделан вывод о наличии в этих объектах ионов Ln^{IV} для всего семейства лантанидов. Однако ряд обстоятельств не позволяет согласиться с такой трактовкой данных работы⁹⁸. При рассмотрении комплексов переходных металлов в высших СО с карбоксилсодержащими комплексонами, оксикарбоновыми кислотами, полидентатными ациклическими лигандами, краун-эфирами и β -дикетонами было показано, что редокс-процессы протекают всегда, хотя и с различной скоростью.⁹⁷ Иначе говоря, выбирая подходящий лиганд, можно лишь частично подавить внутримолекулярное редокс-взаимодействие, но никак не полностью его устранить. Фталлоцианин способен легко восстанавливаться, так как содержит большое число кратных связей. Даже если

Таблица 2. Известные состояния окисления редкоземельных элементов.^{89,90}

СО	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+2	?	?	+	+	?	+	+	?	?	+	+	+	+	+	?
+3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
+4		+	+	+		+			+	+			+		

Примечание. Здесь и в других таблицах приняты следующие обозначения: «плюс» — данное СО существует, «?» — имеются косвенные свидетельства, надежные доказательства не получены.

предположить высокую прочность рассматриваемых комплексов РЗЭ, то никак нельзя рассчитывать на полное подавление внутримолекулярного окисления–восстановления, учитывая чрезвычайно высокие значения редокс-потенциалов пар $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{IV}}$ (например, для Ln = Tb и Pr значения E° оцениваются в 2.8–3.0 В (см.^{99,100})). Вероятно, требуется дополнительная аргументация существования Ln^{IV} в дифталлоцианинах.¹⁰¹

2. Комплексы Ln^{IV} с неорганическими лигандами

Сведения о поведении Ln^{IV} (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) в водных средах ограничены в основном данными для соединений Ce^{IV} . Ионы Ce^{IV} являются довольно сильными окислителями ($E^\circ_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}} = 1.66$ В (см.^{99,100})). Они образуются в реакциях с участием окислителей типа бромата (см., например,¹⁰²) и с разной эффективностью стабилизируются множеством неорганических лигандов. Интересно, что существуют соединения Ce^{IV} даже с хлорид-ионами в ближней координационной сфере, хотя ионы Cl^- известны как восстановители. Например, получена большая серия гексахлороператов(IV) $\text{M}_2\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{NR}_4^+, \text{PR}_4^+, \text{AsR}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), изучены их строение и стабильность.^{103–112} Показано,¹¹³ что анионный комплекс состава $[\text{CeCl}_6^{2-}]$ в водных средах существует достаточно долго, причем избыток хлорид-ионов его даже несколько стабилизирует. Соль цезия является удобной весовой формой в анализе и при разделении катионов щелочных металлов (устойчива на воздухе ниже 300°C).¹⁰⁵

Сведения о существовании Tb^{IV} и Pr^{IV} в водных растворах весьма ограничены. Отметим, что сообщения о получении ацидокомплексов Pr^{IV} и Tb^{IV} (нитратов, сульфатов, хлоридов) в водных растворах опровергнуты в работе¹¹⁴. Надежные данные о ионах Pr^{IV} получены, как отмечено выше, методом пульсирующего радиолиза:^{57,58} короткоживущее поглощение авторы отнесли к аква-иону Pr^{IV} . Неустойчивость иона Pr^{IV} обусловлена большим значением редокс-потенциала пары $\text{Pr}^{\text{IV}}/\text{Pr}^{\text{III}}$. В публикациях^{115–117} сообщалось о получении водных растворов фосфорновольфрамата Pr^{IV} . Этот глубоко окрашенный комплекс даже при невысокой концентрации в растворе существует лишь несколько минут, что ограничивает возможности его изучения. Поэтому полной информации о нем до сих пор нет.

Четырехвалентный тербий ($E^\circ_{\text{Tb}^{\text{IV}}/\text{Tb}^{\text{III}}} \approx 2.8$ В) также стабилизируется в соли фосфорновольфрамовой кислоты,^{59,117,118} растворы которой можно в течение нескольких месяцев хранить при комнатной температуре. Использование фосфорновольфрамовой кислоты для стабилизации таких сильных окислителей, как ионы актиноидов, весьма эффективно, причем комплексообразование понижает значение E° на ~1.0 В.^{118,119} Данные о существовании Pr^{IV} и Tb^{IV} в таких соединениях позволяют предположить, что это заключение справедливо и для лантанидов.

Говоря о водных средах, нельзя не сказать о гидроксидах Pr^{IV} и Tb^{IV} . Обработка щелочных суспензий гидроксида Tb^{III} такими соединениями, как O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, IO_4^- , сопровождается образованием гидроксида Tb^{IV} (см.¹²⁰). Действие растворов

щелочи на бинарные и комплексные фториды Pr^{IV} и Tb^{IV} также приводит к выделению гидроксидов.¹²¹ Отметим, что при уменьшении стабильности ионов Ln^{IV} понижается выход гидроксида Ln^{IV} : для Tb^{IV} выход $\text{TbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ почти количественный, для Pr^{IV} он существенно ниже, а гидроксид Dy^{IV} образуется лишь в следовых количествах при обработке холодной щелочью соответствующего фторокомплекса.¹²¹

Итак, Ln^{IV} в растворах стабилизируются недостаточно эффективно в связи с ограниченным числом неорганических лигандов, способных понизить редокс-потенциал системы до приемлемого значения. В твердых соединениях устойчивость Ln^{IV} существенно выше, чем в растворах. Это проявляется не только в более высокой термической стабильности твердых соединений по сравнению с комплексами в растворах, но и в большем ассортименте соответствующих четырехвалентных ионов,^{89, 122, 123} существующих в твердых фазах.

К настоящему времени получены твердые фторокомплексы Ce^{IV} , Tb^{IV} , Pr^{IV} , Nd^{IV} , Dy^{IV} , Tm^{IV} , Sm^{IV} (сведения о существовании двух последних см. в статьях^{22, 29}), а также бинарные фториды Ce^{IV} , Tb^{IV} , Pr^{IV} (синтез чистого PrF_4 впервые описан в работах^{124, 125}). В кислородсодержащих системах известны бинарные оксиды PrO_{2-x} и TbO_{2-x} ($x < 0.5$), а также сложные соединения.^{126, 127} Большое число ионов Ln^{IV} (Pr^{IV} , Tb^{IV} , Nd^{IV} , Dy^{IV}) стабилизируется в BaCeO_3 ,^{128–130} выступающем в роли своеобразной матрицы. Стабилизацию проводят в атмосфере кислорода при $1200–1400^\circ\text{C}$.^{128, 129, 131}

Таким образом, в твердой фазе (т.е. при наличии дальнего порядка) стабильность системы металл–лиганд повышается по сравнению со стабильностью этой системы в растворах. В твердом теле действуют эффекты координации, вызывающие сокращение межъядерных расстояний металл–лиганд в ближней координационной сфере ЦА комплекса по сравнению с межъядерными расстояниями в бинарных соединениях,¹³² что также способствует стабилизации ионов Ln^{IV} .

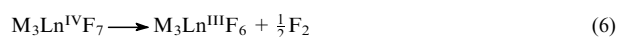
Имеющиеся в настоящее время сведения позволяют рассмотреть закономерности стабилизации высших СО лантанидов. При анализе устойчивости соединений Ln^{IV} по данным работ^{29, 43, 133–137} сделано заключение,^{29, 137} что существуют всего две группы сведений, по которым можно судить об эффективности стабилизации Ln^{IV} . Первая группа включает данные по редокс-потенциалам или потенциалам ионизации атомов лантанидов. Однако по этой информации нельзя сделать достоверный вывод о стабильности Ln^{IV} , так как методы расчета $E^\circ_{\text{Ln}^{\text{IV}}/\text{Ln}^{\text{III}}}$ являются эмпирическими, а надежную базу для таких расчетов составляют лишь сведения о производных Ce^{IV} . Экспериментальные значения E° других пар $\text{Ln}^{\text{IV}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ получить невозможно из-за высокой окислительной активности Ln^{IV} , а это не позволяет сконструировать равновесную электрохимическую ячейку; решение прямой задачи стабильности затруднено из-за ограниченности исходного материала. Выведенные на этом основании ряды относительной устойчивости окислительных состояний^{122, 123} лишь грубо отражают реальную картину. Поэтому для получения сведений об устойчивости Ln^{IV} используют другой способ, заключающийся в решении упомянутой выше обратной задачи.

В работе¹³⁵ приведены термодинамические характеристики фторидов Ln^{IV} состава Cs_3LnF_7 . В работе¹³⁸ методами неизотермической кинетики изучена термическая стабильность тех же фторидов. Для определения термодинамических величин применяли разработанные и опробованные в специальных экспериментах методики дифференциального термического анализа со специально сконструированными герметичными никелевыми ячейками, чувствительность которых близка к чувствительности ячеек дифференциального сканирующего калориметра.^{139–141} Эти методики позволяют получать сведения об энтальпиях реакций фторирования.

Таблица 3. Результаты расчета энтальпий процесса (6) ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) по циклу Борна–Габера.¹³⁵

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

На основании данных работ^{135–137} и расчетов по циклу Борна–Габера^{135, 142–144} получены, вероятно, наиболее надежные значения энтальпий и энергий Гиббса реакций



для всех РЗЭ (табл. 3).

Подтверждено,^{135, 142–144} что среди LnF_4 наиболее устойчиво соединение церия, затем следуют в порядке понижения стабильности производные тербия и празеодима. Термическая устойчивость комплексов M_3LnF_7 понижается в последовательности^{137, 145, 146} $\text{Ce} > \text{Tb} > \text{Pr} > \text{Dy}$.

Термодинамическая стабильность комплексов по отношению к отщеплению фтора по реакции (6) уменьшается при переходе от Ce к Sm: $\text{Ce} > \text{Tb} > \text{Pr} > \text{Dy} > \text{Tm} > \text{Nd} > \text{Sm}$. Аналогично понижается и устойчивость высшего СО +4 лантанидов.

В исследованиях^{29, 137} уточнена закономерность, действующая в ряду лантанидов и называемая «тетрад-эффектом». Среди РЗЭ существуют «узловые точки», в которых максимальна вероятность изменения состава, структуры, типа фазовой диаграммы и некоторых других параметров. Семейство лантанидов как бы делится на четыре сегмента (отсюда и название). Сильнее всего эффект действует в середине 4f-серии, что соответствует «гадолиниевому излому».^{29, 147, 148} Наиболее четко эффект проявляется в атомных свойствах (потенциалы ионизации, сродство к электрону, энергии Гиббса, энтальпии газообразных ионов и др.). Тетрад-эффект объясняют¹⁴⁵ специфическим изменением от La к Lu электростатической части обменного взаимодействия f-электронов.

Термодинамические данные (ΔH° , ΔG°) для фторидов Ln^{IV} воспроизводят тетрад-эффект.^{29, 135} Особенностью, однако, является то, что значимость его для средних элементов каждой половины серии оказывается различной. Более сильно он действует в середине второй половины серии элементов. Следствием этого является аномально высокая стабильность Tm^{IV} по сравнению с Sm^{IV} , обусловленная влиянием конденсированного состояния.

Действительно,^{137, 149} разность энергий решеток $\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_3$ и $\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_4$, или $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_7$ и $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_6$ (ΔU), а также разности соответствующих энтальпий образования (ΔH°) связаны с четвертым потенциалом ионизации (ПИ) атомов лантанидов (I_4) соотношением

$$\Delta H^\circ + \Delta U + \text{const} = I_4.$$

Значения ΔU в ряду лантанидов изменяются «гладко» (см. табл. 3) и так, что для второй половины 4f-серии они заметно больше, чем для первой. Поскольку зависимость I_4 от порядкового номера элемента нелинейна и подчиняется тетрад-эффекту, то аналогично должны изменяться и значения ΔH° (ΔG°). Это означает, что значения энтальпий (энергия Гиббса) образования соединений Tm^{IV} по абсолютной величине должны быть больше соответствующих значений для соединений Sm^{IV} .

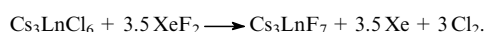
3. Влияние комплексообразования

В цезиевых фторокомплексах стабилизируется большое число четырехвалентных РЗЭ. Повышенная стабильность комплексных соединений по сравнению с бинарными неоднократно обсуждалась (см., например,^{29,42}). В твердых веществах эффект стабилизации обусловлен положительным зарядом внешнесферного катиона (ВК), компенсирующим отрицательные заряды на комплексных анионах.⁴³ Отсутствие ВК в структуре вещества вызывает искажение координационных полиэдров ЦА, что, естественно, дестабилизирует всю атомную систему. К примеру, структура AuF₅ построена из связанных между собой октаэдров, закрученных в спираль.¹⁵⁰ В комплексных фторидах Au^V в такой закрутке нет необходимости и анион имеет форму октаэдра.¹⁵¹

4. Валентные возможности лантанидов

Авторы исследований^{121, 124, 137, 140, 141}, используя экспериментальные методы, попытались расширить перечень лантанидов, способных к переходу в высшие СО, а также выяснить возможность достижения для лантанидов более высоких СО чем +4.

При решении первой задачи найдены реакции, в которых минимизированы кинетические препятствия процессам фторирования и максимальна вероятность перехода Ln^{III} → Ln^{IV} (см.⁴⁴). Наиболее приемлем процесс, протекающий по общему уравнению



Используя эту реакцию, удалось синтезировать Cs₃TmF₇ и идентифицировать физико-химическими методами Tm^{IV}, а также получить экспериментальные свидетельства (данные дифференциально-термического анализа) существования Sm^{IV} (см.⁴⁴).

Решение второй задачи рассматривали на примере празеодима, наиболее перспективного для получения высших валентных форм.¹³⁷ Изучали разнообразные высоко- и низкотемпературные реакции фторирования бинарных и комплексных хлоридов, фторидов, нитратов, сульфатов в широких интервалах условий синтеза (температура, длительность взаимодействия реагентов, наличие или отсутствие растворителя и др.). Использовали наиболее мощные окислители, включая фтор, дифторид криптона и др. Оказалось, что во всех случаях при фторировании образуются только соединения Pr^{IV}. Учитывая это, а также опираясь на ряд теоретических положений, сделан вывод^{29, 137} о том, что для 4*f*-элементов значение СО +4 является экстремальным из-за сильной локализации 4*f*-состояний в остове атомов лантанидов и наличия серьезных энергетических затруднений для последующей ионизации. Эти 4*f*-элементы резко отличаются от 5*f*-элементов.

В заключение отметим, что СО +4 для РЗЭ стабилизируются и в других твердых системах, в частности в перовскитах BaTbO₃, SrCeO₃ (см.¹⁵²), Ba_{1-y}Sr_yPrO₃, BaCe_yPr_{1-y}O₃, Sr_yBa_{1-y}PrO₃ (см.¹⁵³), в оксидных сверхпроводниках Pb₂Sr₂Ce_{1-x}Ca_xCu₃O₈ (см.¹⁵⁴), Pb₂Sr₂RCu₃O₈, (R = Ce, Pr, Tb, Am (см.¹⁵⁵)) и манганитах Y_{1-x}Pr_xSr₂Cu_{2.85}Re_{0.15}O_{7+δ} (см.¹⁵⁶), Pr_{1-x}(Ca,Sr)_xMnO₃ (см.¹⁵⁷), Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ (см.¹⁵⁸), Pr_{0.6}(Ca,Sr)_{0.4}MnO₃ (см.¹⁵⁹).

IV. Переходные элементы

Из всех переходных металлов наибольший интерес представляют элементы VIII группы периодической системы: серебро, золото и ртуть, поскольку при получении высших валентных форм этих металлов исследователи сталкиваются с серьезными проблемами.

1. Высшие валентные формы железа

До недавнего времени считалось, что максимальная валентность железа не превышает +6, и этому было даже дано теоретическое обоснование. Квантово-химические расчеты тетраоксидов Fe, Ru, Os показали,¹⁶⁰ что для FeO₄ характерны высокие заселенности атомных состояний, что исключает образование прочных связей Fe—O. Однако это не означает невозможности получения такого пусть даже мало-стабильного соединения. Для железа СО +5 представлено всего лишь в одном, правда, хорошо изученном соединении La₂LiFeO₆ (см.¹⁶¹), которое получают при высоком давлении. Казалось бы, давно известные ферраты(VI) изучаются до сих пор: например, в работе¹⁶² рассмотрен механизм разложения феррата(VI). О малоизученных соединениях Fe^{IV} говорить не приходится.

Процессы, проходящие в щелочных средах при анодном растворении металлического железа в условиях высоких плотностей тока, подробно рассмотрены в работах^{31, 32, 163–178}. Выявлены условия образования феррата(VI),^{31, 32, 168–173} развиты представления качественного характера о механизме этого процесса, объяснен факт разложения концентрированных растворов ферратов(VI) до гидроксида железа(III). Обнаружены аномалии в свойствах растворов ферратов, более подробное исследование которых позволило сделать вывод о существовании ферратов(IV) в щелочных средах (считавшихся ранее совершенно нестабильными в водных растворах), а также о существовании FeO₄ (см.^{31, 32}). Идентификация этих соединений осуществлялась на основании данных электронной спектроскопии растворов, мессбауэровской спектроскопии и некоторых других методов. Высказаны обоснованные предположения о диспропорционировании феррата(VI), при термическом стимулировании которого образуются производные Fe^{VIII} и Fe^{IV}.

Тетраоксид железа весьма нестабилен, его в относительно чистом виде удается выделить экстракцией из растворов ферратов в CCl₄, экстракты перегоняют при 30°C с выходом, не превышающим 25–30%. Эти свойства используются для получения особо чистого железа.^{179–181} Растворы Fe^{VIII} разлагаются автокаталитически до гидроксида Fe^{III} и могут существовать лишь при концентрации железа ниже 0.01 моль · л⁻¹. В мессбауэровском спектре водно-щелочных систем (77 К), включающих Fe^{VIII}, имеется синглетная линия, относящаяся (судя по величине химического сдвига δ) к высшей валентной форме железа.³²

Феррат(IV) в водно-щелочной среде настолько стабилен, что его растворы в обычных условиях можно сохранять в течение по крайней мере двух лет. Он образуется не только в процессе упомянутого выше диспропорционирования, но и при длительном действии кислорода на щелочные растворы гидроксокомплексов Fe^{III}(см.^{178–181}).

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

2. Медь, серебро, золото

Данные о СО меди, серебра и золота приведены в табл. 4. Для этой группы элементов неустойчивыми являются СО ≥ +3, хотя, строго говоря, даже СО +2 нестабильно. Например, для ионов Cu^{II} имеет место одно из проявлений эффекта смешанной валентности — флуктуация зарядового состояния. Видимо, следствием этого является такая величина редокс-потенциала E^o_{Cu^{III}/Cu}, что можно говорить о ионе Cu^{II} как окислителе.

Проблема существования высших валентных форм для Cu, Ag, Au до сих пор полностью не решена. Особенно это относится к золоту. Первое соединение Au^V — фтороком-

Таблица 4. Окислительные состояния меди, серебра, золота.

CO	Cu	Ag	Au
+1	+ (см. ^a)	+ (см. ^a)	+ (см. ^a)
+2	+ (см. ^{a,b})	+ (см. ^{b,d})	? (см. ^b)
+3	+ (см. ^{c,d})	+ (см. ^{c,d})	+ (см. ^a)
+4	+ (см. ^{c,d})	? (см. ^b)	? (см. ^b)
+5		+ (см. ^d)	+ (см. ^d)

^a Известно во многих соединениях. ^b Способно к диспропорционированию. ^c Для оксидов. ^d Для фторидов.

плекс с объемным катионом $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$ — получен лишь в 1972 г.¹⁸² С тех пор число синтезированных соединений Au^{V} возросло, в частности получены AuF_5 , а также фторокомплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, но соединений с лигандами, отличными от фтора, все же не удалось обнаружить.¹⁸³ Непонятно, можно ли выделить соединения Au^{IV} , а также реализовать СО более +5. Примерно то же самое можно сказать и о соединениях серебра, для которого известно единственное производное Ag^{V} состава $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1/2}\text{Ag}_{1/2}^{\text{III}}\text{F}_6$.¹⁸⁴

Эти вопросы рассматривались авторами работ^{150, 151, 185–197}. Синтезированы и изучены новые бинарные (AgF_3) и комплексные фториды Cu^{III} , Ag^{I} , Ag^{II} , Ag^{III} , Au^{III} , Au^{V} , Ag^{III} , Ag^{V} с разнообразными внешнесферными катионами. Рассмотрено множество реакций синтеза этих соединений и установлены факторы, влияющие на выход продуктов, а тем самым и на стабилизацию соответствующих СО.¹⁹⁷ Наконец, при исследовании продуктов термолиза фторокомплексов Au^{V} обнаружены факты, которые можно трактовать с позиций диспропорционирования Au^{V} (см.¹⁵⁰). Правда, получить прямых доказательств наличия в газовой фазе одного из продуктов разложения этих соединений — фторида, более богатого фтором, чем AuF_5 , — не удалось.

В работах^{198, 199} приведены сведения о получении Cu^{IV} в Cs_2CuF_6 и об оксиде Cu^{IV} соответственно. Последние эксперименты осуществлялись при высоком давлении кислорода. Оксид содержит Cu^{III} и Cu^{IV} , стабилизированные в решетке перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

Для Cu, Ag, Au характерно образование смешанновалентных состояний, причем не только во фторидных, но и в

оксидных системах. В оксидных сверхпроводниках и родственных им соединениях такие состояния меди играют важную роль. В сверхпроводниках СО меди изменяется от +1 до +2.33, при этом в соответствующие молекулярные орбитали большой вклад вносят π -орбитали кислорода; смешанновалентные состояния^{200, 201} являются, например,²⁰² источником «зарядово-стабилизированного» искажения $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Из последних работ в этой области отметим^{203–205}. Авторы исследований^{206, 207} описали необычные свойства оксидов золота в оксидных пленках. В этой связи напомним об эффектах, связанных с динамикой электронной плотности в твердом теле.⁷¹ В элементарной ячейке могут существовать ионы металлов в различном СО в неэквивалентных кристаллографических положениях, ионы металлов в различных СО в эквивалентных позициях и, наконец, ионы металлов в так называемом флуктуирующем состоянии, когда на каждом решеточном центре происходят быстрые осцилляции электронной плотности, эквивалентные переходу электронов между разными СО. Существование смешанновалентного состояния — признак валентной неустойчивости. Этот вопрос, а также факторы, способствующие диспропорционированию, рассмотрены в работе⁴⁸. Наличие для меди в оксидах именно смешанновалентного состояния ($\text{Cu}^{\text{III,IV}}$) свидетельствует о понижении стабильности СО +4 меди по сравнению с имеющим место во фториде, вероятно, из-за наличия в оксиде существенной π -компоненты связи металл–лиганд. Учитывая факт существования меди в состоянии $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{IV}}$, можно полагать, что СО +4 для меди является экстремальным.

3. Тяжелые платиновые элементы

Для тяжелых *5d*-переходных элементов (табл. 5) при реализации высших СО имеются проблемы; в особенности это касается Ir, Pt, Au и Hg. Как видно, для платиновых металлов максимально достигнутым является СО +6, которое, вероятно, вовсе не экстремально. Основная и наиболее надежная информация о свойствах сильно окисленных ионов указанных элементов относится преимущественно к фторидам, хотя недавно появились отдельные сведения и об оксидных системах

Так, в работах^{208–210} предприняты попытки синтеза соединений иридия в высших СО при высоких давлениях кислорода (последние, как известно,^{211, 212} являются эффек-

Таблица 5. Известные состояния окисления тяжелых переходных элементов.

CO	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+1		+ (см. ^a)	+ (см. ^a)	+ (см. ^a)		+ (см. ^c)	+ (см. ^c)
+2	+ (см. ^b)	+ (см. ^b)	+ (см. ^d)	+ (см. ^a)	+ (см. ^c)	+ (см. ^{f,g})	+ (см. ^c)
+3	+ (см. ^d)	+ (см. ^{a,b})	+ (см. ^d)	+ (см. ^c)	+ (см. ^g)	+ (см. ^{c,d})	+ (см. ^j)
+4	+ (см. ^{b,c})	+ (см. ^c)	+ (см. ^c)	+ (см. ^c)	+ (см. ^c)		
+5	+ (см. ^c)	+ (см. ^c)	+ (см. ^d)	+ (см. ^{e,f})	+ (см. ^f)	+ (см. ^{f,g})	
+6	Э (см. ^d)	+ (см. ^d)	+ (см. ^{e,f})	+ (см. ^{e,f})	+ (см. ⁱ)	? (см. ⁱ)	
+7		Э (см. ^d)	+ (см. ^d)			? (см. ^{i,j})	
+8			Э (см. ^{e,h})				– (см. ^j)
+9				? (см. ^k)			
+10					– (см. ^j)		

Примечание. Приняты следующие обозначения: Э — отмечено высшее СО, которое, вероятно, является экстремальным; «минус» — данное СО отсутствует.

^a Известно, например, в карбонилах, комплексных фосфинах. ^b Известно, например, в галогенидах и цианидах. ^c Известно во многих соединениях. ^d Известно в оксидах и галогенидах. ^e Для оксидов. ^f Для фторидов. ^g Реализуется диспропорционирование. ^h Для гидроксокомплексов. ⁱ Образуется очень нестабильный высший фторид неизвестного состава при нагревании фторокомплексов Au^{V} . ^j См. обсуждение в тексте. ^k Имеется сообщение о достижении этого СО в соединении, образующемся при β -распаде $^{191}\text{OsO}_4$.

тивным приемом для достижения необычных СО переходных элементов). Описаны свойства новой серии оксидов с искаженной структурой K_2NiF_4 состава $A_2Mg^{VI}O_6$ ($A = Ba, Sr$; $M = Sr, Ca, Mg, Zn$) с иридием в СО +6.^{208, 209} Изучены структурные и магнитные свойства соединений $Sr_2Rh^{IV}O_4$ и $Sr_2Ir^{IV}O_4$ — аналогов La_2CuO_4 .²¹³ Данные рентгеновских и нейтроннографических исследований показывают искажение идеальной структуры типа K_2NiF_4 . Получены оксоплатинаты состава $Ln_2Mpt^{IV}O_6$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$; $M = Mg, Co, Ni, Zn$).²¹⁴

Отметим также электрохимическое исследование гидроксокомплексов иридия в СО +4, +5, +6 (см.^{83, 84}) и работы, целью которых было получение высших СО платины и иридия в щелочных растворах (см.^{215–219}). Растворы гидроксокомплексов платины и иридия обрабатывали озоном, а образующиеся соединения изучали комплексом методов, включающих ЭПР, электронную абсорбционную спектроскопию, ЦВА и методы химического анализа. Установлено, что указанная обработка гидроксокомплексов платины приводит к образованию не описанных ранее супероксокомплексов платины $[Pt(OH)_5(O_2)]^{2-}$, $[(OH)_5Pt(\mu-O_2)Pt(OH)_5]^{3-}$, $[(OH)_4Pt(\mu-O_2)(\mu-OH)Pt(OH)_4]^{2-}$, а в случае иридия, кроме пероксо- и супероксокомплексов типа $[(OH)_5Ir^{IV}(\mu-O_2) \cdot Ir^{III}(OH)_5]^{5-}$ (или $[(OH)_5Ir^{III}(\mu-O_2)Ir^{III}(OH)_5]^{5-}$) в растворе были обнаружены также гидроксокомплексы иридия в СО вплоть до +6 включительно.²¹⁸ Последнее указывает, что СО +6 для иридия можно достигнуть даже в относительно мягких условиях (в растворе), а это свидетельствует о перспективности более жесткой обработки растворов гидроксокомплексов окислителями.

V. Матричная стабилизация состояний окисления

Относительно недавно получил развитие так называемый метод матричной стабилизации СО: атомы метки, вводимые в кристаллическую матрицу, после нагревания меняются местами с атомами металла соединения-основы. Термообработка является, по-видимому, одним из немногих применяемых в данном случае способов, так как механизм перемещения атомов имеет явно диффузионную природу, а диффузия при повышении температуры усиливается. Эффективность реакции обмена связана с возможностью изменения размеров атомов метки или с изменением электронной конфигурации (а значит, и СО) указанных атомов, т.е. с подвижностью соответствующего электронного облака. Кристаллическое поле матрицы «навязывает» легирующему иону «поведение» электронного облака в кристаллической решетке, что в ряде случаев сопровождается переносом заряда с одного атома металла на другой,²²⁰ т.е. изменением СО.

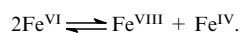
Геометрические критерии (радиусы ионов, локальная симметрия и др.) здесь весьма важны, так как отражают влияние термодинамики смешанной системы матрица–метка. Устойчивость СО должна во многом определяться правилами изоморфизма, так как геометрия вакансии, в которую внедряется ион переходного металла, играет большую роль в стабилизации последнего.

Влияние матрицы на свойства легирующих ионов можно проиллюстрировать изменением окраски ионов Cr^{III} , помещенных в узлы матриц с различной локальной симметрией. В корунде ($\alpha-Al_2O_3$) окраска Cr^{III} — красная, в берилле ($Al_2Be_3Si_6O_{18}$) — зеленая, в кианите (алюмосиликат Al_2SiO_5) — синяя.²²¹ Смещение полос поглощения по энергиям зависит от многих причин, в том числе от координационного числа, а полосы поглощения, соответствующие переносу заряда, — от валентных переходов или стабильности СО. Например, изменение СО церия в одной и той же матрице — ZrO_2 (фианиты) — приводит к изменению окраски от яркой красно-бордовой (Ce^{IV}) до желто-оранжевой (Ce^{III}).²²²

Несмотря на невысокие решеточные вклады в общую энергию, матричную стабилизацию высших СО используют различные исследователи. Этот метод применяли при получении лазерных кристаллов, легированных ионами переходных металлов (см., например,^{223, 224}). Отметим, однако, что в этих объектах в силу их специфики получение ионов металлов в высоких СО затруднено. В более подходящих для стабилизации матрицах (например, в $BaM^{IV}O_3$, где $M = Ce, Th, Zr$) получены Pr^{IV} , Tb^{IV} , Nd^{IV} , Dy^{IV} (см.^{128–130}). Интересно, что Nd^{IV} удается получить во всех перечисленных матрицах, а Dy^{IV} только в $BaCe^{IV}O_3$. Ионы Mn^{III} (см.²²⁴), Cr^{IV} , Cr^{V} , как, впрочем, и Fe^{VI} (см.^{225, 226}), стабилизируются в матрицах гранатов, хроматов и сульфатов (получение системы из растворов), а Tb^{IV} — в $(SrMgF_4: Tb^{IV})$ -фосфорах (получение в твердой фазе).²²⁷

При изучении матричных оксидных систем, включающих оксоферраты и оксорутенаты,^{33, 34, 228–236} установлены условия легирования этих матриц ионами Fe^{n+} , Co^{n+} (для идентификации СО методом мессбауэровской спектроскопии применяли изотопы ^{57}Fe , ^{57}Co). Из наиболее интересных результатов отметим стабилизацию ионов Co^{VI} в феррате $Cs_2Fe^{VI}O_4$,^{33, 34} а также Fe^{VI} в смешановалентном соединении состава $Cs_3(Ru^{VI}_{1/2}Ru^{VII}_{1/2}O_4)$.^{232, 235}

Особый интерес представляют попытки достижения состояния Fe^{VII} . Для железа такое СО возможно. Так, в работе¹⁶⁵ сделан вывод о наличии диспропорционирования ионов FeO_4^{2-} (в щелочных средах) по схеме



Так как реализуется двухэквивалентный обмен, в соответствии с принципом Шеффера в нем можно ожидать промежуточного одноэлектронного превращения с участием Fe^{VII} . Задачу стабилизации этого СО пытались решить, помещая ^{57}Fe в матрицу $Cs_3(Ru^{VI}_{1/2}Ru^{VII}_{1/2}O_4)$. В этом рутенате ион железа стабилизируется в основном в форме Fe^{VI} ; вместе с тем на склоне интенсивной линии в мессбауэровском спектре наблюдали нестабильный сателлит, величина химического сдвига которого соответствует ожидаемой для Fe^{VII} (см.^{232, 236}). К сожалению, более убедительные доказательства наличия Fe^{VII} в такой системе пока не получены. По данным мессбауэровских измерений (4 К)^{229, 237–241} состояние Fe^{VII} может стабилизироваться также в системе $Na-Fe-O$ при мольном отношении $[Na]:[Fe] > 50:1$ (при меньших отношениях образуются только соединения Fe^{IV} (см.²⁴²)).

В отличие от других исследователей авторы статей^{229, 237–242} использовали окислительные процессы с участием пероксидов натрия и цезия и довольно мягкие условия. Последние приемлемы для реализации высоких СО при наличии в реакционной системе наиболее сильных окислителей (Na_2O_2 и CsO_2), а также эффективного стабилизатора, в частности катионов Cs^+ (см.⁴³). Кроме того, пероксиды сами по себе способны стабилизировать высшие СО, например железа и кобальта при их низком содержании в реакционной смеси.^{229, 241} Перспективными представляются реагенты с высокой реакционной способностью (прекурсоры), образующиеся, например, при ультразвуковой обработке. Именно таким способом получены препараты высокодисперсного Fe_2O_3 (см.²⁴³). Методы приготовления соответствующих прекурсоров обобщены в работе²⁴⁴.

VI. Валентные возможности переходных элементов

В статье⁴⁸ высказана гипотеза о возможности достижения для наиболее тяжелых $5d$ -элементов высоких СО. Полагали, что для Ir, Pt, Au и Hg реализация таких СО вероятна в оксионах MO_4^{2+} тетраэдрического строения. Оценки^{245, 246} энергий молекулярных орбиталей методом X_α -рассеянных волн серии тетраоксо-анионов $M^{VII}O_4$ для элементов четвертого

периода свидетельствуют о возможности образования относительно стабильных соединений. В работе⁴⁹ проводились квантово-химические и термодинамические расчеты тетраэдрических ионов MO_4^q , изоэлектронных OsO_4 , где $M = Ir, Pt, Au, Hg$, $q = +1, +2, +3, +4$ соответственно. Квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием надежных квазирелятивистских и релятивистских псевдопотенциалов, примененных в статье²⁴⁷, считающихся в настоящее время весьма надежными.

Неэмпирические расчеты показали,⁴⁹ что для ионов $Ir^{IX}O_4^+$, $Ir^{VII}O_4^-$, $Pt^{VIII}O_4^0$, $Au^{VII}O_4^-$ имеются минимумы на потенциальных поверхностях. Для $Pt^{X}O_4^{2+}$ и $Au^{IX}O_4^+$ также обнаружены минимумы, но они, вероятно, являются слишком мелкими, чтобы можно было рассчитывать на формирование более или менее устойчивых образований. Примерно к такому же выводу можно прийти, опираясь на результаты термодинамических расчетов. Общим итогом рассмотрения вопроса в работе⁴⁹ следует признать наличие теоретической возможности существования весьма высоких и еще не реализованных СО переходных элементов — вплоть до +10 включительно.

Для ртути в работе⁴⁹ показано, что имеется ненулевая вероятность существования $Hg^{VIII}O_4^0$, поскольку расчет дает для связи $Hg-O$ вполне разумное межъядерное расстояние в 2.12 \AA (ионы HgO_4^{2+} и тем более HgO_4^{4+} нестабильны). Возможно, что соединения ртути в СО менее +8 еще более устойчивы.

Для ртути и ее аналогов Zn и Cd высшим до сих пор считается СО +2, хотя есть сообщение²⁴⁸, правда, неподтвержденное, о короткоживущем комплексе трехвалентной ртути состава $[Hg(\text{cyclam})](BF_4)_2$. Авторы статей^{249, 250} предположили существование малостабильного интермедиата с Hg^{III} в качестве промежуточного при фторировании ртутьорганических соединений дифторидом ксенона. На основании исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ртутных медь-оксидных сверхпроводников состава $HgBa_2(Ca_{0.86}Sr_{0.14})_2Cu_3O_{8+\delta}$ сделано заключение о наличии в них состояния Hg^{III} (см.^{251, 252}). Основываясь на общих тенденциях периодической системы, Йоргенсен³⁷ также позитивно оценивал возможность достижения высоких СО ртути. По его мнению, наличие для фторида ртути(II) $I(5d)$, равного $\sim 14 \text{ эВ}$, может способствовать окислению Hg^{II} до Hg^{III} или Hg^{IV} , особенно если учесть, что HgF_2 кристаллизуется в структуре флюорита с низкой энергией решетки. Реализация конфигурации $5d^8$, и, следовательно, Hg^{IV} в плоско-квадратной молекуле HgF_4 более вероятно, чем конфигурации $5d^9$ и Hg^{III} .

В этой связи принципиальной представляется работа³⁸, авторы которой сравнили молекулярные и электронные структуры, а также стабильность HgF_4 , ZnF_4 и CdF_4 . Рассмотрена возможность стабилизации HgF_4 при анионном комплексобразовании. Использовались методы расчета с применением псевдопотенциалов, что и в работе²⁴⁷ для HgF_2 . Обнаружено,³⁸ что фторид HgF_4 имеет высокие шансы на существование в газовой фазе. Напротив, существование CdF_4 , а тем более ZnF_4 маловероятно. Кроме того, из работы³⁸ следует, что стабилизации Hg^{IV} относительно Hg^{II} в анионах при комплексобразовании не происходит. Вывод о слабом влиянии этого эффекта на стабильность комплекса Hg^{IV} необычен, так как комплексобразование считается одним из способов стабилизации высших СО f - и d -переходных элементов.^{39, 40} Так как Hg^{IV} должна проявлять свойства d -переходных элементов, необходимо соблюдение положения о позитивном влиянии образования анионных комплексов HgF_{4+x}^{x-} на стабильность Hg^{IV} . Введение в систему, содержащую анионы, эквивалентного числа катионов сильно понижает общую энергию системы. При этом в ней должны существовать эффекты взаимного влияния катион – анион, а стабилизация осуществляется за счет электростатических сил. Это, в частности, согласуется с результа-

тами расчетов электронной структуры ионов MVF_6^- ($M = Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg$) в работе²⁵³ (спин-поляризованная версия метода X_α -дискретного варьирования). Изменение величин сродства к электрону в ряду $HfF_6^- \rightarrow HgF_6^-$, а также экспериментальные данные о стабильности комплексных фторидов Os^V, Ir^V, Pt^V, Au^V (сравнительно с данными для соответствующих MF_5) свидетельствуют, что эффект комплексобразования реален. Так, температура разложения комплексных фторауратов(V) на 100°C выше таковой для AuF_5 (см.^{45, 150, 192}). Поэтому заключение об отсутствии влияния координации на стабильность высших фторидов ртути кажется сомнительным, хотя и не опровергнуто (попытки синтеза HgF_4 или другого фторида Hg^{IV} до сих пор не увенчались успехом, однако эксперименты, судя по данным работы³⁸, все же предпринимались).

Подчеркнем, что в упомянутых выше теоретических работах указывается лишь на наличие минимума на потенциальной поверхности, глубину же этого минимума можно определить только экспериментально. Так, пока не получены производные $Cs^{III}-Cs^{IX}$ и оксиды криптона,⁸ хотя расчеты и предсказывают возможность их существования.²⁵⁵ По-видимому, то же распространяется и на прогноз для HgF_4 .

VII. Закономерность изменения экстремальных состояний окисления переходных элементов

Схема 1 иллюстрирует наиболее высокие СО переходных элементов (по данным эксперимента и квантово-химического расчета).⁸⁹ Экстремальные СО отделены утолщенной линией от более высоких, что предполагает невозможность достижения последних. Видно, что значения предельных СО в рядах переходных металлов сначала увеличиваются, достигая максимума, а затем понижаются. Подобный характер изменения максимальных СО является одной из основных фундаментальных закономерностей периодической системы. Для некоторых СО экспериментальные данные пока отсутствуют, но имеются надежды на их получение. В связи со сказанным необходимы некоторые комментарии.

В первом ряду переходных металлов максимальное СО наблюдается для железа (+8). В работе²⁵⁶ на основании спектроскопических данных предполагается существование Mn^{VIII} в тетраоксиде MnO_4^0 , образующемся при фотодиссоциации иона MnO_4^- . Этот вывод, вероятно, ошибочен. Для кобальта наивысшим является СО +6 (см.^{33, 34}); его идентификация осуществлена методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Фиксация СО указанным методом может свидетельствовать о его крайней неустойчивости. С учетом этого можно полагать СО +6 для кобальта экстремальным. Для Ni наивысшим достигнутым является СО +4. Полагают, что можно реализовать Ni^{VI} (в справочниках даже встречается величина E° для редокс-пары Ni^{VI}/Ni^{II}). На наш взгляд, вопрос о существовании Ni^{VI} остается открытым, а более вероятно получение состояния Ni^V . Кроме того, здесь крайне сложной оказывается проблема идентификации СО: стабильность производных Ni^{VI} , Ni^V должна быть невелика и, пожалуй, единственным приемлемым в данном случае методом наблюдения СО может быть мессбауэровская спектроскопия, в процессе которой осуществляется цепочка превращений $^{57}Ni \rightarrow ^{57}Co \rightarrow ^{57}Fe$.

Обнаружение тех или иных СО именно в эмиссионных мессбауэровских экспериментах при условии, что отсутствуют радиационные превращения (известные как пост-

§ В работе²⁵⁴ сообщалось о получении предположительно соединения криптона с ортотеллуратным лигандом, правда, в криогенных условиях, которое уже в этих условиях взрывается; более подробные сведения, доказывающие индивидуальность соединения и наличие связи $Kr-O$, отсутствуют.

Схема 1

Ме- талл	Состояния окисления металла									
	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+	10+	
Sc		Э								
Ti			Э							
V				Э						
Cr					Э					
Mn						Э				
Fe							Э			
Co								Э		
Ni			В	??						
Cu			Э							
Zn	Э									
Y		Э								
Zr			Э							
Nb				Э						
Mo					Э					
Tc						Э				
Ru							Э			
Rh					В	??				
Pd						В				
Ag							Э			
Cd	Э									
La		Э								
Hf			Э							
Ta				Э						
W					Э					
Re						Э				
Os							Э			
Ir						В	??	??	?(см. ^а)	
Pt						В		??	??	см. ^б
Au					В			см. ^б	см. ^б	
Hg	В	см. ^с	см. ^б					см. ^б		

Приняты следующие обозначения: В — известно высокое СО, но его экстремальность неясна; ?? — сведения отсутствуют, но вероятность достижения данного СО существует. ^а Данные не подтвердились. ^б Согласно квантово-механическим расчетам достижение этого СО вероятно.⁴⁹ ^с Известна возможность образования производных при фторировании рутурьорганических соединений при низкой температуре.^{249, 250}

эффекты), крайне показательно. Действительно, для процесса $A \rightarrow B$, если в веществе В содержится СО, которое наблюдается методом месбауэровской спектроскопии, имеем $a_A \sim 1$, $a_B = 10^{-8}$ (a — активность). Последнее значение легко получить в предположении, что активность источника составляет ~ 1 мКи (^{57}Co). Тогда $k_{\text{равн}} = a_B / a_A \sim 10^{-8}$, а величина $\Delta_r G^\circ = -RT \ln k_{\text{равн}}$ составляет порядка $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. получение макроскопических количеств соединения, в котором содержится искомое СО, невозможно.

Для металлов второго ряда переходных элементов (см. схему 1) максимальное СО достигается для Ru (+8). Описаны соединения Rh^{VI} и Pd^{V} . Ориентируясь на данные работы²⁴⁶, оба состояния вряд ли можно отнести к предельным, в связи с чем вопрос о более высоких СО остается открытым. В третьем ряду переходных элементов максимальное СО +9 у иридия^{48, 49} (вероятно, оно экстремально), а для платины возможно достижение СО +10.⁴⁹ Насколько же вероятны девяти- и десятивалентные состояния для элементов?

Согласно правилу Абега, каждый элемент может иметь набор СО не более чем в восемь единиц, и это правило, как известно,³⁷ соблюдается для элементов главных групп периодической системы и для пост-переходных элементов.

Известно только четыре исключения из этого правила, а именно Mn, Ru, Re и Os, для которых набор СО составляет 10 единиц.³⁷ Принимая возможность достижения для платины СО +10 или для Ir +9, а, тем самым, постулируя для этих элементов набор из 10 СО, мы расширяем число указанных выше «исключений». Не рассматривая природу этого явления (которая, конечно, обусловлена не только электростатикой взаимодействия металл–лиганд), заметим, что указанное «исключение» для переходных элементов, вероятно, является правилом. По-видимому, наличие того или иного набора СО для элемента, как и максимальная проявляемая им валентность, обусловлены главным образом принципом построения системы элементов (это следует из идеологии работы³⁷), базирующемся на термодинамических факторах, в первую очередь, на энергиях «отрыва» электронов от свободного атома. Об этом можно судить, например, по значениям ПИ^{257, 258} атомов,[§] понимая, что важны не столько абсолютные значения этих ПИ, сколько их разности, которые могут характеризовать тенденции в устойчивости СО. Анализ ПИ показывает также, что при переходе от одного СО к другому необходимо преодолеть энергетический барьер, величина которого сказывается на стабильности СО.

Подобные барьеры могут преодолеваются в химических (либо в физических) процессах. Иллюстрацией последнего является наблюдение высоких СО атомов металлов при β -распаде ^{191}Os (см.²⁵⁹) и Am, Bk в оксидах,^{15, 16} который обеспечивает короткоживущие ионы $\text{Ir}^{\text{IX}}\text{O}_4^+$, $\text{Sm}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ и $\text{Cf}^{\text{VO}_2^+}$ соответственно. Иначе говоря, существование СО +9 или +10 для некоторых элементов не противоречит принципам построения периодической системы элементов.

Интересно было бы проверить закономерность изменения экстремальных СО и наблюдения более высоких, чем экстремальные, СО. С одной стороны, декларированная фундаментальная закономерность вроде бы не допускает образования таких СО. С другой стороны, теоретические запреты на их существование отсутствуют и имеются лишь энергетические барьеры, которые, как показано выше, в некоторых случаях можно преодолеть.[¶] Подробнее вопрос в настоящее время обсуждать нецелесообразно, так как отсутствует экспериментальная база. Тем не менее, информацию об этом можно попытаться получить, например, в экспериментах по бомбардировке тяжелыми многозарядными ионами твердых и жидких мишеней. Так, авторы исследования^{262, 263} обстреливали ионами Ar^{12+} мишени из кальция, авторы работы²⁶⁴ ионами C^{6+} , N^{7+} , O^{8+} , Ar^{16+} , I^{16+} , Xe^{30+} обрабатывали гелий, а авторы статьи²⁶⁵ рассматривали рекомбинацию иона Kr^{34+} на молекулах водорода. Конечно, попадание почти «голого» ядра в матрицу должно вызвать в ней каскады оже-электронов. Такие вторичные процессы известны и изучаются. Например, в работе²⁶⁶ анализировали проявления вторичных процессов в K_α -спектрах, зафиксированных в опытах по бомбардировке мишеней из серы ионами Ar^{5+} и Xe^{8+} . Конечно, в упомянутых работах нет решения поставленной задачи стабилизации СО, так как и ионы и мишени, очевидно, для последней не оптимальны (с этих позиций важны работы по матричной стабилизации высоких СО, обсуждавшиеся выше). Вопрос в том, на-

§ Подобный прием использовался в работе⁴⁸ при анализе тенденций изменения потенциалов ионизации атомов тяжелых переходных элементов. Ориентировочные выводы, полученные на этой основе, впоследствии были подтверждены прямыми квантово-химическими расчетами.⁴⁹

¶ Этот вопрос для непереходных элементов ставился в работе²⁶⁰, где высказаны предположения о возможности получения BeF_3 и AlF_4 . Однако позднее было показано,²⁶¹ что в химических процессах получение указанных соединений и, следовательно, более высоких СО, чем экстремальные (+2 для Be и +3 для Al), не удастся.

сколько долго «живут» эти сверхвысокие СО и можно ли их зафиксировать существующими физическими методами.

Таким образом, в обзоре показано современное состояние проблемы существования и стабилизации высших и экстремальных валентных форм переходных элементов. При обсуждении подобных вопросов многие авторы (см., например,^{23, 29}) пытаются проследить связь электронное строение атомов – свойства вещества. Конечно, и в настоящей работе можно было бы проследить такую связь. Однако для *d*-переходных элементов (в особенности тяжелых) характерна высокая ковалентность связей, что делает подобные корреляции малоинформативными. Поэтому авторы ограничились обсуждением химических фактов и констатацией эмпирических закономерностей. Достоинством эмпирического метода является его независимость от электронного строения и внутренней природы рассматриваемых объектов. Это особенно важно, когда имеется серьезный недостаток сведений, как в случае элементов в высших неустойчивых СО, круг соединений для которых резко ограничен. В то же время представленное обсуждение общей ситуации, основанное на имеющихся надежных квантово-химических и экспериментальных данных, позволило высказать гипотезу о сверхвысоких и короткоживущих СО и предположить путь ее проверки.

Обзор написан при поддержке Государственной программы «Университеты России» и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 96-03-33285 и 99-03-32488).

Литература

- F.A.Cotton, G.Wilkinson. *Advances Inorganic Chemistry*. Wiley, New York, 1988
- N.N.Greenwood, A.Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford, 1984
- Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 1–5*. (Eds J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nyholm, A.F.Trotman-Dickenson). Pergamon Press, Oxford, 1973
- J.Kleinberg. *Unfamiliar Oxidation States and Their Stabilization*. University Kansas, Lawrence, 1950
- V.E.Douglas. *J. Chem. Educ.*, **29**, 119 (1952)
- R.S.Nyholm. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 273 (1961)
- Р.Келлер, Р.Перри. В кн. *Химия координативных соединений. Гл. 4*. (Под ред. Д.Байлара). Изд-во иностр. лит., Москва, 1960.
- N.Bartlett, F.O.Sladky. In *Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 1*. (Eds J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nyholm, A.F.Trotman-Dickenson). Pergamon Press, Oxford, 1973. P. 213
- Actinides in Perspective*. Pergamon-Press, Oxford, 1982
- E.K.Hulet. *Radiochim. Acta*, **32**, 23 (1983)
- Н.Н.Крот, А.Д.Гельман. *Докл. АН СССР*, **177**, 124 (1967)
- Н.Н.Крот, В.П.Шилов, В.Б.Николаевский, А.К.Пикаев, А.Д.Гельман, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **217**, 589 (1974)
- Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, М.П.Мефодьева, В.П.Шилов, В.Ф.Перетрухин, В.И.Спицын. *Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция*. Наука, Москва, 1977
- V.F.Peretrukhin, C.H.Delegard. In *Proceedings of the 5th International Conference on Radioactive Waste Management of Environmental Remediation. ISEM'95. Vol. 1*. (Ed. S.Slate). American Society Mechanical Engineering, New York, 1995. P. 425
- В.Ф.Перетрухин, Е.А.Ерин, В.И.Дзюбенко, В.В.Копытов, В.Г.Полухов, В.Я.Васильев, Г.А.Тимофеев, А.Г.Рыков, Н.Н.Крот, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **242**, 1359 (1978)
- В.В.Аврорин, Р.Н.Красикова, В.Д.Нефедов, М.А.Торопова. *Радиохимия*, **27**, 511 (1985)
- В.Н.Косяков, Е.А.Ерин, В.М.Витютнев, В.В.Копытов, А.Г.Рыков. *Радиохимия*, **24**, 551 (1982)
- G.Boussieres, V.Jouinaux, Y.Legoux, J.Merinis, F.David, K.Samhoun. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **45**, 121 (1980)
- K.Leary, N.Bartlett. *Rev. Chim. Miner.*, **13**, 82 (1976)
- P.Sorbe, J.Grannec, J.Portier, P.Hagenmuller. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **284**, 231 (1977)
- R.Hoppe. *Isr. J. Chem.*, **17**, 48 (1978)
- Ю.М.Киселев, С.А.Горяченков, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **278**, 126 (1984)
- Н.Б.Михеев, И.А.Румер, А.Н.Каменская, М.З.Казакевич. *Успехи химии*, **61**, 1805 (1992)
- Н.Б.Михеев, Л.Н.Ауэрман, И.А.Румер, Р.А.Дьячкова, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 818 (1982)
- В.И.Спицын, Н.Б.Михеев, Л.Н.Ауэрман, И.А.Румер, Р.А.Дьячкова. *Докл. АН СССР*, **216**, 1154 (1981)
- Р.А.Дьячкова, Л.Н.Ауэрман, Н.Б.Михеев, В.И.Спицын. *Радиохимия*, **22**, 316 (1980)
- Н.Б.Михеев, В.И.Спицын, Г.В.Ионова, Л.Н.Ауэрман, В.Г.Коршунов. *Радиохимия*, **28**, 82 (1986)
- Н.Б.Михеев, В.И.Спицын, Г.В.Ионова. *Радиохимия*, **18**, 550 (1976)
- Г.В.Ионова, В.Г.Першина, В.И.Спицын. *Электронное строение актинидов*. Наука, Москва, 1986
- Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1266 (1994)
- Ю.М.Киселев, Н.С.Копелев, В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко. *Докл. АН СССР*, **292**, 628 (1987)
- Ю.Д.Перфильев, Н.С.Копелев, Ю.М.Киселев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **296**, 1406 (1987)
- Н.С.Копелев, Л.А.Куликов, Ю.Д.Перфильев, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **40**, 838 (1995)
- N.S.Kopelev, L.A.Kulikov, Yu.D.Perfiliev. *Hyperfine Interact.*, **90**, 377 (1994)
- Г.В.Ионова, В.Г.Першина, Г.А.Герасимова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1190 (1996)
- И.И.Звара. *Росс. хим. журн.*, **40** (6), 53 (1996)
- C.K.Jorgensen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **540/541**, 91 (1986)
- M.Kaupf, M.Dolg, H.Stoll, H.G.von Schnering. *Inorg. Chem.*, **33**, 2122 (1994)
- K.V.Yatsimirskii. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **42**, 299 (1994)
- K.V.Yatsimirskii. *Proc. Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, **565**, 207 (1994)
- R.W.Parry. *Proc. Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, **565**, 320 (1994)
- В.И.Спицын, Ю.М.Киселев, Л.И.Мартыненко. *Журн. неорг. химии*, **31**, 2764 (1986)
- Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **40**, 817 (1995)
- Ю.М.Киселев. *Координац. химия*, **23** (2), 73 (1997)
- Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **43**, 2010 (1998)
- Ю.М.Киселев. *Природа*, (11), 86 (1996)
- Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **43**, 759 (1998)
- Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1067 (1996)
- А.И.Дементьев, М.В.Кузнецов, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1167 (1997)
- Л.Паулинг. *Природа химической связи*. Госхимиздат, Москва, 1947
- И.Б.Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1986
- A.J.Downs. In *New Pathways in Inorganic Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, 1968
- C.K.Jorgensen. *Oxidation Numbers and Oxidation States*. Springer-Verlag, Berlin, 1969
- P.Hagenmuller. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **92**, 1 (1983)
- P.Hagenmuller. In *Studies in Inorganic Chemistry. Vol. 3*. (Ed. R.Metselaar). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 49
- P.Hagenmuller. *Z. Chem.*, **23**, 1 (1983)
- M.Faraggi, A.Feder. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3294 (1972)
- А.К.Пикаев, Г.К.Сибирская, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **209**, 1154 (1976)
- А.С.Сапрыкин, В.П.Шилов, В.И.Спицын, Н.Н.Крот. *Докл. АН СССР*, **226**, 853 (1976)
- F.Menil. *J Phys. Chem. Solids*, **46**, 763 (1985)
- N.S.Kopelev. In *Mössbauer Spectroscopy Sophisticated Oxides*. (Eds A.Vertes, Z.Homonay). Akademia Kiado, Budapest, 1997. P. 305
- Ю.М.Киселев, А.И.Попов. *Аддитивный расчет энтропий образования газообразных фторидов и хлоридов металлов*. Москва, 1984; деп. в ВИНТИ № 766 (1984)
- Р.Драго. *Физические методы в химии. Т. 2*. Мир, Москва, 1981
- Г.В.Ионова, Г.А.Герасимова. *Успехи химии*, **61**, 1656 (1992)
- Е.М.Шусторович. *Химическая связь*. Наука, Москва, 1973
- Г.П.Швейкин, В.А.Губанов, А.Л.Ивановский, Р.Н.Плетнев, Э.З.Курмаев, А.В.Дмитриев. *Докл. АН СССР*, **288**, 1383 (1986)
- В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура химических соединений*. Наука, Москва, 1987. С. 307

68. М.А.Порай-Кошиц. *Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2.* Изд-во МГУ, Москва, 1960
69. Э.Партэ. *Некоторые главы структурной химии.* Мир, Москва, 1993
70. В. А. Ефремов. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1993
71. Д.И.Хомский. *Успехи физ. наук*, **129**, 443 (1979)
72. Ю.М.Киселев, В.Я.Леонидов. В кн. *Тез. докл. X симпоз. по химии неорганических фторидов.* Изд-во МГУ, Москва, 1998. С. 79
73. Ю.М.Киселев. *Термодинамика стабилизации состояний окисления металлов в твердых телах. Анализ энтальпий образования бинарных галогенидов, оксидов и некоторых комплексных галогенидов.* Москва, 1986; деп. в ВИНТИ № 8903-2 (1986)
74. Ю.М.Киселев, Н.С.Копелев. *Аддитивный расчет энтальпий образования оксидов металлов.* Москва, 1986; деп. в ВИНТИ № 8433 (1986)
75. Ю.М.Киселев, А.И.Попов, Н.С.Копелев, В.И.Спицын. В кн. *Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике.* Наука, Новосибирск, 1986. С. 42
76. В.М.Татевский. *Классическая теория строения молекул и квантовая механика.* Химия, Москва, 1973
77. В.М.Татевский. *Строение и физико-химические свойства молекул и веществ.* Изд-во МГУ, Москва, 1993
78. А.И.Попов, Н.С.Копелев, Ю.М.Киселев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **298**, 1416 (1988)
79. А.И.Попов, Н.Е.Фадеева, Ю.М.Киселев. *Журн. аналит. химии*, **43**, 465 (1988)
80. Ю.М.Киселев, Д.А.Панкратов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **36** (1), 51 (1995)
81. Ю.М.Киселев, Н.С.Копелев, Н.А.Завьялова, П.Е.Казин. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2199 (1989)
82. G.A.Mabbott. *J. Chem. Educ.*, **60**, 697 (1983)
83. И.Н.Киселева, Н.А.Езерская. В кн. *Тез. докл. XIV Всесоюз. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Т. 1.* Наука, Новосибирск, 1989. С. 144
84. Н.А.Езерская, И.Н.Киселева, И.Ф.Голованева, А.П.Клягина. *Координац. химия*, **16**, 1127 (1990)
85. С.А.Кузнецов, П.Т.Стангрит. *Журн. прикл. химии*, **66**, 2702 (1993)
86. В.И.Нефедов. *Строение молекул и химическая связь. Т. 1. (Итоги науки и техники).* Изд-во ВИНТИ, Москва, 1973
87. В.И.Нефедов. *Строение молекул и химическая связь. Т. 3. (Итоги науки и техники).* Изд-во ВИНТИ, Москва, 1975
88. В.И.Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.* Химия, Москва, 1984
89. Ю.М.Киселев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **38** (1), 3 (1998)
90. Н.Я.Турова. *Справочные таблицы по неорганической химии.* ВХК, РАН, Москва, 1997
91. В.В.Серебренников. *Химия редкоземельных элементов. (Скандий, иттрий, лантаниды). Т. 1.* ТГУ, Томск, 1959
92. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth. Vol. 1.* (Ed. K.A.Gschneidner). Interscience, New York, 1978
93. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry.* Springer-Verlag, Berlin, 1983. Pt. D6В, С7В
94. Ю.М.Киселев, В.И.Спицын, Н.И.Печурова. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по применению экстракционных и сорбционных методов разделения лантанидов и актинидов.* Наука, Москва, 1984. С. 58
95. Q.Su, Z.Wu, C.Gao. In *Value Adding Solvent Extraction. Vol. 1.* (Eds D.C.Shallcross, R.Paimin, L.M.Prvicic). University Melbourne, Melbourne, 1996. P. 605
96. T.H.Con. In *Value Adding Solvent Extraction. Vol. 1.* Melbourne, Melbourne, 1996. P. 565
97. *Координационная химия редкоземельных элементов.* (Под ред. В.И.Спицына, Л.И.Мартыненко). Изд-во МГУ, Москва, 1979. С. 132
98. Л.Г.Томилова, К.М.Дюмаев, О.П.Ткаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 425 (1995)
99. L.J.Nugent, R.D.Vaybarz, J.L.Burnett, R.L.Ryan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2503 (1971)
100. L.J.Nugent. *MTP Int. Rev. Sci., Ser. 2*, **2**, 195 (1975)
101. Yu.M.Kiselev. In *Proceedings of the XXIst Rare-Earth Research Conference. (Abstracts of Reports).* Duluth, 1996. P. 44
102. M.F.Barakat, M.M.Abdel-Hamid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **211**, 461 (1996)
103. Ю.М.Киселев, А.Брандт, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **246**, 879 (1979)
104. A.Brandt, Yu.M.Kiselev, L.I.Martynenko. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **474**, 233 (1981)
105. А.Брандт, Ю.М.Киселев, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **257**, 1189 (1981)
106. А.Брандт, Ю.М.Киселев, Л.И.Мартыненко. *Журн. неорг. химии*, **26**, 927 (1981)
107. А.Брандт, Ю.М.Киселев, Л.И.Мартыненко. *Журн. неорг. химии*, **26**, 2950 (1981)
108. А.Брандт, Ю.М.Киселев, Л.И.Мартыненко. *Журн. неорг. химии*, **28**, 2806 (1983)
109. Ю.М.Киселев, А.И.Попов. *Журн. неорг. химии*, **28**, 348 (1983)
110. В.М.Агре, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **28**, 597 (1983)
111. Ю.М.Киселев, А.Брандт, Г.В.Ионова, В.Г.Першина. В кн. *Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии координационных соединений, Иваново.* Наука, Москва, 1981. С. 687
112. Ю.М.Киселев, В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных металлов, Ашхабад.* Наука, Москва, 1984. С. 119
113. Ю.М.Киселев, И.Ю.Филатов, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 7 (1985)
114. И.Г.Богданович, Н.И.Печурова, В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко. *Журн. неорг. химии*, **15**, 2145 (1970)
115. Б.Ф.Мясоедов, И.А.Лебедев. *Радиохимия*, **19**, 87 (1977)
116. А.С.Сапрыкин, В.И.Спицын, Н.Н.Крот. *Докл. АН СССР*, **228**, 649 (1976)
117. В.Н.Косяков, Г.А.Симакин, А.А.Баранов, Г.А.Тимофеев. *Радиохимия*, **19**, 360 (1977)
118. В.М.Николаев, Г.А.Тимофеев, В.Я.Васильев, И.И.Капшуков, Е.А.Карелин, Н.С.Косулин. *Исследования в химии и химической технологии трансурановых элементов. (Препринт НИИАР, № 5).* Циниатоминформ, Москва, 1986. С. 686
119. T.Isobe, Yo.Okaue. *Kidorui*, **28**, 240 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 69323 (1997)
120. И.Г.Богданович. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1971
121. Ю.М.Киселев. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1976
122. L.B.Asprey, V.B.Cunningham. In *Progress in Inorganic Chemistry. Vol. 2.* (Ed. F.A.Cotton). Interscience, New York, 1961. P. 267
123. V.B.Cunningham. In *Rare Earth Researches. (Proceedings of the XVth International Congress on Pure and Applied Chemistry).* (Ed. F.Kleber). McMillan, New York, 1961. P. 127
124. В.И.Спицын, Ю.М.Киселев, Л.И.Мартыненко, В.Н.Прусаков, В.Б.Соколов. *Докл. АН СССР*, **219**, 621 (1974)
125. Ю.М.Киселев, В.Б.Соколов. *Журн. неорг. химии*, **29**, 857 (1984)
126. R.G.Haire, L.-R.Eyring. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth. Vol. 18.* Elsevier, New York, 1994
127. R.G.Haire. *J. Alloys Comp.*, **223**, 185 (1995)
128. G.Brauer, H.Kristen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456**, 41 (1979)
129. G.Brauer, H.Kristen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462**, 35 (1980)
130. A.J.Jacobson, B.C.Tofield, B.E.F.Fender. In *Proceedings of the Xth Rare-Earth Research Conference. (Abstracts of Reports).* Arizona, 1973. P. 134
131. V.B.Gromov, N.Yu.Konstantinov, A.R.Kaul, A.S.Strelkov, Yu.M.Kiselev. In *Proceedings of the IInd International Symposium on Solid State Chemistry. (Abstracts of Reports).* Praga, 1989. P. 121
132. V.I.Spizin, L.I.Martynenko, J.M.Kiselew. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **495**, 39 (1982)
133. В.В.Никулин, С.А.Горяченков, М.В.Коробов, Ю.М.Киселев, Л.Н.Сидоров. *Журн. неорг. химии*, **30**, 2530 (1985)
134. А.И.Попов, М.Н.Бреховских, В.А.Федоров, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **34**, 1021 (1989)
135. Ю.М.Киселев, Н.Е.Фадеева, М.В.Коробов, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1012 (1989)
136. Ю.М.Киселев, С.А.Горяченков, Н.Е.Фадеева, Л.И.Мартыненко. В кн. *VII Всесоюз. симпозиум по химии неорганических фторидов. (Тез. докл.).* Наука, Москва, 1984. С. 178
137. Ю. М. Киселев. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1992
138. J.Paulik, F.Paulik. In *Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. 12.* Elsevier, Amsterdam, 1981
139. Ю.М.Киселев, С.А.Горяченков. *Журн. неорг. химии*, **28**, 16 (1983)
140. Ю.М.Киселев, С.А.Горяченков, Л.И.Мартыненко. *Журн. неорг. химии*, **28**, 1153 (1983)
141. Ю.М.Киселев, С.А.Горяченков, Л.И.Мартыненко. *Журн. неорг. химии*, **29**, 69 (1984)
142. Ю.М.Киселев. *Радиохимия*, **25**, 463 (1983)

143. Ю.М.Киселев. *Энергии решетки и термодинамические характеристики оксидов и фторидов редкоземельных элементов и актинидов*. Москва, 1985; деп. в ВИНТИ № 4416 (1985)
144. Ю.М.Киселев, Н.Е.Фадеева. В кн. *VIII Всесоюз. симпозиум по химии неорганических фторидов. (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1986. С. 184
145. Ю.М.Киселев, С.А.Горяченков, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **278**, 122 (1984)
146. А. с. 1312073 СССР; *Бюл. изобрет.* (19), 100 (1987)
147. Г.В.Ионова, В.Г.Вохмин, В.И.Спицын. *Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов*. Наука, Москва, 1990
148. S.Bratsch, J.J.Lagowski. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3310 (1985)
149. Yu.M.Kiselev. In *Proceedings of the 2nd International Conference on f-Elements. (ICFE-2). (Abstracts of Reports)*. Helsinki, 1994. P. 185
150. Ю.М.Киселев, А.И.Попов, А.В.Горюнов, Н.А.Чумаевский, Л.Н.Савинова, В.Б.Соколов, С.Н.Спирин. *Журн. неорг. химии*, **35**, 611 (1990)
151. А.И.Попов, М.А.Вальковский, Ю.М.Киселев, Н.А.Чумаевский. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1902 (1990)
152. J.Dumschat, R.Lubbers, I.Felner, G.Lucazeau, G.Wortmann. *J. Phys. IV*, **7**, 1019 (1997)
153. Yu.Hinatsu. *J. Solid State Chem.*, **119**, 405 (1995)
154. U.Staub, L.Soderholm, S.Skanthakumar, M.R.Antonio. *J. Phys. IV*, **7**, 1077 (1997)
155. L.Soderholm, S.Skanthakumar, U.Staub, M.R.Antonio, C.W.Williams. *J. Alloys Compd.*, **250**, 623 (1997)
156. M.Murugesan, P.Selvam, M.Sharon, L.C.Gupta, R.Pinto, M.S.R.Rao, C.S.Gopinath, S.Subramanian. *J. Appl. Phys.*, **80**, 6884 (1996)
157. A.Maignan, C.Martin, B.Raveau. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **102**, 19 (1997)
158. S.Das, P.Mandal. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **104**, 7 (1997)
159. F.Damay, A.Maignan, C.Martin, B.Raveau. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1485 (1997)
160. И.А.Тополь, В.П.Вовна, М.В.Казачек. *Теорет. эксперим. химия*, **23**, 456 (1987)
161. V.Buffat, G.Demazeau, M.Pouchard, L.Fournes, J.-M.Dance, P.Hagenmuller. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **292**, 509 (1981)
162. K.Bouzek, I.Rousar. *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 679 (1997)
163. Ю.М.Киселев, В.И.Спицын. В кн. *Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии координационных соединений. Ч. 1*. Наука, Москва, 1987. С. 105
164. Ю.М.Киселев, Г.В.Ионова, А.А.Киселева, Н.С.Копелев, А.П.Бобылев, А.Б.Яцкевич, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **293**, 1407 (1987)
165. Ю.М.Киселев, Н.С.Копелев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **295**, 882 (1987)
166. Н.С.Копелев, Ю.Д.Перфильев, Ю.М.Киселев. В кн. *Ядерно-спектроскопическое исследование сверхтонких взаимодействий. (Тез. докл. II Всесоюз. конф.)*. Изд-во МГУ, Москва, 1987. С. 134
167. Ю.М.Киселев, Н.С.Копелев, Ю.Д.Перфильев. *Журн. неорг. химии*, **32**, 2982 (1987)
168. Ю.М.Киселев, Н.С.Копелев, А.П.Бобылев. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2654 (1989)
169. Н.С.Копелев, Ю.Д.Перфильев, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1793 (1990)
170. N.S.Kopelev, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **157**, 401 (1992)
171. N.S.Kopelev, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **162**, 239 (1992)
172. Н.С.Копелев, Ю.М.Киселев, В.И.Спицын. В кн. *Тез. докл. VIII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии координационных соединений. Ч. 1*. Наука, Москва, 1987. С. 327
173. N.S.Kopelev, Yu.M.Kiselev. In *Proceedings of the XXVIIIth International Conference on Coordination Chemistry. Vol. 2*. Gera, 1990. P. 70
174. А. с. 1303553 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 108 (1987)
175. А. с. 1318530 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23), 76 (1987)
176. А. с. 1414783 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 97 (1988)
177. А. с. 1567655 СССР; *Бюл. изобрет.*, (20), 112 (1990)
178. А. с. 1759959 СССР; *Бюл. изобрет.*, (33) (1992)
179. Н.С.Копелев, Ю.М.Киселев, В.И.Спицын. В кн. *Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высококачественных соединений. Ч. 2*. Наука, Москва, 1988. С. 155
180. A.A.Kamnev, B.V.Ezhov, N.S.Kopelev, Yu.M.Kiselev, Yu.D.Perfiliev. In *The XXVIIIth Colloquium Spectroscopic International. Vol. VIII*. (Ed. D.L.Tsaleyev). Sofia, 1989. P. 77
181. А. с. 1604863 СССР; *Бюл. изобрет.*, (42), 132 (1990)
182. K.Leary, N.Bartlett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 903 (1972)
183. N.Bartlett, K.Leary. *Rev. Chim. Miner.*, **13**, 82 (1976)
184. P.Sorbe, J.Grannecc, J.Portier, P.Hagenmuller. *J. Fluor. Chem.*, **11**, 243 (1978)
185. А.И.Попов, Ю.М.Киселев, В.Ф.Суховерхов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **296**, 615 (1987)
186. А.И.Попов, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **32**, 2276 (1987)
187. А.И.Попов, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 965 (1988)
188. А.И.Попов, Ю.М.Киселев, А.А.Тимаков, К.П.Бухарин. *Журн. неорг. химии*, **33**, 1252 (1988)
189. Ю.М.Киселев, А.И.Попов, К.П.Бухарин, А.А.Тимаков, М.В.Коробов. *Журн. неорг. химии*, **33**, 3205 (1988)
190. А.И.Попов, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2289 (1988)
191. А.И.Попов, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2294 (1988)
192. Ю.М.Киселев, А.И.Попов, В.Б.Соколов, С.Н.Спирин. *Журн. неорг. химии*, **34**, 434 (1989)
193. Ю.М.Киселев, А.И.Попов, М.В.Коробов, Л.Н.Савинова, В.Б.Соколов, С.Н.Спирин. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2240 (1989)
194. А. с. 1281518 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 75 (1987)
195. А. с. 1281519 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 75 (1987)
196. А. с. 1281517 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 75 (1987)
197. А.И.Попов, Ю.М.Киселев. В кн. *Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии координационных соединений. Ч. 1*. Наука, Москва, 1987. С. 342
198. R.Horpe. *Angew. Chem.*, **93**, 641 (1981)
199. G.Demazeau, S.Darracq, J.H.Choy. *High Pressure Res.*, **12**, 323 (1994)
200. W.E.Pickett. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 433 (1989)
201. С.М.Варма. *Physica C*, **263**, 39 (1996)
202. J.K.Burdett, S.A.Gramsch, B.T.Schilf. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1508 (1995)
203. E.Goodilin, M.Limonov, A.Panfilov, N.Khasanova, A.Oka, S.Tajima, Y.Shiohara. *Physica C*, **300**, 250 (1998)
204. E.Goodilin, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara. *Physica C*, **289**, 251 (1997)
205. E.Goodilin, A.Oka, J.G.Wen, Y.Shiohara, M.Kambara, T.Umeda. *Physica C*, **299**, 279 (1998)
206. L.M.Dall'Antonia, G.Tremiliosi-Filho, G.Jerkiewicz. *Proc. Electrochem. Soc.*, **96** (18), 292 (1996)
207. A.Krozer, M.Rodahl. *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films*, **15**, 1704 (1997)
208. G.Demazeau, D.-Y.Jung. *Europ. J. Solid State, Inorg. Chem*, **32**, 383 (1995)
209. G.Demazeau, D.-Y.Jung, L.Fournes, A.Largeau, J.P.Sanchez. In *High Pressure Sciences Technology. (Proceedings of the International Conference, 1995)*. Singapore, 1996. P. 269
210. G.Demazeau. *J. Korean Chem. Soc.*, **42**, 135 (1998)
211. *Rapport d'Activite Scientifique*. (Ed. P.Hagenmuller). Laboratoire de Chimie du Solide, CNRS, 1977
212. В.А.Муханов. В кн. *Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение. (Тр. III Междунар. конф.)*. Александров, 1997. С. 171
213. M.K.Subramanian, M.Crawford, R.L.Harlow, T.Ami, J.A.Fernandez-Vaca, Z.R.Wang, D.C.Johnston. *Physica C*, **235/240**, 743 (1994)
214. K.Ouchetto, F.Archaimbault, J.Choisnet, M.Et-Tabirou. *Mater. Chem. Phys.*, **51**, 117 (1997)
215. Ю.М.Киселев, Д.А.Панкратов, Н.А.Езерская, И.Н.Киселева, Л.А.Шундрин, М.П.Попович. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1340 (1994)
216. Ю.М.Киселев, Д.А.Панкратов, Л.А.Шундрин, И.Н.Киселева. *Журн. неорг. химии*, **41**, 2069 (1996)
217. Д.А.Панкратов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1998
218. Д.А.Панкратов, Ю.М.Киселев. В кн. *Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 1*. Наука, Москва, 1998. С. 239
219. Д.А.Панкратов, П.Н.Комозин, Ю.М.Киселев, И.Б.Поднебесная, В.Д.Долженко. В кн. *Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. (Тез. докл. VII междунар. конф.)*. Наука, Москва, 1998. С. 302
220. G.Blasse. *Struct. Bond.*, **76**, 154 (1991)

221. Д.Т.Свиридов, Р.К.Свиридова, Ю.Ф.Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*. Наука, Москва, 1976
222. В.П.Голенко, В.А.Ваньшев, Е.В.Полянский, Е.Г.Яроцкая, В.Г.Яроцкий. *Разведка и охрана недр*, (3), 19 (1995)
223. D.Reinen, U.Kesper, M.Atanasov, J.Roos. *Inorg. Chem.*, **34**, 184 (1995)
224. S.Kueck, S.Hartung, S.Hurling, K.Petermann, G.Huber. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **57**, 2203 (1998)
225. M.Herren, H.U.Guedel. *Inorg. Chem.*, **31**, 3683 (1992)
226. T.C.Brundage, H.U.Guedel, S.Kueck, G.Huber. *J. Lumin.*, **65**, 293 (1996)
227. Э.Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Т. 1, 2. Мир, Москва, 1985
228. Л.Н.Холодковская, Ю.Д.Перфильев, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 517 (1997)
229. S.K.Dedushenko, L.N.Kholodkovskaya, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev, A.A.Saprykun. *J. Alloys Comp.*, **262–263**, 78 (1997)
230. Н.С.Копелев. В кн. *Ядерно-спектроскопическое исследование сверхтонких взаимодействий*. (Тез. докл. VI Всесоюз. конф.). Изд-во МГУ, Москва, 1992. С. 149
231. Ю.Д.Перфильев, Л.А.Куликов, Н.С.Копелев, Ю.М.Киселев. В кн. *Тез. докл. I Росс. конф. по радиохимии*, Дубна, 1994. РНЦКИ, Москва, 1994. С. 74
232. Yu.D.Perfiliev, L.N.Kholodkovskaya, L.A.Kulikov, Yu.M.Kiselev. In *Proceedings International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME'95)*. (Abstracts of Reports). Pisa, 1995. P. 04-C16
233. Ю.М.Киселев, Ю.Д.Перфильев. В кн. *Тез. докл. XVIII Чугаевского совещ. по химии координационных соединений*. Наука, Москва, 1997. С. 63
234. Ю.Д.Перфильев, Л.А.Куликов, Л.Н.Холодковская, Ю.М.Киселев. В кн. *Тез. докл. XVIII Чугаевского совещ. по химии координационных соединений*. Наука, Москва, 1997. С. 99
235. L.N.Kholodkovskaya, Yu.D.Perfiliev, L.A.Kulikov. In *Proceedings International Conference on Solid State Chemistry'96*. (Abstracts of Reports). Bratislava, 1996. P. 130
236. Yu.D.Perfiliev, L.N.Kholodkovskaya, Yu.M.Kiselev, L.A.Kulikov. *Ital. Phys. Soc.*, **50**, 517 (1996)
237. S.K.Dedushenko, Yu.D.Perfiliev, L.N.Kholodkovskaya, Yu.M.Kiselev, A.A.Saprykin. In *Proceedings of the 12th International Conference of Solid Compounds of Transition Elements*. (Abstracts of Reports). Sent-Malo, 1997. P. O-23
238. S.K.Dedushenko, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev, V.A.Andrianov, M.G.Kozin. In *Proceedings of the 14th International Symposium on Quadrupole Interactions*. (Abstracts of Reports). Pisa, 1997. P. 99
239. S.K.Dedushenko, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev, V.A.Andrianov, M.G.Kozin. In *Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. (ICAME'97)*. (Abstracts of Reports). Rio de Janeiro, 1997. MO. 4. P 03
240. Ю.Д.Перфильев, С.К.Дедушенко, Л.А.Куликов, Ю.М.Киселев. В кн. *Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*, Т. 1. Наука, Москва, 1998. С. 245
241. S.K.Dedushenko, Yu.D.Perfiliev, L.A.Kulikov, L.A.Ponomarenko, Yu.M.Kiselev. In *Proceedings of the XIth International Conference on Hyperfine Interactions*. Durban, 1998. P. We19
242. L.A.Ponomarenko, S.K.Dedushenko, Yu.M.Kiselev, N.A.Chumaevsky. *Mendeleev Commun.*, 169 (1998)
243. В.М.Кузнецов, А.Н.Баранов, Н.Н.Олейников, Э.В.Кистерев, О.В.Абрамов, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **358**, 204 (1998)
244. Ю.Д.Третьяков, Н.Н.Олейников, А.А.Вертегел. *Журн. неорг. химии*, **41**, 932 (1996)
245. Г.Л.Гуцев, А.И.Болдырев. *Журн. структ. химии*, **26** (1), 22 (1985)
246. G.L.Gutsev, A.I.Boldyrev. *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 255 (1984)
247. P.Schwerdtfeger, P.D.W.Boyd, S.Brienne, A.K.Burrell. *Inorg. Chem.*, **31**, 3481 (1991)
248. R.L.Deming, A.L.Allred, A.R.Dahl, A.W.Herlinger, M.O.Kestner. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4132 (1976)
249. Т.А.Магдесиева, К.Р.Бутин, Ю.М.Киселев, О.А.Реутов. *J. Organomet. Chem.*, **235**, 127 (1982)
250. К.П.Бутин, Ю.М.Киселев, Т.А.Магдесиева, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 716 (1982)
251. C.S.Gopinath, N.H.Hur, S.Subramanian. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, R9879 (1995)
252. C.S.Gopinath, S.Subramanian. *Physica C*, **232**, 222 (1994)
253. Г.Л.Гуцев, А.И.Болдырев. *Координац. химия*, **10**, 1455 (1984)
254. В.В.Чаиванов, В.В.Сokolov, S.N.Spirin. *Research in the Field of Inorganic Fluorine Chemistry*. Atomonform, Moscow, 1989
255. В.И.Спицын, Г.В.Ионова, А.А.Киселева. *Докл. АН СССР*, **267**, 676 (1982)
256. Т.И.Максимова, Х.Фогельзанг, Х.Штольц, В. фон дер Остен. *Физика тв. тела*, **39**, 1567 (1997)
257. С.Е.Мооре. *National Standard Reference Data. Series 34*. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1970
258. Т.А.Карлсон, С.В.Нестор, Дж.Н.Вассерман. *Atomic Data*, **2**, 63 (1970)
259. Р.Ротер, Ф.Вогнер, У.Занн. *Radiochim. Acta*, **11**, 203 (1969)
260. Л.Н.Сидоров. *Координац. химия*, **3**, 1128 (1977)
261. М. В. Коробов. Дис. д-ра. хим. наук, МГУ, Москва, 1990
262. P.Kuerpick, W.-D.Sepp, V.Fricke. *Phys. Rev. A, At. Mol. Opt. Phys.*, **51**, 3693 (1995)
263. Y.D.Wang, C.D.Lin, N.Toshima, Z.Chen. *Phys. Rev. A, At. Mol. Opt. Phys.*, **52**, 2852 (1995)
264. W.Wu, C.L.Cocke, J.P.Giese, F.Melchert, M.L.Raphaelian, M.Stoekli. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1054 (1995)
265. К.Е.Захаракис, Р.Р.Наар, О.Войтке, М.Жу, Дж.А.Танис, Н.Р.Баднелл. *Phys. Rev. A, At. Mol. Opt. Phys.*, **52**, 2910 (1995)
266. С.М.Блохин, В.В.Колесников. *Журн. техн. физики*, **65** (5), 183 (1995)

THE PROBLEM OF STABILISATION OF OXIDATION STATES AND SOME REGULARITIES FOR THE PERIODIC SYSTEM OF ELEMENTS

Yu.M.Kiselev, Yu.D.Tret'yakov

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–8846

The review is focused on the formulation of the basic statements of the concept of the oxidation state stabilisation. The set of problems associated with the synthesis and ensuring stability of high valences for transition metals is considered. Some new empirical data concerning the synthesis of compounds of rare earth and *d*-transition metals in unusually high oxidation states are analysed. The possibility of existence of +9 and +10 oxidation states for some metals (Ir, Pt, *et al.* in tetraoxo ions) are demonstrated. The ways of realisation of these oxidation states are outlined. Solid compounds or matrices with alkali-metal cations are the most suitable systems for stabilisation of these oxidation states. Some thermodynamic correlations for metal halides and oxides are noted. Finally, a regularity in the change of the extremal oxidation states of *d*-transition metals is elucidated.

Bibliography — 266 references.

Received 1st December 1998