



Дроздов Андрей Анатольевич
Доцент химического факультета
Московского государственного
университета, методист ФБОУ ЦПМ, один из соавто-
ров комплекса школьных учебников по химии.

Андреев Максим Николаевич
Педагог дополнительного образования ФБОУ ЦПМ,
преподаватель
химии на подготовительных курсах
химического факультета.



Снова об алюминии

Этот элемент уже не раз привлекал наше внимание. Если читатель обратится к выпускам «Потенциала ХБМ» за последние несколько лет, он найдет в них не одну публикацию, посвященную разным аспектам химии 13-го элемента и его соединений. Соединив их воедино, можно получить солидную книжку – подробный рассказ об алюминии, его свойствах, нахождении в природе, способах производства и, конечно о его разнообразнейших соединениях и их применении.

Продолжим наш рассказ, начавшийся в 2013 и прервавшийся в 2016 году.

Алюмосиликаты

При повышенных температуре и давлении, реализуемых в автоклаве, аморфные алюмосиликаты могут быть закристаллизованы аналогично тому, как это происходит в

природе. Так, например, может быть получен муллит $\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{19}$, игольчатые кристаллы которого делают тонкие фарфоровые изделия полупрозрачными.



Рис. 1. Кристаллы муллита
(<http://rruff.info/>)

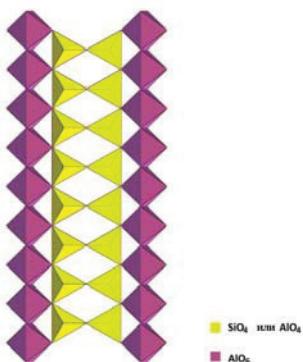


Рис. 2. Кристаллическая структура муллита. Муллит построен из цепей соединенных друг с другом кремнекислородных тетраэдров и алюминийкислородных тетраэдров и октаэдров

В производстве керамических материалов применяют и другие искусственно полученные алюмосиликаты. Среди них особый интерес представляют цеолиты – каркасные алюмосиликаты, в структуре которых присутствуют большие полости, занятые крупными ионами или молекулами воды. При незначительном нагревании молекулы воды покидают полости, однако при внесении обезвоженного цеолита в воду полости вновь заполняются молекулами воды. Это явление – гидратация – сопровождается выделением заметного количества теплоты. В областях с жарким климатом в сухую погоду геологи распознают цеолиты

в полевых условиях... языком. Прикоснувшись к породе, содержащей обезвоженный цеолит, влажным языком, человек чувствует жжение, по которому и распознает минерал.

В природе семейство цеолитов насчитывает более 40 различных минералов, различающихся составом и, что самое важное, размером полостей. Цеолиты представляют собой обычно белые, иногда бесцветные прозрачные, реже красноватые, зеленоватые или коричневые кристаллы, мягкие и рыхлые (рис. 3). Обезвоженные каркасы цеолитов подобны губке с объемом пор, составляющим до половины объема всего каркаса. Поэтому цеолиты – прекрасные сорбенты, используемые при очистке питьевой воды, когда токсичные ионы тяжелых металлов и ионы, обусловливающие жесткость, замещаются на катионы натрия и калия, которыми заряжен цеолит. На этом же свойстве основано использование цеолитов в сельском хозяйстве в качестве добавки в минеральные удобрения, регулирующие поступление питательных элементов в почву. Применяют цеолиты и в качестве ловушек, поглощающих накапливающиеся в почве радионуклиды – радиоактивные изотопы стронция и цезия.

Каждый цеолит характеризуется определенным размером внутренней полости, которая способна выступать в качестве своеобразного фильтра – мелкие молекулы проходят через нее без труда, а крупные – задерживаются. Именно поэтому цеолиты называют молекулярными ситами. С помощью такого сита легко разделить даже изомеры, например, углеводороды циклического и разветвленного строения. Успех во многом зависит от того, насколько правильно подобран цеолит. При помощи цеолитов разделяют продукты в нефтехимическом производстве, получают высокий вакуум – ведь тщательно обезвоженный цеолит легко поглощает любые не-

большие молекулы и прочно их удерживает. Незаменимы цеолиты и при глубокой осушке газов.



*Рис. 3. Натролит
 $Na_2Al_2Si_3O_{10}(H_2O)_2$*
[\(www.catalogmineralov.ru\)](http://www.catalogmineralov.ru)

На основе цеолитов разработаны катализаторы. Главное их применение – каталитический крекинг нефти. Внедрение этих веществ в США в 1960-е годы позволило увеличить выход бензина на четверть! Роль цеолитов в катализе связана с их рыхлой структурой и высокой удельной поверхностью. Известно, что скорость реакции, протекающей между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях, определяется площадью поверхности, на которой они вступают в контакт друг с другом и с катализатором. Сильно развитая поверхность цеолита, заряженная ионами водорода и содержащая небольшое количество ионов редкоземельных элементов, выступает прекрасным катализатором крекинга углеводородов. Если в ходе крекинга предполагается осуществить также гидрирование, то в состав цеолита вводят небольшое количество платиновой черни. Для этого цеолит погружают в раствор гексахлороплатината аммония, а затем его высушивают и нагревают до тех пор, пока гексахлороплатинат не разложится, превратившись в платину, которая тончайшим слоем покроет всю поверхность цеолита.

В природе цеолиты образуются при температурах ниже 250°C и давлении 200 – 300 МПа. Сильное нагревание приводит к разрушению каркаса цеолита, при этом образуются другие алюмосиликаты. Широко распространены цеолиты в областях с сильной вулканической активностью, где они отлагаются прямо в гидротермальных источниках. В нашей стране богаты цеолитами Камчатка, Бурятия, Сахалин, Приморский край.

Все возрастающее применение ежегодно требует производства все большего количества искусственных цеолитов. В промышленности синтез их проводят путем нагревания до 200°C гелей, полученных смешением раствора алюмината натрия и жидкого стекла, либо смешением раствора щелочи с прокаленным каолином. Искусственно удалось получить цеолиты, не встречающиеся в природе и не имеющие природных аналогов.

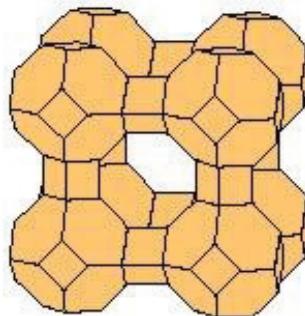


Рис. 4. Строение цеолита Линде Х

Другим важным представителем синтетических алюмосиликатов является ультрамарин – аналог ляпислазури (лазурита). Ультрамарин представляет собой алюмосиликат натрия, содержащий сульфид и полисульфид-ионы, которые и ответственны за его окраску. А окраска ультрамарина может быть различной – в зависимости от количества атомов кремния и серы цвет веще-

ства меняется от синего и фиолетового до зеленого и красного. О связи окраски вещества с входящей в его состав серой свидетельствует простой опыт. Обработаем порошки ультрамарина различной окраски соляной кислотой. Синий ультрамарин при этом даст обильный осадок серы и лишь небольшое количество сероводорода, зеленый ультрамарин образует серу и сероводород примерно в равных количествах, а белый вообще не образует осадка серы. Сера получается вследствие распада ди- и полисульфид-ионов, которые в присутствии кислоты неустойчивы и распадаются на сероводород и серу. Отсутствие серы в продуктах разложения кислотой свидетельствует о том, что белый ультрамарин совсем не содержит ди- и полисульфидов. Таким образом, именно эти ионы ответственны за окраску. Синему ультрамарину обычно приписывают формулу $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{S}_4\text{O}_{20}$, а зеленому – $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$.

Производство ультрамарина началось в тридцатые годы XIX века. Исходными веществами для синтеза служат каолин, сера, сода, кремне-

зем и угольный пек, используемый в качестве восстановителя. Смесь помещают в печь и нагревают, постепенно повышая температуру. При этом на первой стадии каолин обезвоживается, а сода реагирует с серой и углем, превращаясь в смесь сульфида и полисульфидов натрия. Завершающая стадия процесса – образование ультрамарина – происходит при температуре 750°C и требует выдерживания реакционной массы в печи в течение нескольких часов.



Рис. 5. Синий ультрамарин
(www.lovetorestore.com)

В настоящее время ультрамарин – как краску – фабрикуют искусственно в больших массах, и это производство составляет одно из весьма полезных завоеваний науки, потому что синее окрашивание ультрамарина было предметом многих научных исследований, вследствие которых только и получалась возможность фабрикации этого природного вещества. Самый характерный факт, относящийся до ультрамарина, состоит в том, что при обливании кислотою он отделяет сернистый водород и становится бесцветным. Очевидно, что синий цвет ультрамарину свойствен вследствие содержания сернистых соединений. Если прокалить глину с инфузорной землей, серой, сернокислой солью и углем (образуется сернистый натрий) без доступа воздуха, то получается белая масса, которая при накаливании на воздухе становится зеленою; обработанная водою, она оставляет бесцветное вещество, известное под названием белого ультрамарина. Накаленное на воздухе, оно поглощает кислород и становится синим...

Ультрамарин применяется для окраски цветной бумаги, обоев, в литографии, цинкографии и живописи; для маскировки желтого цвета белля (синька), крахмала, сахара, бумаги и т.д.

Д.И. Менделеев, Основы химии

Полученный порошок часто бывает рентгеноаморфным и лишь медленно кристаллизуется при высокой температуре.

В настоящее время ультрамарин применяют в лакокрасочной промышленности для устранения желтого оттенка белых красок и эмалей, для приготовления художественных красок. Также его используют для окрашивания пластмасс, линолеума, резины, отбеливания некоторых сортов бумаги.

Особую группу алюмосиликатов составляют гранаты. Ученые создали множество искусственных камней, не только имитирующих природные гранаты, то и обладающих важными свойствами, не свойственными природным минералам. Для их выращивания используют метод направленной кристаллизации и метод Чохральского. Иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ бесцветен, однако замещение части атомов иттрия на редкоземельные

элементы – неодим, празеодим, эрбий, голмий – придает ему фиолетовую, зеленую, розовую, желтую окраску. В ультрафиолетовых лучах такие камни люминесцируют – излучают свет, отличающийся от их естественной окраски. Крупные, ювелирного качества кристаллы иттрий-алюминиевого и близкого ему по свойствам гадолиний-галлиевого граната используют для имитации бриллиантов. Особенно важен иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом – он служит рабочим телом мощных лазеров с длиной волны генерируемого излучения 1,064 и 1,320 мкм. Такие лазеры (их обозначают Nd-YAG) способны поджигать многие органические вещества. Легирование иттрий-алюминиевого граната другими катионами редкоземельных элементов (эрбия, иттербия, голмия, туллия) позволяет получать лазеры, работающие на длинах волн 1645 и 2060 нм.

Хлорид алюминия – это соль?

Это вещество формально является солью соляной кислоты и может рассматриваться вместе с другими солями – сульфатом, нитратом. Действительно, при взаимодействии алюминия или его гидроксида с соляной кислотой образуется раствор, из которого в сильноислоистой среде могут быть выделены белые кристаллы гидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Иное дело – безводный хлорид AlCl_3 . Его уже вряд ли можно назвать солью. Это вещество имеет вид прозрачный чешуйчатых кристаллов, дымящих на воздухе, а при нагревании до 183°C переходящих в пар, минуя плавление. Вода разлагает их с выделением большого количества теплоты.

Безводный хлорид алюминия получают при взаимодействии алюминия с хлором или газообразным

хлороводородом, а также при хлорировании смеси корунда с углем. До изобретения электролитического способа получения металла хлорид алюминия имел важное промышленное значение – именно из него получали двойной хлорид Na_3AlCl_6 , который и восстанавливали натрием (процесс Девилля).

При длительном хранении на воздухе хлорид алюминия, а также и двойная соль, превращается в глинозем. Использование такого разложившегося препарата и привело к открытию получения алюминия из глинозема, а затем и из бокситов. Идея о получении алюминия из хлорида до сих пор не покидает ученых, предлагающих для ее осуществления все новые производственные схемы. О некоторых из них уже было рассказано ранее.¹

¹ В частности, в №№ 5, 7, 10, 11 за 2013 год, 7 и 11 за 2014 год.

Интересно, что безводный хлорид алюминия построен из слоев, образованных октаэдрами $[AlCl_6]$. Каждый такой слой лишь слабо соединен с другими, соседними, поэтому вещество и имеет вид чешуек. При нагревании хлорид алюминия переходит в пар. При этом полимерная структура твердого хлорида разрушается. В паре вещество присутствует в виде молекул Al_2Cl_6 и $AlCl_3$, причем выше $800^{\circ}C$ только из молекул $AlCl_3$. Если твердый хлорид алюминия поместить в запаянную ампулу и нагреть, то при $192^{\circ}C$ он плавится, превращаясь в подвижную бесцветную жидкость, также состоящую из молекул Al_2Cl_6 . Каждая такая молекула представляет собой димер — два тетраэдра $[AlCl_4]$, объединенных общим ребром. А мономерная молекула $AlCl_3$ построена еще проще — она имеет вид треугольника, в центре которого находится алюминий, а в вершинах — атомы хлора.

Хлорид алюминия находит применение в качестве катализатора. В качестве примера можно указать на синтез производных бензола, в которых атом водорода бензольного кольца замещается на алифатический радикал (такие реакции хими-

ки называют алкилированием), катализитический крекинг нефти, полимеризацию непредельных углеводородов. Об использовании хлорида алюминия в синтезе алкилзамещенных ароматических углеводородов действием алкилгалогенида на бензол и его гомологи в 1877 году сообщили французский химик Фридель и американский ученый Крафтс, в то время работавший во Франции. Реакции такого типа стали называть по имени этих ученых реакциями Фриделя-Крафтса. Механизм их действия основан на том, что безводный хлорид алюминия в органическом растворителе присутствует не только в виде димеров Al_2Cl_6 , но и мономерных молекул $AlCl_3$, в которых у атома алюминия всего три соседа, что для него нехарактерно. Именно поэтому молекула $AlCl_3$ вступает во взаимодействие с алкилгалогенидом $R-Cl$, стремясь отщепить от него атом хлора. Это приводит к смещению электронной плотности от органического радикала R , который тем самым становится более активным и легче атакует субстрат — ароматический углеводород. Сам хлорид алюминия не расходуется в ходе реакции, то есть является катализатором.

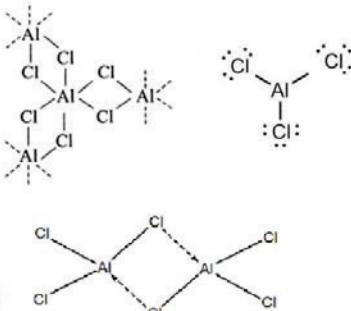
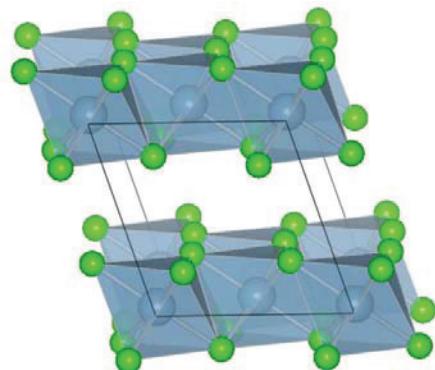


Рис. 6. Кристаллическая структура хлорида алюминия, строение молекул Al_2Cl_6 и $AlCl_3$

В те же годы, что Фридель и Крафтс, подобные реакции изучал и русский химик Гавриил Гавриилич Густавсон. О результатах своих

исследований он рассказал в статье, которая вышла в Журнале русского химического общества в 1877 году — раньше, чем была напечатана статья

Фриделя и Крафтса. Однако работа Густавсона осталась неизвестной за рубежом, поэтому имя ее автора

редко вспоминают, рассказывая об алкилировании ароматических углеводородов.

Мне нужен был бромистый этилиден для количественного сравнения действия брома на него и на бромистый этилен. Я думал получить его из хлористого этилидена, который был под руками, и бромистого алюминия. Чтобы не приготовлять отдельно AlBr_3 , я стал пробовать действие брома и Al на хлористый этилиден (надо Вам сказать, что Al можно облить бромом и оставить стоять, не боясь сильной реакции, хотя, как Вы увидите далее, при этом и образуется AlBr_3 , но весьма медленно). Из смеси брома, Al и хлористого этилидена начал тотчас после смешения с шипением выделяться HBr, несмотря на то, что смесь стояла в снегу, и, в конце концов, произошел обромленный хлористый этилиден, а может быть и бромистый, ибо полученное масло кипело при температуре 120 – 180°C. На другой день, т. е. сегодня, пробую действие брома на хлористый этилиден – не действует: только бросишь кусочек Al – выделяется масса HBr, и если не охлаждать, то происходит взрыв. Заключение отсюда то, что отсутствие Al до крайней степени облегчает бромирование. Беру бензол – и наблюдаю то же самое. Алюминий обливаю бензолом и прибавляю брома, ставя все в снег. Реакция спустя 2 – 3 минуты начинается, HBr так и валит, и если в начале чуть много прибавлено брома – взрыв. Если вести осторожно, то масса через 5 минут застывает, – это уже ди и трибромбензол (а с каким трудом они до сих пор получались!). Делаю наоборот: беру Al, обливаю бромом и вливаю каплю бензола – кипит, еще – взрыв, ибо от повышения температуры Al начал действовать на Br, образуя AlBr_3 . Тем не менее из остатков добываю весьма и весьма обромленный бензол – нерастворимый в спирте, плавящийся весьма высоко и улетучивающийся в иглах. Начинаю испытывать, что собственно так усиливает бромирование. Беру готовый и чистый AlBr_3 , не содержащий брома, обливаю бензолом – кипячу – ничего, только растворяется немного; прибавляю туда же Al – кипячу – ничего, действия нет. Прибавляю каплю брома – кипение, и на стенках еще пробирки является многообромленный бензол. Значит, действует побуждающим образом AlBr_3 . Беру AlBr_3 одну каплю в пробирку, вливаю 10 гр. брома туда же и прибавляю по каплям 0,7 гр. бензола – сильнейшая реакция, масса HBr, но взрыва нет, ибо нет Al в присутствии Br и при повышенной температуре, и все застывает в белый обромленный бензол, вероятно C_6HBr_5 , а может быть и C_6Br_6 – в спирте растворимые и сублимирующиеся в иглах. Вот факты. Не правда ли, можно ожидать многоного.

Меня несколько беспокоит, чтобы у меня эту вещь не предвосхитили, а потому пусть будет это письмо как бы документом, удостоверяющим время открытия, и в то же время прошу Вас пока не рассказывать всем, чтобы я имел время выяснить истинное значение этой реакции. К Пасхе я надеюсь прислать Вам предварительное сообщение с просьбой заявить в обществе, а если можно так и в Академии.

Письмо Г.Г. Густавсона А.М. Бутлерову от 17 марта 1877 года

Кластер – значит рой

Слово «кластер» буквально обозначает скопление частиц, соединенных между собой в единое целое.

Наночастица алюминия, полученная, например, методом распыления из газовой фазы, также представляет

собой кластер. В такой частице, как и в других кластерах металлов, обязательно присутствуют связи между атомами металла. Однако сама по себе наночастица алюминия неустойчива – такие частицы стремятся объединиться в более крупные, так как атомы металла, находящиеся на ее поверхности, имеют недостаточное число соседей, то есть координационно ненасыщены. Для стабилизации такой частицы требуется окружить ее атомами другого вида, которые бы вернули алюминий в типичное для него окружение из четырех или шести атомов-соседей. В результате этого образуется химическое соединение со связями металл-металл. Именно такие вещества химики обычно и называют кластерами. Кластеры наиболее типичны для атомов переходных элементов, но известны также и для некоторых неметаллов. Большое число кластеров образует элемент бор – ближайший сосед алюминия в периодической системе. А вот для алюминия вплоть до последних десятилетий кластерные соединения казались большой редкостью. Атом алюминия в наиболее типичной для него степени окисления +3 не способен образовывать кластеры, так как не имеет электронов, необходимых для формирования связи металл-металл. А вот для алюминия в степенях окисления +1 и +2 это оказывается возможным. Однако список таких соединений в настоящее время вряд ли включает и десяток представителей.

Мы уже рассказывали о том, что при повышенных температурах пары хлорида алюминия (III) восстанавливаются алюминием до монохлорида AlCl . Эта реакция была положена технологами в основу субгологенидного способа производства металла. Другими способами получения монохлорида служат взаимодействие алюминия с хлороводородом при температуре 950°C или при давлении менее 20 Па. Монохлорид

AlCl устойчив только в виде пара, а при охлаждении распадается на исходные вещества – хлорид AlCl_3 и металл. Лишь резкое охлаждение паров монохлорида на стержне, охлаждаемом жидким азотом, то есть имеющим температуру -196°C , позволяет выделить его в кристаллическом виде. Монохлорид имеет вид красных кристаллов, которые при повышении температуры выше -90°C разлагаются. Органические растворители, например, диэтиловый эфир или триэтиламин, смешанные с толуолом, способны поглощать пары монохлорида, образуя красные растворы, которые легко разлагают воду и этиловый спирт, выделяя из них водород. При хранении раствор обесцвечивается из-за окисления кислородом воздуха. Аналогично монохлориду алюминия ученыe получили монобромид AlBr и моноиодид AlI . Они чуть более устойчивы, чем монохлорид, и поэтому лучше изучены.

Из темно-красного раствора монобромида алюминия в толуоле, смешанном с триэтиламином, в 1994 году немецкие химики М. Мокер, К. Робл и Г. Шнекель выделили желтые игольчатые кристаллы соединения $\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4$, представляющие собой монобромид алюминия, стабилизированный триэтиламином. Роль последнего как раз и заключается в повышении координационного числа алюминия (то есть числа ближайших соседних атомов) до четырех. Каждый атом алюминия находится в искаженном тетраэдре из двух других атомов алюминия, атома брома и атома азота молекулы амина. Все четыре атома алюминия в молекуле монобромида соединены друг с другом связями металл-металл, то есть вещество представляет собой кластер. Расстояния между атомами алюминия в этом веществе (0,264 нм) оказываются существенно меньше, чем в металлическом алюминии (0,286 нм)! При нагревании до 95°C

кристаллы разлагаются, превращаясь в алюминий и соединение $\text{AlBr}_3(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3$. Еще ближе атомы алюминия расположены в бромиде алюминия в степени окисления +2, полученном теми же учеными в виде соединения с метиловым эфиром фенола — анизолом $\text{Al}_2\text{Br}_4(\text{anisole})_2$. В этом соединении атомы алюминия соединены друг с другом не только связью металл-металл (0,253 нм), но и посредством атомов брома, служащих мостиками. Расчеты показывают, что и в молекуле хлорида алюминия (II) Al_2Cl_4 , пока изученной только в газовой фазе, имеется сильное взаимодействие между атомами алюминия. Для разрыва связи металл-металл в этом соединении требуется затратить 100 кДж/моль энергии.

Моноиодид алюминия образует с триэтиламином кристаллы, аналогичные бромиду. При действии на них трифенилфосфином в охлажденном бензольном растворе образуются оранжевые кристаллы соединения с фосфином $\text{Al}_4\text{I}_4(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4$, построенные аналогично бромидному комплексу. Расстояние между атомами алюминия в этом веществе составляет 0,260 нм.

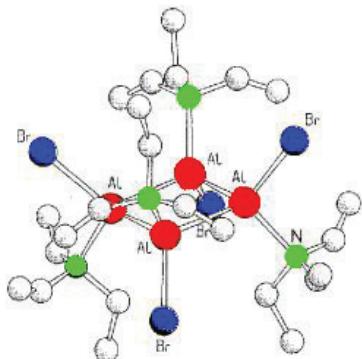


Рис. 7. Строение соединения моно-бромида алюминия с триэтиламином $\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4$

Как же построены твердые безводные моногалогениды алюминия? На этот вопрос пока нельзя однозначно ответить, так как эти вещества

настолько неустойчивы, что их не удается получить в виде кристаллов. Однако появившиеся в последние годы публикации позволяют пролить на это некоторый свет.

В 1999 году при использовании в реакции с монобромидом алюминия, растворенным в толуоле, вместо триэтиламина или триэтилфосфина другой органической молекулы — тетрагидрофурана, имеющей меньшее сродство к атому алюминия, профессором Г. Шнекелем и его сотрудниками были получены неожиданные результаты. Как и следовало ожидать, тетрагидрофуран, присоединяясь к атомам алюминия, увеличил устойчивость монобромида, но, в отличие от других молекул-доноров, не разрушил кристаллическую структуру исходного монобромида. Полученные им бледно-желтые кристаллы имеют состав $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}(\text{THF})_{12}$, где символом THF обозначена молекула тетрагидрофурана. Вещество очень чувствительно к влаге и кислороду воздуха. При хранении оно теряет тетрагидрофуран, превращаясь в аморфный белый порошок неизвестного строения.

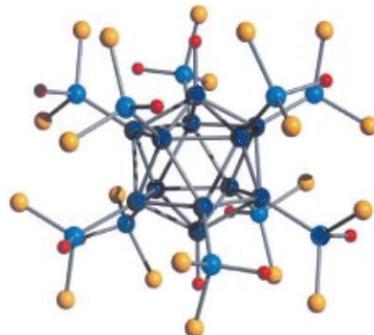


Рис. 8. Строение галогенида $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}(\text{THF})_{12}$. Темно-синим цветом показаны атомы алюминия, образующие икосаэдр, голубым — атомы алюминия фрагментов AlBr_2 . Атомы брома изображены оранжевым цветом, а атомы кислорода молекул тетрагидрофурана (сами молекулы не показаны) — красным. Расстояния Al-Al составляют 0,253 – 0,276 нм

В центре каждой молекулы бромида $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}(\text{THF})_{12}$ находятся две-надцать атомов алюминия, соединенных друг с другом в икосаэдр Al_{12} – геометрическую фигуру, имеющую двенадцать вершин и двадцать треугольных граней. Интересно, что подобные многогранники, до этого лишь один раз описанные у соединений алюминия, типичны для элемента бора, расположенного в той же группе периодической системы. В этом проявляется родство атомов двух элементов, основанное на сходстве их электронных оболочек. К десяти из двенадцати атомов алюминия, образующих икосаэдр, присоединены фрагменты AlBr_2 таким образом, что атомы брома образуют еще один многогранник – пентагонодекаэдр, имеющий 12 пятиугольных граней и двадцать вершин (рис. 9). Это свидетельствует о том, что при кажущейся сложности организации материи природа всегда стремится к простым геометрическим формам. Два типа атомов алюминия, входящих в состав этого соединения (в составе икосаэдра и присоединенные к нему) имеют различные степени окисления. Авторы исследования предполагают, что двенадцать внутренних атомов алюминия имеют нулевую степень окисления, до есть подобны атомам в металлическом алюминии, а окружающие их десять атомов алюминия находятся в степени окисления +2. Таким образом, суммарная степень окисления металла в этом бромиде составляет 0,81. Формально образование этого вещества можно представить как результат объединения 24 молекул монобромида с последующим выделением двух молекул дибромида. Это вещество и другие подобные ему в настоящее время не находят практического применения. Однако знание химии кластерных галогенидов алюминия в будущем, безусловно, позволит полнее понять суть химических превращений, происходящих при субгра-

логенидном процессе производства металла, а возможно и создать улучшенную технологическую схему производства, не требующую больших затрат электроэнергии.

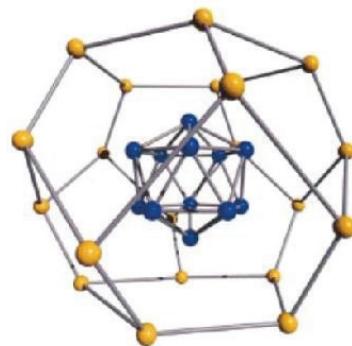


Рис. 9. Пентагонодекаэдр из атомов брома, внутри которого находится икосаэдр Al_{12} в структуре $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}(\text{THF})_{12}$

Атомы алюминия, соединенные между собой химической связью, входят и в состав некоторых металлорганических соединений. Так химики называют вещества, содержащие фрагменты органических молекул, соединенные через атомы углерода с атомами металлов. Металлорганические вещества находятся на границе между органическими и неорганическими соединениями. Первое кластерное металлорганическое соединение алюминия было получено в 1976 году. Для его синтеза хлородизобутилалюминий был восстановлен калием в гексане. Полученный коричневый порошок был сильно загрязнен хлоридом калия, и содержащемуся в нем соединению алюминия первоначально была присказана формула $\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_4$. Пятнадцать лет спустя другие учёные, повторяя этот опыт, извлекли это соединение из реакционной смеси, обработав её толуолом. При охлаждении толуольного раствора до -30°C вещество выделилось в виде темно-красных октаэдрических кристаллов, по форме напоминающих квасцы. Изучение структуры этого

соединения показало, что оно состоит из положительно заряженных ионов калия и сложных металлогорнистических анионов, каждый из которых содержит двенадцать атомов алюминия, объединенных друг с другом в икосаэдр, то есть представляет собой кластер. Кристаллы этого соединения достаточно устойчивы — на воздухе они могут храниться в течение нескольких часов, постепенно покрываясь с поверхности белым налетом гидроксида алюминия. В инертной атмосфере соединение выдерживает нагревание до температуры 150°C, после чего разлагается со взрывом, выделяя металлический алюминий.

За последние пять лет в группе профессора Г. Шнекеля получены гигантские алюминиевые кластеры, в которых вместо галогенид-ионов использованы анионы пентаметилцикlopентадиена (обозначаются Cp^*), которые способны связываться с ионами различных металлов. Простейшим соединением такого типа является ферроцен — комплекс железа с двумя цикlopентадиенильными анионами, симметрично окружающими его с двух сторон, подобно американскому бутерброду — сэндвичу. Сходное строение имеет и аналогичное соединение магния MgCp_2^* . Синтез алюминиевого кластера проводили по методике, ранее разработанной для получения галогенидных кластеров, однако вместо амина или тетрагидрофурана использовали магниевое производное ферроцена. После нескольких попыток ученым удалось закристаллизовать продукт и изучить его строение. Он представляет черные кристаллы, разлагающиеся водой, но растворимые в бензоле. Гигантский кластер состоит из пятидесяти атомов алюминия! В центре его нахо-

дятся восемь атомов металла, расположенные в вершинах искаженной квадратной антипризмы. Снаружи она окружена оболочкой в форме икосадекаэдра — многогранника, имеющего 30 вершин, 12 пятиугольных и 20 треугольных граней. В каждой вершине этого многогранника находится атом алюминия. Оставшиеся 12 атомов алюминия расположены по одному над каждой пятиугольной гранью, каждый из них имеет «шапку» в виде цикlopentадиенильного иона. Координационное окружение любого из 12 внешних атомов алюминия представляет собой «сэндвич», аналогичный «ферроценовому», с той лишь разницей, что роль одного из цикlopentадиенильных колец в нем играют атомы алюминия, входящие в состав пятиугольной грани икосадекаэдра (рис. 10).

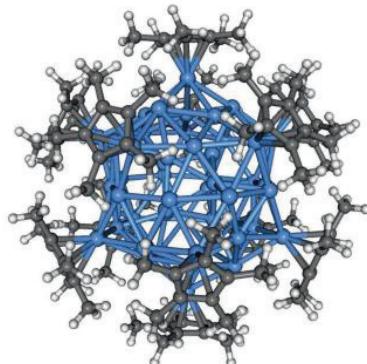


Рис. 10. Строение кластера $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$

За последние несколько лет получены также и другие алюминиевые кластеры, например, $\text{Al}_{20}\text{Cp}^*_{8}\text{Cl}_{10}$, атомы алюминия в котором расположены в вершинах икосаэдра. Каждая исследованная структура приближает учёных к разрешению еще одной загадки, преподнесенной природой — как построен неметаллический алюминий?

Существует ли неметаллический алюминий

В периодической системе Д.И. Менделеева все взаимосвязано. Элементы, расположенные в одной и

той же группе (а применительно к короткопериодному варианту — подгруппе), имеют не только сходное

Контролируемый распад метастабильных моногалогенидов алюминия за последние несколько лет был плодотворно превращен в путь синтеза алюминиевых кластеров, которые можно рассматривать как промежуточную форму между отдельными атомами алюминия и металлической фазой. Чтобы избежать образования металла, а именно этот процесс термодинамически выгоден, в ходе реакции диспропорционирования галогениды стали замещать на лиганды с объемными заместителями. Большинство алюминиевых кластеров, синтезированных нашей научной группой, стабилизированы триметилсилильными лигандами $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

J. Vollet, J.R. Hartig, H. Schnöckel, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2004, v. 43, p. 3186

строение, но и свойства. Причем при движении по группе свойства элементов меняются монотонно. Верхним соседом алюминия по периодической таблице является бор, а нижним — галлий.

Именно с этими двумя элементами у алюминия и должно быть больше всего общих свойств. Металлические свойства возрастают вниз по группе, это объясняется ростом атомных радиусов и удалением внешних электронов от ядра. Первый элемент группы — бор, а алюминий, галлий и расположенные за ним индий и таллий — уже металлы.

Можно предполагать, что алюминий окажется в чем-то похожим на бор — ведь он его ближайший сосед. Еще несколько лет назад такие рассуждения могли показаться странными. Любой школьник знает, что алюминий — металл, а бор — неметалл. Однако исследования кластерных соединений алюминия

показали, что многие из них по структуре похожи на фрагменты кристаллических модификаций бора. Так, β -ромбоэдрический бор построен из икосаэдров, очень похожих на икосаэдры, найденные учеными в галогениде алюминия $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}(\text{THF})_{12}$. Значит, идея о неметаллическом алюминии, построенном из икосаэдров, подобно бору, не кажется такой уж абсурдной. В 2001 году американские ученые предприняли первую попытку получить новую модификацию алюминия — неметаллический β -алюминий. Символ β — автоматически дается второй найденной модификацией, тогда как первая (в данном случае металлический алюминий) при этом получает символ α .

На этом мы заканчиваем наш длинный рассказ о 13-м элементе. Ведь кроме него в периодической системе уже давно заполнены и другие клетки...